

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمجد بووقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

KERCHOUCHE Lamia & HARID Radia

29 juin 2019

*Elaboration et caractérisation des hydroxydes doubles
lamellaires, Application Etude de la dégradation
photocatalytique du bleu de méthylène sur Hydroxyde Double
Lamellaire.*

M ^{me} H. Guemmour	Maitre de conférences B FS-UMBB	Présidente
M ^{me} DJEBARRI Baya	Maitre de conférences B FS-UMBB	Promotrice
M ^{me} N. Djebra	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examinatrice
M ^{me} F. Touahra	Maitre de recherche B -CRAPC	Examinatrice
Mr IHDENE Zaher	Ingénieur analyste spécialisé (DC-RDT ex CRD)	Co-promoteur

Dédicaces

A celui qui veillé à mon bien être, qui m'a soutenu, cru en moi et orienté mon chemin avec ses précieux conseils : **Mon très cher Père ;**

A celle qui à ouvré pour ma réussite, qui n'a jamais ménagé ses efforts pour m'apporter son soutien moral et à qui je dois tout aujourd'hui :

Ma très chère Mère ;

Que dieu vous garde et vous procure longue vie, santé et bonheur ;

A ma sœur : **Yasmine**, à qui je souhaite une vie pleine de joie et de bonheur ;

A mes chers frères : **Ramdan** et **Mustapha ;**

A toute ma famille tout spécialement mes deux grands mère, mes tentes et mes oncles ;

A mes chères amies **Meysoune** et **Amina**, qui n'ont pas cessé de m'encourager et de m'aider, à qui je souhaite le succès et la joie.

Radia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

à mes parents,

*qui m'ont appris combien vivre en accord avec ses valeurs peut
donner tout son sens à une vie.*

Aux personnes qui sont très chères à mon cœur,

et pour honorer tous ceux qui ont cru en moi.

Mille merci.

Lamia

Remerciements

Le mémoire présenté ici est le résultat du travail effectué au sein la Direction Centrale Recherche Développement et Technologie/ Division recherche (Ex : CRD).

En préambule à ce travail, nous souhaitons adresser nos remerciements aux personnes qui nous ont permis de découvrir le monde de la recherche et qui ont contribué aux fruits d'un dur labeur.

*Nous tenons à remercier Mr **Talbi M** et Mr **khouja M** (division recherche) de nous avoir accueillis et d'avoir accepté la prise en charge de notre stage.*

*C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre promotrice madame **DJEBARRI Baya** (maitre de conférences B- FS-UMBB), nous la remercions très sincèrement pour avoir dirigé ce mémoire, ce fut un grand plaisir de travailler avec elle. Nous la remercions de nous avoir fait confiance, pour son soutien ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes et son aide documentaire. Nous la remercions également pour ses conseils, ses orientations et ses encouragements.*

Merci pour votre gentillesse et merci pour tout.

*Nous exprimons aussi notre gratitude à monsieur **IHDENE Zaher** (Ingénieur Analyste Spécialisé DC-RDT) pour avoir accepté la responsabilité de co-encadrer ce travail, nous le remercions pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, ses qualités humaines qui nous ont permis de mener à bien ce mémoire, ses idées pertinente et son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit. Nous le remercions énormément pour son aide et pour la grande patience dont il a fait preuve durant les trois mois de stage.*

Merci pour tout.

Nos vifs remerciements s'adressent également à tous les membres permanents, chercheurs et ingénieurs de la division recherche et la division laboratoire pour nous avoir effectués les différentes analyses DRX, MEB, SAA,IR et UV visible, nous les remercions aussi d'être toujours à l'écoute de nos attentes et pour tous les informations qu'ils nous ont transmis.

Nos remerciements vont également aux membres du jury qui nous font l'honneur d'évaluer ce travail.

Nous tenons aussi à associer ce travail à nos familles, à qui nous le dédions. Sans leur présence et leur encouragement dans nos vies de tous les jours, on n'aurait jamais atteint nos objectifs.

Lamia et Radia

الملخص

أخذت الأصباغ حيز مهم في المركبات العضوية الاصطناعية. أنها تستخدم بكميات كبيرة في الصناعات: المنسوجات والحبر، والبلاستيك ومستحضرات التجميل والديباغة... إلخ، وهي في الواقع من الملوثات الصناعية المشتركة. هذه التصريفات في النظم المائية تسبب الأضرار بالبيئة بسبب سميته، الأمر الذي يتطلب العلاج. ولكن د تعقيد هذه الملوثات ولونها تؤثر إلى حد كبير فعالية العلاجات المطبقة عادة.

من بين التطورات الأخيرة، استناداً إلى أكسدة متقدمة، يمثل الحفز الضوئي الغير المتجانس في الوقت الحاضر، حلاً لمشاكل تلوث المياه الجوفية، نظراً لإمكانية تتحلل المواد العضوية المنتجات الأساسية وأقل سمية.

Résumé

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie...etc, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants et leur couleur affectent énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

Parmi les progrès les plus récents, basés sur les techniques d'oxydation avancées, la photocatalyse hétérogène représente de nos jours, une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant dégrader la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques.

Abstract

The dyes are important in synthetic organic compounds. They are used in large quantities in the industries: textile, plastic, cosmetics, tanning... etc, and are in fact of common industrial pollutants. Their discharges in aquatic systems are causing damage to the environment due to their toxicity, which requires treatment. But complexity of these pollutants and their color affect greatly the effectiveness of treatments typically applied.

Among the more recent developments, based on advanced oxidation, heterogeneous photocatalysis represents nowadays, an emerging solution to the problems of pollution of aquifers circles, because that can degrade the organic material Basic and less toxic products.

Sommaire

Introduction Générale.....1

Chapitre I : Rappels théoriques

Partie I : Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.1.1. Introduction.....3

I.1.2. Historique.....3

I.1.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL).....4

I.1.3.1. Nature des feuillets.....5

I.1.3.2. L'espace interfeuille.....5

I.1.4. Propriétés des HDL.....6

I.1.4.1. Capacité d'échange anionique (CEA).....6

I.1.4.2. Surface spécifique.....6

I.1.5. Les méthodes de préparation des HDL.....7

I.1.5.1. Les voies directes.....7

I.1.5.1.1. Co précipitation.....7

I.1.5.1.2. Méthode de Sol-gel.....7

I.1.5.2. Les voies indirectes.....7

I.1.5.2.1. Echange anionique.....7

I.1.5.2.2. Reconstruction.....8

I.1.6. Domaine d'application des HDL.....8

I.1.6.1. Application pour l'environnement.....	8
I.1.6.2. Applications en médecine.....	9
I.1.6.3. Application en électrochimie.....	9
I.1.6.4. Application en catalyse.....	9

Partie 2 : Les Colorants

I.2 .1. Introduction.....	10
I.2.2. Définition des colorants.....	10
I.2.3. Classification chimique des colorants.....	10
I.2.3.1. Classification chimique.....	10
I.2.3.2. Classification selon le domaine d'application.....	12
I.2.4. Toxicité des colorants.....	13
I.2.5. Colorant étudié.....	13
I.2.5.1. Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	13

Partie 3: Photocatalyse hétérogène

I.3.1. Introduction.....	14
I.3.2. Définition de la photocatalyse.....	14
I.3.3. Principe de la photocatalyse.....	15
I.3.4. Paramètres influençant le processus catalytique.....	18
I.3.4.1. Concentration en catalyseur.....	18
I.3.4.2. Concentration initiale en polluant.....	18
I.3.4.3. Température.....	18
I.3.4.4. pH.....	18

I.3.4.5 Flux lumineux.....	19
I.3.5. Applications de la photocatalyse.....	19
I.3.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	19

Chapitre II : Préparation et Caractérisation des catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire

II.1. Introduction.....	21
II.2. Réactifs.....	21
II.3. Méthodes de synthèse.....	21
II.5. Caractérisation des matériaux.....	24
II.5.1. Diffraction de rayons X.....	25
II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	27
II.5.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	28
II.5.4. Analyse chimique.....	30
II.5.5. Mesure des surfaces spécifiques (BET).....	31
Conclusion.....	32

Chapitre III : Dégradation de bleu de méthylène par photocatalyse hétérogène

III.1. Introduction.....	34
III.2. Caractéristiques du colorant étudié.....	34
III.3. Etude de la dégradation du bleu de méthylène irradié par une lumière artificielle.....	35
III.3.1. Description du système de la photo-dégradation.....	35
III.3.2. L'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène.....	36
III.3.3. Influence de la masse du photocatalyseur.....	37

III.3.4. Influence du pH de la solution.....	38
III.3.5. Etude de la dégradation du bleu de méthylène sur CuAl-500.....	39
III.4. Etude de la dégradation du bleu de méthylène irradié par la lumière solaire.....	40
III.4.1. Description du système de la photo-dégradation.....	40
III.4.2. Influence de la concentration initiale du bleu de méthylène.....	41
III.4.3. Influence de la masse du photocatalyseur.....	42
III.4.4. Influence du pH de la solution.....	43
III.4.5. Effet de la nature des photocatalyseurs.....	44
Conclusion.....	44
Conclusion générale.....	45
Perspectives.....	47
Références.....	48
AnnexA	
Annex B	

Liste des figures

Chapitre I: rappels théoriques

Figure I.1: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	3
Figure I.2 : Structure d'hydrotalcite d'après Feitcknecht (1942).....	4
Figure I.3 : Structure des hydroxydes doubles lamellaires.....	6
Figure I.4 : Principe de la photocatalyse hétérogène.....	17

Chapitre II: préparation et caractérisation des catalyseurs

Figure II.1 :Diffractogrammes aux rayons X des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT.....	25
Figure II.2: Diffractogrammes aux rayons X des matériaux CuAl-500 et ZnAl-500.....	26
Figure II.3 : Image MEB des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT.....	27
Figure II.4 : Image MEB des matériaux CuAl-500 et ZnAl-500.....	28
Figure II.5 : Spectre Infra-rouge des échantillons CuAl-HT et ZnAl-HT.....	29
Figure II.6 : Spectre Infra-rouge des échantillons CuAl-500 et ZnAl-500.....	30

Chapitre III: Dégradation photo-catalytique

Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	35
Figure III.2 : Montage de la photocatalyse hétérogène par irradiation artificielle.....	35
Figure III.3 : Effet de la concentration sur la dégradation du BM par irradiation artificielle...36	
Figure III.4 : Effet de la masse sur la dégradation du BM par irradiation artificielle.....	37
Figure III.5 : Effet du pH sur la dégradation du BM par irradiation artificielle.....	39

Figure III.6 : Montage de la photocatalyse hétérogène par irradiation solaire.....	40
Figure III.7 : Effet de concentration sur la dégradation du BM par irradiation solaire.....	41
Figure III.8 : Effet de la masse sur la dégradation du BM par irradiation solaire.....	42
Figure III.9 : Effet du pH sur la dégradation du BM par irradiation solaire.....	43
Figure III.10 : Effet de la nature des catalyseurs sur la dégradation du BM par irradiation artificielle.....	44

Liste des tableaux

Chapitre I : Rappels théoriques

Tableau I.1: Les classifications chimiques des colorants.....11

Tableau I.2 : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.....20

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs

Tableau II.1: Paramètres cristallographiques des échantillons CuAl-HT et ZnAl-HT.....27

Tableau II.2: Analyse chimique et formule chimique des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT...31

Tableau II.3 : Surfaces spécifiques et le diamètre moyen des matériaux CuAl-HT, ZnAl-HT, CuAl-500 et ZnAl-500.....31

Chapitre III : Dégradation photo-catalytique

Tableau III.1 : Caractéristiques du colorant étudié.....34

Liste des abréviations

HDL : Hydroxyde double lamellaire.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

UV : Spectromètre UV-visible.

SC : Semi-conducteur.

DE : Energie d'activation.

CEA : Capacité d'échange anionique.

IR : Infra-rouge.

DRX : Diffraction des rayons X.

SAA : Spectroscopie d'adsorption atomique.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

BET : Mesure des surfaces spécifiques.

BM : Bleu de méthylène.

BV : Bande de valence.

BC : Bande de conduction.

HT : hydrotalcite.

T : Température.

λ : Longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

pH : Potentiel Hydrogène.

Introduction générale

Durant ces dernières décennies, les scientifiques, les pouvoirs publics ainsi que la société civile ont pris conscience de la menace de la pollution environnementale qui peut mettre en péril toute sorte de vie. L'Algérie se trouve actuellement confrontée aux mêmes types de problèmes environnementaux vécus par les pays industrialisés mais ne dispose pas des mêmes capacités technologiques que ces pays pour la lutte contre la pollution. Néanmoins nos scientifiques tentent de mettre sur pieds des procédés permettant la réduction des degrés de la pollution, ce thème est devenu prioritaire dans la stratégie nationale de la protection de l'environnement.

Un des problèmes qui se pose avec acuité de nos jours est la contamination des ressources en eau qui affecte considérablement la qualité de ces eaux. Il s'agit du résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. A titre d'exemple, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile et dont une partie est rejetée dans la nature représentent un sérieux problème de contamination qu'il faut résoudre. Cette contamination, essentiellement due aux rejets dans les rivières peut nuire tant à la faune qu'à la flore.

Aujourd'hui, face à une sensibilisation mondiale, les rejets sont étroitement contrôlés, et soumis à des réglementations de plus en plus sévères. Les décideurs industriels sont ainsi amenés à développer des procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ses différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier l'efficacité du procédé photocatalytique dans le domaine de la rétention d'un colorant (bleu de méthylène) en utilisant des catalyseurs

de type Hydroxyde Double Lamellaire synthétisés par la méthode de coprécipitation irradié par des photons de lumière naturelle ou artificielle.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire est composé principalement de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui nous permettra de mieux positionner notre problématique.

Une étude bibliographique relative aux matériaux HDL qui a consisté initialement à une description structurale, leur méthode de synthèse ainsi que le domaine d'application. Suivi d'un chapitre ayant trait aux colorants et leurs impacts environnementales ainsi que les procédés de leurs élimination en générale et celui de photocatalyse en particulier.

Le travail expérimental sera décrit à travers deux chapitres d'une part préparation des catalyseurs de type hydroxyde double lamellaire (HDL) des solides CuAl-HT et ZnAl-HT suivi des résultats de caractérisation de l'échantillon par les différentes analyses physico-chimiques à savoir, SAA, DRX, FT-IR , BET et MEB, et d'autre part l'étude de l'élimination photocatalyse sur HDL du colorant bleu de méthylène, les différents paramètres expérimentés seront explorés en deux modes photocatalyse artificielle et naturelle : l'effet de la masse de l'adsorbant, de la concentration initiale en colorant et du pH initial de la solution, Les principaux résultats seront mis en relief travers une conclusion générale.

Nous terminons ce travail par une conclusion générale ainsi que des perspectives.

Chapitre I

Rappels théoriques

Partie 1: Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

I.1.1. Introduction

Les matériaux hydroxydes doubles lamellaires, connus aussi sous le nom d'argiles anioniques, font actuellement l'objet d'un vif intérêt en raison des nombreuses propriétés physico-chimiques qu'ils présentent et par conséquent leurs nombreuses applications dans différents domaines tels que, la catalyse, l'environnement, la pharmacie etc... [1,2].

I.1. 2. Historique

L'hydrotalcite, est le premier hydroxyde lamellaire naturel (Figure I.1) fut découverte en 1842 en Suède [3]. C'est un solide qui se présente sous forme de poudre blanche ressemblant au talc. Par ailleurs, Mannasse fut le premier minéraliste chercheur qui présenta pour la première fois la formule générale d'hydrotalcite : $\text{Mg}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$



Figure I.1: $\text{Mg}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

En 1942, Feitcknecht synthétisa plusieurs familles d'hydrotalcites et les appela structure à double couche, qui signifie structure double lamellaire.

Des études plus approfondies le conduisaient à affirmer que la structure de ces matériaux est constituée de couches d'hydroxydes d'un seul cation, intercalées par une deuxième couche contenant le second cation métallique (Figure I.2) [4].

Cette structure fut refusée catégoriquement par Allman et Taylor Mais qu'ils finirent par reconnaître bien plus tard que la structure de ces solides est basée sur un empilement de feuillets qui ressemble à la brucite de compositions $Mg(OH)_2$ [4].

Des années plus tard, Molstad et Dodge ont pu mettre au point des hydrotalcites à base de Zinc et Chrome qu'ils utilisèrent pour la synthèse du méthanol. Plus tard, en 1977, Miyata et al, publièrent un article concernant les argiles anioniques de type hydrotalcites et les décrivent comme étant des composés abondants dans la nature et facile à synthétiser au laboratoire [5]

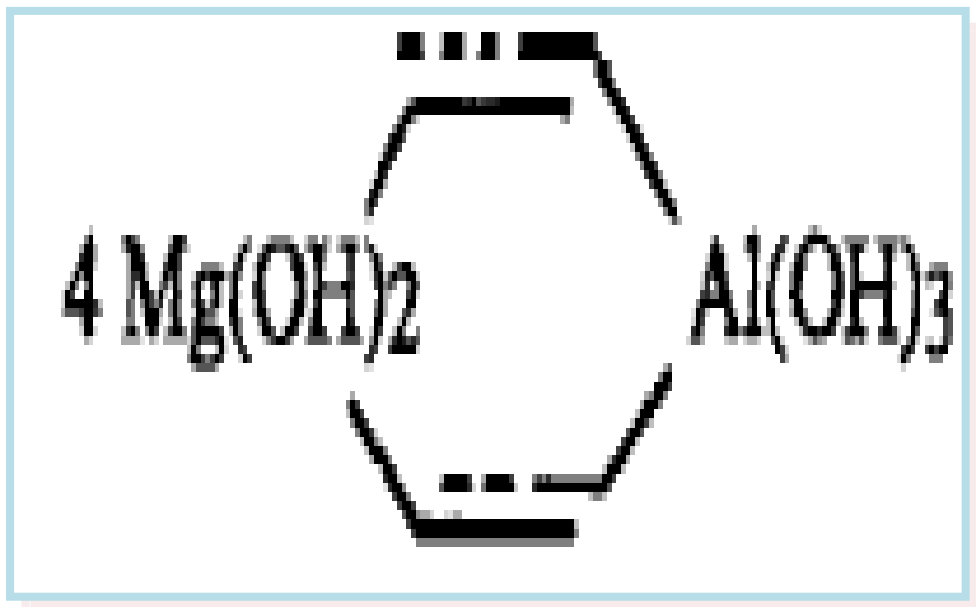


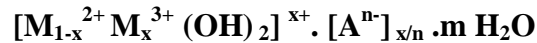
Figure I.2 : structure d'hydrotalcite d'après Feitcknecht (1942) [5].

I.1.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les HDL sont des hydroxydes lamellaires mixtes de métaux di et trivalents. Leur structure est basée sur un empilement de feuillets de composition $M(OH)_2$ analogues à ceux de la brucite $Mg(OH)_2$. La présence de métal trivalent conduit à des feuillets chargés positivement où l'électroneutralité est assurée par des espèces anioniques solvatées par des molécules d'eau présentes dans l'espace interfeuille [5]. Les feuillets hydroxylés de composition $M(OH)_2$ sont constitués des métaux M^{2+} ou M^{3+} disposés dans un plan médian et de groupements OH^-

disposés de façon coplanaire. Ces derniers constituant les sommets d'octaèdre dont le centre est occupé par l'atome M^{2+} ou M^{3+} [5].

La formule chimique générale des hydrotalcites :



Où :

M^{2+} , M^{3+} : représentent des cations divalents et trivalents situés dans les emplacements octaédriques dans la couches hydroxylées.

x : présente le rapport molaire ($(M^{3+}) / (M^{2+} + M^{3+})$).

A^{n-} : est un anion échangeable de la couche inter lamellaire.

I.1.3.1. Nature des feuillets

Les feuillets des HDL. Les plus couramment utilisés sont à base de magnésium (M^{2+}) et d'aluminium (M^{3+}), comme dans l'hydrotalcite naturel [6].

Par contre, on peut associer d'autres métaux tels que:

- les métaux divalents comme : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...etc.
- les métaux trivalents comme : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , ...etc.

En fait, le critère de sélection pour que ces cations puissent former des HDL est surtout leur rayon ionique r (Å). Par exemple, les cations divalents qui ont une taille proche de celle de Mg^{2+} ($r = 0.72\text{Å}$) conviennent alors que Be^{2+} ($r = 0.35\text{Å}$) est trop petit et que Ca^{2+} ($r = 1.00\text{Å}$) est considéré comme un peu gros. En ce qui concerne les cations trivalents, ceux dont les rayons ioniques sont compris entre 0,5 et 0,8 Å peuvent former des HDL, excepté Ti^{3+} (instable en milieu basique) [6].

I.1.3.2. L'espace interfeuille

D'après des études précédentes, il est difficile d'avoir une description du domaine interfeuille et ceci est dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous réseau rigide; ce phénomène est dû à la présence des molécules d'eau. Généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné, néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonates ou chlorures les anions occupent des sites bien définis [7].

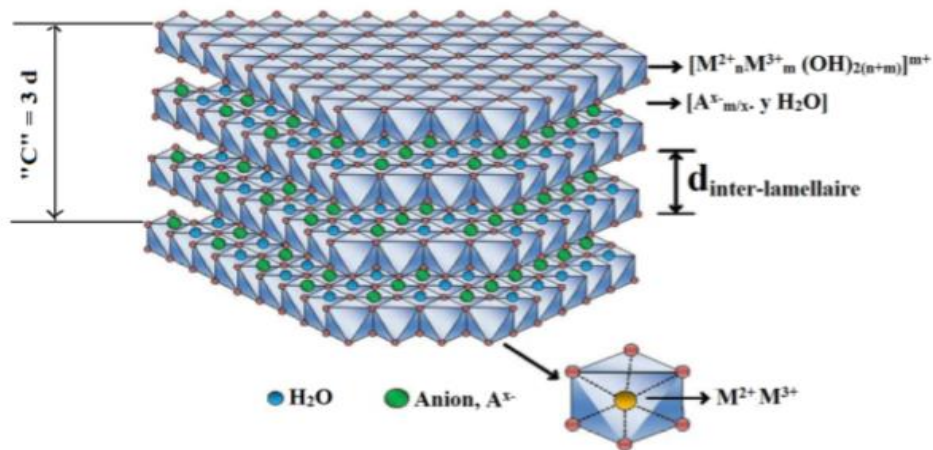


Figure I.3 : Structure des hydroxydes doubles lamellaires

I.1.4. Propriétés des HDL

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles on cite :

I.4.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

En raison de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne CEA. Elle est définie comme étant le nombre total de quantité d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs afin de compenser la charge électrique de 100 grammes d'argile, elle est plus grande que dans les argiles cationiques, et varie entre 2-5 mol/g [8].

I.1.4.2. Surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants en raison de leurs applications potentielles comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDL possèdent une surface spécifique importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m^2/g alors qu'elles dépassent 200 m^2/g pour les phases calcinés [9].

I.1.5. Les méthodes de préparation des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires sont plus rares dans la nature que les argiles cationiques, raison pour laquelle, de nombreux travaux sont consacrés aux différents modes de mise au point de ces solides, parmi lesquelles les voies directes et les voies indirectes :

I.1.5.1. Les voies directes

Parmi les voies directes, on distingue plusieurs méthodes: la co-précipitation, l'hydrolyse induite et la méthode de Sol-gel :

I.1.5.1.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL et consiste à précipiter simultanément des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une solution basique à une solution de sels correspondants. On obtient généralement de bons résultats lorsqu'on ajoute simultanément la solution des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante, une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [10].

I.1.5. 1. 2. Méthode de Sol-gel

Segal [11] définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel. Cette méthode a été employée au début par Lopez et al. [12] pour la préparation de la phase Mg-Al.

I.1.5.2. Les voies indirectes

Parmi les voies indirectes, on distingue plusieurs méthodes comme : l'échange anionique et la reconstitution :

I.1.5.2.1. Echange anionique

On utilise, dans ce cas, une des principales propriétés des HDL, celle de la réaction d'échange, c'est-à-dire que la structure des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillettes sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL contenant généralement des ions chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant l'agitation et en opérant à l'abri de CO₂ de l'air.

I.1.5.2.2. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de se régénérer après calcination à de faibles températures. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors de * l'effet mémoire * des HDL.

Une fois remis en solution contenant l'anion à intercaler, les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL se combinent pour former une nouvelle phase HDL contenant l'anion qu'on a voulu intercaler entre les feuillets [13].

Pour cette méthode, il faut juste trouver la bonne température de calcination qui nous permettra de changer un matériau à un autre.

I.1.6. Domaine d'application des HDL

Les HDL constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), pour cela leurs domaines d'application sont extrêmement larges et diverses, soit comme catalyseurs, adsorbants, dans le domaine de l'environnement, ou pour être utilisés dans le domaine médical [14].

I.1.6.1. Application pour l'environnement

L'application des hydroxydes doubles lamellaires dans le domaine de l'environnement peut être envisagée comme suit :

Les HDL offrent de multiples possibilités pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques, l'adsorption des gaz la dépollution des sols et des eaux (pesticides, colorant...etc) la solution [15].

I.1.6.2. Applications en médecine

Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti inflammatoires et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphates du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [16].

I.1.6.3. Application en électrochimie

Ces matériaux s'avèrent électrochimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées. Ils ont également montrés des performances en conduction ionique. La conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau [17].

I.1.6.4. Application en catalyse

Les hydrotalcites ont plusieurs applications catalytiques. Les oxydes mixtes basiques obtenus après traitement thermique des hydrotalcites, ont montré des propriétés catalytiques intéressantes en catalyse hétérogène comme les réactions de polymérisation et polycondensation [17].

Partie 2 : Les Colorants

I.2 .1. Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur très important de la chimie moderne. L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de ces colorants qu'ils soient naturels et surtout artificiels [18]. L'industrie de fibres textiles naturelles ou synthétiques ; consomme la grande partie des colorants fabriqués dans le monde; les colorants synthétiques représentant aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est largement supérieure 700.000 tonnes/an dont le cinquième de cette quantité est rejetée dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection. Ces rejets sont souvent toxiques pour la plupart des organismes vivants [18].

D'autres domaines les utilisent aussi comme dans la coloration du papier, de cuir, des matières plastiques, des vernis, des peintures, des cosmétiques, des fourrures, des produits pharmaceutiques ainsi qu'en photographie (sensibilisateurs) et en biologie (coloration des préparations microscopiques) ainsi que dans les indicateurs colorés [18].

I.2.2. Définition des colorants

Les matières colorantes, quelle soient d'origine organique ou minérale, se caractérisent par leur capacité d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (noyau aromatique conjugué ou des complexes de métaux de transition) et groupes auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore [18].

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π ou le nombre de noyaux augmente produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy,...etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [19].

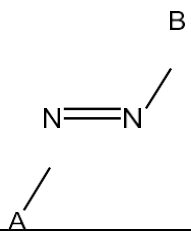
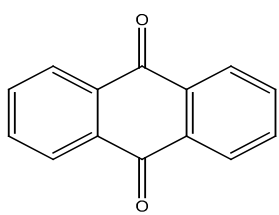
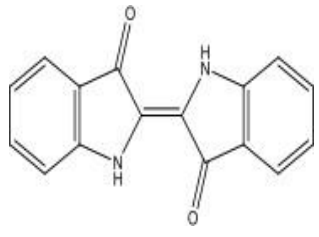
I.2.3. Classification chimique des colorants

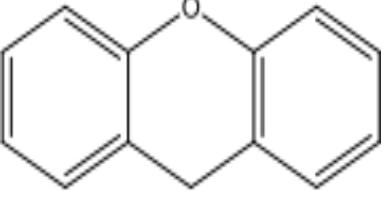
Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application.

I.2.3.1. Classification chimique

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

Tableau I.1 : Les classifications chimiques des colorants [20].

Colorants	Utilisations	Structures
<p>Azoïques : Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).</p>	Teinture des fibres cellulosiques.	
<p>Anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.</p>	Teinture de textile	
<p>Indigoïdes : l'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>	Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	

<p>Xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette se retrouve dans de nombreux d'une intense fluorescence.</p>	<p>- Teinture</p>	
--	-------------------	--

I.2.3.2. Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe auxochrome [21].

- **Colorants acides ou anioniques**

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [22].

- **Colorants basiques ou cationiques**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques [22].

- **Colorant thiazine**

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et employés comme antihistaminiques, tranquillisants, et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens.

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène [23].

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par CARO en 1876 [23].

I.2.5. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe. L'ignorance des utilisateurs de leurs effets nuisibles a conduit à la destruction progressive de la nature. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

Il a été démontré par de nombreuses études [24] que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites.

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [24].

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [24].

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [24].

I.2.6. Colorant étudié

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des thiazines, Le bleu de méthylène est une molécule organique de formule brute $C_{16}H_{18}N_3SCl$. Il est aussi appelé méthylthioninium. Cette molécule existe sous deux formes :

- ◆ une forme oxydée bleue.
- ◆ une forme réduite incolore.

Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool. Il est généralement utilisé comme un modèle expérimental de colorant (contaminant cible) [25].

I.2.7. Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Nom et indexation	Nom : Chlorure de 3,7 bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium Couleur : vert foncé EINCS NO : 200-515-2
Propriété physico-chimique	Formule brute : $C_{16}H_{18}N_3SCl$ Masse molaire : $319,852 \pm 0.022$ g/mol Température de fusion : 190°C λ max : 665 nm

Partie 3: Photocatalyse hétérogène

I.3.1. Introduction

La pollution de l'eau causée par des substances nocives générée par diverses industries est devenue une préoccupation mondiale et le contrôle des polluants organiques dans l'eau est une mesure importante pour la protection des écosystèmes naturels et la santé publique. Il y a un volume croissant d'eaux usées industrielles déversées dans le milieu aquatique qui contiennent des polluants persistants qui sont non seulement toxiques, mais aussi partiellement biodégradables, et qui ne sont donc pas facilement éliminées dans les installations d'épuration biologique. C'est pourquoi, il est nécessaire de mettre au point des technologies de décontamination puissantes, propres et sûres, efficaces et nouvelles, pour la dégradation de polluants organiques, que ce soit pour des composés moins nocifs ou pour leur minéralisation complète [26].

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment pour éliminer les polluants organiques industriels sont :

- Les procédés de sorption (charbon actif, zéolithes, biosorbants, etc.),
- Les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse, etc.),
- Les procédés d'oxydation (ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, etc.),
- Les méthodes complexométriques,
- Les procédés de photodégradation (photocatalyse, photo-fenton)...etc.

La photocatalyse hétérogène fait partie des techniques récentes de détoxication développées pour détruire et éliminer ces substances des eaux usées. C'est un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisant de la lumière UV (ou visible) et un catalyseur. Ce procédé a été soigneusement étudié car il conduit à la dégradation des polluants organiques jusqu'à leur conversion en dioxyde de carbone, en eau, en azote et en autres minéraux, en tant que sous-produits finaux dans le cas de la minéralisation complète [26].

I.3.2. Définition de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier naturellement par le soleil ou artificiellement par une lampe UV, un semi-conducteur

[27]. La photocatalyse hétérogène est apparue comme une nouvelle technologie de décontamination efficace, puissante, propre et sûre, pour le traitement des polluants organiques et la transformation de produits chimiques dangereux sous différentes formes [28]. Selon la terminologie chimique classique, la photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante.

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS [29].

I.3.3. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieur à 387 nm [30]. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide [30].

On peut schématiser le processus en quatre étapes successives :

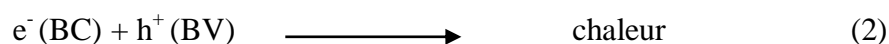
- **Production de paires électron / trou**

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et les bandes de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction noté e^- (BC), laissant un trou dans la bande de valence noté h^+ (BV). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction (réaction 1) [28].



- **Séparation des électrons et des trous**

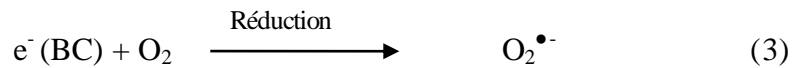
La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur (réaction 2).



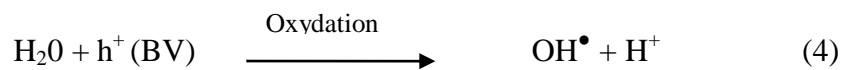
Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut limiter la recombinaison des charges.

- **Réactions d'oxydation et de réduction**

Les électrons, qui se trouvent dans la bande de conduction avec des accepteurs tels que le dioxygène peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire $O_2^{\bullet-}$ (équation 2) [31]. La réaction (3) limite la recombinaison des charges.



D'autre part, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder H_2O en radical OH^{\bullet} (équation 4), ainsi que les polluants P en P^{\bullet} (équation 5) [32].



- **Dégradation des molécules organiques**

Les OH^{\bullet} et $O_2^{\bullet-}$ formés sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des composés tels que les colorants selon l'équation (6) [32]:



L'eau et le dioxyde de carbone sont les produits finaux [32].

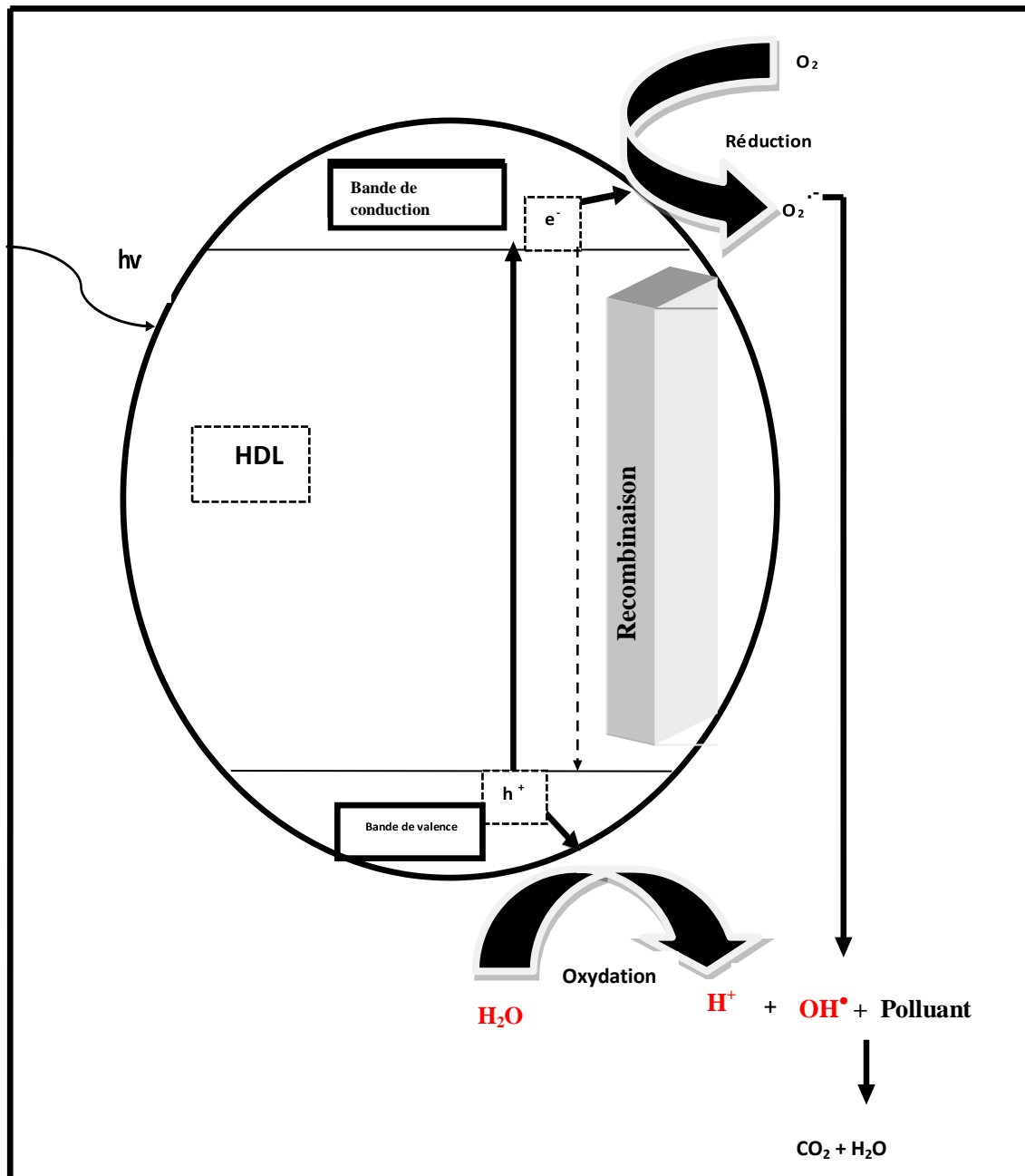


Figure I.4: Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène

I.3.4. Paramètres influençant le processus catalytique

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

I.3.4.1. Concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales. La vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction [33].

I.3.4.2. Concentration initiale en polluant

Généralement, les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [34].

I.3.4.3. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [33], par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C [26].

I.3.4.4. pH

Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photocatalytique [26]. En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe.

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de Zéro Charge (pHPZC).

I.3.4.5 Flux lumineux

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur [34].

I.3.5. Applications de la photocatalyse

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse trouve plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple, l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [33]. Dans d'autres cas, la photo-activité du TiO₂ joue un rôle positif, par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.

Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [30].

I.3.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme tout procédé de traitement de la pollution, la photocatalyse admet des avantages et des inconvénients. Ces derniers sont résumés dans le **Tableau I.2.**

Tableau I.2: Avantages et Inconvénients de la photocatalyse [35].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">- Générer un grand nombre de radicaux libres hautement réactifs et dépasser de loin les oxydants classiques en décoloration.-Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.-Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes.	<ul style="list-style-type: none">- La photocatalyse en général, peut produire d'autres substances toxiques indésirables.- Coûts prohibitifs à leur stade actuel de développement

Chapitre II

*Préparation et Caractérisation des
catalyseurs de type hydroxyde double
lamellaire*

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons, la méthode de préparation utilisée pour la synthèse de nos solides à base de métaux de transition [36,37]. Nous exposerons aussi les résultats des caractérisations par analyse physico-chimique effectuées sur nos échantillons, à savoir: la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique élémentaire (SAA), les mesures de surface par la méthode BET, et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2. Réactifs

Les produits de départ utilisés pour la synthèse de la phase HDL [Cu-Al] et [Zn-Al] sont les suivants :

- ◆ Le nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (BiochemChemopharma, 99%).
- ◆ Le nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (BiochemChemopharma, 99%).
- ◆ L'hydroxyde de sodium NaOH (BiochemChemopharma, 99%).
- ◆ Le nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (BiochemChemopharma, 99%).

II.3. Méthodes de synthèse

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus souvent utilisée est la coprécipitation qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques au sein d'une solution aqueuse par ajout d'une espèce basique pris en proportion adéquats :

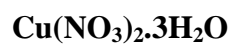
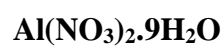
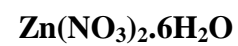
Lors de la préparation des phases [Cu-Al-NO₃] et [Zn-Al-NO₃] les paramètres suivants ont été respectés [38]:

- ◆ le rapport molaire $M^{2+} / M^{3+} = 2$, avec $M^{2+} : \text{Cu}^{2+}$ ou Zn^{2+} et $M^{3+} : \text{Al}^{3+}$

- **Solution A**

Sel de nitrates d'un métal divalent $M^{(2+)}$: **Nitrates de Cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et/ ou Nitrates de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.**

Sel de nitrates d'un métal trivalent $M^{(3+)}$: **Nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.**

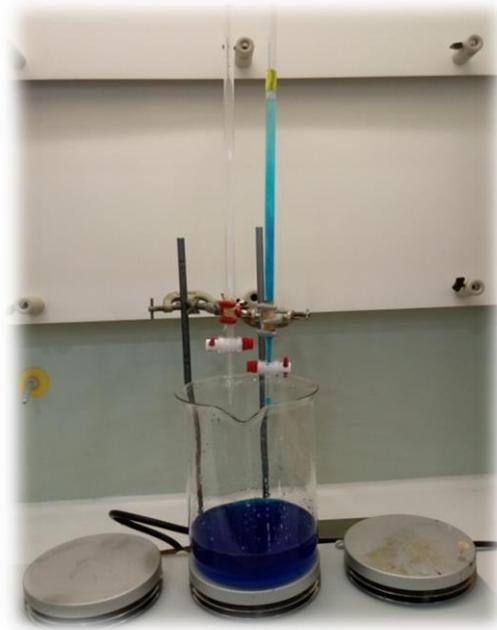
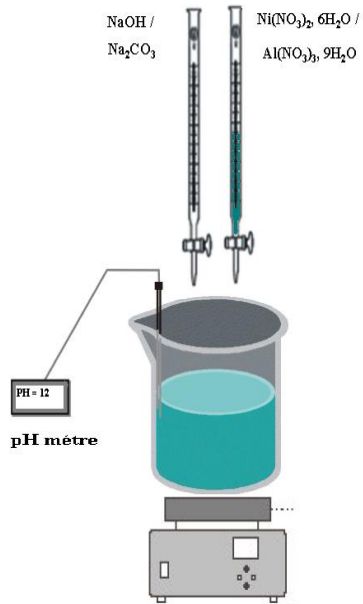
**Nitrates de Cuivre****Nitrates d'aluminium****Nitrates de Zinc**

- Solution B**

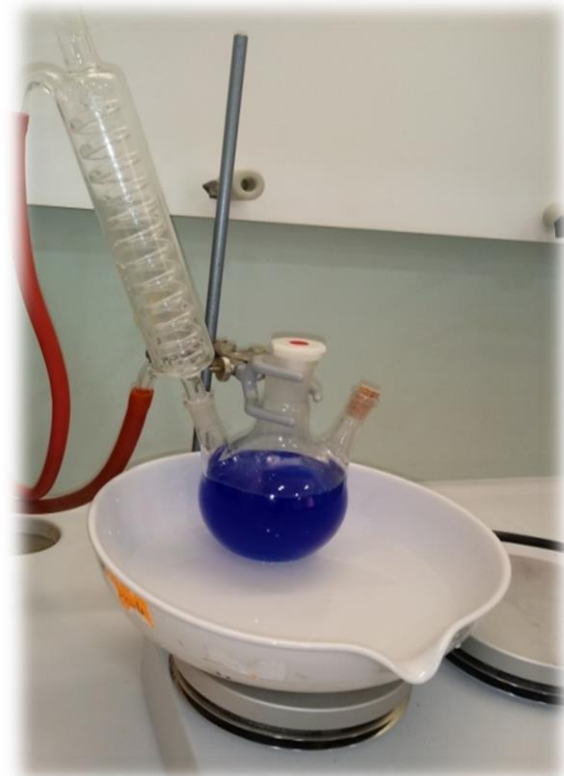
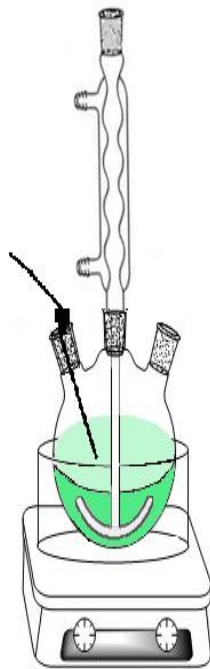
Hydroxydes de Sodium : **NaOH**



Une précipitation simultanée des cations divalents et trivalents (solution A) est faite par l'ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH (solution B) en maintenant le pH à 10 sous agitation pendant 1h30 à température ambiante jusqu'à obtention d'un gel dense.

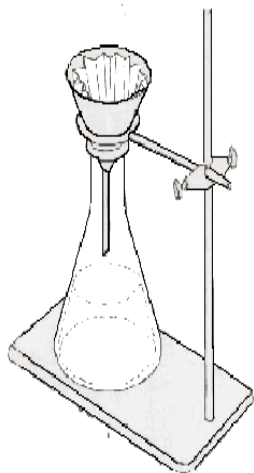


Une fois obtenu, le gel est mis dans un ballon avec chauffage à 65°C sous agitation pendant toute une nuit.



- **Lavage**

Le gel obtenu est refroidi ensuite lavé plusieurs fois à l'eau bidistillée pour éliminer les impuretés.



- **séchage et broyage**

Après lavage, le gel est mis dans l'étuve à 100° C pendant une nuit puis broyé à l'aide d'un mortier.

- **Calcination**

Par la suite Ces matériaux sont calcinés à 500 °C avec une montée en température de 4°C /mn pendant 6h.

- Les matériaux non calcinés sont notés : ZnAl-HT, CuAl-HT.
- Les matériaux calcinés sont notés : ZnAl-500, CuAl-500.

II.5. Caractérisation des matériaux

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés à l'aide d'un ensemble des techniques physico-chimique dans le but de préciser leurs caractéristiques texturales, structurales et chimiques à savoir : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge (IR) et analyse chimique (SAA), ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de surfaces spécifiques (BET).

II.5.1. Diffraction de rayons X

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées et de vérifier l'obtention de la structure hydrotalcite.

La figure II.1 montre les diffractogrammes aux rayons X des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT

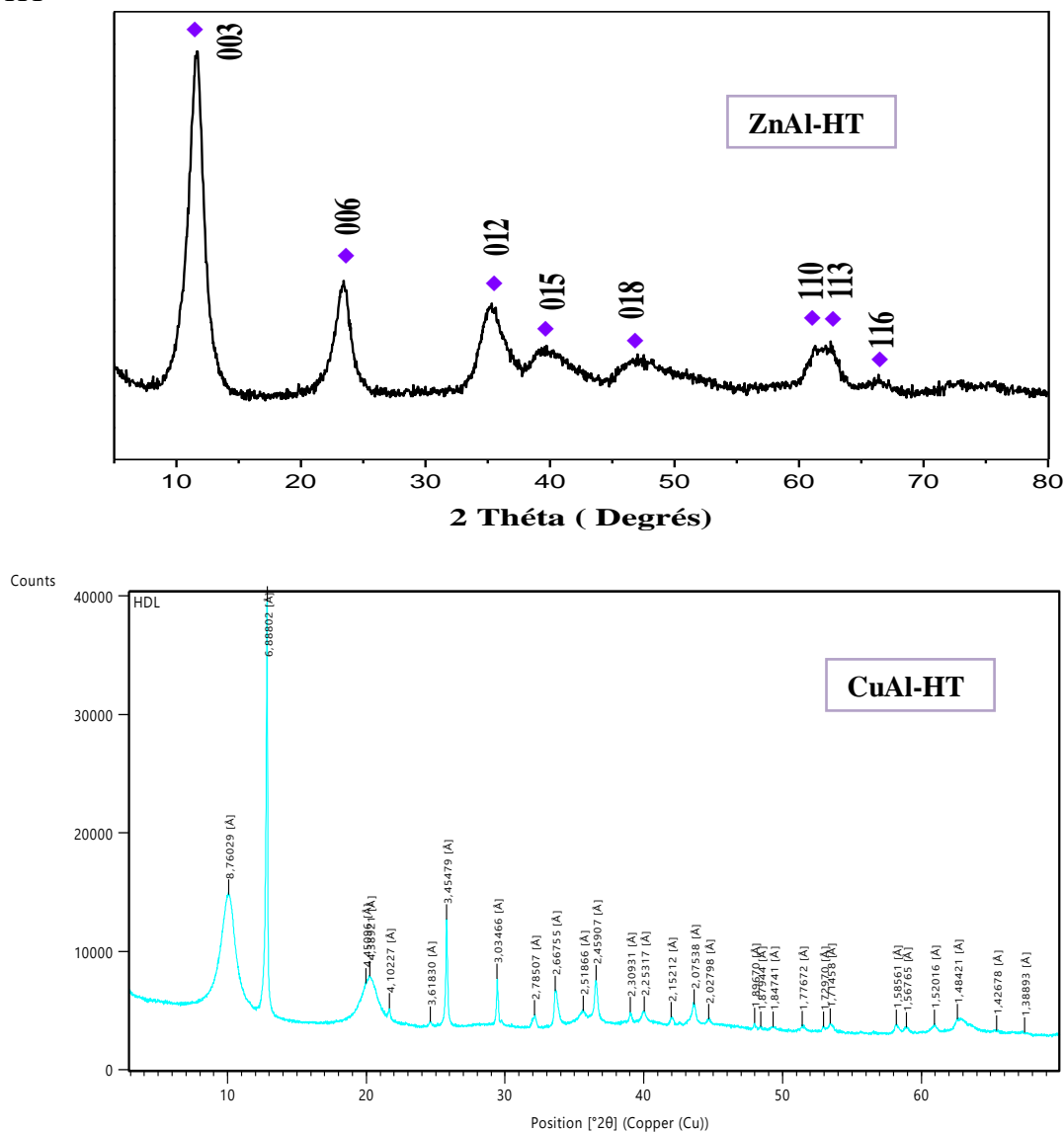


Figure II.1: Diffractogrammes aux rayons X des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT

Les diffractogrammes des solides CuAl-HT et ZnAl-HT montrent essentiellement une forte cristallinité de la charpente de l'hydroxyde double lamellaire. Des pics caractéristiques de ce type de matériaux sont observés :

- Des pics symétriques aigus de diffraction au voisinage de $2\theta = 12.88^\circ, 25.98^\circ, 36.97^\circ$ correspondants au plan de diffraction (003) (006) (012) respectivement.
- De larges pics asymétriques correspondants aux plans (018) (110) et (113) peuvent être clairement distingués entre 37° et 75° .

Ces deux types de pics constituent une sorte d'empreinte digitale de la formation de la structure cristalline des matériaux de type hydrotalcite [39].

Les calculs des paramètres cristallographiques (**a** et **c**) des échantillons CuAl-HT et ZnAl-HT dans nos conditions opératoires sont donnés dans le tableau 1, sachant que :

$$a = 2 d_{110} \quad \text{et} \quad c = 3d_{003}$$

Tableau II.1 : Paramètres cristallographiques des échantillons CuAl-HT et ZnAl-HT

<i>L'échantillon</i>	<i>d₁₁₀(Å[•])</i>	<i>d₀₀₃(Å[•])</i>	<i>a (Å[•])</i>	<i>c (Å[•])</i>
<i>CuAl-HT</i>	<i>1.567</i>	<i>5.518</i>	<i>3.135</i>	<i>16.554</i>
<i>ZnAl-HT</i>	<i>01.53</i>	<i>07.54</i>	<i>03.06</i>	<i>22.9</i>

Où : - « a » correspond à la distance des deux cations métalliques.

- « c » correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés.

Il a été constaté que ces valeurs sont proches de celles rapportées par Cavani et al [40], confirmant ainsi l'obtention effective et réelle de la structure hydrotalcite.

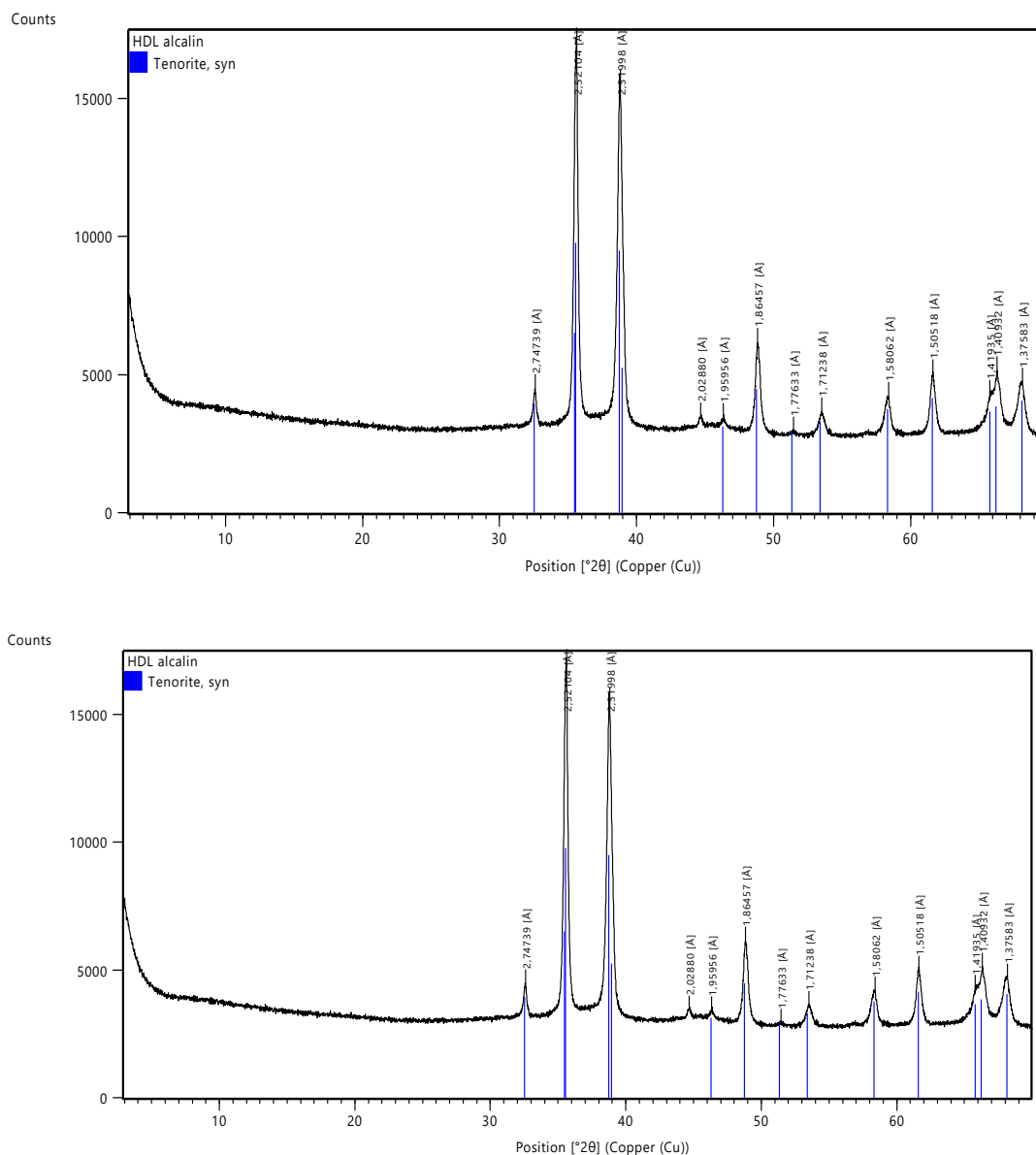


Figure II.2 : Diffractogrammes aux rayons X des matériaux calcinés CuAl-500 Zn-Al500

Après calcination à 500°C, les diffractogrammes enregistrés pour CuAl-500 et ZnAl-500 sont sensiblement différents de ceux des HDL précurseurs CuAl-HT et ZnAl-HT, qui présente de nombreux pics fins caractéristiques bien cristallisés.

Pour les solides CuAl-500 et ZnAl-500 deux phases oxydes sont détectées au voisinage de $2\theta = 35.50^\circ, 39^\circ$ et 48.97° , elles correspondent respectivement à l'oxyde du cuivre CuO et à l'oxyde de zinc ZnO.

II.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie à balayage nous a permis d'observer la texture des échantillons argileux et de caractériser des assemblages minéralogiques. Les images obtenues par la microscopie électronique à balayage des échantillons argileux CuAl-HT et ZnAl-HT non calcinés sont représentées sur la figure II.3. Quant aux clichés MEB des échantillons calcinés sont représentées sur la figure II.4.

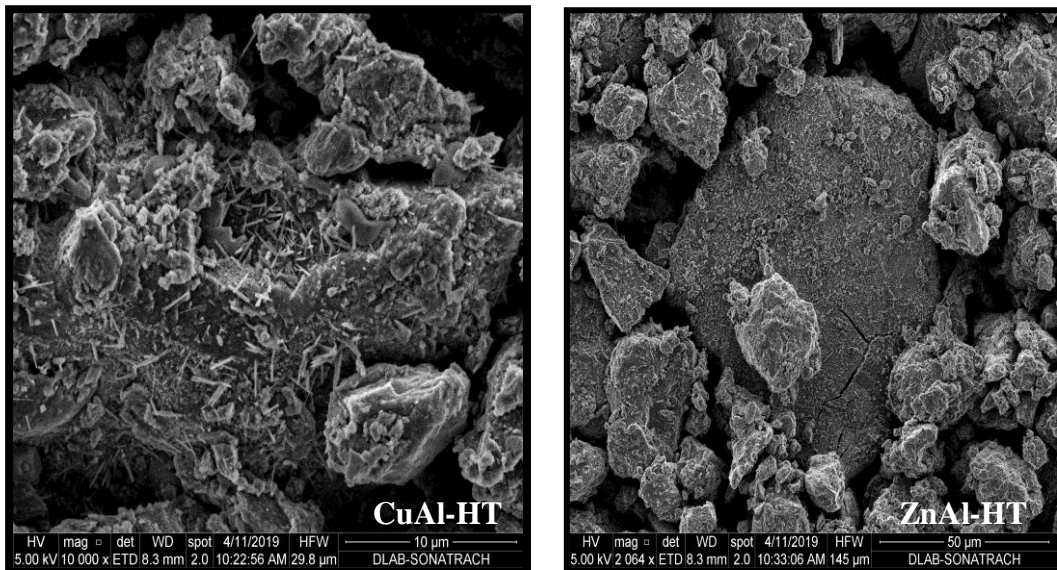


Figure II.3 : Images MEB des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT

Les clichés des solides CuAl-HT et ZnAl-HT montrent que les particules argileuses se présentent sous forme d'agrégats fins et de plaquettes connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière, connu dans la littérature sous le nom de «rose des sables» [41].

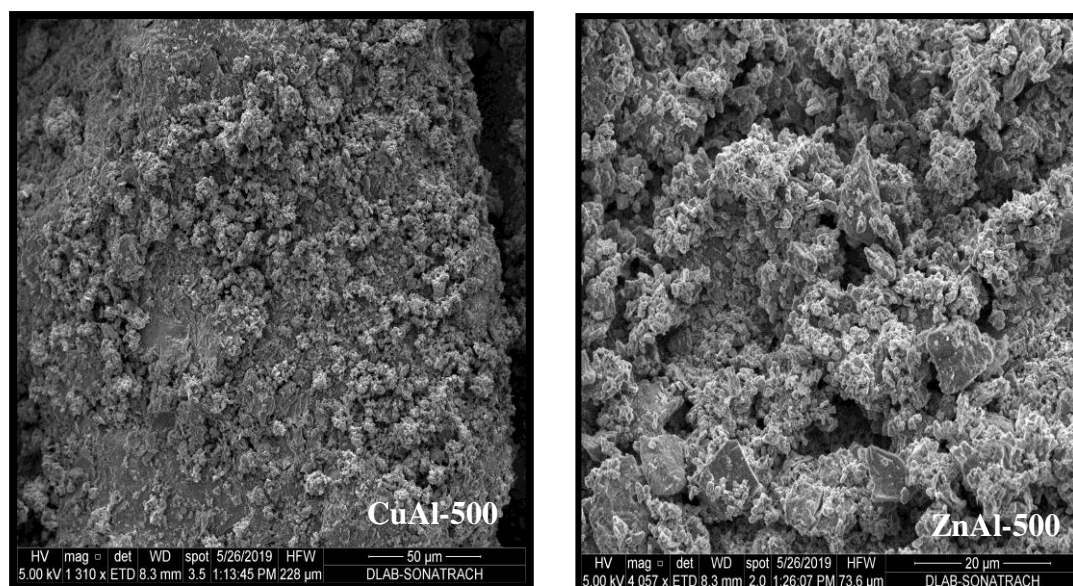


Figure II.4 : Images MEB des matériaux CuAl-500 et ZnAl-500

Les clichés des solides CuAl-500 et ZnAl-500 calcinés à 500°C montrent la formation de cristallites de taille de plus en plus homogène révélant le changement total dans la structure du solide. En effet, cette transformation est synonyme de la décomposition de la structure HDL qui conduit à la formation des cristaux de CuO et de ZnO respectivement confirmée par la DRX [41].

II.5.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Les spectres IR des phases [Cu-Al] et [Zn-Al] non calcinés avec ($R=M^{2+}/M^{3+}=2$), représentés sur la figure II.5 sont typiques à celui de l'hydroxyde double lamellaire (HDL) contenant des anions nitrates intercalés et sont ainsi conformes aux résultats rapportés dans la littérature qui traite des hydrotalcites [42]. Nous constatons que l'ensemble des spectres obtenus laissent apparaître les mêmes types de bandes de vibration caractéristiques des HDL [42].

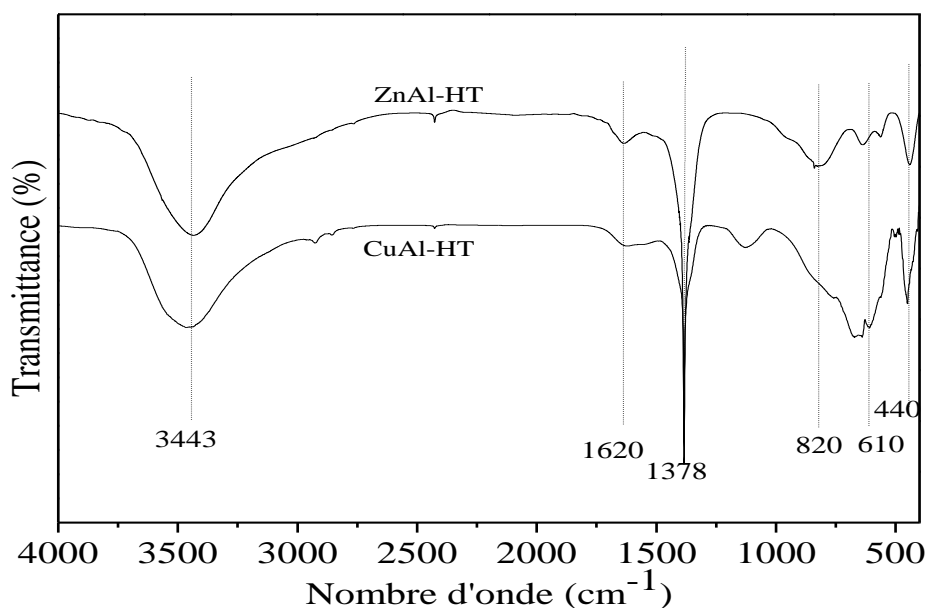
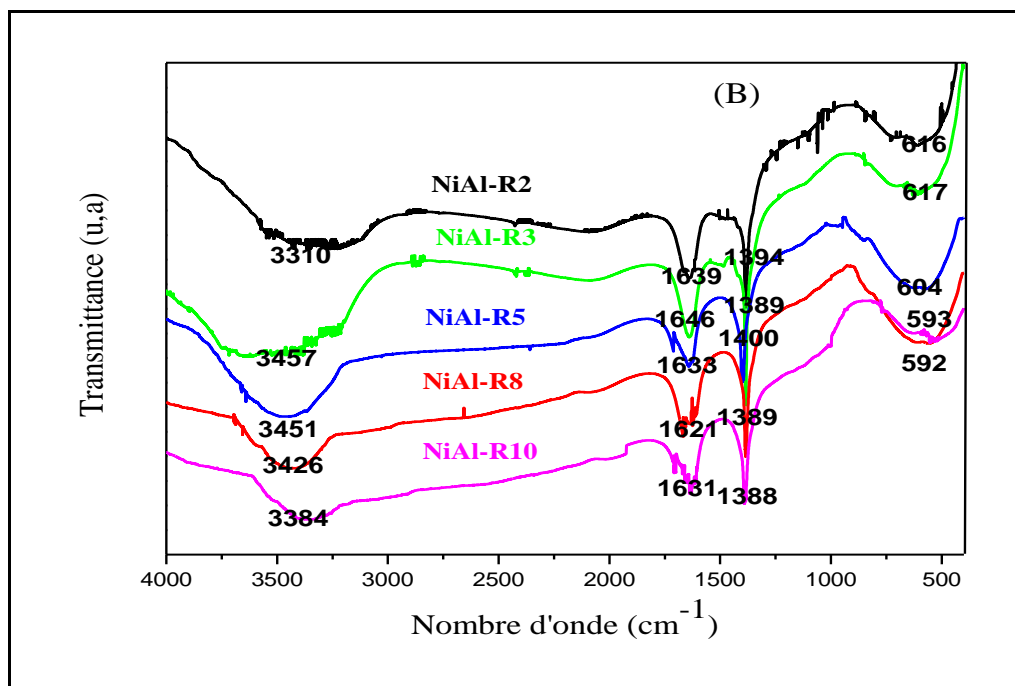


Figure II.5 : Spectres Infrarouge des échantillons CuAl-HT et ZnAl-HT

Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- ◆ Une bande large et intense apparaît à 3443 cm⁻¹ correspondante à la vibration de valence des groupements hydroxyles libre OH ou à celle des molécules d'eau interlamellaire liées aux anions NO₃⁻² hydroxyles par des liaisons hydrogènes [43].
- ◆ La bande à 1620 cm⁻¹ est attribuée à la molécule d'eau tandis que la bande 1378 cm⁻¹ aux elongations antisymétriques des nitrates interlamellaires NO₃⁻² [44].
- ◆ La bande de vibration de basse fréquence qui apparait en dessous de 1000 cm⁻¹ est généralement due aux liaisons métal-oxygène ou oxygène-métal-oxygène qui représente l'élément de transition (Cu, Zn et Al) [44].



Après calcination des échantillons à $T = 500^{\circ}\text{C}$, il a été observé essentiellement une diminution plus au moins importante de certaines bandes de vibration (citées précédemment).

Nous avons remarqué néanmoins, la présence des bandes de vibration associées à la présence d'eau vraisemblablement physisorbée (humidité de l'air ambiant) comme il a été expliqué dans la littérature [44].

II.5.4. Analyse chimique

La composition en éléments constitutifs de chaque solide a été déterminée par SAA.

Le tableau II.2 regroupe les différentes formules chimiques déduites de l'analyse chimique obtenues dans le cas des différents matériaux.

Tableau II.2 : Analyse chimique et formule chimique des matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT

<i>Matériaux</i>	<i>Rapport Molaire théorique</i>	<i>Rapport molaire expérimental M^{2+}/M^{3+}</i>	$X =$ $M^{3+}/M^{3+}+M^{2+}$	<i>Formules chimiques</i>
<i>CuAl-HT</i>	<i>2.0</i>	<i>1.94</i>	<i>0.34</i>	<i>Cu_{0.66}Al_{0.34}</i>
<i>ZnAl-HT</i>	<i>2.0</i>	<i>1.94</i>	<i>0.34</i>	<i>Zn_{0.66}Al_{0.34}</i>

Il ressort de ce tableau que le rapport molaire expérimental ($M^{2+}/M^{3+} = 2$) est proche aux valeurs théoriques escomptées au départ de la synthèse. D'autres parts, les valeurs de X obtenues sont de 0.34 correspondant aux valeurs optimales pour une bonne cristallisation de la structure hydrocalcite ce qui confirme la bonne préparation des matériaux.

III.2. Mesure des surfaces spécifiques (BET)

La mesure des surfaces spécifiques (m^2/g) de nos échantillons a été déterminée via la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET) qui consiste à déterminer l'aire spécifique des solides.

Les résultats obtenus des surfaces spécifiques des échantillons calcinés et non calcinés sont regroupés respectivement dans le tableau II.3 :

Tableau II.3 : Surfaces spécifiques et le diamètre moyen des échantillons calcinés et non calcinés

Echantillons	CuAl-HT	CuAl-500	ZnAl-HT	ZnAl-500
Surfaces spécifiques (m^2/g)	48.5	156.1	33.21	131.9
Diamètre moyen des pores (nm)	7	10	6.4754	9
Volume poreux (cm^3/g)	0.0763	0.41	0.0537	0.26

Il ressort de ce tableau que les valeurs des surfaces spécifiques des matériaux **CuAl-HT** et **ZnAl-HT** sont respectivement 48 et 33.21 m²/g.

Nous pouvons constater que, la calcination des échantillons **CuAl-HT** et **ZnAl-HT** a provoqué l'augmentation de la surface spécifique, de sorte que les surfaces spécifiques ont augmentés de 48.5 m²/g à 156.1 m²/g et de 33.21 à 131.9 pour les matériaux **CuAl** et **ZnAl** respectivement quand la température de calcination est de 500°C.

Ces résultats rejoignent ceux rapportés dans la littérature qui stipulent qu'après calcination, les échantillons de type hydrotalcites voient leur surface spécifique augmenter [45].

Conclusion

- Des matériaux de type CuAl-HT et ZnAl-HT ont été préparés par la méthode de Co-précipitation.
- Ces matériaux ont été examinés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses, à savoir, l'absorption atomique (SAA), la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure des surfaces spécifiques (BET).
- L'examen des échantillons par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite.
- Les clichés MEB des solides CuAl-HT et ZnAl-HT montrent que les particules argileuses se présentent sous forme d'agrégats fins et de plaquettes connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière.
- Les clichés MEB des solides CuAl-500 et ZnAl-500 calcinés à 500°C montrent la formation de cristallites de taille de plus en plus homogène révélant le changement total dans les structures des solides.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmée l'obtention des bandes caractéristique des hydrotalcites.
- L'analyse chimique a clairement confirmé que le rapport molaire M^{+2}/M^{+3} est proche aux valeurs prévues au départ, pour l'ensemble des solides.
- La BET a démontrée que les valeurs des surfaces spécifiques sont respectivement de 48.5 m²/g et 33.21 m²/g pour les matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT. Ces valeurs

augmentent après calcination de 48.5 à 156.1m²/g et de 33.21 à 131.9 m²/g respectivement pour les matériaux CuAl-500 et ZnAl-500 quand la température de calcination est de 500°C.

Chapitre III

*Dégradation du bleu de méthylène par
photocatalyse hétérogène*

III.1. Introduction

Dans la présente étude, nous sommes intéressés à l'application de la dégradation photo-catalytique du bleu de méthylène sur les échantillons calcinés CuAl-500 et ZnAl-500. L'effet des paramètres opératoires tels que la valeur du pH de la solution, la masse du catalyseur, la concentration initiale en bleu de méthylène et la nature des photocatalyseurs ont été pris en considération. Une étude comparative entre la dégradation du bleu de méthylène sous lumière artificielle et naturelle (soleil) a été réalisée.

III.2. Caractéristiques du colorant étudié

Tableau III.1: Caractéristiques du colorant étudié.

Nom	Formule	Fournisseur	Masse molaire (g/mol)	λ_{\max} (nm)
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$	Panreac	319.85	665

- Courbe d'étalonnage

On prépare plusieurs dilutions à partir de la solution mère de concentration bien définie de bleu de méthylène, et on les fait passer au spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à la longueur d'onde maximum d'absorption. Pour le BM $\lambda_{\max} = 664$ nm. Nous représentons l'absorbance en fonction de la concentration de la solution colorée $A = f [BM]$. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène est donnée par la courbe de la Figure III.1.



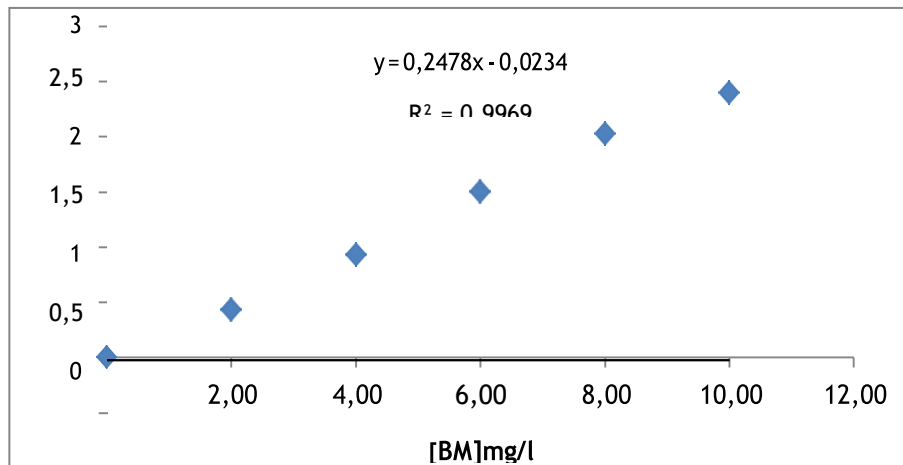


Figure III.1: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

III.3. Etude de la dégradation du bleu de méthylène irradié par une lumière artificielle

III.3.1. Description du système de la photo-dégradation

La dégradation photo-catalytique est réalisée dans des réacteurs en verre cylindriques en pyrex d'un volume de 500 ml, entourés de papier aluminium et munis d'un agitateur magnétique pour assurer une dispersion homogène du mélange (BM/ photocatalyseur).

Des solutions de 100 ml de bleu de méthylène à des concentrations connues et pH donnés sont préparées. Le photo-réacteur est irradié par la face supérieure. La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV (230V).

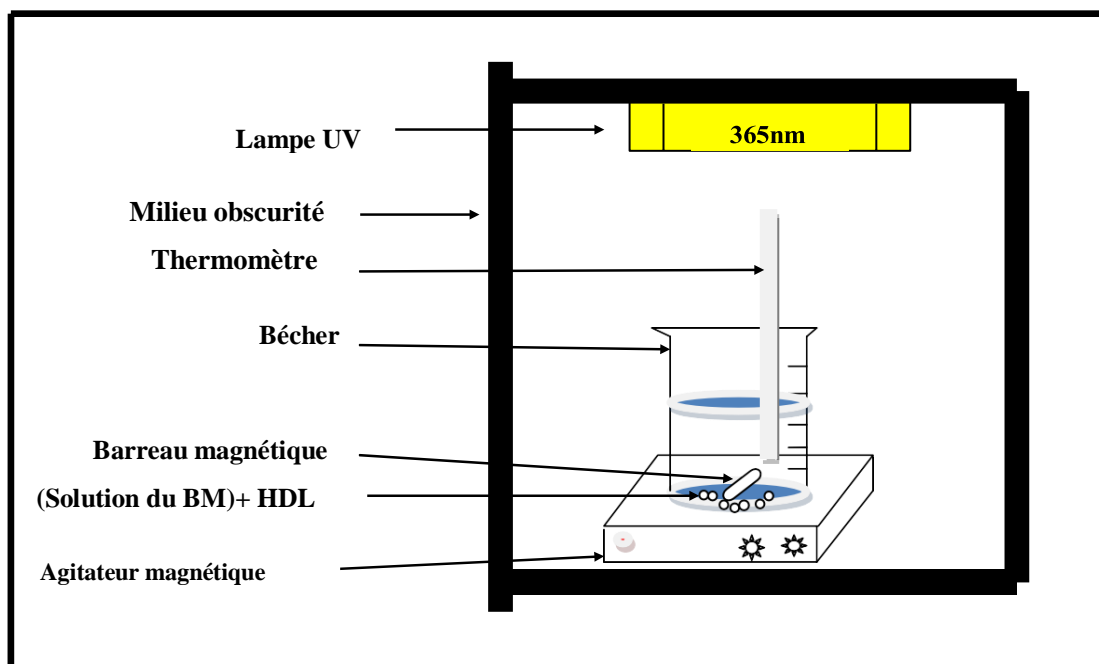
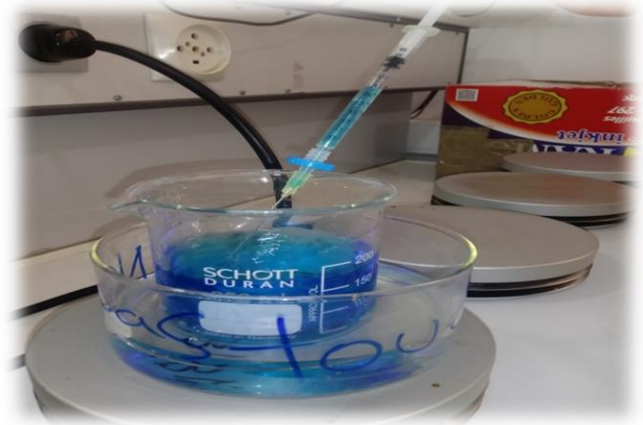


Figure III.2: Montage de la photocatalyse hétérogène par irradiation artificielle.

Avant chaque test de dégradation photo-catalytique, l'équilibre d'adsorption est réalisé en laissant en contact sous agitation le catalyseur et la solution de bleu de méthylène pendant 30 min de temps en absence de la lumière. Durant cette étape, aucune absorption significative de bleu de méthylène n'est observée sur les catalyseurs CuAl-500 ZnAl-500. Les tests photo-catalytiques sont réalisés sur une durée de 3 heures de temps.

Des prélèvements de 5 ml sont recueillis à des intervalles de temps réguliers et filtrés à l'aide d'un filtre.

La concentration du bleu de méthylène a été déterminée par **Spectroscopie UV visible** à la longueur d'onde de $\lambda = 664 \text{ nm}$.



III.3.2. L'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène

L'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur l'efficacité de photocatalyseur ZnAl-500 a été étudié en présence de 50 mg de photocatalyseur mélangé à des solutions de BM de concentrations 10, 20 et 30 mg /L.

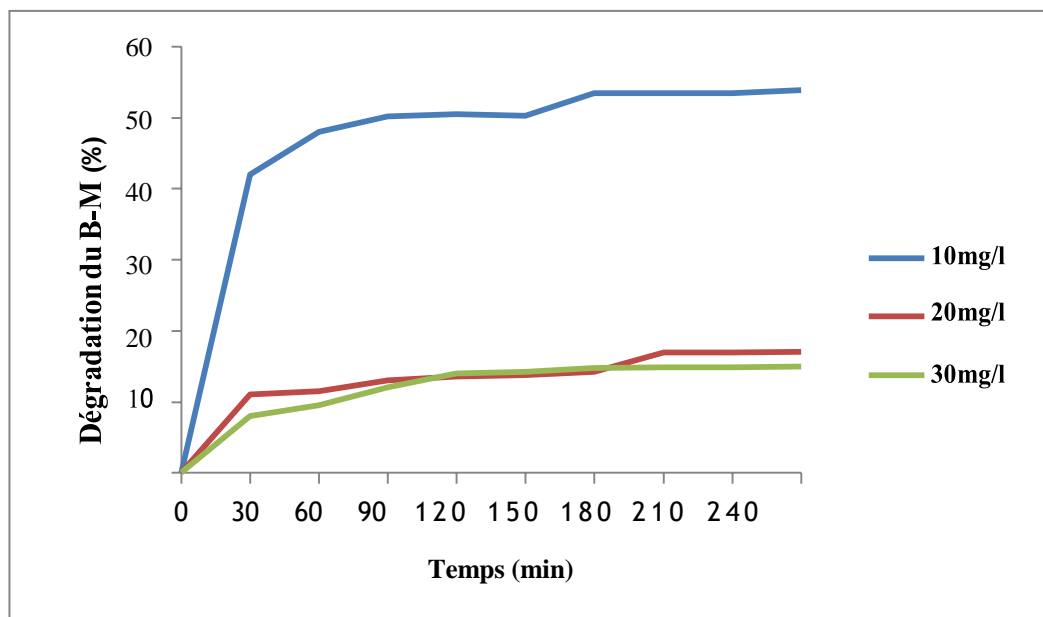


Figure III.3 : Effet de la concentration sur la dégradation du bleu de méthylène par irradiation artificielle.

La figure III.3 représente l'effet de dégradation en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène sur le photocatalyseur ZnAl-500. Les résultats de la photo-dégradation de ZnAl-500 montre une meilleure dégradation du bleu de méthylène pour une concentration initiale 10 mg/L (53.9%). Cependant, une diminution de la vitesse de la dégradation du bleu de méthylène est observée sur le photocatalyseur pour les concentrations initiales 20 et 30 mg/L (15 % et 12 % respectivement).

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du bleu de méthylène au-delà de 10 mg/L fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du polluant organique et les radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ce comportement peut être également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photocatalyseur due au recouvrement de la surface par les molécules du bleu de méthylène [46].

III.3.3. Influence de la masse du photocatalyseur

L'effet de la masse du photocatalyseur sur la dégradation du bleu du méthylène est également bien mis en évidence dans cette étude. Des solutions de 50 mg/l de bleu de méthylène à pH=11 ont été irradiées en présence de photocatalyseur ZnAl-500 pour une gamme de masse de 15, 50 et 75 mg.

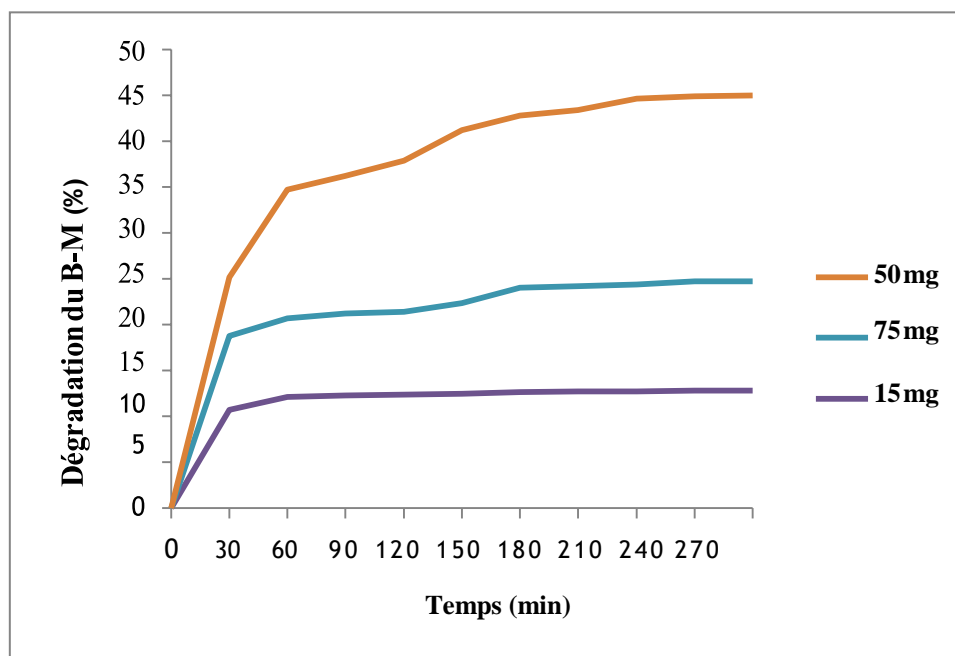


Figure III.4: Effet de la masse sur la dégradation du bleu de méthylène par irradiation artificielle.

La figure III.4 montre l'effet de la masse du photocatalyseur ZnAl-500 sur la dégradation du bleu de méthylène par irradiation artificielle en fonction du temps.

Le taux de dégradation est plus important pour une masse de 50 mg (45%). Pour des masses de 75 et 15 mg de ZnAl-500 l'évolution du taux de dégradation du bleu de méthylène ne dépasse pas les 25% (23 et 12 % respectivement pour les masses 75 et 15 mg).

Ces observations peuvent être expliquées, que pour des masses de photocatalyseur ≤ 50 mg, il y'a disponibilité des sites actifs sur la surface du photocatalyseur et possibilité de pénétration de la lumière dans toute la surface du photocatalyseur, ce qui implique une augmentation du nombre des radicaux OH^\bullet actifs qui peuvent participer à la dégradation du bleu de méthylène [46].

En revanche, pour des masses plus importantes (75 mg), la solution devient trouble et un effet d'écran se produit, ce qui empêche la diffusion de la lumière dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité du processus de la dégradation photo-catalytique du Bleu de méthylène [46].

En effet, une grande concentration en photocatalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter, ce qui limite le déplacement de l'électron du photocatalyseur de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), impliquent ainsi une diminution de la production des espèces réactives $\text{O}_2^{\bullet-}$ et OH^\bullet responsable de la dégradation du polluant [47].

III.3.4. Influence du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photo-dégradation des molécules organiques, il peut changer la structure de la molécule et affecter la réactivité du photocatalyseur [48,49].

L'effet du pH sur la dégradation photo-catalytique d'une solution de 50 mg/l de BM a été étudié en présence de photocatalyseur ZnAl-500, pour des valeurs de pH de 3, 7 et 12, par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) pour le milieu acide et neutre et NaOH pour le milieu basique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.5.

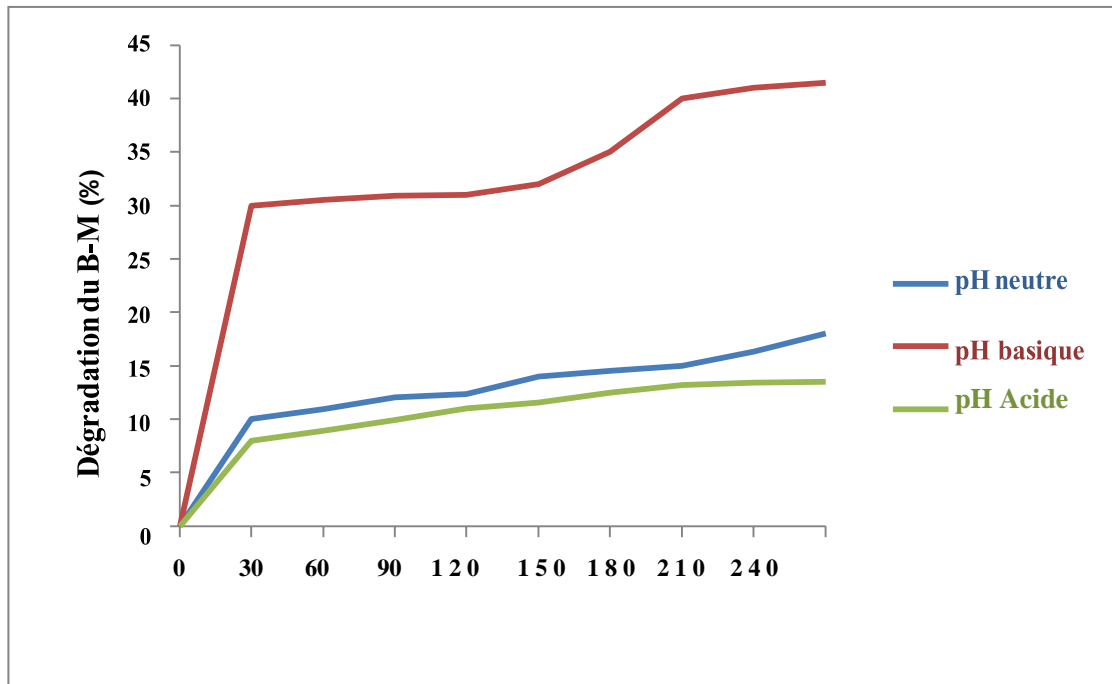
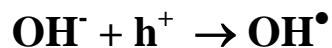


Figure III.5: Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène par irradiation artificielle.

Les résultats obtenus montrent qu'après irradiation des solutions de photocatalyseur ZnAl-500, la dégradation du BM est maximale à pH basique (42%). En dessous de cette valeur, la dégradation diminue à des valeurs de 17% et 11% respectivement pour les pH neutre et acide. Ces résultats indiquent que le photocatalyseur ZnAl-500 possède la meilleure activité photocatalytique à des valeurs de pH élevées. Ce phénomène pourrait être attribué à l'augmentation des radicaux OH^\bullet selon la réaction suivante [50] :



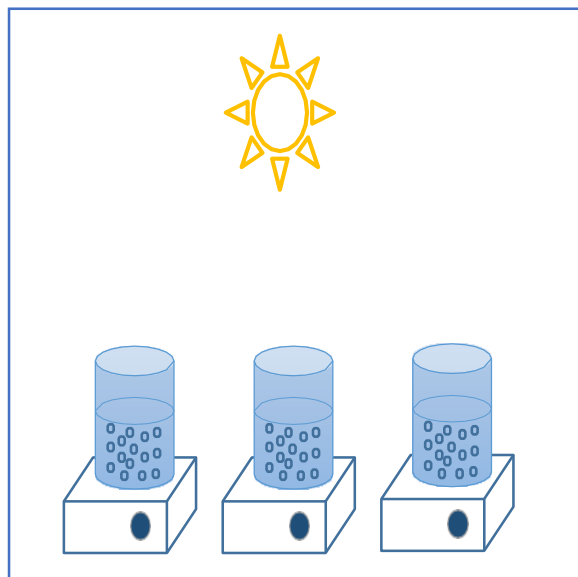
III.3.5. Etude de la dégradation du bleu de méthylène sur CuAl-500

Nous avons effectué les tests d'élimination de BM nous avons constaté une inertie photocatalytique total sur ce solide et ceci quelque soit les conditions opératoires Utilisés. Des études antérieures sont nécessaires pour expliquer ce phénomène (voir exemple en Annexe A).

III.4. Etude de la dégradation du bleu de méthylène irradié par la lumière solaire

III.4.1. Description du système de la photo-dégradation

La dégradation photo-catalytique est réalisée dans des réacteurs en verre cylindriques en pyrex d'un volume de 500 ml et munis d'un agitateur magnétique pour assurer une dispersion homogène du mélange (BM/ photocatalyseur).



Des solutions de 100 ml de bleu de méthylène à des concentrations connues et pH donnés sont préparées. Le photo-réacteur est irradié par la face supérieure. La source d'irradiation lumineuse est le soleil.

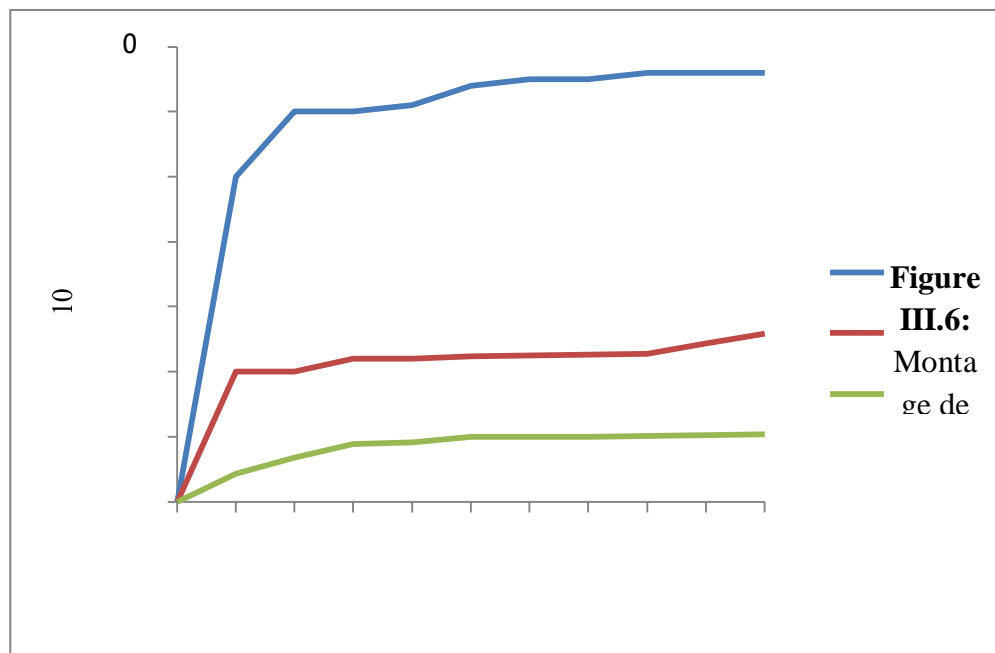
Avant chaque test de dégradation photo-catalytique, l'équilibre d'adsorption est réalisé en laissant en contact sous agitation le catalyseur et la solution de bleu de méthylène pendant 30 min de temps en absence du soleil. Durant cette étape, aucune absorption significative de bleu de méthylène n'est observée sur les catalyseurs CuAl-500 ZnAl-500. Les tests photo-catalytiques sont réalisés sur une durée de 3 heures de temps.

Des prélèvements de 5 ml sont recueillis à des intervalles de temps réguliers et filtrés à l'aide d'un filtre.

La concentration de bleu de méthylène a été déterminée par **Spectroscopie UV visible** à la longueur d'onde de $\lambda = 664 \text{ nm}$.

III.4.2. Influence de la concentration initiale du bleu de méthylène

L'effet de la concentration initiale du bleu de méthylène sur l'efficacité de photocatalyseur ZnAl-500 a été étudié en présence de 50 mg de photocatalyseur mélangé à des solutions de BM de concentrations 10, 20 et 30 mg /L.



10mg/l

20mg/l

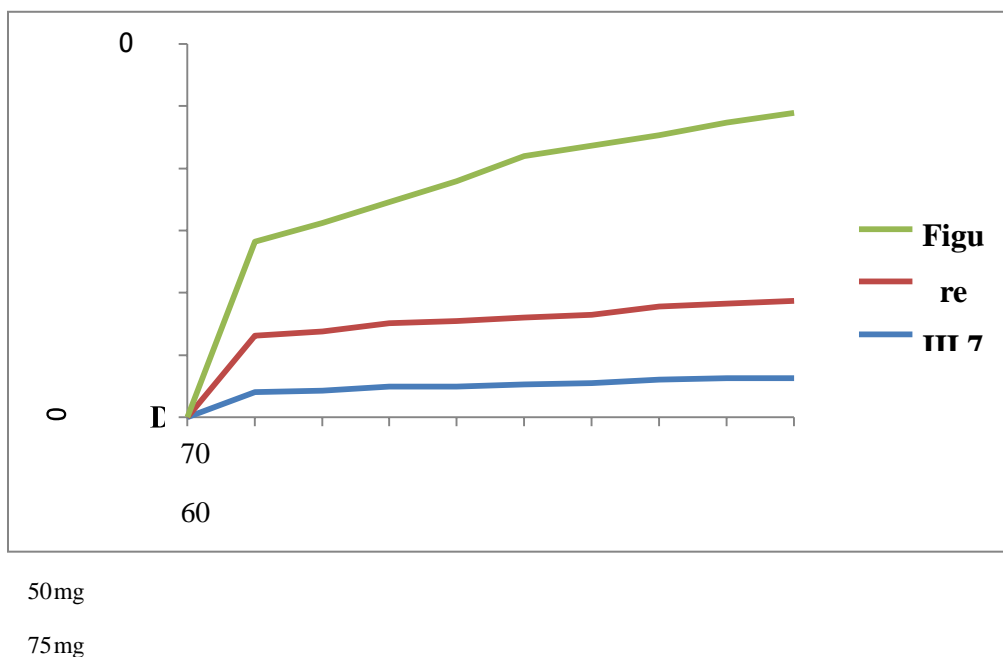
La figure III.7 représente l'effet de dégradation en fonction de la concentration initiale du bleu de méthylène sur le photocatalyseur ZnAl-500. Les résultats obtenus montrent une meilleure dégradation de bleu de méthylène pour une concentration initiale de 10 mg/L (66%). Cependant, une diminution de la vitesse de la dégradation de bleu de méthylène est observée sur le photocatalyseur pour les concentrations initiales 20 et 30 mg/L (25 % et 10 % respectivement).

Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que l'augmentation de la concentration initiale de bleu de méthylène au-delà de 10 mg/L fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du polluant organique et les radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ce comportement peut être

également attribué à une diminution des sites actifs sur la surface du photocatalyseur due au recouvrement de la surface par les molécules de bleu de méthylène [46].

III.4.3. Influence de la masse du photocatalyseur

L'effet de la masse du photocatalyseur sur la dégradation de bleu de méthylène est également bien mis en évidence dans cette étude. Des solutions de 50 mg/l de bleu de méthylène à pH=11 ont été irradiées en présence de photocatalyseur ZnAl-500 pour une gamme de masses de 15, 50 et 75 mg.



La figure III.8 montre l'évolution de la dégradation du bleu de méthylène sur le photocatalyseur ZnAl-500 par irradiation solaire en fonction du temps.

Le taux de dégradation est plus important pour une masse de 50 mg (95.5%). Pour des masses de 75 et 15 mg de ZnAl-500 l'évolution du taux de dégradation du bleu de méthylène ne dépasse pas les 40% (35 et 14 % respectivement pour les masses 75 et 15 mg).

Ces observations peuvent être expliquées, que pour des masses de photocatalyseur ≤ 50 mg, il y'a disponibilité des sites actifs sur la surface du photocatalyseur et possibilité de pénétration de la lumière dans toute la surface du photocatalyseur, ce qui implique une augmentation du nombre des radicaux OH^\bullet actifs qui peuvent participer à la dégradation du bleu de méthylène [46].

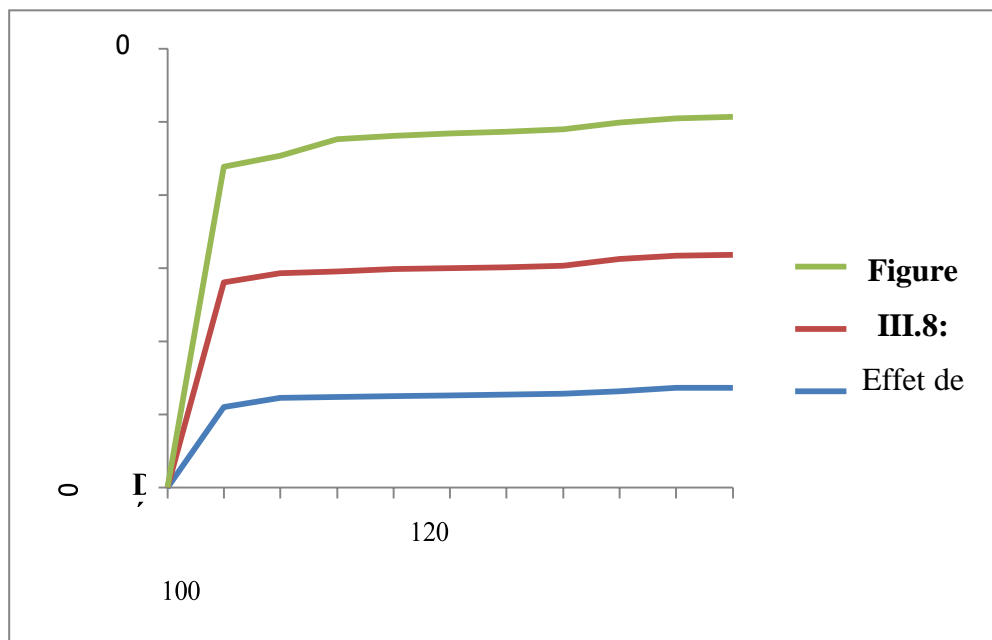
En revanche, pour des masses plus importantes (75 mg), la solution devient trouble et un effet d'écran se produit, ce qui empêche la diffusion de la lumière dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité du processus de la dégradation photo-catalytique du Bleu de En effet, une grande concentration en photocatalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter, ce qui limite le déplacement de l'électron du photocatalyseur de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), impliquent une diminution de la production des espèces réactives $O_2^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} responsable de la dégradation du polluant [47].

méthylène [46].

III.4.4. Influence du pH de la solution

Le pH de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photo-dégradation des molécules organiques, il peut changer la structure de la molécule et affecter la réactivité du photocatalyseur [48,49].

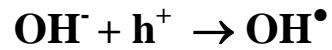
L'effet du pH sur la dégradation photo-catalytique d'une solution de 50 mg/l de BM a été étudié en présence de photocatalyseur ZnAl-500, pour des valeurs de pH de 3, 7 et 12, par ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) pour le milieu acide et neutre. Les résultats sont représentés sur la figure III.9



pHBasique

pH Neutre

Les résultats obtenus montrent qu'après l'irradiation des solutions de photocatalyseur ZnAl-500, la dégradation de BM est maximale à pH basique (51%). En dessous de cette valeur, la dégradation diminue pour les pH neutre et acide avec des valeurs de 29.5% et 12% respectivement. Ce résultat indique que le photocatalyseur ZnAl-500 possède la meilleure activité photo-catalytique à des valeurs de pH élevées. Ce phénomène pourrait être attribué à l'augmentation des radicaux OH^\bullet selon la réaction suivante [50] :



Conclusion générale

et

perspectives

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif principale la préparation des argiles anioniques « hydroxydes doubles lamellaires » ZnAl-HT et CuAl-HT avec un rapport molaire $M^{2+}/M^{3+} = 2$ et ceci, dans le but d'éliminer un polluant qu'est le bleu de méthylène par photocatalyse hétérogène.

Dans une première partie, nous avons synthétisé des (HDL) de type CuAl-HT et ZnAl-HT par la méthode de coprécipitation.

➤ Ces matériaux ont été examinés par différentes techniques physico-chimiques d'analyses, à savoir, l'absorption atomique (SAA), la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure des surfaces spécifiques (BET).

➤ L'examen des échantillons par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite.

➤ Les clichés MEB des solides CuAl-HT et ZnAl-HT montrent que les particules argileuses se présentent sous forme d'agrégats fins et de plaquettes connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière.

➤ Les clichés MEB des solides CuAl-500 et ZnAl-500 calcinés à 500°C montrent la formation de cristallites de taille de plus en plus homogène révélant le changement total dans les structures des solides.

➤ L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmée l'obtention des bandes caractéristique des hydrotalcites.

➤ L'analyse chimique a clairement confirmé que le rapport molaire M^{2+}/M^{3+} est proche aux valeurs prévues au départ, pour l'ensemble des solides.

➤ La BET a démontrée que les valeurs des surfaces spécifiques sont respectivement de 48.5 m^2/g et 33.21 m^2/g pour les matériaux CuAl-HT et ZnAl-HT. Ces valeurs augmentent après calcination de 48.5 à 156.1 m^2/g et de 33.21 à 131.9 m^2/g respectivement pour les matériaux CuAl-500 et ZnAl-500 quand la température de calcination est de 500°C.

Lors de la photo-dégradation de BM, des paramètres opérationnels tels que la variation de la concentration du polluant, la variation de la concentration en photocatalyseurs, la variation du pH du milieu ainsi que le type de la radiation lumineuse ont été mis en considération. Les principales remarques sont résumées comme suit :

- Dans le cas de l'étude de la variation de la concentration de BM, on a constaté que les grandes concentrations influencent le déroulement de la réaction de dégradation par un recouvrement des molécules de BM de la surface du photocatalyseur empêchant par la suite la diffusion de la lumière, et du coup les probabilités de réactions entre les radicaux hydroxyles OH^\bullet et le BM seront minime.
- Concernant l'étude de la variation de la masse des photocatalyseurs, les résultats montrent que les masses inférieures à ≤ 50 mg augmentent les possibilités de pénétration de la lumière vers la surface du photocatalyseur ce qui implique une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles OH^\bullet . En revanche, pour des masses plus importantes (75 mg), la solution devient trouble et un effet d'écran se produit, ce qui empêche la diffusion de la lumière dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité du processus de la dégradation photo-catalytique du Bleu de méthylène.
- L'étude de la variation du pH du milieu indique que ce paramètre est très important et sa variation peut améliorer ou diminuer la procédure de dégradation comme pour le cas du photocatalyseur ZnAl-500. Les résultats indiquent que la dégradation de BM est maximale à pH basique 51%, en dessous de cette valeur la dégradation diminue pour pH neutre et acide.
- L'étude comparative des deux modes d'irradiation artificielle et solaire, nous a permis de confirmer que les performes photocatalytiques de ZnAl-500 sous irradiation solaire donnent des meilleurs résultats.
- Cette étude nous a permis de conclure que les oxydes issus du traitement thermique des HDL peuvent être intéressants pour la purification des eaux usées par les procédés photocatalytiques.

Perspectives

En perspective, Afin de mieux comprendre le comportement photocatalytique des oxydes issus de la calcination des phases HDL pour la dégradation de BM, il serait judicieux d'effectuer une étude photo-électrochimique pour déterminer le radicale responsable de dégradation de notre polluant.

Dans cette optique nous comptons identifier les intermédiaires réactionnels formés lors de la dégradation par CG/MS, cette étape va nous permettre d'élucider le ou les mécanismes réactionnels envisageables pour la photodégradation de BM par photocatalyse

Il sera conjointement souhaitable de déterminer la toxicité de photo-produits ou dans le cas échéant de suivre la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps.

Références

- [1] C. Faure, C. Delmas, P. Willmann, J. Pow. Sour., 36 (1991) 497.
- [2] J. A. Rivera, G. F. Jiménez, M. M. Xochipa, P. Bosch. Appl. Catal. A. Gen., 316 (2007) 207.
- [3] S. Zaneva, T. Stanimirova. Bulg. Geolo. Socie, Annual scientific conference "Geology 16 (2004) 17.
- [4] E. Álvarez- Ayso, H.W. Nagteren Chemosphere, 62 (2006) 155-162.
- [5] De roy A. Lamellar double hydroxydes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 311 (1998) 173-193.
- [6] S. Myata. T. Kumura, Chem. Letters, (1973) 843.
- [7] H. C. B. Hasen, R. M. Taylor, "The use of glycerol intercalate in the exchange of CO_3^{-2} with SO_4^{-2} , Cl^- in pyroaurite-type compounds", Clay Minerals Chemistry, (1999) 1603-1607.
- [8] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Catalysis Today 41 (1998) 53-71.
- [9] A.LOUBNA; thèse de magister, Université FERHAT ABBAS- SETIF-, La faculté des sciences de l'ingénieur, Département de génie des procédés; (2005).
- [10] A. Ennadi, M. Khaldi, A. De Roy, J.P Besse, "Structural results about localization of tetrahedral oxo-anions intercalated in lamellar double hydroxides", Molecular Crystal and liquid Crystal, 244 (1994) 373 -378.
- [11] Segal D.L., J.Non-Crystalline Solids 63 (1984) 183-191.
- [12] Lopez, T., Bosh, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. Langmuir, 12 (1996) 189-192.
- [13] M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, R. Trujillino, W. Kagunya, W. Jones. "Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides", Inorganic Chemistry, 33 (1994) 592-599.

- [14] P. VishnuKamath and G.HelenAnnaTherese. J. Solid State Chem 128 (1997) 38 – 41.
- [15] E. Álvarez- Ayso, H.W. Nagteren Chemosphere, 62 (2006) 155-162.
- [16] YE KUANG « morphologies, preparations and applications of layered double hydroxide micro-/nanostructures» journal materials (2010)
- [17] D. Bazin, J. Lynch, M. Ramos. Fernanderoil, gaz scie. Techno. rev, 58 (2003) 6.
- [18] B. Hourri, A. Legrouri, A. Baroug, C. Forano, J. P. Besse, "Use of the ion-exchange Chemical properties of layered double hydroxides for water purification", Coll. of Czechoslovak Comm.,63 (1998) 732-740.
- [19] E.Zawlotzki, Guivarch,Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Marnc-La-Vallé, France (2004).
- [20] DEPA (DanishEnvironmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark), Toxicity and fate of azodyes, 2000.
- [21] R. Perrin., J.P. Scharef, « Chimie industrielle. ». Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [22] M. Satake,Y. Mido,« Chemistry Of Colour cationic and related dyes. », Discovery Publishing House, INDIA, 1er Edition,1995.
- [23] S.K. Lee, A. Mills, « Luminescence of Leuco-Thiazine Dyes. », Journal of Fluorescence, Vol 13, 2003, 375-377.
- [24] Hedayatullah ; « les colorants synthétiques », Presse universitaire de France, édition Paris, 1976.
- [25] D. Suteu and T. Malutan, "Industrialcelluligninwastes as adsorbent for removal of methylenebluedyefromaqueous solutions," BioResources, 2012.
- [26] Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics, Mechanistic Aspects, and Design- A Review. Chemical Engineering Communications, 203, 2016. 1415–1431.
- [27] Atef A., Elaboration De TiO₂ Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Electrochimique Et Performance Photocatalytique. Thèse de Doctorat, Université El Manar, Tunisie, 2013,132.
- [28] Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater 2010.

- [29] Guergour S. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 2014 (79).
- [30] Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 2011 (1, 8).
- [31] Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G. Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe^{3+} -EDTA- H_2O_2 system. *Chemosphere*, 2001 (59-65).
- [32] Herrmann J. M.. Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 2010, 1831-1843.
- [33] HELALI S., 2012. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) , Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1. France,196.
- [34] Alaton A. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Coloration Technology*, 2003 (119, 345–353).
- [35] Robinson et al. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77, 2001, 247-55.
- [36] Catalogue chimique d'Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, ETAS UNIS, (1992).
- [37] EDOUARD GURR, Le synthétique teint dans la biologie, la médecine et la chimie Edition académique, Londres, Angleterre, (1971).
- [38] S. Kannan, R. V. Jasra, «Microwave assisted rapid crystallization of Mg–M (III) hydroxalcalite where M (III) =Al, Fe or Cr», *J. Mater. Chem*, 10 (2000) 2311-2314.
- [39] B.Djebbari. V. M. Gonzalez-Delacruz. D. Halliche .K. Bachari . A. Saadi .A. Caballero. Juan P. Holgado . O. Cherifi, *ReacKinetMech Cat*, 13 (2013) 646.
- [40] F.Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [41] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New synthetic routes to hydroxalcalite-like compounds-characterisation and properties of the obtained materials, *European Journal of Inorganic Chemistry*,(1998) 1439-1446.
- [42] M. Belmouden, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, *J. Environ. Monit*, 2 (2000) 257-260.

- [43] R. Ahmad, «Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium (III) Ions from Aqueous Solutions», *Water, Air and Soil Pollution*, 163(1-4) (2005) 169- 183.
- [44] A. Agrawal, K. K. Sahu, «Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue», *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 915- 924.
- [45] O. W. Perez-Lopez, A. Senger, Nilson R. Marcilio, Marla A. Lansarin *Appl. Catal. A: Gen.*, 303 (2006) 234.
- [46] A. Kezzim, A. Boudjemaa, A. Belhadi, M. Trari. *Res Chem Intermed.* DOI 10.1007/s11164-016-2837-8.
- [47] Irene Georgaki, Eva Vasilaki, Eva Vasilaki, NiKos Katsarakis, *American Journal of Analytical Chemistry*. 5 (2014) 518.
- [48] O.K. Dalrygina, D.H. Yeh, M.A. Trotz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(2007) 121.
- [49] T. Malygina, S. Preis, J. Kallas, *Int. J. Photoenergy*. 7 187 (2005).
- [50] J.Li, F. Wu, N.Deng, E.M. Glebov, N.M. Bazhim, *React. Katal. Lett.* 95 (2008) 247.

ANNEXE A

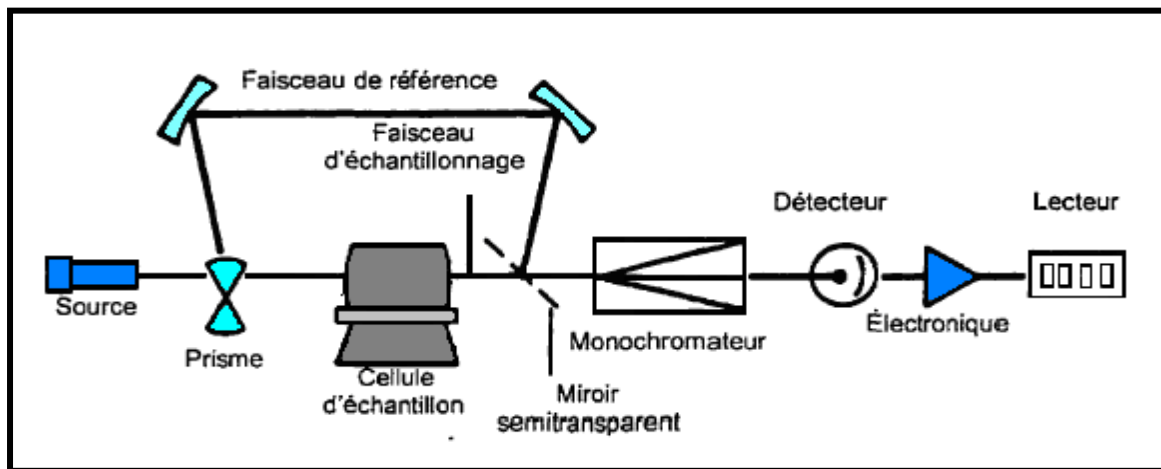
*Description des différentes techniques d'analyses
utilisées*

I. Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des systèmes catalytiques. On peut citer entre autres avantages, la sensibilité, la rapidité d'exécution, la sélectivité de la méthode.

L'analyse chimique élémentaire nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer le rapport si important $M^{(II)}/M^{(III)}$.

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER dont le schéma est indiqué sur la figure 1 :



60

50

II. Diffraction des rayons x

L'utilisation de cette méthode a pour but de déterminer – entre autres- le degré de cristallinité des échantillons, ainsi que la structure cristallographique. Elle s'appuie sur la loi de Bragg :

**Dégradation
du B-M (%)**

Où :

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé ($\lambda_{K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$).

d : distance inter-réticulaire (Å°).

θ : angle de diffraction.

L'étude radiocristallographie de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type X' PERT HIGHT SCORE, dont le mode de fonctionnement est indiqué sur la figure 2:

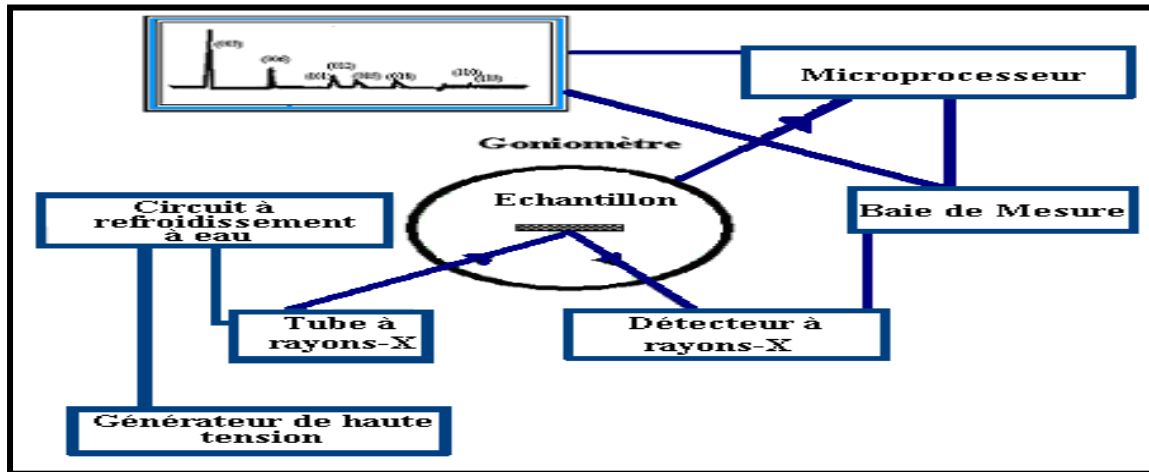


Figure III.9: Effet du pH sur la dégradation du bleu de méthylène par irradiation gamma

Les échantillons sont placés au centre d'un goniomètre à détecteur de rayons X relié un compteur à gaz. Certaines familles de plans dans le cristal réfléchissent les rayons incidents comme le ferait un miroir ordinaire, c'est-à-dire avec un angle d'incidente θ_i et un angle de réflexion θ_r égaux. L'échantillon et le détecteur sont tous les deux mobiles, en rotation autour de l'axe du détecteur de façon que l'échantillon tourne de θ , le détecteur tourne de 2θ , c'est ce qui explique la raison pour laquelle le diagramme de diffraction sont représentés par l'intensité des rayons diffractés en fonction de 2θ .

III. Spectroscopie infra- rouge à transforme de fourrier (FTIR)

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge.

Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon.

Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse (figure 3).

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, ici, via un spectromètre de type SAFAS MONACO, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement.

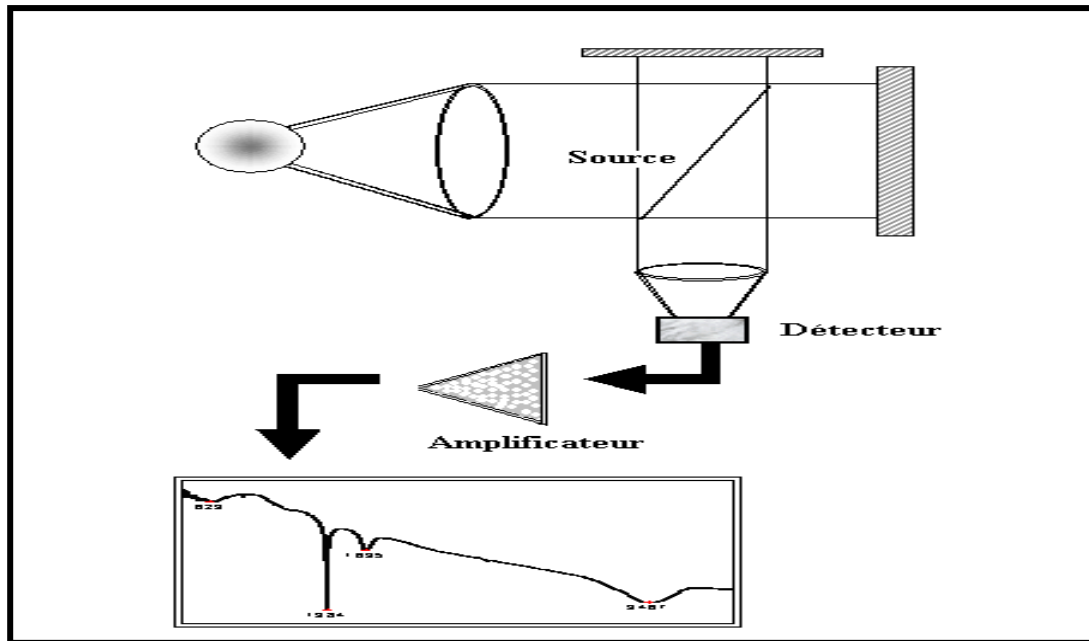


Figure 1 : Schéma simplifié du spectromètre d'adsorption atomique à

IV. Mesure de surfaces spécifiques (méthode BET)

L'isotherme établie par *BRUANAUER, EMETT et TEYLOR* basée sur la physisorption, est utilisée pour évaluer la surface d'un solide (couramment désignée par surface spécifique). La technique est basée sur la détermination du volume nécessaire pour former une monocouche (V_m) et de la surface de l'aire moléculaire de la molécule adsorbée (figure 4). La méthode cinétique conduit à l'équation suivante :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

P : pression d'équilibre d'adsorption.

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

C : constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

V_a : volume de gaz adsorbé à la pression P.

V_m : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche mono moléculaire complète.

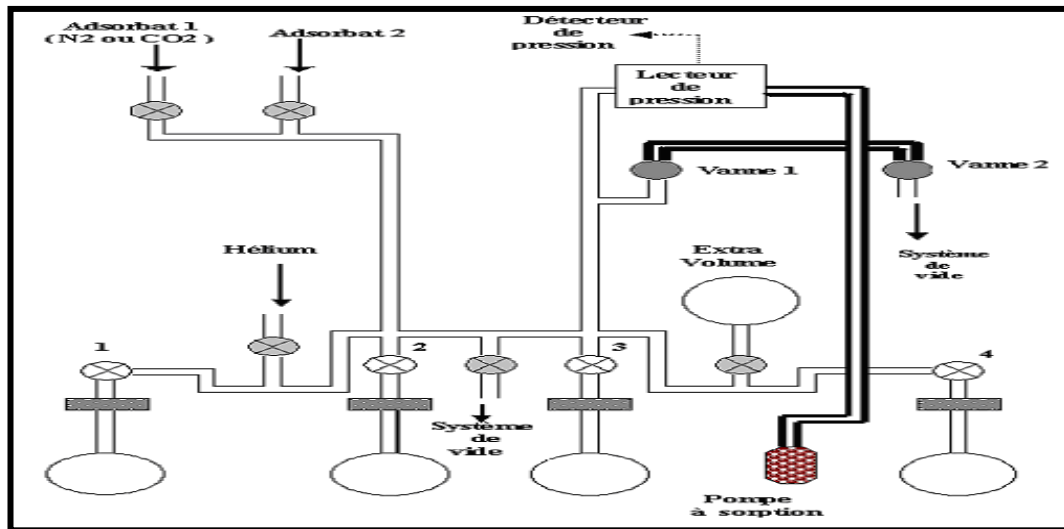


Figure 2 : Schéma d'un spectromètre de diffusion des

On procède au tracé de la transformation linéaire BET en portant $(P/P_0)/V_a(1 - P/P_0)$ en fonction de P/P_0 . Avec : $0.05 < P/P_0 < 0.35$.

On obtient une droite de pente $C-1/V_m C$ (avec $C-1/C$ voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est $1/V_m C$ [15].

L'aire spécifique (S) du matériau est donnée par la relation suivante, ramené à un gramme de ce solide.

Connaissant V_m , on peut déterminer S :

Figure 3 : principe de fonctionnement d'un

Avec :

σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16 m^2)

N : nombre d'Avogadro.

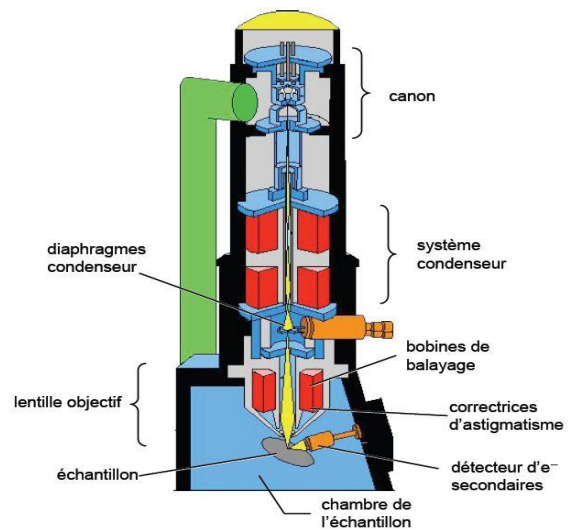
V_m : exprimé en m^3/g .

S : exprimé en m^2/g .

V. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon. Le principe du MEB est de bombarder la surface de l'échantillon à observer par un faisceau d'électrons produit en appliquant une haute tension à un filament chaud de tungstène, et en accélérant les électrons émis par un champ électrique élevé (10-50 kV).

L'utilisation du faisceau d'électrons nécessite que l'échantillon soit placé dans une chambre à vide pour l'observation. Les images des électrons qui sont réfléchis et ceux qui sont arrachés à la surface de l'échantillon sont ensuite numérisés lors du balayage.



$$\frac{P/P_0}{V \alpha (1 - P/)} = \frac{1}{Vm \cdot C} + \frac{(C-1)}{Vm \cdot C}$$

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur un microscope MEB FEI modèle quanta 650 filament en tungstène (W).

VI. Exemple de dégradation de B-M sur CuAl500

ANNEXE B

*Présentation de l'établissement Centre de
Recherche Développement et Technologie*

Le Centre de Recherche, Développement et Technologie a été créé en 1973 à Dar El Beida, et a été installé à Boumerdès en 1975 ; cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

La Division Centre de Recherche, Développement et Technologie est organisée en plusieurs directions opérationnelles situées à Boumerdes. Ses missions se situent dans le cadre général de la recherche, de l'exploitation et de développement des gisements d'hydrocarbures et sont résumées dans les points suivants :

- ❖ Développer et promouvoir la recherche et développement avec la participation des entreprises concernées.
- ❖ La performance des services d'analyse, d'expérimentation, la recherche et développement des études liées à l'exploration, la production des hydrocarbures ainsi que le transport de gaz naturel liquéfié.
- ❖ Fournir le support et l'évaluation scientifiques pour la résolution des problèmes qui nécessitent des études et analyses plus particulièrement pour les travaux et le suivi géologique.
- ❖ Intervention à tous les niveaux en commençant du forage jusqu'au client demandeur de service.

La Division Centre de Recherche et Développement est organisée selon l'organigramme présenté à la page suivante.

Direction Centrale Recherche Développement & Technologie (DC-RDT)

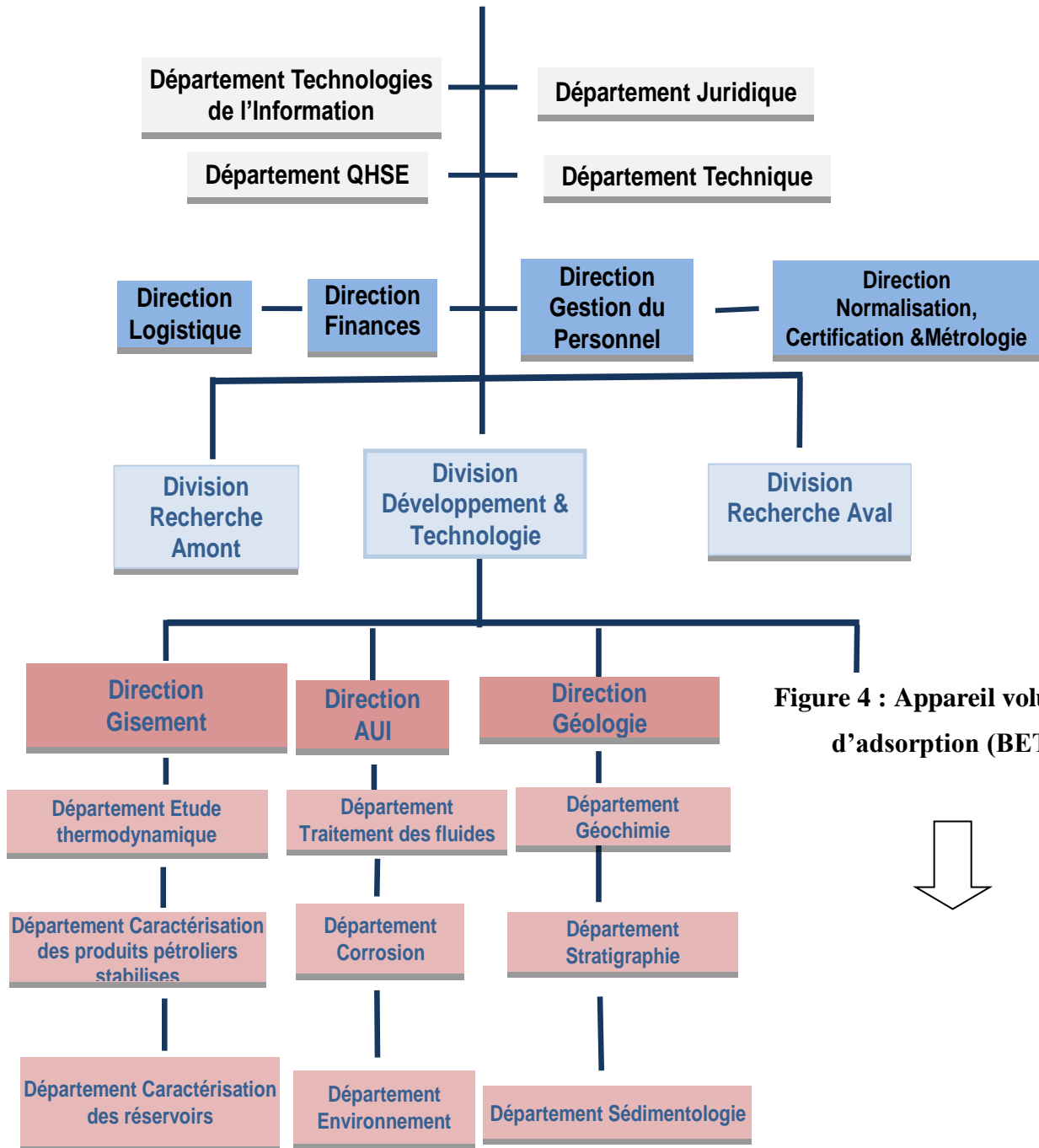


Figure 4 : Appareil volumique d'adsorption (BET).

