

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Thèse de Doctorat

Présentée par

AOUDJIT Farid

Filière : Génie des Procédés
Option : Pétrochimie

Synthèse et Caractérisation de matériaux mésoporeux types ZSM-5, Mordénite, Faujasite, HMS, HDL ... Applications aux phénomènes d'adsorption de tensioactifs en phase liquide

Devant le jury :

HAMADA	Boudjema	Prof	UMBB	Président
KADDOUR	Omar	Prof	UMBB	Examineur
BOUCHEFFA	Youcef	Prof	USTHB	Examineur
FOUDIL-CHERIF	Yazid	Prof	USTHB	Examineur
CHERIFI	Ouiza	Prof	USTHB	Encadreur
HALLICHE	Djamila	Prof	USTHB	Co-Encadreur

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Je tiens à témoigner et exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances à mes directrices de thèse les Professeures ***Cherifi Ouiza*** et ***Halliche Djamila***, Elles ont toujours su trouver le temps, pour me soutenir et me diriger, malgré leurs nombreuses charges et responsabilités. Leurs aides, leur rigueur scientifique, m'ont permis d'accomplir cette thèse.

Je suis très reconnaissant pour vos conseils avisés et éclairés au cours de la réalisation de cette thèse. J'ai eu le privilège d'être votre doctorant.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur ***HAMADA Boujema***, Professeur à la Faculté des Hydrocarbures et de Chimie à l'université de Boumerdes pour m'avoir accueilli dans ce laboratoire (Laboratoire de Synthèse Pétrochimique), et pour l'intérêt qu'il accorde à mon travail et pour avoir accepté de le juger en présidant le jury.

Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail. Monsieur ***KADOUR Omar*** Professeur à l'université de Boumerdes, Monsieur ***BOUCHEFFA Youcef*** Professeur à l'Université de Bab Ezzouar et Monsieur ***FOUDIL-FHERIF Yazid*** Professeur à l'Université de Bab Ezzouar, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie en particulier ma sœur ***Rachida*** qui m'a toujours encouragé, soutenue et aidé et à qui je dédie ce travail.

Enfin, j'exprime toute mon affection à ma femme ***Siham*** qui m'a soutenu sans relâche durant toutes les étapes de réalisation de cette thèse. Ce travail n'aurait pas pu se faire bien sûr sans son encouragement, son soutien quotidien et sa patience.

Résumé :

L'objectif principal de cette thèse réside dans la synthèse et la caractérisation physico-chimique de la nouvelle famille des matériaux désignés comme hydroxydes doubles lamellaires. Dans une première partie, des matériaux Zn-Al-HDL ayant différents rapports molaires ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation à pH constant.

Trois séries de matériaux type HDL ont été élaborés, la première série consiste aux matériaux Zn-Al-HDL avec différents rapports molaires, la deuxième série contient les matériaux Zn-Al-HDL calcinés et dans la troisième série nous avons procédé à l'incorporation de TiO₂ dans la structure HDL. Des caractérisations physico-chimiques des matériaux ont été faites à l'aide de plusieurs techniques : DRX, FTIR, BET, ATG et MEB-EDS.

La deuxième partie est consacrée à l'élimination de tensioactif anionique à savoir le SDS par adsorption. Afin d'optimiser les performances de l'adsorption de SDS, l'effet des différents paramètres opératoires, a été investigué. Les résultats expérimentaux ont été appliqués aux modèles de Freundlich, Langmuir et Tamkin. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour déterminer l'ordre de la réaction et la nature exothermique du mécanisme.

La dégradation photocatalytique du SDS par les matériaux élaborés a fait l'objet de la troisième partie. L'influence des paramètres expérimentaux a été faite, suivie par une étude cinétique en appliquant le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Mots clés : tensioactif, HDL, photocatalyse, dodécyl sulfate de sodium, adsorption

Summary:

The main objective of this thesis lies in the synthesis and physicochemical characterization of the new family of materials designated as layered double hydroxides. In a first part, Zn-Al-HDL materials having different molar ratios were synthesized by the co-precipitation method at constant pH.

Three series of LDH materials have been developed, the first series consists of Zn-Al-HDL materials with different molar ratios, the second series contains calcined Zn-Al-HDL materials and in the third series we proceeded with the incorporation of TiO₂ in the HDL structure. Physicochemical characterizations of the materials were made using several techniques: DRX, FTIR, BET, ATG and MEB-EDS.

The second part is devoted to the elimination of anionic surfactant, namely SDS by adsorption. In order to optimize the adsorption performance of SDS, the effect of the different operating parameters has been investigated. Experimental results were applied to the Freundlich, Langmuir and Tamkin models. Kinetic and thermodynamic studies were performed to determine the order of the reaction and the exothermic nature of the mechanism. The photocatalytic degradation of SDS by the elaborated materials was the subject of the third part. The influence of the experimental parameters was made, followed by a kinetic study by applying the Langmuir-Hinshelwood model.

Key words: surfactant, LDH, photocatalysis, sodium dodecyl sulfate, adsorption

ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة يكمن في الإعداد والتوصيف الفيزيائي والكيميائي للأسرة الجديدة من المواد المسامية الممثلة في الهيدروكسيدات مزدوجة الرقاقة (HDL)، في الجزء الأول تم تصنيع مواد Zn-Al-HDL ذات نسب مولية مختلفة باستخدام طريقة الترسيب في نسبة حموضة ثابتة. تم تصنيع ثلاثة مجموعات وتتكون المجموعة الأولى من مواد Zn-Al-HDL ذات نسب مولية مختلفة، المجموعة الثانية تتكون من المواد Zn-Al-HDL.

في المجموعة الثالثة تم إدماج TiO₂ في بنية HDL تم إجراء توصيفات فيزيائية وكيميائية للمواد المصنعة باستخدام عدة تقنيات: DRX, BET, FTIR, MEB-EDS, ATG، الجزء الثاني من الأطروحة مخصص لإزالة منشطات السطح باستخدام طريقة الامتزاز. دراسة تأثير العوامل التجريبية قد تمت تم تطبيق النتائج التجريبية على نماذج Langmuir Freundlich و Temkin، أجريت دراسات حركية وديناميكية لتحديد ترتيب تفاعل الامتزاز والبنية الطاردة للحرارة الآلية.

في الجزء الثالث تمت دراسة تفاعلات التحفيز الضوئي غير المتجانس لإزالة منشطات السطح باستخدام المواد المصنعة، دراسة العوامل الترتيبية قد تمت بالإضافة إلى الدراسة الطاردة للحرارة الآلية باستخدام نموذج Langmuir-Hinshelwood.

كلمات مفتاحية: منشطات السطح، HDL.

Table des matières

Remerciements	
Résumé	
Liste des abréviations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	

Partie I: Rappels bibliographiques

I.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires.....	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	3
I.1.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	5
I.1.3.1. Co-précipitation.....	5
I.1.3.2. Échange anionique.....	6
I.1.3.3. Hydrolyse de l'urée.....	7
I.1.3.4. Sol-gel/polyol.....	7
I.1.3.5. Reconstruction.....	8
I.1.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	8
I.1.4.1. Catalyse.....	8
I.1.4.2. Applications environnementales	8
I.1.4.3. Domaine médical.....	9
I.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	9
I.2.1. Généralités	9
I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption	10
I.2.2.1. Conditions opératoires	10
I.2.2.2. Nature de l'adsorbant	10
I.2.2.3. Nature de l'adsorbat	10
I.2.3. Mécanisme de l'adsorption.....	11
I.2.4. Cinétique d'adsorption	12
I.2.4.1 Modèle de pseudo premier ordre.....	12
I.2.4.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren	12

I.2.4.3	Modèle de diffusion intraparticulaire	13
I.2.5.	Isothermes d'adsorption	13
I.2.6.	Modélisation des isothermes d'adsorption	14
I.2.6.1.	Modèle de Langmuir	14
I.2.6.2	Modèle de Freundlich.....	15
I.2.6.3.	Modèle de Temkin.....	16
I.2.7.	Les principaux adsorbants	16
I.3.	Généralités sur la photocatalyse hétérogène.....	18
I.3.1.	Introduction	18
I.3.2.	Mécanisme de la photocatalyse hétérogène.....	18
I.3.3.	Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	19
I.3.3.1.	Influence de la concentration en photocatalyseur.....	20
I.3.3.2.	Influence de la concentration initiale en polluant.....	20
I.3.3.3.	Influence du flux lumineux	20
I.3.3.4.	Effet du pH.....	21
I.3.3.5.	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules.....	22
I.3.3.6.	Influence de l'oxygène dissous	22
I.3.3.7.	Influence de la température.....	22
I.3.4.	Sources lumineuses	22
I.3.5.	Cinétique de la photocatalyse hétérogène.....	24
I.4.	Généralités sur les tensioactifs.....	25
I.4.1.	Définition.....	25
I.4.2.	Classification des tensioactifs.....	25
I.4.2.1	Les tensioactifs non ioniques	26
I.4.2.2	Les tensioactifs anioniques	26
I.4.2.3.	Les tensioactifs cationiques.....	26
I.4.2.4.	Les tensioactifs zwitterionique.....	27

I.4.2.5. Les tensioactifs naturels.....	27
I.4.3. Propriétés des tensioactifs	27
I.4.4. Domaines d'utilisation des tensioactifs	30
I.4.5. Nuisance des tensioactifs dans les eaux	33
I.4.5.1. Nuisances dans les eaux de rivières.....	33
I.4.5.2. Nuisances dans les stations d'épuration.....	33

Partie II: Partie expérimentale

Chapitre II: Synthèse et caractérisation de matériaux

Introduction	34
II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL et TiO ₂ /HDL.....	34
II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux	37
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	37
II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) des HDL et TiO ₂ /HDL	37
II.2.1.2. Diffraction des rayons X des HDL calcinés	40
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	41
II.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des HDL	41
II.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des HDL calcinés	43
II.2.3. Détermination de la surface spécifique (BET)	43
II.2.3.1. Détermination de la surface spécifique des HDL et TiO ₂ /HDL.....	43
II.2.3.2. Détermination de la surface spécifique des HDL calcinés	47
II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse	49
II.2.4.1. Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) des HDL et TiO ₂ /HDL.....	49
II.2.4.2. Spectroscopie d'énergie dispersive des HDL calcinés	50
II.2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) des HDL et TiO ₂ /HDL.....	51
II.2.4.4. Microscopie électronique à balayage des HDL calcinés	52
II.2.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	54
Conclusion.....	56

Chapitre III: Adsorption du SDS sur Zn(2)Al HDL et Zn(2)Al 600

Introduction	58
III.1. Polluant.....	58
III.2. Protocole expérimental d'adsorption.....	59
III.3. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du SDS	59
III.3.1. Effet du rapport molaire (Zn/Al) et de la calcination sur l'adsorption	59
III.3.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en SDS	60
III.3.3. Effet de la quantité d'adsorbant.....	62
III.3.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du SDS.....	63
III.3.5. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS	64
III.4. Isothermes d'adsorption	65
III.4.1. Modèle de Langmuir.....	65
III.4.2. Modèle de Freundlich.....	66
III.4.3. Modèle de Temkin.....	67
III.5. Cinétique d'adsorption	68
III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre.....	68
III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre.....	70
III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire	71
III. 6. Etude thermodynamique d'adsorption du SDS.....	73
Conclusion.....	75

Chapitre IV: Adsorption du SDS sur TiO₂- Zn(2)Al

Introduction	78
IV.1. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du SDS	78
IV.1.1. Effet de la quantité de TiO ₂ incorporée dans Zn(2)Al-HDL sur	78
l'adsorption du SDS	78
IV.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en SDS.....	79
IV.1.3. Effet de la quantité d'adsorbant	80

IV.1.4. Effet du pH sur l'adsorption du SDS.....	81
IV.1.5. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS.....	82
IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	82
IV.3. Cinétique d'adsorption.....	85
IV.4. Etude thermodynamique d'adsorption du SDS.....	87
Conclusion.....	89

Chapitre V: Dégradation photocatalytique du SDS sur Zn(2)Al HDL et Zn(2)Al 600

Introduction.....	90
V.1. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique du SDS.....	90
V.2. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique.....	91
V.2.1. Effet de la concentration initiale en SDS sur la dégradation.....	91
V.2.2. Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation.....	94
V.2.3. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique.....	96
V.3. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS.....	97
Conclusion :.....	99

Chapitre VI: Dégradation photocatalytique du SDS sur TiO₂- Zn(2)Al HDL

Introduction:.....	100
VI.1. Effets des différents paramètres opératoires sur la dégradation.....	100
VI.1.1. Effet de la quantité de TiO ₂ incorporée dans Zn(2)Al - HDL.....	100
VI.1.2. Effet de la concentration initiale en SDS.....	101
VI.1.3. Influence de la dose du photocatalyseur.....	102
VI.1.4. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique.....	104
VI.2. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS.....	104
Conclusion.....	106

Conclusion générale

Annexes

Liste des abréviations

ATD: Analyse Thermique Différentielle

ATG: Analyse Thermogravimétrique

BET: Brunauer, Emmett et Teller

B₁: Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption

CMC: Concentration Micellaire Critique

DRX: Diffraction des rayons X

EDS: Spectroscopie d'énergie dispersive

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

HDL: Hydroxydes Doubles lamellaires

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

SDS: Dodecylsulfate de sodium

V_a : Vitesse d'agitation

R_L: Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre

q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre

q_m: Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant

q_t : Quantité d'adsorbant adsorbée à l'instant t

C_e : Concentration résiduelle en SDS à l'équilibre

K₁: Constante de vitesse de pseudo premier ordre

K₂ : Constante de vitesse de pseudo second ordre

K_d : Coefficient de distribution

k_i : Constante de diffusion intra particulaire.

K_L: Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

K_r: Constante d'adsorption de Freundlich

R: Vitesse de dégradation photocatalytique

ΔG°: Energie libre

ΔH°: Enthalpie

ΔS°: Entropie

Liste des figures

- Figure 1:** Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet
- Figure 2:** Mécanisme d'adsorption
- Figure 3:** Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC
- Figure 4:** Schéma de principe de la photocatalyse
- Figure 5:** Influence du flux photonique sur la cinétique photocatalytique
- Figure 6:** Représentation schématique d'une molécule amphiphile
- Figure 7:** Etapes de préparation des matériaux
- Figure 8:** Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL
- Figure 9:** Diffractogrammes des rayons X de matériaux TiO_2/HDL et TiO_2
- Figure 10:** Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL calcinés
- Figure 11:** Spectres Infrarouges des échantillons HDL
- Figure 12:** Spectres Infrarouges des échantillons TiO_2 et TiO_2/HDL
- Figure 13:** Spectres Infrarouges des échantillons HDL calcinés
- Figure 14:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des HDL
- Figure 15:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de TiO_2/HDL
- Figure 16:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des HDL calcinés
- Figure 17:** Clichés MEB des échantillons HDL
- Figure 18:** Clichés MEB des échantillons
- Figure 19:** Clichés MEB des échantillons HDL calcinés
- Figure 20:** Courbes ATG des HDL
- Figure 21:** Courbes ATG des TiO_2/HDL
- Figure 22:** Effet du rapport molaire (Zn/Al) et de la calcination sur l'adsorption du SDS
- Figure 23:** Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al-HDL
- Figure 24:** Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al600
- Figure 25:** Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du SDS sur le sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
- Figure 26:** Effet du pH sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
- Figure 27:** Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Figure 28: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600

Figure 29: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Figure 30: Isothermes de Temkin pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Figure 31: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL

Figure 32 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al 600

Figure 33: Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL

Figure 34: Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al600

Figure 35: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL

Figure 36: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al600

Figure 37: Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn)

Figure 38: Effet de la quantité de TiO₂ incorporée dans Zn(2)Al-HDL sur l'adsorption du SDS

Figure 39: Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 40: Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du SDS sur le TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al -HDL

Figure 41: Effet du pH sur l'adsorption du SDS sur le TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 42: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 43: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 44: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al

Figure 45: Isotherme de Temkin pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 46: Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 47: Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

Figure 48: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL

- Figure 49:** Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn)
- Figure 50:** Montage expérimental de la dégradation photocatalytique du SDS
- Figure 51:** Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600
- Figure 52:** Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600
- Figure 53:** Influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600
- Figure 54:** Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps sur (a) Zn(2)Al-LDH et (b) Zn(2)Al 600
- Figure 55:** Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation du SDS
- Figure 56:** Tracé de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600
- Figure 57:** Effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans Zn(2)A HDL sur la photodégradation du SDS
- Figure 58:** Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ HDL
- Figure 59 :** Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ HDL
- Figure 60:** Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ -LDH
- Figure 61:** Influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ -LDH
- Figure 62:** Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation du SDS
- Figure 63:** Tracée de $\ln (C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ -LDH

Liste des tableaux

- Tableau 1:** Principaux adsorbants et leurs caractéristiques
- Tableau 2:** Différents types de tensioactifs et leurs applications
- Tableau 3:** Paramètres de maille de matériaux HDL
- Tableau 4:** Paramètres de maille de matériaux TiO₂/HDL
- Tableau 5:** Paramètres BET des HDL
- Tableau 6:** Paramètres BET de matériaux TiO₂/HDL
- Tableau 7:** Paramètres BET des HDL calcinés
- Tableau 8:** Composition chimique des échantillons HDL
- Tableau 9:** Composition chimique des échantillons TiO₂/HDL
- Tableau 10:** Composition chimique des HDL calcinés
- Tableau 11:** Caractéristiques physico-chimiques du SDS
- Tableau 12:** Paramètres des isothermes de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
- Tableau 13:** Paramètres cinétiques de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
- Tableau 14:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDS
- Tableau 15:** Paramètres des isothermes d'adsorption et les coefficients de corrélation R²
- Tableau 16:** Paramètres cinétiques de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
- Tableau 17:** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL
- Tableau 18:** Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de demi-vie t_{1/2} de la photodégradation du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600
- Tableau 19:** Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de demi-vie t_{1/2} de la photodégradation du SDS sur TiO₂(3.6)/Zn(2)Al-LDH
- Tableau 20:** Comparaison des résultats obtenus avec les résultats des autres auteurs

Introduction Générale

La pollution des eaux et des sols causée, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les agents de surface, ou tensio-actifs, sont utilisés depuis longtemps par l'homme. L'usage du savon remonte aux civilisations sumérienne et égyptienne. Pendant plusieurs siècles, il a satisfait la demande en ce qui concerne l'hygiène et la propreté. Avec l'avènement de la société industrielle, l'industrie des tensio-actifs a connu un grand essor. Dans la vie quotidienne, les tensio-actifs sont largement utilisés que ce soit à des fins domestiques ou industrielles. Le marché mondial des tensioactifs en 2014 est d'environ 12,9 millions de tonnes par an et les tensioactifs anioniques représentent environ 60 % [1]. Il était estimé que le marché global des tensioactifs devrait générer des revenus de plus de 41 milliards de US\$ en 2018, soit une croissance annuelle de 4.5 % [2].

Les tensioactifs devraient connaître la plus forte croissance dans les années à venir et les anioniques devraient rester les tensioactifs les plus utilisés. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en tensioactifs. Dans les effluents urbains les concentrations en des tensioactifs varient entre 1 et 18 mg/l tandis que dans les effluents industriels elles sont de 300 mg/l [1].

Les effets des tensioactifs sur l'environnement peuvent être importants. En eaux douces de surface, ils forment une écume permanente et une pellicule qui empêche l'oxygénation de l'eau; les tensioactifs peuvent tuer les microorganismes à très faibles concentrations (1-5 mg / l) et leur nuire à des concentrations encore plus faibles (0,5 mg / l) [3]. Dans les stations d'épuration biologiques, ils perturbent la flore bactérienne et diminuent la sédimentation.

En raison des nuisances importantes engendrées par ces molécules à la fois dans les stations d'épuration et dans le milieu naturel, il s'avère nécessaire de développer une méthode de traitement qui permet d'éliminer les tensioactifs des eaux résiduaires et de satisfaire aux normes de conformité internationales de plus en plus restrictives.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des tensioactifs, l'adsorption et la photocatalyse hétérogène sont les techniques les plus répandues. Des études ont démontré que la plupart des polluants organiques sont complètement éliminés en utilisant la photocatalyse. Cependant, la photocatalyse ne peut pas être utilisée comme procédé unique de traitement de l'eau. Pour être efficace à l'échelle économique viable, elle doit être combinée par l'adsorption ; en raison de sa simplicité et sa grande efficacité, ainsi que la disponibilité d'une large gamme d'adsorbants.

Dans cette optique, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation catalytiques des polluants.

L'application des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) en tant qu'adsorbant pour éliminer les polluants suscite un vif intérêt. L'intérêt grandissant envers ces matériaux est

essentiellement dû à la facilité de leur synthèse, faible cout, à la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique.

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans le domaine de l'élaboration, la caractérisation de nouveaux matériaux type hydroxydes double lamellaires et leur application pour la purification des eaux usées tout en mettant en évidence la synthèse des HDL par co- précipitation en présence des particules de TiO_2 .

Ce travail de thèse est réparti en six chapitres. Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les matériaux HDL, notamment les propriétés structurales et morphologiques des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et les différentes méthodes de synthèse et leurs applications. Suivi d'une présentation des deux techniques de dépollution des effluents à savoir l'adsorption et la photocatalyse hétérogène et enfin un aperçu général sur les tensioactifs.

Le deuxième chapitre est réservé à la synthèse de deux séries de matériaux type hydrotalcite. La première série est à base de Zn-Al-HDL non calcinés et calcinés et à différents molaires (Zn/Al) et la deuxième série est à base de TiO_2 / Zn-Al-HDL à différents rapports molaires (Ti/Al). La caractérisation par différentes méthodes et techniques d'analyses est succédera à cette synthèse.

Dans les chapitres trois et quatre, et pour vérifier l'aptitude des matériaux synthétisés à éliminer les tensioactifs anionique, des études détaillées d'adsorption sur Zn-Al-HDL non calcinés et calcinés et enfin sur TiO_2 / Zn-Al-HDL seront réalisées. Chaque étude est débutée par une optimisation des différents paramètres régissant l'adsorption du tensioactif anionique (temps de contact, pH, température, masse d'adsorbant et concentration initiale en polluant), suivie d'une modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption. L'évaluation des énergies mises en jeu lors du phénomène de fixation est réalisée afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

La dégradation photocatalytique du SDS par les matériaux Zn-Al-HDL non calcinés et calcinés fait l'objet du cinquième chapitre de cette thèse. La dégradation photocatalytique du SDS par les matériaux TiO_2 /Zn-Al-HDL est l'objet de sixième chapitre. L'étude dégradation photocatalytique hétérogène renferme en premier lieu, l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation des solutions étudiées suivie par une étude cinétique en appliquant le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales en SDS.

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations pour une éventuelle amélioration des matériaux utilisés.

Chapitre I

Rappels théoriques

I.1. Hydroxydes Doubles Lamellaires

I.1.1. Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques sont connus depuis plus de 150 ans avec la découverte de l'hydrotalcite, qui constitue avec la sjogrenite, les composés types de cette grande classe de minéraux. La stoechiométrie de l'hydrotalcite, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par E. Manasse [4] professeur de minéralogie à l'Université de Florence (Italie) ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par Almann [5] et Taylor [6].

Par ailleurs, c'est à Feitknecht [7], dans les années 40, à qui l'on doit l'apparition des premières synthèses d'hydroxydes doubles lamellaires, par la précipitation contrôlée des solutions de sels métalliques en milieu basique. Il appela ces composés "doppelschichtstrukturen" (structures doubles couches) encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et de feuillets $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et al. [8] publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisées comme catalyseurs basiques.

I.1.2. Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive. Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets.

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaires, dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [9]. Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type $\text{M}(\text{OH})_6$, où M est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante :

$[\text{M}^{II}_{1-x}\text{M}^{III}_x(\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{m-x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, où M^{II} ($\text{M}^{II} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ca}, \text{Cd}$, etc...) et M^{III} ($\text{M}^{III} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{In}$, etc...) sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [10].

Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement proche de 3, et on trouve $x = [M^{III}]/([M^{III}] + [M^{II}])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [11, 12].

La Figure 1 montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

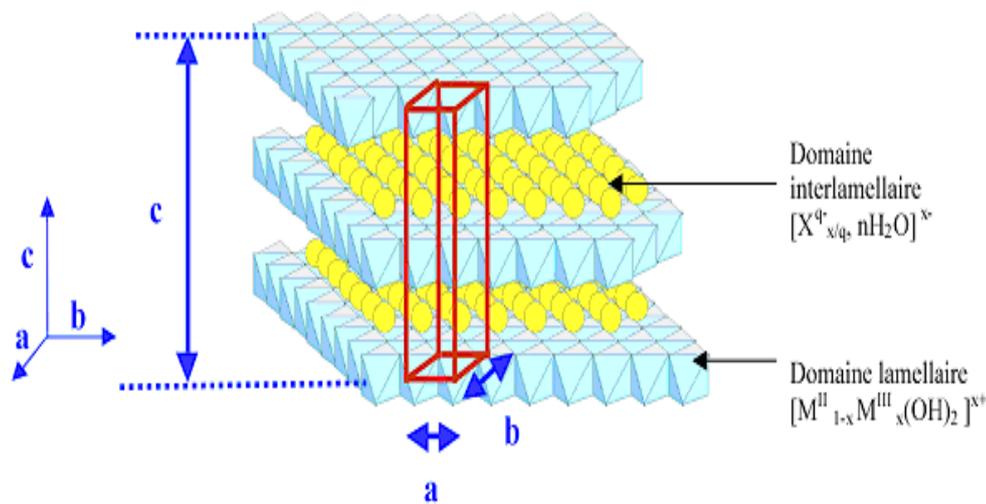


Figure 1: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [13]

L'hydrotalcite naturelle, $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ cristallise dans un système rhomboédrique, dans un groupe d'espace $R\bar{3}m$. Généralement, les HDL synthétiques cristallisent également en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et sont souvent décrits par analogie à l'hydrotalcite naturelle dans une maille hexagonale de paramètres a et c , avec a correspondant à la périodicité dans le plan du feuillet et c la périodicité d'empilement. Aussi, le paramètre c correspond à un nombre entier de fois la distance réticulaire d entre deux feuillets hydroxylés. En ce qui concerne le paramètre a , il correspond à la distance entre les cations métalliques voisins au sein d'un même feuillet ($a = 2d_{110}$). Les valeurs du paramètre a dépendent de la nature et du rayon ionique des cations intralamellaires, ainsi que du taux de substitution au sein du feuillet. Parallèlement, le paramètre c est corrélé à la nature, l'orientation, la charge et le taux d'hydratation des anions de compensation.

Le domaine interlamellaire est constitué d'anions qui jouent le rôle de compensateur de charges ainsi que de molécules d'eau. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximale" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine interlamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Le domaine interlamellaire est décrit comme désordonné. En effet, les interactions entre les différentes espèces constituant le domaine interlamellaire sont des liaisons faibles,

de type électrostatique, liaison hydrogène ou de Van der Waals qui favorisent la mobilité des espèces intercalées.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuille :

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ...
- Halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{COClO}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxocomplexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques : metalloporphyrines, metallophtalocyanines...
- Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- Hétéropolyoxométallates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- Anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate...

I.1.3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les méthodes de synthèse de phases HDL sont multiples, et ont été développées essentiellement pour le domaine de la catalyse, où ces minéraux sont très utilisés. Les procédures de synthèse sont en général assez simples, et ne nécessitent pas d'appareillages lourds, d'où un coup de revient moindre. Les conditions de synthèse permettent de fixer les paramètres structuraux des feuillets : charge et composition dépendent directement de la composition de la solution de sels métalliques utilisés.

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés par différentes méthodes adéquates :

- Co-précipitation
- Echange anionique
- Traitement hydrothermal - Reconstruction
- Hydrolyse induite - Méthode « sel + oxyde »

Les méthodes les plus fréquentes sont la co-précipitation et l'échange anionique:

I.1.3.1. Co-précipitation

La coprécipitation est la méthode de synthèse la plus utilisée; elle permet d'obtenir des hydroxydes doubles lamellaires avec une grande variété de cations et d'anions dans les feuillets et les inter-feuillets [14]. Elle consiste à mettre en présence d'une base, des cations divalents et trivalents et des anions dans un ordre qui sera détaillé ci-dessous. Les cations divalents et trivalents proviennent de sels métalliques dans lesquels les contre-ions sont

généralement des ions chlorure ou nitrates car ceux-ci s'incorporent peu dans les interfeuillets, à l'inverse d'anions divalents comme les ions carbonate. Ces derniers peuvent être ajoutés à la solution ou apportés involontairement car ils résultent de la neutralisation du CO_2 dissous par les solutions basiques. En fait, il est nécessaire de travailler sous atmosphère inerte si on veut synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires sans ions carbonate dans les inter-feuillets.

La coprécipitation consiste en une condensation en solution d'unités octaédriques $\text{M}(\text{OH})_6$ qui conduit à la formation de feuillets brucitiques de distribution uniforme avec une incorporation progressive d'anions solvatés [15]. Après coprécipitation, un traitement thermique est souvent effectué afin d'augmenter le rendement de précipitation et/ou la cristallinité des particules. Les méthodes de coprécipitation les plus utilisées sont détaillées ci-dessous.

- **Co-précipitation à pH constant**

Dans ce procédé, la valeur du pH du système réactionnel est maintenue constante tout au long de la réaction, ce qui conduit à la coprécipitation des ions métalliques présents en solution à faible sursaturation. En général, lorsque plusieurs ions métalliques coexistent en solution, la valeur du pH de coprécipitation est différente des valeurs de pH nécessaires pour la précipitation de chaque ion métallique considéré individuellement. Ainsi, la valeur du pH pour préparer un HDL. MgAl-OH est compris entre 7,7 à 8,5 [16], alors qu'elle est de 9,5 et 4,0-4,5 respectivement pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ [17, 18].

Des HDL à base de nombreux cations métalliques (divalents, trivalents voire tétravalents) en combinaison binaire ternaire voire quaternaire avec une cristallinité relativement élevée sont accessibles par ce procédé. L'anion à intercaler doit être présent en excès dans le milieu réactionnel afin d'être intercalé. En fonction de son affinité avec les phases HDL, cet excès devra être plus ou moins important.

- **Co-précipitation à pH variable**

Le procédé à pH variable implique l'addition d'un mélange de solutions de sels $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ à une solution alcaline contenant l'anion à intercaler sous agitation vigoureuse. Cela conduit à une variation continue de la valeur pH de la solution au cours de la précipitation, qui est suivie d'une étape de mûrissement. Cette méthode donne généralement des produits assez peu cristallisés, en raison du grand nombre de germes formés à forte sursaturation [17].

De plus, la présence simultanée d'hydroxydes simples métalliques est courante par ce procédé, ce qui induit généralement la formation d'une phase HDL ayant un rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ différent de celui utilisé dans la solution de précurseurs.

I.1.3.2. Échange anionique

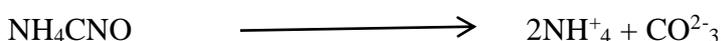
L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. L'échange

anionique est une réaction topotactique, qui signifie que la structure iono-covalente des feuillets est conservée mais les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées. Donc cette grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur 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, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻ [19, 20, 21] ; cette affinité diminuant selon le classement : CO₃²⁻ >> Cl⁻ >> NO₃⁻.

I.1.3.3. Hydrolyse de l'urée

L'urée est une base de Brønsted (pK_b = 13,8) très faible qui peut être utilisée comme réactif pour la précipitation de solutions de sels métalliques [22]. L'hydrolyse de l'urée conduit à une solution de pH ≈ 9, en fonction de la température de thermolyse utilisée.



La réaction est initiée à des températures supérieures à 70°C. La précipitation en présence d'urée est dite « homogène », c'est-à-dire contrôlée par la vitesse de décomposition de l'urée.

I.1.3.4. Sol-gel/polyol

L'approche sol gel pour la préparation de phases HDL a également été explorée. Les études ont porté dans un premier temps sur des systèmes à base de Mg et d'Al en utilisant de l'éthoxyde de magnésium et différentes sources d'aluminium (tri sec butoxyde d'aluminium, acétyl acétonate d'aluminium...) en tant que précurseurs. Les phases HDL ainsi préparées possèdent des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues pour des phases préparées dans l'eau (150 m²/g) [23]. Cette méthode a ensuite été étendue à d'autres compositions (NiAl, MgCr, NiCr...) [24].

La méthode polyol est une autre alternative pour l'élaboration de phases HDL. Elle consiste à hydrolyser à chaud, des acétates de métaux divalents et trivalents dispersés dans un polyol liquide tel que l'éthylène glycol [25]. Ainsi des phases HDL pures intercalées par des anions acétate sont facilement préparées sans nécessiter le contrôle du pH, l'ajout

de soude ou encore une atmosphère contrôlée. Cette synthèse en milieu organique permet d'accéder à des matériaux et des oxydes dérivés possédant des surfaces spécifiques de 20 % à 40 % supérieures à celles des phases obtenues par co-précipitation à pH contrôlé dans l'eau.

I.1.3.5. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination (souvent il s'agit de l'anion carbonate CO_3^{2-}), il peut être remplacé par une autre entité anionique. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDL. Une fois remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exemple de CO_2 , les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL se recombinent pour former une nouvelle phase HDL contenant le nouveau anion désiré intercalé entre les feuillets. Tout le problème consiste à trouver la bonne température de calcination qui change d'un matériau à un autre [26].

I.1.4. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les hydroxydes doubles lamellaires trouvent d'importantes applications dans différents domaines, ceci est dû à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillets et des entités inter lamellaires. L'intérêt grandissant envers ces produits est essentiellement dû à la facilité de leurs synthèses, la variabilité des cations métalliques et à leur stabilité thermique.

I.1.4.1. Catalyse

Grâce à leurs propriétés particulières, les HDL sont très utilisés dans différentes applications catalytiques, soit sous leur forme lamellaire ou sous forme d'oxydes mixtes Mg-Al-O obtenus après décomposition thermique. Par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation [27], reformage du méthane [28, 29] et la condensation aldolique [30, 31, 32, 33].

I.1.4.2. Applications environnementales

Ces dernières années, on a pu remarquer une augmentation pratiquement exponentielle des références relatives à l'application des HDL dans le domaine environnemental.

La propriété d'échange anionique offre de multiples possibilités de piégeage de molécule, dont les plus répandus sont le piégeage d'éléments radioactifs [34, 35, 36], l'adsorption des gaz [37, 38], la dépollution des sols et des eaux (métaux lourds, tension actifs, pesticides, colorant...etc.) [39, 40, 41, 42,43]. Les HDL sont actifs aussi en photocatalyse [44, 45].

I.1.4.3. Domaine médical

Dans le domaine médical, par exemple la phase HDL sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac [46], alors que des phases à base de Mg-Al-Fe HDL servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer [47, 48]. Aussi grâce à leurs propriétés basiques, ils ont par ailleurs suscité un grand intérêt pour des applications liées à la pharmacie [49].

I.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption

I.2.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles. La molécule qui s'adsorbe est appelée l'adsorbat et le solide sur lequel elle s'adsorbe, l'adsorbant.

L'adsorption constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés.

Deux types d'adsorption se distinguent: la chimisorption et la physisorption.

La chimisorption met en jeu une véritable réaction chimique superficielle conduisant à la rupture et à la création de liaisons chimiques, tandis que la physisorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible.

Différents type de forces sont mises en jeu durant un processus de physisorption.

- Les forces d'interactions de type Van der Waals
- Les forces d'interactions électrostatiques

L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle mise en jeu au cours d'un processus de physisorption. L'enthalpie d'adsorption est de l'ordre de -200 kJ.mol^{-1} pour la chimisorption contre -30 kJ.mol^{-1} dans le cas de la physisorption [50, 51].

I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption

I.2.2.1. Conditions opératoires

- **Température**

L'adsorption physique est généralement exothermique par contre la chimisorption est endothermique.

- **pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différent pH.

- **Concentration en polluant**

Plus la concentration en polluant est élevée, plus la capacité d'adsorption est importante.

- **Présence d'espèces compétitives**

La présence de molécules compétitives à l'adsorption de polluant diminue la capacité d'adsorption.

I.2.2.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier et sur sa surface spécifique qui augmente. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

I.2.2.3. Nature de l'adsorbat

- **Polarité**

Une bonne adsorption demande une affinité entre le solide et le soluté et en règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de

substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne à l'intérieur d'une série homologue.

- **Solubilité**

Plus la solubilité d'un adsorbat est grande, plus la capacité d'adsorption est faible.

- **Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface du solide et les molécules adsorbées et souvent il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

I.2.3. Mécanisme de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption d'un soluté peut être réalisé en plusieurs étapes élémentaires successives (Figure 2), chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions, l'adsorption peut être divisée en 4 étapes principales [52]:

- Transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant. Cette étape résulte d'un phénomène de diffusion moléculaire.
- Transfert de la matière de l'extérieur de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- Transfert du soluté sur la surface de régions de concentration en phase adsorbée élevée vers des zones de faible concentration. Cette étape est appelée diffusion interne dans le solide ou migration de surface.
- Fixation du soluté à la surface de l'adsorbant. Cette étape est souvent très rapide et n'influe pas sur le processus global.

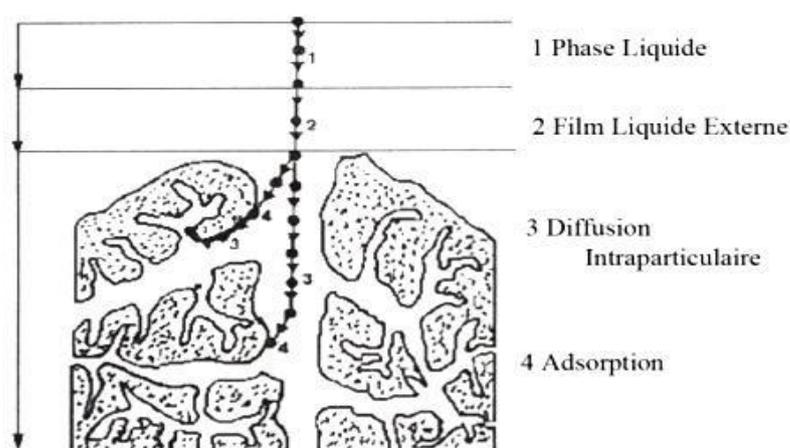


Figure 2 : Mécanisme d'adsorption

I.2.4. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption.

Trois modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

I.2.4.1 Modèle de pseudo premier ordre

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation de Lagergren [53]:

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t$$

Avec :

q_t (mg/g) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'instant t .

q_e (mg/g) : quantité d'adsorbat adsorbée à l'équilibre.

k_1 : constante de vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1.

Les paramètres cinétiques de modèle de pseudo premier ordre, peuvent être obtenus grâce à la représentation :

$\ln(q_e - q_t) = f(t)$ ou K_1 est la pente et $\ln q_e$ est l'ordonnée à l'origine.

I.2.4.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante [54] :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2.

Les paramètres cinétiques de ce modèle, la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation : $t/q_t = f(t)$ ou $1/q_e$ est la pente et $1/k_2 q_e^2$ est l'ordonnée à l'origine.

I.2.4.3 Modèle de diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [55], a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_i t^{1/2}$$

Avec

k_i : (mg g⁻¹ min^{-1/2}) : constante de diffusion intra particulaire.

t : temps (min)

On évalue les valeurs de la constante K_i en portant q_t en fonction du temps à la puissance un demi.

I.2.5. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la quantité d'adsorbat adsorbée par un matériau en fonction de la pression d'équilibre (ou la concentration) de l'adsorbat à température constante.

La classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques (Figure 3), a été établie par l'IUPAC [56] dès 1985. Cette classification théorique permet une interprétation des isothermes expérimentales, qui sont généralement une combinaison de ces différentes isothermes théoriques.

- Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes de type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- L'isotherme de type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées.
- L'isotherme de type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible.

- L'isotherme de type VI correspond à milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

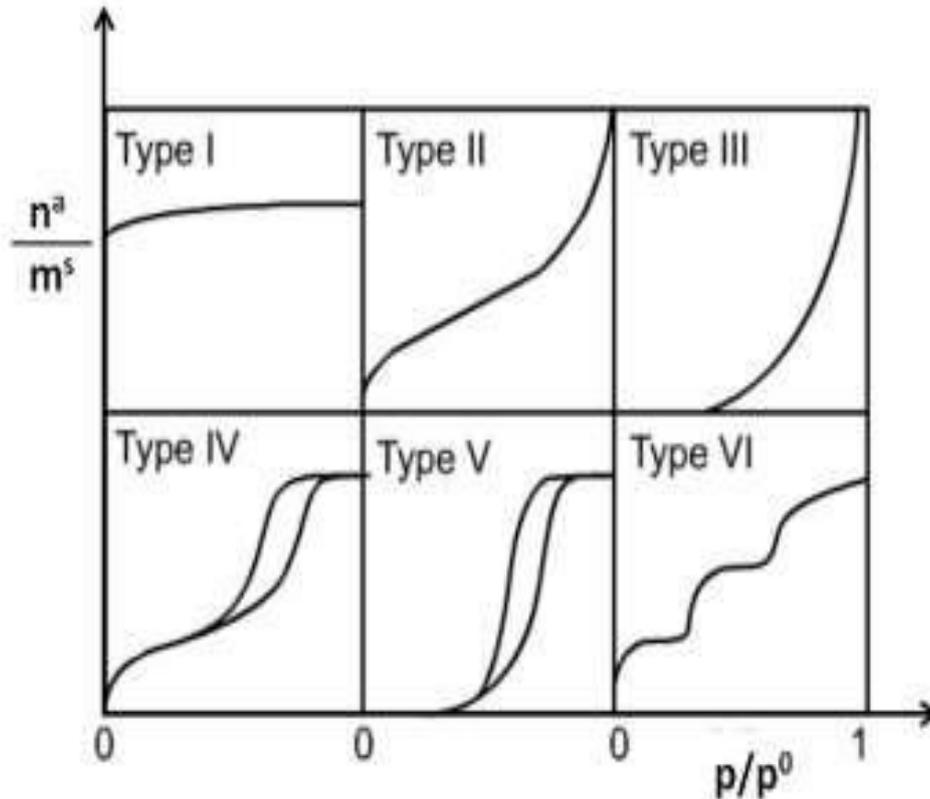


Figure 3 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [7].

I.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Différents modèles ont été proposés pour décrire une isotherme d'adsorption expérimentale. Ces modèles diffèrent entre eux par les hypothèses faites sur la nature des sites, ou encore sur la prise en compte de paramètres tels que les interactions des molécules d'adsorbables entre elles.

I.2.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir correspond aux isothermes de type L [57]. L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par l'équation ci-dessous :

$$\frac{q_s}{q_m} = \frac{K_L C_s}{1 + K_L C_s}$$

Avec :

C_e (mg/l) : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre d'adsorption

q_e (mg/g) : Quantité de l'adsorbat adsorbée par unité de masse d'adsorbant

q_m (mg/g) : Quantité maximale théorique adsorbée par unité de masse d'adsorbant

K_L (l/mg) : constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir

Les valeurs des paramètres de Langmuir q_m et K_L ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont obtenus en traçant la courbe $1/q_e$ en fonction $1/C_e$.

L'applicabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir d'une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre [58], R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$R_L > 1$ les conditions de l'adsorption sont défavorables

$R_L < 1$ les conditions de l'adsorption sont favorables

$R_L = 0$ l'adsorption est irréversible

I.2.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [59] suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_f C_e^n$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$$

K_f (mg g⁻¹) est la constante d'adsorption de Freundlich et n est une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température. Pour de faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) l'adsorption est bonne, alors que les valeurs les plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n < 1$) ou faibles ($n > 1$) [60].

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

I.2.6.3. Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin [61] tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé. L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln K_t C_e$$

Ou sous la forme :

$$q_e = B_1 \ln K_t + B_1 \ln C_e$$

Avec :

$B_1 = RT/b_t$ (J/mol) : Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption.

K_t : Constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

Les valeurs des paramètres de Temkin B_1 et K_t ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont obtenus en traçant la courbe q_e en fonction $\ln C_e$.

I.2.7. Les principaux adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, atteignant même quelques milliers de m²/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants (tableau 1) sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées.

Tableau 1 : Principaux adsorbants et leurs caractéristiques [62]

Adsorbants	Surface spécifique (m²/g)	Taille des pores (nm)	Volume Poreux	Masse volumique apparente (Kg/m³)
Charbons actifs	400 à 2 000	1 à 4	0.4 à 0.8	300 à 600
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	2 à 4	0.4 à 0.6	400 à 700

I.3. Généralités sur la photocatalyse hétérogène

I.3.1. Introduction

Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [63]. Le photocatalyseur est un semiconducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photocatalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO₂, ZnO, ZnS, ZrO₂, CdS, CeO₂ [64].

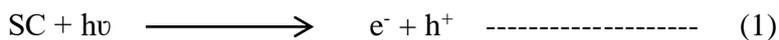
I.3.2. Mécanisme de la photocatalyse hétérogène

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes (Figure 4) [64]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finaux
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-) (Eq. 1) (Figure 4).

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O, les anions OH⁻ et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant OH[•] et R[•] (Eq. 2-4). Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que le O₂ pour former des radicaux superoxydes O₂^{•-} et par la suite H₂O₂ [Eq. 5-7].



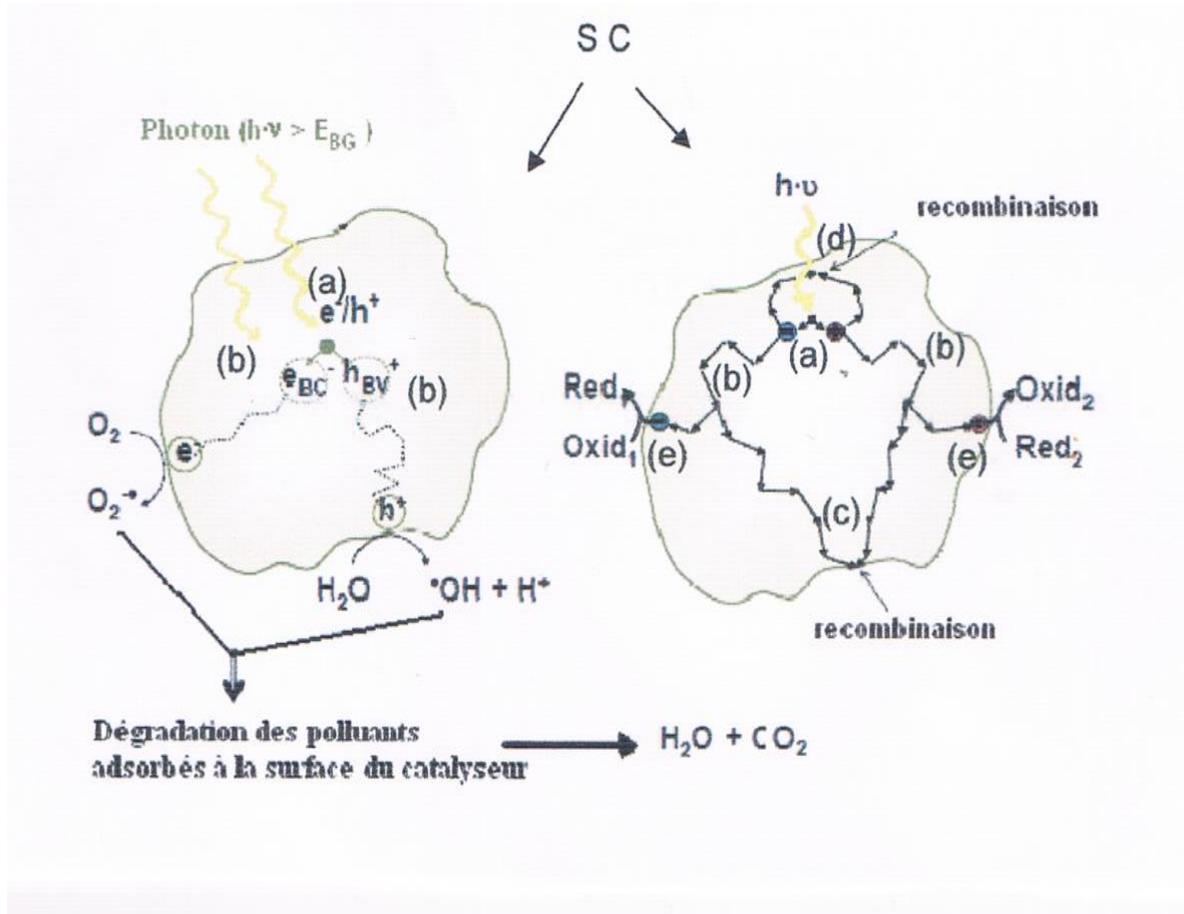
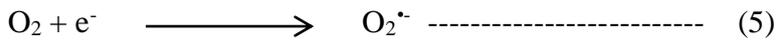


Figure 4: Schéma de principe de la photocatalyse [65]:
 (a) Absorption des photons et formation d'une paire (e⁻/h⁺)
 (b) Migration de la paire (e⁻/h⁺) dans le catalyseur
 (c) Recombinaison de la paire (e⁻/h⁺) en surface de la particule
 (d) Recombinaison de la paire (e⁻/h⁺) dans le bulk de la particule
 (e) Oxydation de l'espèce adsorbée à la surface

I.3.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant

- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- L'oxygène dissous
- La température

I.3.3.1. Influence de la concentration en photocatalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann [64] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le photocatalyseur. 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.

I.3.3.2. Influence de la concentration initiale en polluant

La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux $\bullet\text{OH}$ réagissant avec les molécules de polluant. Lorsque les concentrations initiales de polluant augmentent, la probabilité des réactions entre les molécules de polluant et les espèces oxydantes augmente également, ce qui conduit à une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation de polluant diminue à mesure que la concentration de polluant augmente. La raison présumée est que, à haute concentrations de polluant, la génération des radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface de catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de polluant. Une autre cause possible de ces résultats est l'effet écran UV de polluant lui-même. À une concentration élevée en polluant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de polluant plutôt que par les particules de TiO_2 ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de $\bullet\text{OH}$ et de $\text{O}_2\bullet^-$ ont diminué [66].

I.3.3.3. Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [64, 66] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = kI^{0.5}$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne

une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0,0}$) (Figure 5).

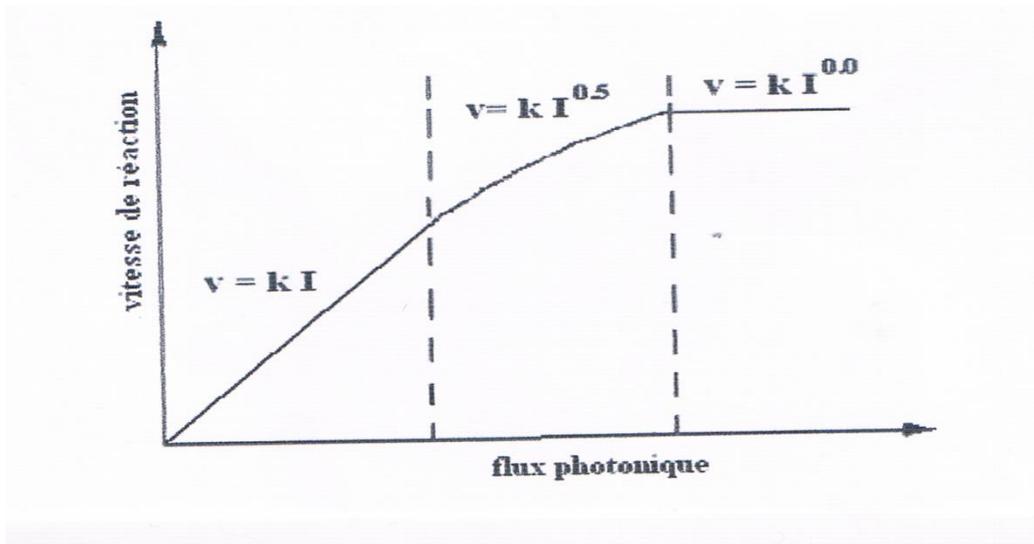


Figure 5: Influence du flux photonique sur la cinétique photocatalytique [64]

I.3.3.4. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le pH_{ZPC} (ou pH_{ZPC}), pour lequel on a :

- une charge de surface globalement positive si $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$
- une charge globalement négative si $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$
- une charge globalement neutre si $\text{pH} = \text{pH}_{\text{ZPC}}$ ($4.5 < \text{pH} < 7$)

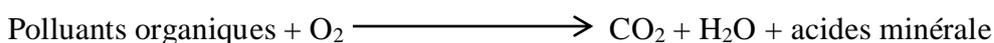
En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH [67,68]. De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur. Malato [69] souligne que le diamètre peut alors varier de 0.3 à 4 μm en fonction de la distance au point isoélectrique. Plus on se rapproche du pH_i , plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, favorisant alors leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

I.3.3.5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules suggérée diminue la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [70].

I.3.3.6. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O_2^- . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

I.3.3.7. Influence de la 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 photoréactions 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.

I.3.4. Sources lumineuses

Le procédé photocatalytique présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière du soleil. Dans le premier cas, la production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers des états fondamentaux peuvent s'accompagner de l'émission de radiations lumineuses.

Il existe plusieurs types de sources lumineuses qui présentent des raies ou des bandes d'émission dans différentes zones spectrales appartenant à l'ultraviolet, au visible et/ou à l'infrarouge. Ces zones peuvent se recouvrir d'une source à pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible aux fréquences d'absorption du produit de départ. Par ailleurs, la quantité de photons émis détermine la masse de réactif transformé par unité de temps. De plus la géométrie de la source définit une surface lumineuse plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

Le choix d'un type de source lumineuse sera donc dicté par :

- La bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source
- Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectrale utilisé
- La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur

La source de lumière est un facteur très important dans le fonctionnement du réacteur photochimique. Les lampes permettent de générer des radiations dans des domaines de longueur d'onde différentes. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus.

Il y a quatre types de source de radiations [71] :

- **Lampes à arcs :**

L'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon.

- **Lampes fluorescentes**

L'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W.

- **Lampes incandescentes**

L'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique.

- **Les lasers**

Ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées pour différentes raisons, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.3.5. Cinétique de la photocatalyse hétérogène

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique du polluant sur le semi-conducteur.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- le nombre de sites d'adsorption est fixe à l'équilibre, une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption,
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface,
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution,
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

La vitesse de dégradation photocatalytique (r) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du semi-conducteur, notée (q_e), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté (θ) :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_r \theta = K_r \frac{q_e}{q_{max}} = K_{app} \quad \text{----- (1)}$$

La combinaison de l'équation de Langmuir : $q_e = q_{max} \frac{k_L C_e}{1+k_L C_e}$ avec la relation

(1) conduit à la relation (2) :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r k_{ads} C}{1+K_{ads} C} \quad \text{----- (2)}$$

Pour des faibles concentrations ($K_{ads} C \ll 1$) l'intégration de l'équation (2) conduit à une équation cinétique de premier ordre (3).

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_i}\right) = -K_r K_{ads} t = -K_{app} t \quad \text{----- (3)}$$

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à une relation linéaire (4) :

$$\frac{1}{K_{app}} = \frac{1}{K_r K_{ads}} + \frac{C_i}{K_r} \quad \text{----- (4)}$$

La constante de vitesse apparente (k_{app}) est déterminée à partir du tracé de $\ln(C/C_i)$ en fonction du temps, quant aux constantes k_r et k_{ads} , elles sont déterminées à partir du tracé de $1/k_{app}$ en fonction de C_i .

I.4. Généralités sur les tensioactifs

I.4.1. Définition

Les mots surfactant ou agent de surface ou encore amphiphile, désignent tous la même substance: une molécule de structure amphiphatique constituée de deux parties de nature antagoniste [72]. Une partie hydrophobe, peu polaire et donc insoluble dans l'eau et une partie hydrophile ionique ou polaire et donc soluble en milieu aqueux (Figure 6). La chaîne hydrophobe de la molécule amphiphile est une longue chaîne hydrocarbonée linéaire ou branchée qui peut contenir des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre ou le fluor, alors que la tête polaire comporte toujours un groupement hydrophile chargé ou de nature polaire.

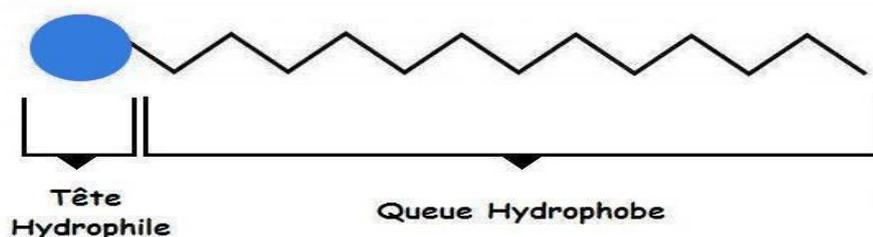


Figure 6 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile

Les molécules tensioactifs se placent préférentiellement à l'interface de deux phases, en abaissant la tension interfaciale, avant de s'auto-associer en milieu aqueux pour former des agrégats appelés micelles. Ce phénomène d'agrégation va être à l'origine de diverses applications industrielles, commerciales et médicales. En effet, en plus de leur présence bien connue dans les détergents et les produits à usage personnels, la diversité de leurs applications s'étend des produits agroalimentaires à l'extraction du pétrole et l'industrie pharmaceutique.

I.4.2. Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction [72]:

- de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère).
- de la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents ($C_{12}-C_{16}$), émulsionnants ou adoucissants ($C_{18}-C_{22}$) [72].
- de leur origine, naturelle ou synthétique.

I.4.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile, selon la réaction générale [72] :



Les autres produits tensioactifs non ioniques sont principalement :

- Esters de polyols : esters de sorbitanne, de glycérol, de polyglycérol, de sucre...
- Ethers de polyols : éthers de glucose
- Alcanolamines
- Alkylpolyglucosides (APG).

I.4.2.2 Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés, ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement.

Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [73, 74] :

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique
- les composés sulfonés de formule générale $\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras sulfatés ont pour formule générale $\text{ROSO}_3^- \text{Na}^+$.

I.4.2.3. Les tensioactifs cationiques

Ils possèdent une tête polaire chargée positivement, ce sont généralement des sels d'ammonium quaternaire, ou d'imidizoline, ou des alkyls pyridinium. Leurs propriétés exceptionnelles sont dues à leur charge positive qui leur permet de s'adsorber facilement sur des substrats naturels à pH neutre. De ce fait, ils sont de bons dispersants de particules solides [73]. Cette propriété en fait des agents antistatiques et des adoucissants pour

produits de rinçage du linge, de cheveux et de textiles en général, ce sont aussi des collecteurs de flottation, des agents d'hydrophobation et des inhibiteurs de corrosion, beaucoup d'entre eux possèdent des propriétés bactéricides qui permettent leur utilisation dans différentes applications, plus particulièrement dans l'industrie laitière. Ils sont par contre trop sensibles à la présence des ions Ca^{+2} et Mg^{+2} , leur efficacité est maximum à un pH allant de 7 à 9 et vers 40 à 50 °C.

I.4.2.4. Les tensioactifs zwitterionique

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique. Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée [74]. Ils sont donc utilisés comme détergents [74]. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles [74].

I.4.2.5. Les tensioactifs naturels

Un tensioactif naturel est issu de ressources naturelles, cette source peut être d'origine animale ou végétale. Les tensioactifs naturels doivent être obtenus par des procédés de séparation tels que l'extraction, la précipitation ou la distillation qui n'introduisent pas de pollution. Aucun procédé de synthèse organique ne doit être réalisé. En réalité, il y a très peu de tensioactifs qui remplissent ces conditions. Les phospholipides, tels que les lécithines, obtenues à partir du soja ou du jaune d'oeuf, sont les meilleurs exemples de tensioactif réellement naturel. Le facteur limitant la production de ces tensioactifs naturels est leur coût de production beaucoup plus élevé que celui des tensioactifs synthétiques aux propriétés équivalentes, car ces produits sont généralement présents en faibles quantités et les procédés de séparations sont laborieux [74].

En effet, les tensioactifs synthétisés à partir de matière première naturelle sont généralement qualifiés de naturels. Ainsi un tensioactif dont l'une de ses parties, hydrophobe ou hydrophile, est obtenue à partir d'une source naturelle est appelé tensioactif naturel ou biotensioactif. Les principaux tensioactifs naturels commercialisés sont soit dérivés de polyols comme les alkylpolyglucosides (APG), les sucroesters et les alkylglucamides; soit dérivés d'acides aminés. Les tensioactifs dérivés de polyol sont non ioniques, contrairement aux dérivés d'acides aminés.

I.4.3. Propriétés des tensioactifs

- **Concentration micellaire critique**

Avec l'adsorption aux interfaces, la propriété la plus intéressante des tensioactifs dans l'eau est certainement leur capacité à former des agrégats ordonnés, à partir d'une certaine concentration limite appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). Celle-ci est définie

comme étant la concentration au-delà de laquelle les molécules de tensioactifs s'autoassocient et s'arrangent sous forme d'agrégats particuliers appelés micelles.

A la CMC, de nombreuses propriétés physico-chimiques subissent une brusque discontinuité. Sa valeur mesurée varie légèrement suivant la méthode retenue. Expérimentalement, la CMC est déterminée par une rupture de pente sur une courbe représentant la variation d'une propriété en fonction de la concentration en tensioactif. La connaissance de cette valeur permet donc de prévoir certains domaines d'applications pratiques de ces molécules.

- **Le pouvoir mouillant**

La tension superficielle de l'eau pure est élevée, la cohésion du liquide l'emporte sur les interactions avec le solide, alors le liquide s'étale peu. Le tensioactif dans l'eau baisse la tension superficielle, avec moins de cohésion et le liquide s'étale avec un meilleur mouillage.

- **Le pouvoir moussant**

Les mousses sont des dispersions de gaz dans une phase continue fluide. La formation des bulles, qui constituent la phase dispersée, engendre l'apparition d'une aire interfaciale importante, avec une tension superficielle élevée qui va tendre immédiatement à faire grossir les bulles, pour minimiser cette aire et donc, réduire l'énergie libre du système. La persistance des bulles n'est possible que si des agents tensioactifs s'adsorbent à l'interface liquide/air et abaissent ainsi la tension interfaciale. La formation de mousse requiert donc la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air.

- **Le pouvoir émulsifiant**

La dispersion d'un liquide (eau ou huile) dans un liquide non miscible (huile ou eau), requiert la présence d'un ou plusieurs composés tensioactifs, dont le rôle est de diminuer la tension interfaciale eau/huile, afin de permettre la dispersion (augmentation de l'aire interfaciale). Les propriétés émulsifiantes peuvent être décrites par la taille des gouttelettes d'huile et leur évolution dans le temps.

- **Le pouvoir détergent**

Il permet, aux agents de surface, de détacher d'un support les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant.

- **Le pouvoir dispersant**

Il augmente la stabilité des suspensions de petites particules solides dans un liquide en évitant leur agrégation. Cette caractéristique est utilisée pour des dispersions de boues de forage, de pigments dans les peintures [75, 76].

- **Le pouvoir solubilisant**

Les solutions d'agents de surface, au-delà de leur CMC, ont la propriété d'augmenter la solubilité apparente des composés pas ou peu solubles dans l'eau, soit en incluant dans la micelle des molécules de produits, soit en formant des micelles mixtes avec le produit à solubiliser. Ce phénomène est mis à profit, par exemple, dans la teinture des fibres polyester ou pour la polymérisation en émulsion [77, 78, 79].

- **Les propriétés antimicrobiennes des tensioactifs**

Le potentiel d'utilisation des tensioactifs comme agents antimicrobiens est particulièrement intéressant. Certains tensioactifs à base d'acides aminés possèdent une activité antimicrobienne, exemple des acides α -aminé- β -alkoxypropioniques. De nombreux tensioactifs à base d'hydrolysats de protéines (caséine, kératine, collagène) et d'acides gras se sont révélés non irritants et non sensibilisants. Certains tensioactifs (principalement les sels d'ammonium quaternaire) sont aussi utilisés pour leur pouvoir bactériostatique ou bactéricide dans des formulations pharmaceutiques ou cosmétiques. À faible dose, le cation du sel d'ammonium quaternaire se fixe sur les groupements terminaux acides ou autres anions de la membrane bactérienne, ce qui perturbe les fonctions de respiration et de reproduction de la bactérie. À plus forte dose, on observe même la destruction complète de la membrane bactérienne mais ces doses sont généralement toxiques pour l'homme.

- **Biodégradabilité des tensioactifs**

La biodégradation des tensioactifs est un critère d'évaluation du respect des normes de fabrication et de rejet des tensioactifs.

On distingue deux stades de biodégradation des tensioactifs :

- La biodégradation primaire, qui correspond à une biodégradation partielle de la structure moléculaire de la substance conduisant à la perte d'une ou des propriétés caractéristiques.
- La biodégradabilité finale (ultime), qui correspond à une biodégradation complète de la structure moléculaire avec formation de dioxyde de carbone, d'eau, de dérivés minéraux, ou de constituants des micro-organismes.

Les tensioactifs utilisés dans des applications spécifiques doivent répondre aux normes de législation des produits chimiques et aux critères imposés par leur domaine d'application. Ils doivent également répondre aux impératifs de biodégradabilité et de toxicité.

De nombreux tensioactifs non ioniques présentent un meilleur impact sur l'environnement et des propriétés toxicologiques inférieures à celles des tensioactifs

anioniques, cationiques et à celles de certains amphotères. Leurs produits de dégradation ont, sur l'environnement, un effet relativement faible voire pratiquement inexistant, ce qui est à l'origine de l'accroissement de leur utilisation.

I.4.4. Domaines d'utilisation des tensioactifs

Plusieurs grands domaines font appel aux tensioactifs [88, 81], ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de fabrication de l'industrie textile, des métaux, du cuir, ou du pétrole. Le tableau 2 illustre les différents types de tensioactifs et leurs applications.

- **Industrie chimique**

C'est le premier secteur industriel à mettre à profit son savoir-faire en matière de tensioactifs. Les tensioactifs sont utilisés pour effectuer des réactions en émulsion, en particulier en polymérisation ou pour effectuer certaines hydrolyses. Ils interviennent également pour faciliter certains traitements d'extraction, de séparation, de broyage, d'évaporation... [82, 83].

- **Industrie textile**

C'est le secteur qui a été à l'origine des progrès de la détergence. C'est le deuxième consommateur de tensioactifs. En plus de la détergence, ceux-ci sont présents à tous les stades, de la filature à la confection. Ils interviennent, entre autres, dans les opérations de nettoyage de fibres naturelles, ils réduisent les frictions au cours du filage et du tissage, ils sont déterminants pour les opérations de teinture, et ils minimisent la charge [84, 85].

- **Industries pharmaceutique et cosmétique**

Dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques les tensioactifs sont utilisés comme détergents, émulsifiants et dispersants. Les agents de surface sont des produits de base pour la formulation de la plupart des préparations dans le domaine de la cosmétique blanche (crèmes, lait...) et de la cosmétique rincée (shampooings, gels douche, ...). Bien que les tonnages utilisés soient peu importants, la pharmacie utilise un grand nombre de tensioactifs. Ils entrent dans les formulations de principes actifs dans les pommades, sirops et autres. Les liposomes en tant que vésicules phospholipidiques bilamellaires, sont ainsi un cas particulier d'émulsion d'eau dans l'huile où la solution aqueuse de principe actif est emprisonnée dans deux parois hydrophobes formant des microgouttelettes dispersées dans l'huile. Ils ont aussi des applications dans le domaine médical [86, 87].

- **Industrie agroalimentaire**

Outre le fait que les tensioactifs sont utilisés pour leurs propriétés détergentes et éventuellement bactéricides, ils entrent également dans de nombreuses préparations

alimentaires industrielles (mousses, crèmes, émulsions, ...) pour améliorer la stabilité des émulsions, favoriser l'aération et le foisonnement, modifier la viscosité ... [88, 89].

- **Industrie pétrolière**

Les tensioactifs sont utilisés à divers stades comme la récupération assistée qui consiste à utiliser une microémulsion pour améliorer le taux de récupération dans les gisements, ou encore comme le traitement des eaux d'injection par des inhibiteurs de corrosion [90].

- **Industrie des matières plastiques**

Les agents de surface favorisent la polymérisation de monomères. Ils sont utilisés également en tant qu'antistatique [91].

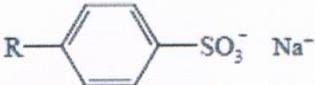
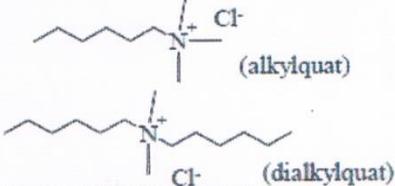
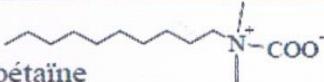
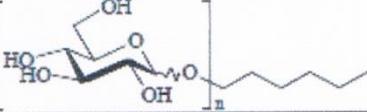
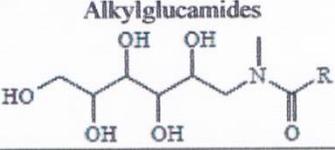
- **Industrie des peintures**

Les tensioactifs permettent la mise en émulsion ou en suspension de divers constituants des peintures, tels que les solvants, résines, pigments, charges et autres [92, 93].

- **Industries de la pâte à papier et de la papeterie**

Les tensioactifs sont utilisés pour l'obtention de la pâte de cellulose. Ils permettent de réduire le moussage lors de la fabrication du papier, permettent aussi, le désencrage et le blanchiment ainsi que la suppression des additifs lors de la préparation du papier recyclé [94, 95, 96, 97].

Tableau 2 : Différents types de tensioactifs et leurs applications [88]

Famille de tensioactifs	Principaux caractères	Utilisation
ANIONIQUE		
savons $R-COO^- Na^+$ alkylsulfate $R-O-SO_3^- Na^+$	- les plus courants - peu onéreux - n'irritent pas la peau - bonne biodégradabilité	Détergent
alkylbenzène sulfonate linéaire(LAS) 		agent moussant (shampooing, dentifrice), humectant et détergent (liquide vaisselle)
		agent émulsifiant, dispersant et détergent
CATIONIQUE		
ammonium quaternaire 	Charge positive qui leur permet de s'adsorber sur des substrats chargés négativement	agent antistatique et adoucissant (produits de rinçage linge et cheveux) bactéricide (désinfectants chirurgicaux, antiseptiques)
ZWITTERIONIQUE		
alkylbétaine alkylsulfobétaine dérivés d'acides aminés 	peu agressifs pour les tissus vivants compatibles avec toutes les autres classes de tensioactifs	adoucissant pour textile et cheveux additif inhibiteur de corrosion
NON IONIQUE		
alcools éthoxylés $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$ alkylphénols éthoxylés	peu biodégradables	détergent (6 à 10 OE) dispersant, humectant et émulsifiant (liquide vaisselle et linge) (n>10 OE)
alkylpolyglycosides (APG) 	- très bas niveau de toxicité - pas sensible au pH - non irritant - bonne synergie avec les autres tensioactifs	C8-C10 : agent moussant dans l'agrochimie C12-C16 : co-tensioactif en détergence soins corporels
Alkylglucamides 		formulation pour shampooing et gel douche
esters de glycérol esters d'hexitols		agent émulsifiant dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique et cosmétique

I.4.5. Nuisance des tensioactifs dans les eaux

I.4.5.1. Nuisances dans les eaux de rivières

- **Formation de mousse**

La manifestation la plus spectaculaire en est sans doute la formation de mousse stable dans les barrages. En plus de la gêne qu'ils causent pour la navigation, ils freinent les échanges gazeux entre la rivière et l'atmosphère et disséminent les bactéries et les virus pathogènes qui ont pu se concentrer à leurs niveaux [98]. Le seuil de moussage varie suivant le milieu et le genre de pollution, il est généralement de l'ordre 0,3 à 1 mg/l dans le cas de tensioactifs anioniques [99, 100].

- **Effet sur le phénomène de réoxygénation des eaux**

La présence des tensioactifs dans les eaux de rivière conduit à la formation d'un film plus ou moins imperméable à la pénétration de l'oxygène de l'air au sein du liquide et cela réduit le coefficient de dissolution de l'oxygène dans l'eau [98].

- **Effet sur l'oxydation de la matière dissoute**

Un film de tensioactifs produisant les micelles peut envelopper certaines molécules pour constituer un complexe d'insertion [99]. Ces molécules sont isolées de façon transitoire des autres molécules réactives et plus particulièrement des molécules d'oxygène entraînant ainsi une protection à l'oxydation [99].

I.4.5.2. Nuisances dans les stations d'épuration

- **Rétention et relargage des tensioactifs dans les boues**

Les tensioactifs peuvent s'attacher aux boues et aux limons par leurs têtes polaires comme par la chaîne hydrophobe [99], la fixation par la tête polaire étant nettement plus forte. La turbulence pourra donc relarguer la fraction labile et réduire la tension de surface de la solution agitée [98]. Il a été montré que les tensioactifs pouvaient s'associer aux particules solides et ainsi échapper aux traitements des stations d'épuration, par adsorption sur les boues.

- **Effet sur la décantation primaire**

Les tensioactifs réduisent la vitesse de décantation en augmentant la stabilité de la suspension.

- **Effet sur la floculation**

En général les tensioactifs gênent la floculation car ils affectent l'hydratation de la particule par orientation de leurs têtes ioniques. Cependant leur action varie avec la nature du flocculant. Les tensioactifs anioniques stabilisent les colloïdes généralement chargés négativement gênant ainsi la clarification de l'eau turbide et de ce fait au lieu de décanter, le floc flottera à la surface [101, 102].

- **Effet sur la filtration**

L'effet des tensioactifs sur la filtration se traduit par une augmentation de la perte de charge. Dans les stations d'épuration, il a été constaté que lors de la filtration sur sable, qui constitue l'étape finale du procédé d'épuration, une concentration supérieure à 20 mg/l de tensioactif affecte l'efficacité de la filtration pour l'élimination de bactéries et des floccs provenant des traitements ultérieurs [102].

Chapitre II

Synthèse et caractérisation
de matériaux HDL et
TiO₂ /HDL

Introduction

La co-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Cette dernière consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants ; les sels étant pris en proportions adéquates.

Dans cette partie, nous examinerons en premier lieu la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al HDL avec différents rapports molaires ($Zn^{2+}/Al^{3+} = 2, 3$ et 4), en deuxième lieu nous nous intéresserons à la synthèse des matériaux Zn-Al HDL en présence de dioxyde de titane (TiO₂) avec un rapport molaire Zn^{2+}/Al^{3+} fixé à 2 et en faisant varier le rapport Ti^{4+}/Al^{3+} ($Ti^{4+}/Al^{3+} = 1.8, 3.6$ et 5.4).

Les matériaux HDL après calcination montrent une activité supérieure à celle des échantillons HDL non calcinés, en raison des propriétés peu communes des phases formées, à savoir, une grande surface spécifique, une meilleure dispersion et une bonne stabilité thermique. Cela nous a menés à l'étude de l'effet de la calcination sur les matériaux HDL, la calcination de nos matériaux a été effectuée à une température de 600 °C. Ensuite, des caractérisations physico-chimiques de tous les matériaux synthétisés (calcinés et non calcinés) seront présentées afin de comprendre les propriétés structurales et texturales des solides synthétisés.

II.1. Protocole expérimental de synthèse des HDL et TiO₂/HDL

Les matériaux Zn-Al HDL ont été synthétisés par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH=10). Cette méthode consiste à additionner deux solutions goutte à goutte en maintenant le pH à une valeur basique constante. La première solution contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.14 moles) et de sels de nitrates d'un métal trivalent $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.066, 0.045 et 0.034 moles) à différents rapports molaires ($Zn^{2+}/Al^{3+} = 2, 3$ et 4) dissous dans 100 ml d'eau distillée. La deuxième solution contient du carbonate de sodium (0.094 moles) et d'hydroxyde de sodium (0.3 moles) dissous dans 100 ml d'eau distillée.

L'addition s'effectue à température ambiante sous une forte agitation magnétique. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à 60 °C pendant 8 heures afin de permettre la croissance des cristaux, puis la suspension est filtrée et lavée plusieurs fois par l'eau distillée afin de supprimer les traces d'ions nitrates et de sodium. Le précipité ainsi préparé, est séché dans une étuve à 60 °C pendant une nuit.

Pour la préparation des matériaux TiO₂/HDL les mêmes étapes de préparation ont été suivies, sauf que la deuxième solution sera constituée de NaOH, Na₂CO₃ et de TiO₂, et avant le commencement de la préparation la solution 2 (NaOH, Na₂CO₃ et de TiO₂) est soumise à une agitation magnétique pendant 2 heures.

Le rapport molaire Zn^{2+}/Al^{3+} a été fixé à 2 et le rapport Ti^{4+}/Al^{3+} est variable ($Ti^{4+}/Al^{3+} = 1.8, 3.6$ et 5.4).

Dans le but d'obtenir des oxydes métalliques une partie des HDL est calcinée à une température de 600°C. La calcination a été effectuée dans un four pendant quatre heures et avec une montée en température de 5°C/min.

Les matériaux HDL et TiO₂/HDL préparés sont nommés respectivement comme suit : Zn(x)Al-HDL et TiO₂(y)/Zn(2)Al-HDL

Les oxydes métalliques obtenus par calcination des HDL sont nommés respectivement comme suit :

Zn(x)Al600

Où :

x : désigne le rapport molaire Zn²⁺/Al³⁺ (x= 2, 3 et 4).

y : désigne le rapport Ti⁴⁺/Al³⁺ (y=1.8, 3.6 et 5.4).

600 : désigne la température de calcination (600°C).

La figure 7 résume les différentes étapes de préparation de nos matériaux :

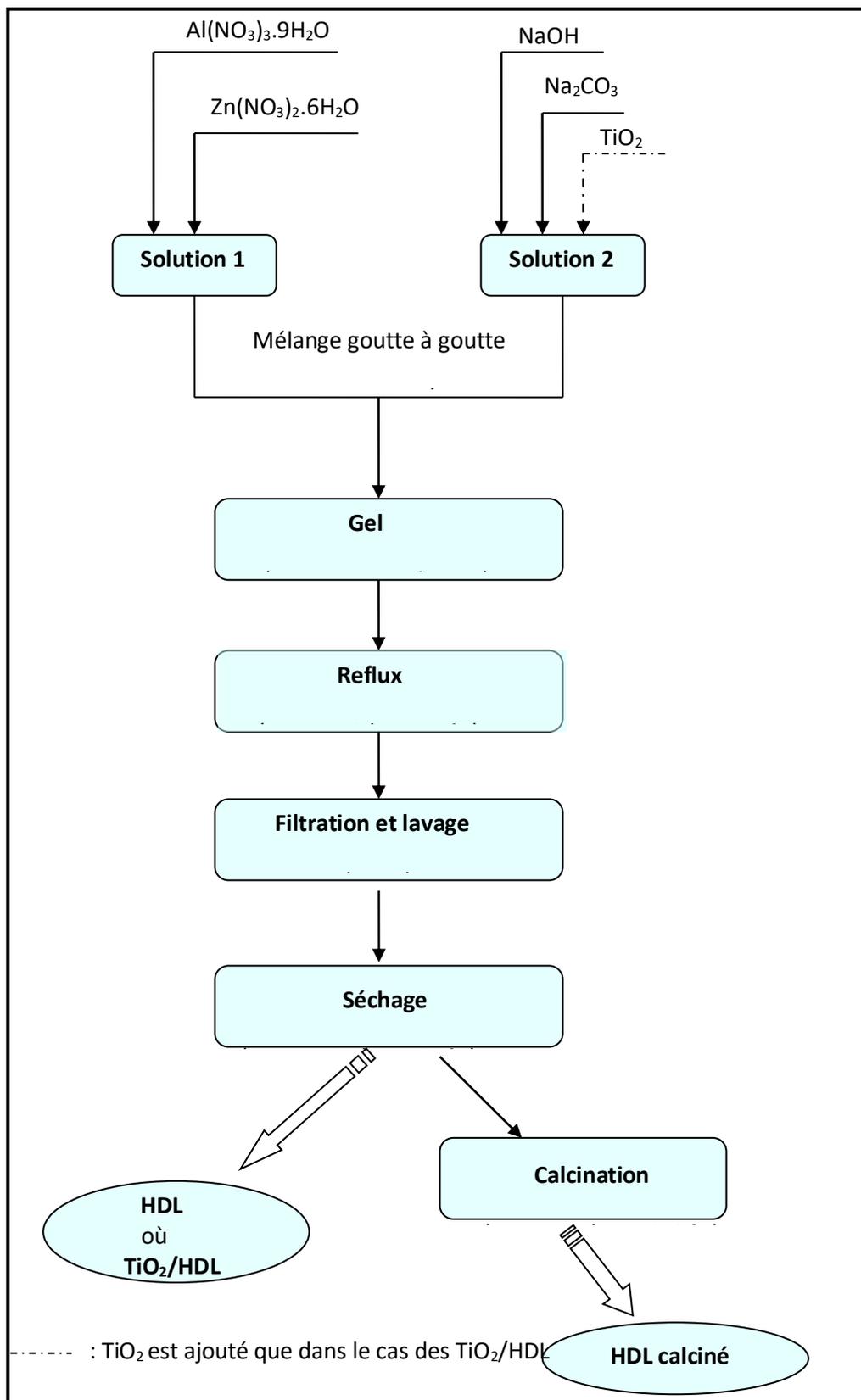


Figure 7 : Etapes de préparation des matériaux

II.2. Caractérisation physicochimique des matériaux

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les matériaux ainsi préparés ont été caractérisés par diffraction de rayons X à l'aide d'un diffractomètre X'Pert Pro Panalytical, (raie K α du cuivre, $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), et les spectres sont exploités avec le logiciel X Pert Data Collector. Les résultats obtenus grâce à la DRX peuvent fournir des informations sur feuillet et sur l'espace interfeuillet.

II.2.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) des HDL et TiO₂/HDL

Les diffractogrammes des rayons X obtenus (Figure 8) révèlent des pics de diffraction de la phase hydrocalcite aux faibles angles de diffraction. Ces pics sont intenses, symétriques et correspondent aux plans réticulaires (003), (006) et (012), respectivement. Des pics larges et asymétriques sont révélés aux angles de diffraction plus élevés, ces pics correspondent aux plans réticulaires (015), (018), (110) et (113), respectivement. Les pics basal deviennent plus intenses à mesure que le rapport molaire (Zn²⁺/Al³⁺) diminue, ceci suggère une augmentation de la cristallinité des matériaux.

Par ailleurs, la phase ZnO de faible intensité a été aussi identifiée pour les échantillons Zn(2)Al-HDL et Zn(3)Al-HDL. La phase ZnO est généralement détectée dans les structures HDL [103, 104, 105].

Les distances interréticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres de maille a et c des HDL préparés, tel que le paramètre a représente la distance moyenne cation-cation au sein d'une couche de type brucite, il est calculé à partir du plan réticulaire (110) par la relation suivante ($a = 2 \times d_{110}$). D'autre part, le paramètre c correspond à trois fois la distance entre deux feuillets hydroxylés, le paramètre c est donné par la formule suivante : ($c = 3 \times d_{003}$). La distance interlamellaire peut être calculée en utilisant la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$$

où

λ : Représente la longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : Distance entre deux plans d'atomes consécutifs et appartenant à la même famille de plans (hkl).

θ : Angle de diffraction.

Les valeurs de a et c obtenues pour les HDL préparés sont regroupées dans le tableau 3, ces valeurs sont proches à celles rapportées par d'autres auteurs [106, 107].

Les résultats obtenus montrent une augmentation des paramètres de maille a et c en augmentant le rapport molaire (Zn²⁺/Al³⁺), ces variations des paramètres a et c s'expliquent par la différence des rayons ioniques des cations métalliques Zn²⁺ (0.74 nm) et Al³⁺ (0.5 nm). Une augmentation du rapport Zn²⁺/Al³⁺ conduit d'une part à une dilatation structurale et donc à une augmentation du paramètre de maille a , et d'autre part à une

diminution de la densité de charge des feuillets et donc à des forces d'attractions coulombiennes feuillets anions plus faibles. Cela se traduit par une augmentation de la distance interlamellaire et donc du paramètre de maille c .

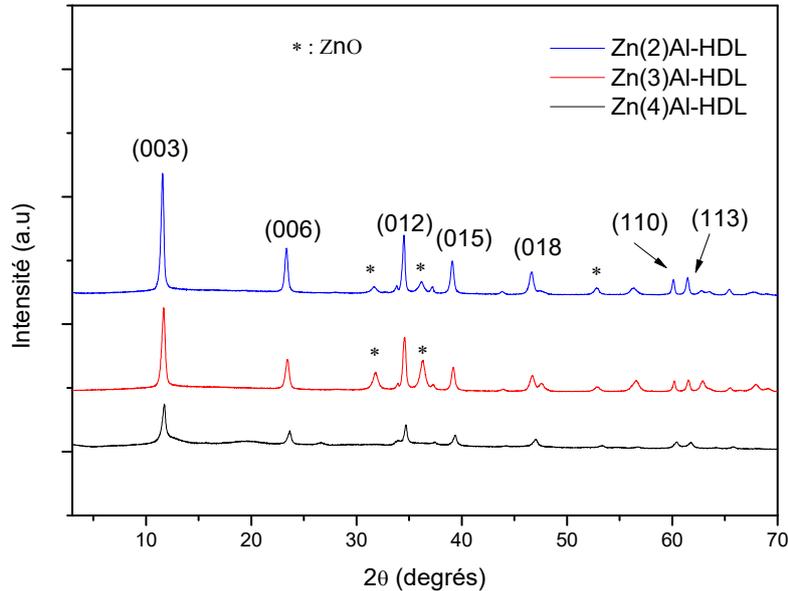


Figure 8 : Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL

Tableau 3 : Paramètres de maille de matériaux HDL.

Echantillon	Paramètres de maille (nm)		Distance interlamellaire (nm)	
	a	c	d ₀₀₃	d ₁₁₀
Zn(2)Al-HDL	0.3061	2.2539	0.7513	0.1530
Zn(3)Al-HDL	0.3069	2.2637	0.7545	0.1534
Zn(4)Al-HDL	0.3076	2.2896	0.7632	0.1538

La figure 9 représente les spectres de diffraction des rayons X de TiO₂ commercial et des matériaux TiO₂/HDL. Les diffractogrammes de TiO₂ obtenus montrent que le TiO₂ commercial se compose des deux phases anatase (JCPDS #21-1272) et rutile (JCPDS #21-1276). Les raies aux angles de diffraction de 25.343, 26.681, 37.840, 48.085, 53.926, 55.102 et 59.966° correspondent aux réflexions du (101), (004), (200) et (105) (211) et (204) aux plans de cristal de (TiO₂) d'anatase. Les raies aux angles de diffraction de 26.681 et 36.999° correspondent aux réflexions du (110), aux plans de cristal de (TiO₂) rutile.

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons HDL synthétisé en présence de TiO₂ (figure 9) révèlent des pics de diffraction caractéristique de la phase hydrotalcite tels que (003), (006), (012), (015), (018), (110) et (113). Ils révèlent aussi des pics significatifs caractérisant le TiO₂ sous forme anatase et rutile. L'apparition des pics caractérisent le TiO₂ confirme l'incorporation des particules de TiO₂ dans nos matériaux, et il est à noter que le TiO₂ ajouté n'affecte pas la structure hydrotalcite.

On constate que l'intensité des pics caractéristique de la phase hydrotalcite dans les trois échantillons a été diminuée en comparaison avec les pics obtenus dans l'échantillon Zn(2)Al-HDL. Ce résultat est dû au désordre engendré par l'incorporation des particules de TiO₂ dans les feuillets des HDL [108, 109].

Les valeurs de paramètres de maille *a* et *c* obtenues pour les TiO₂/HDL préparés sont regroupées dans le tableau 4.

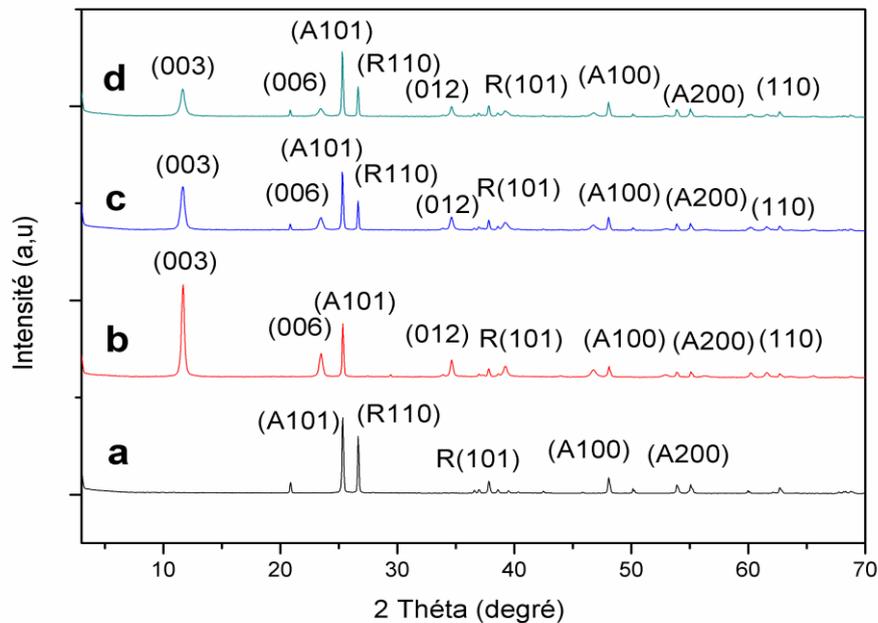


Figure 9 : Diffractogrammes des rayons X de matériaux TiO₂/HDL et TiO₂
 (a) TiO₂, (b) TiO₂(1.8)/Zn(2)Al-LDH,
 (c) TiO₂(3.6)/Zn(2)Al-LDH, (d) TiO₂(5.4)/Zn(2)Al-LDH,

Tableau 4 : Paramètres de maille de matériaux TiO₂/HDL.

Echantillon	Paramètres de maille (nm)		Distance interlamellaire (nm)	
	a	c	d ₀₀₃	d ₁₁₀
TiO ₂ (1.8)/Zn(2)Al-HDL	0.30732	2.27073	0.75691	0.15366
TiO ₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL	0.30738	2.27343	0.75781	0.15369
TiO ₂ (5.4)/Zn(2)Al-HDL	0.30732	2.27637	0.75879	0.15366

II.2.1.2. Diffraction des rayons X des HDL calcinés

On observe sur les diffractogrammes de RX des échantillons HDL calcinés (Figure 10) la disparition des raies de diffraction caractéristiques de la structure hydrotalcite, on note que seule la phase ZnO est identifiée en accord avec la fiche JCPDS n° 36-1451. Par ailleurs, à cette température de calcination (600°C) les oxydes d'aluminium Al₂O₃ sont généralement à l'état amorphe et donc non détectables par diffraction des rayons X.

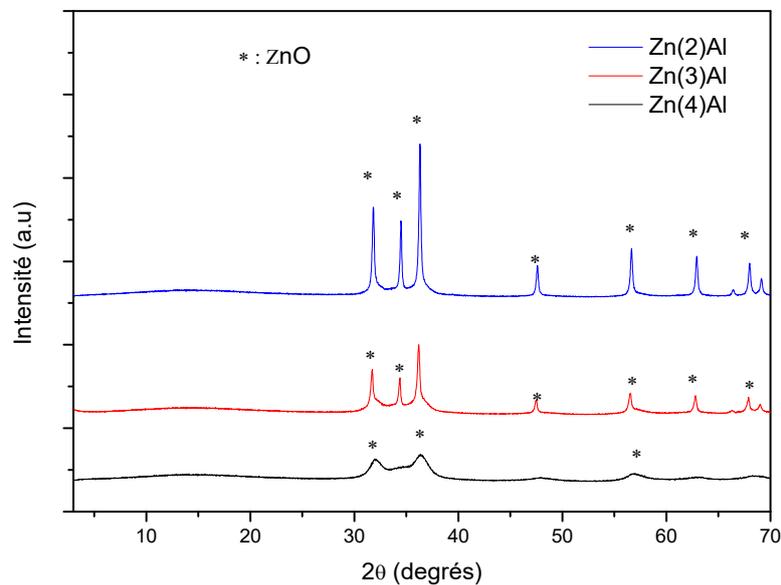


Figure 10 : Diffractogrammes des rayons X de matériaux HDL calcinés

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La méthode d'analyse spectroscopique à infrarouge est une technique très utilisée pour l'étude de matériaux type hydroxyde double lamellaire. Elle permet de mettre en évidence les groupements moléculaires présents dans ces composés. Les analyses IR ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier Bruker ALPHA sur une gamme 400 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹.

II.2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des HDL et TiO₂/HDL

Les spectres d'absorption infrarouge des HDL et TiO₂/HDL sont présentés sur les figures 11 et 12 respectivement. L'allure générale des spectres obtenus est commune à toutes les phases de type HDL et les résultats obtenus sont en parfaite conformité avec ceux donnés dans la littérature [110, 111, 112].

On observe dans les spectres des échantillons HDL une bande large située vers 3321 cm⁻¹, attribuée à la vibration des groupes hydroxyles OH liés à Zn et Al dans les feuillets et à la vibration d'élongation des groupes OH des molécules d'eau présents en interfeuillets et physisorbées sur les échantillons. Tandis que la bande centrée vers 1501 cm⁻¹, correspond aux vibrations de déformation angulaire des molécules d'eau interstitielles δ(H₂O). Les spectres IR révèlent aussi la présence d'une bande large située vers 1350 cm⁻¹ associé au mode de vibration antisymétrique ν₃ des anions carbonatés (CO₂³⁻) des couches intercalaires [113, 114, 115].

Par ailleurs, une multitude de bandes d'absorption sont observées dans la région de 400 - 800 cm⁻¹ et qui peut être attribuée aux vibrations de valence entre le métal et les atomes d'oxygènes (M-O), ainsi que les vibrations de déformation des liaisons oxygène-métal-oxygène (O-M-O) [116, 117, 118].

Les spectres d'absorption infrarouge de TiO₂ commercial et des échantillons type TiO₂/HDL sont présentés sur la figure 12.

La figure 12.a montre les spectres de TiO₂ commercial, des bandes d'absorption aux basses fréquences (400- 800 cm⁻¹) sont observées et qui sont attribuées au mode de vibration de la liaison Ti-O-Ti [119, 120]. Tandis que la bande centrée vers 1100 cm⁻¹, correspond à la vibration symétrique ν₁ des ions carbonates.

Pour les HDL préparés en présence de TiO₂ (Figure 12.b, c, d) on constate la présence des bandes d'absorption situées aux environ de 3450, 1350 cm⁻¹. Ces bandes sont assignées respectivement aux vibrations des groupes hydroxyles OH et à la vibration antisymétrique ν₃ des anions carbonatés (CO₂³⁻) des couches intercalaires. La bande centrée vers 1100 cm⁻¹, correspond à la vibration symétrique ν₁ des ions carbonates.

Les bandes d'absorption aux basses fréquences (400- 800 cm⁻¹) caractérisent les vibrations de valence ν M-O, ainsi que les vibrations de déformation δ O-M-O, ici M réfère au Zn, Al et Ti.

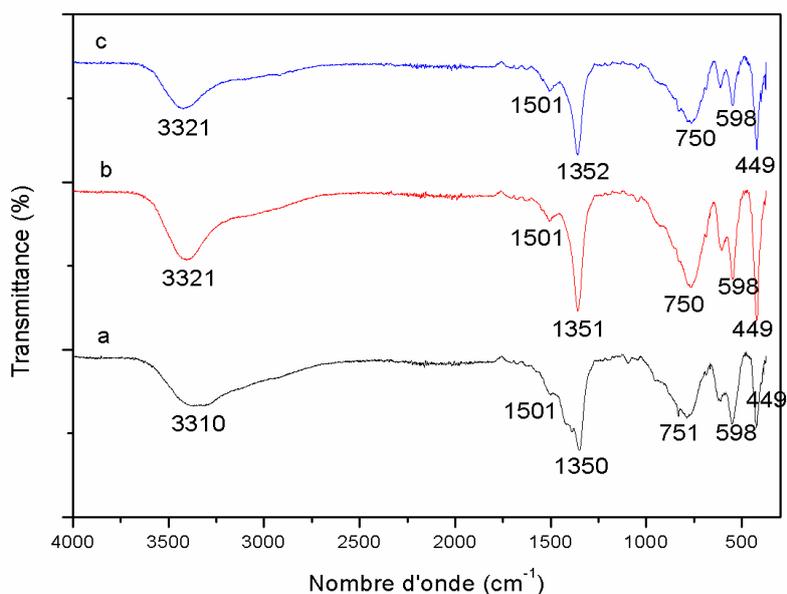


Figure 11 : Spectres Infrarouges des échantillons HDL :
 (a) Zn(2)Al-HDL (b) Zn(3)Al-HDL et (c) Zn(4)Al-HDL

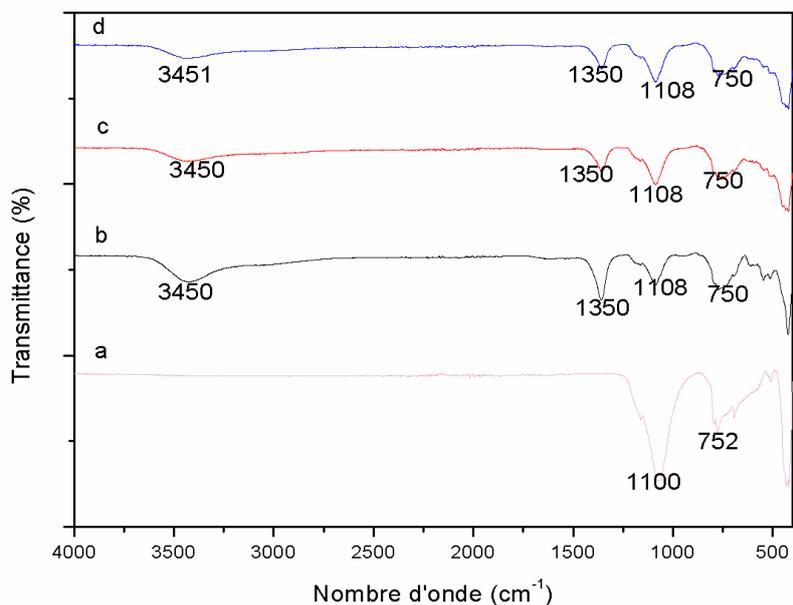


Figure 12 : Spectres Infrarouges des échantillons TiO₂ et TiO₂/HDL :
 (a) TiO₂, (b) TiO₂(1.8)/Zn(2)Al- HDL, (c) TiO₂(3.6)/Zn(2)Al-HDL et
 (d) TiO₂(5.4)/Zn(2)Al-HDL

II.2.2.2. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier des HDL calcinés

Pour les échantillons HDL calcinés à 600 °C (Figure 13), on constate une diminution de l'intensité de premier pic situé vers 3450 cm⁻¹ ; et on constate une disparition de pic situé vers 1501 cm⁻¹ dans les échantillons HDL. Ces changements sont dus à la perte des molécules d'eau en interfeuillet et physisorbée.

On constate une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des ions carbonates (1350 cm⁻¹) des échantillons HDL. Ce résultat est dû à la décarbonatation des échantillons calcinés.

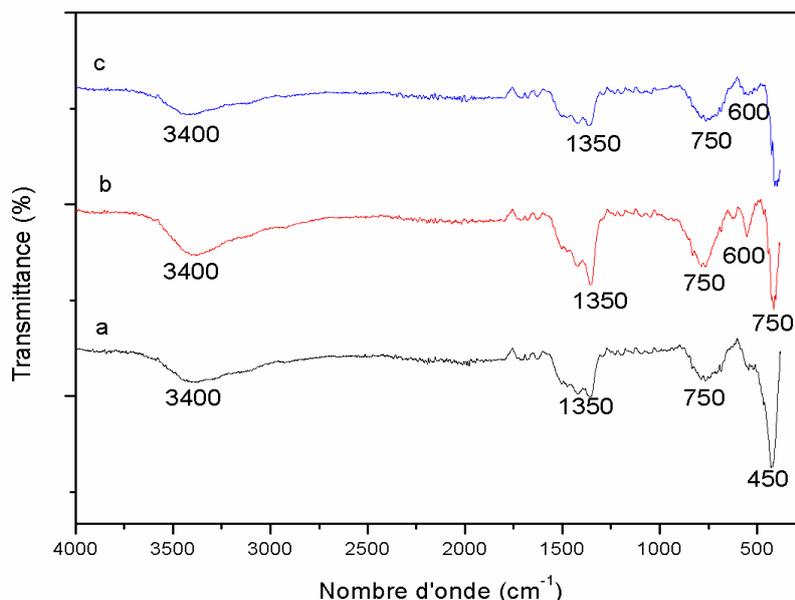


Figure 13 : Spectres Infrarouges des échantillons HDL calcinés :
(a) Zn(2)Al 600, (b) Zn(3)Al 600 et (c) Zn(4)Al 600

II.2.3. Détermination de la surface spécifique (BET)

Afin d'accéder aux propriétés texturales des matériaux préparés, la surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores ont été déterminés à l'aide de la technique d'adsorption-désorption d'azote en utilisant la méthode dite B.E.T. L'appareil utilisé est de marque Micromeritics ASAP 2000.

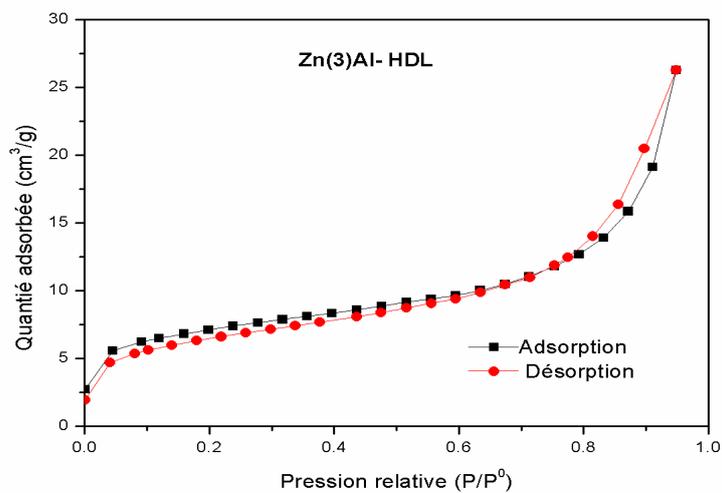
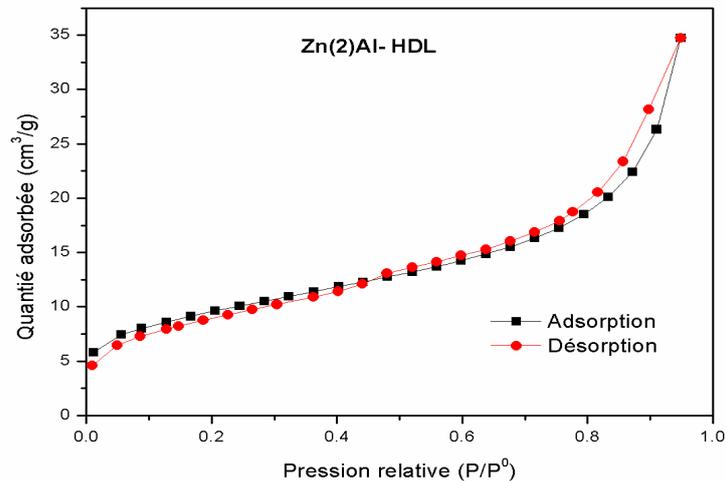
II.2.3.1. Détermination de la surface spécifique des HDL et TiO₂/HDL

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons HDL, TiO₂ et TiO₂/HDL sont représentées sur les figures 14 et 15. L'allure des isothermes est de même type pour tous les échantillons. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis étroite de type H₃ indiquant un caractère mésoporeux avec une taille de pores qui varie entre 2 et 50 nm.

Les valeurs des surfaces spécifiques, volumes poreux et rayons moyen des pores sont regroupés dans les tableaux 5 et 6. Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique, volume poreux des HDL décroît progressivement avec l'élévation du rapport molaire (Zn²⁺/Al³⁺).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (Figure 15) des matériaux TiO₂ et TiO₂/HDL sont similaires à celles enregistrées pour les matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires. Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérésis étroite de type H₃ indiquant un caractère mésoporeux avec une taille de pores qui varie entre 2 et 50 nm.

A l'examen des données regroupées dans le tableau 6, l'incorporation des molécules de TiO₂ dans les matériaux HDL induit une diminution de la surface spécifique et de volume poreux pour tous les échantillons TiO₂/HDL préparés. La diminution de la surface spécifique est due à l'obstruction partielle des pores des HDL par les particules de TiO₂. Ce résultat rejoint celui rapporté dans la littérature [121].



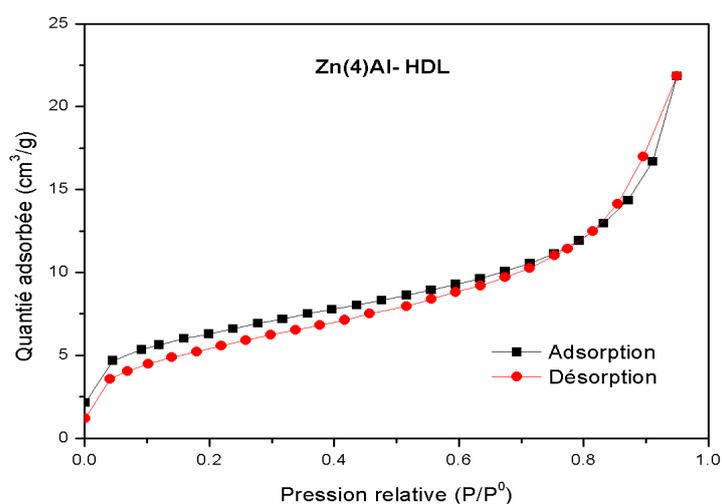


Figure 14: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des HDL

Tableau 5: Paramètres BET des HDL

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Zn(2)Al- HDL	33.2146	0.0537	6.4754
Zn(3)Al- HDL	23.8913	0.0406	6.8042
Zn(4)Al- HDL	22.0809	0.0337	6.1226

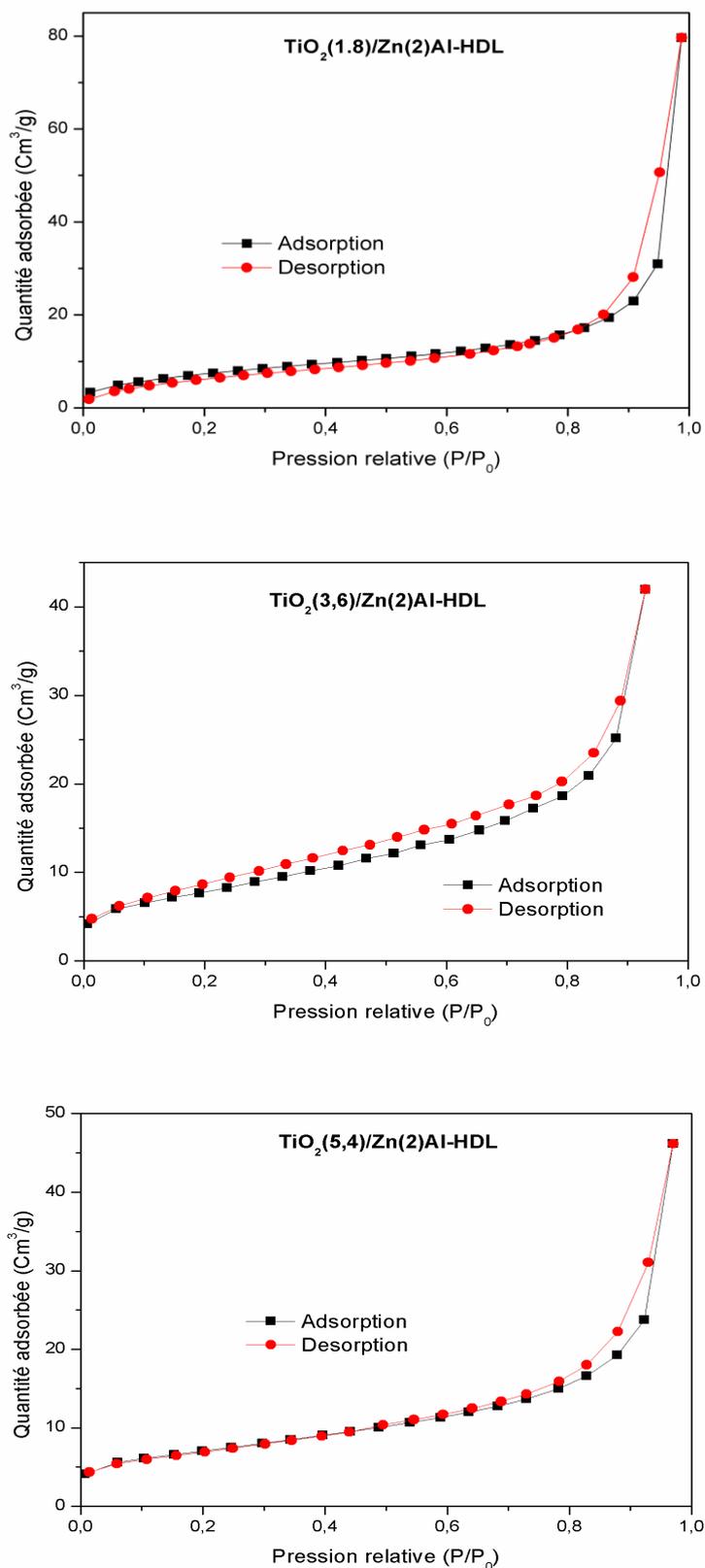


Figure 15: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de TiO₂/HDL

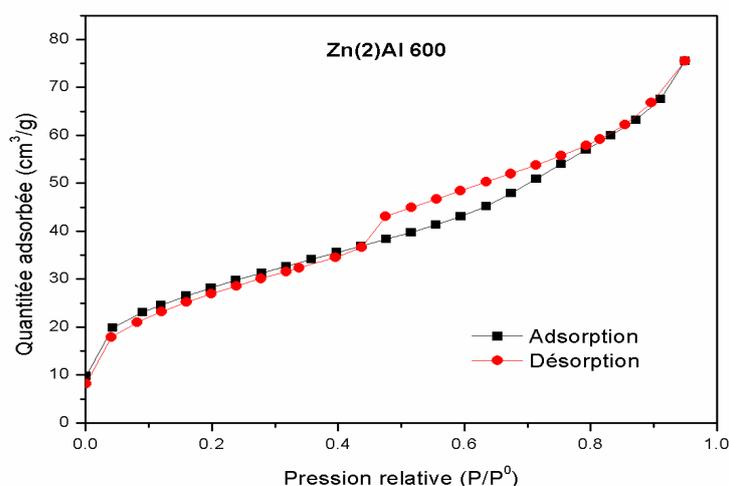
Tableau 6 : Paramètres BET de matériaux TiO₂/HDL

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
TiO ₂ (1.8)/Zn(2)Al-HDL	27.586	0.1231	17.863
TiO ₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL	27.551	0.011	18.388
TiO ₂ (5.4)/Zn(2)Al-HDL	24.87	0.0102	18.386

II.2.3.2. Détermination de la surface spécifique des HDL calcinés

L'allure des isothermes des HDL calcinés (Figure 16) est de même type que celle obtenue dans les HDL non calcinés (type IV) et la boucle d'hystérésis est de type H₃.

Comme attendu, les HDL calcinés à 600 °C donnent des surfaces spécifiques et volumes poreux (Tableau 7) nettement plus élevées que celles de leurs homologues HDL non calcinés. La calcination à une température supérieure à 500 °C induit à l'effondrement de la structure hydrocalcite et conduit à la formation des oxydes métalliques avec des surfaces spécifiques et volumes poreux supérieurs à ceux des HDL [122]. De plus, la calcination des HDL conduit à un dégazage des molécules de H₂O et de CO₂ qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux, ce dégazage conduit à l'augmentation de la surface spécifique [122].



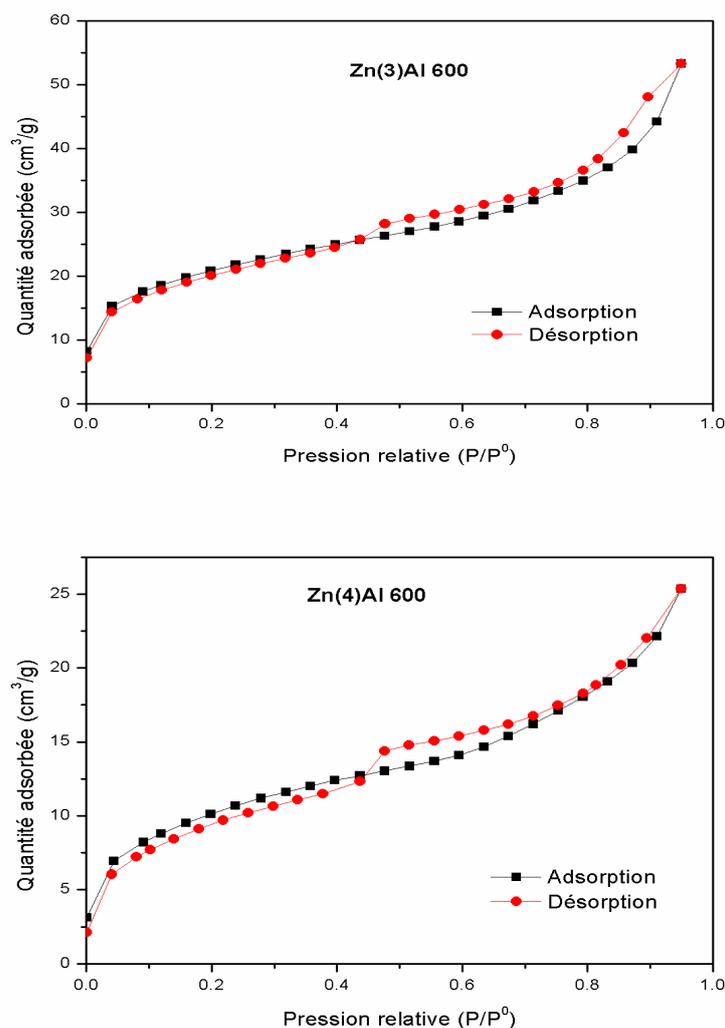


Figure 16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des HDL calcinés

Tableau 7 : Paramètres BET des HDL calcinés

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
Zn(2)Al 600	101.3306	0.1168	4.6127
Zn(3)Al 600	72.0820	0.0823	4.5710
Zn(4)Al 600	36.3497	0.0392	4.3169

II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse

EDS

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. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplé au MEB permet d'analyser la composition chimique d'un échantillon.

Les échantillons préparés ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta 250, couplé à un système complet de microanalyse EDS de type Bruker EDS Quantax 200.

II.2.4.1. Spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) des HDL et TiO₂/HDL

L'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive permet de déterminer qualitativement les éléments présents dans un échantillon. Les spectres d'énergie obtenus par cette technique pour nos échantillons sont portés en annexe 1. Les pourcentages massiques et atomiques correspondants aux éléments Zn, Al et Ti ainsi que les rapports molaires (Zn^{2+}/Al^{3+}) des échantillons sont donnés dans les tableaux 8 et 9.

Il ressort de ces tableaux que les valeurs expérimentales obtenues des rapports molaires (Zn^{2+}/Al^{3+}) sont légèrement inférieurs aux valeurs théoriques au départ de la synthèse. Ce résultat pourrait être attribué à la perte des ions Zn^{2+} durant l'étape de lavage et de filtration. Alors que les valeurs de rapport x ($x = Al^{3+}/Zn^{2+} + Al^{3+}$) obtenues sont comprises entre 0.2 et 0.35 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite [122].

Les résultats EDS des échantillons TiO₂/Zn(2)Al- HDL (Tableau 9) montrent clairement la présence de Titane (Ti) en quantité relativement importante, ce qui confirme l'incorporation des molécules de TiO₂ dans la structure hydrotalcite. Les valeurs du rapport molaire x obtenues sont comprises entre 0.2 et 0.35 g, des valeurs caractéristiques de la structure hydrotalcite.

Tableau 8: Composition chimique des échantillons HDL.

Echantillon	% massique		% atomique		Zn/Al	X
	Zn	Al	Zn	Al		
Zn(2)Al-HDL	54.17	13.86	24.45	15.1	1.61	0.35
Zn(3)Al-HDL	46.34	7.32	17.71	6.78	2.61	0.27
Zn(4)Al-HDL	57.59	6.67	25.28	7.10	3.56	0.21

Tableau 9 : Composition chimique des échantillons TiO₂/HDL.

Echantillon		TiO ₂ (1.8)/Zn(2)Al-HDL	TiO ₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL	TiO ₂ (5.4)/Zn(2)Al-HDL
% (masse)	Zn	26.54	23.34	19.11
	Al	4.12	4.51	3.20
	Ti	14.22	20.16	23.62
% (atomique)	Zn	9.69	8.69	7.10
	Al	5.07	4.07	2.80
	Ti	09.222	10.25	11.98
Zn ²⁺ /Al ³⁺		1.88	2.13	2.53
Ti ⁴⁺ /Al ³⁺		1.01	2.51	4.27
X		0.33	0.31	0.28

II.2.4.2. Spectroscopie d'énergie dispersive des HDL calcinés

Dans le tableau 10 sont reportés les résultats de l'analyse EDS des échantillons HDL calcinés.

Tableau 10: Composition chimique des HDL calcinés

Echantillon	% massique		% atomique	
	Zn	Al	Zn	Al
Zn(2)Al 600	61.56	11.66	30.88	14.09
Zn(3)Al 600	62.61	8.64	30.29	10.12
Zn(4)Al 600	69.85	6.13	37.47	7.91

II.2.4.3. Microscopie électronique à balayage (MEB) des HDL et TiO₂/HDL

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

Les figures 17 et 18 présentent les clichés de microscopie électronique à balayage des échantillons HDL, TiO₂/HDL et TiO₂ commercial. Les matériaux présentent une morphologie sans aucune forme définie, ils se présentent sous forme d'agglomérat avec différentes tailles des grains et plus au moins semblables pour tous les échantillons.

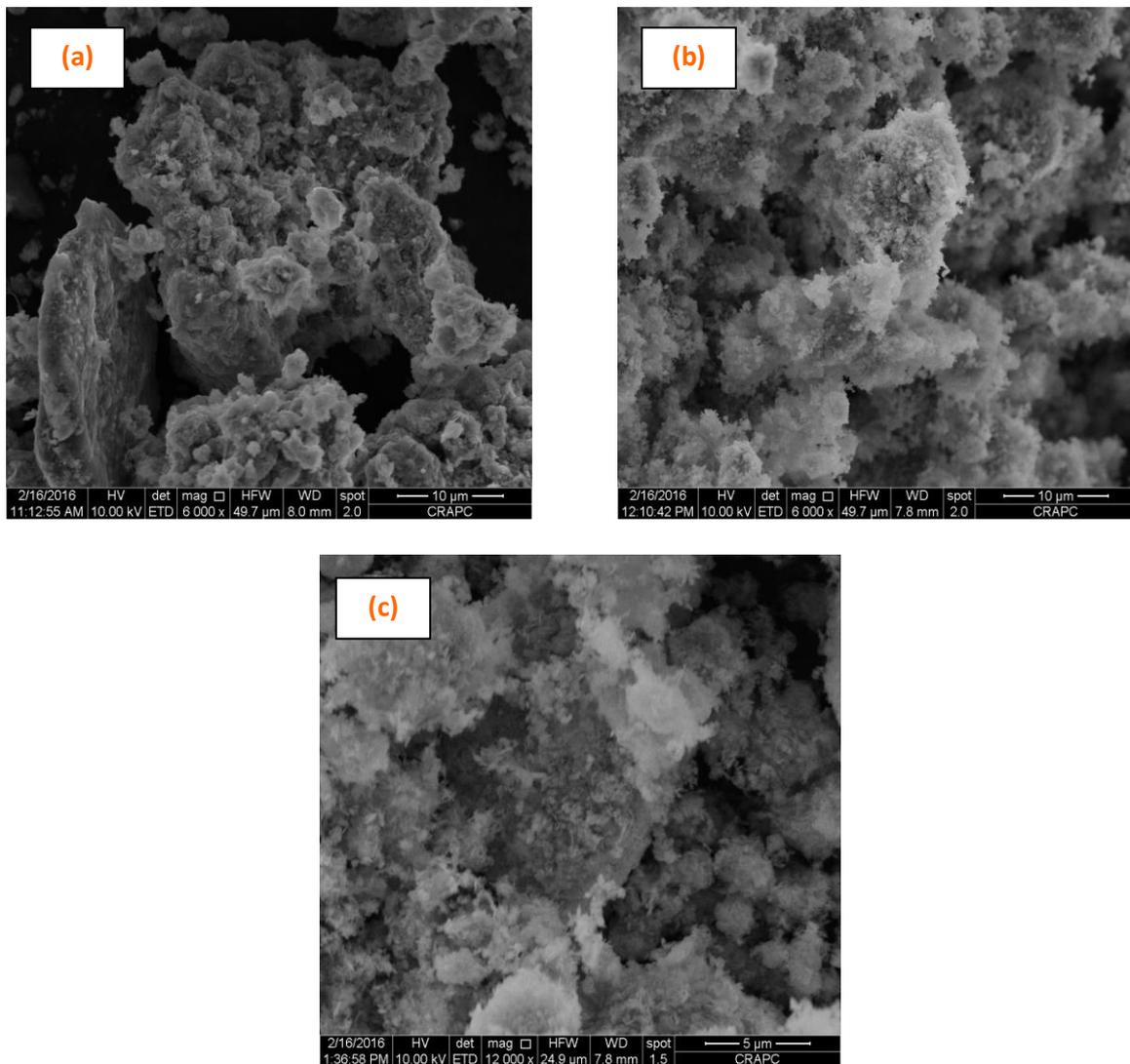


Figure 17 : Clichés MEB des échantillons HDL

a) Zn(2)Al- HDL, b) Zn(3)Al- HDL , c) Zn(4)Al- HDL

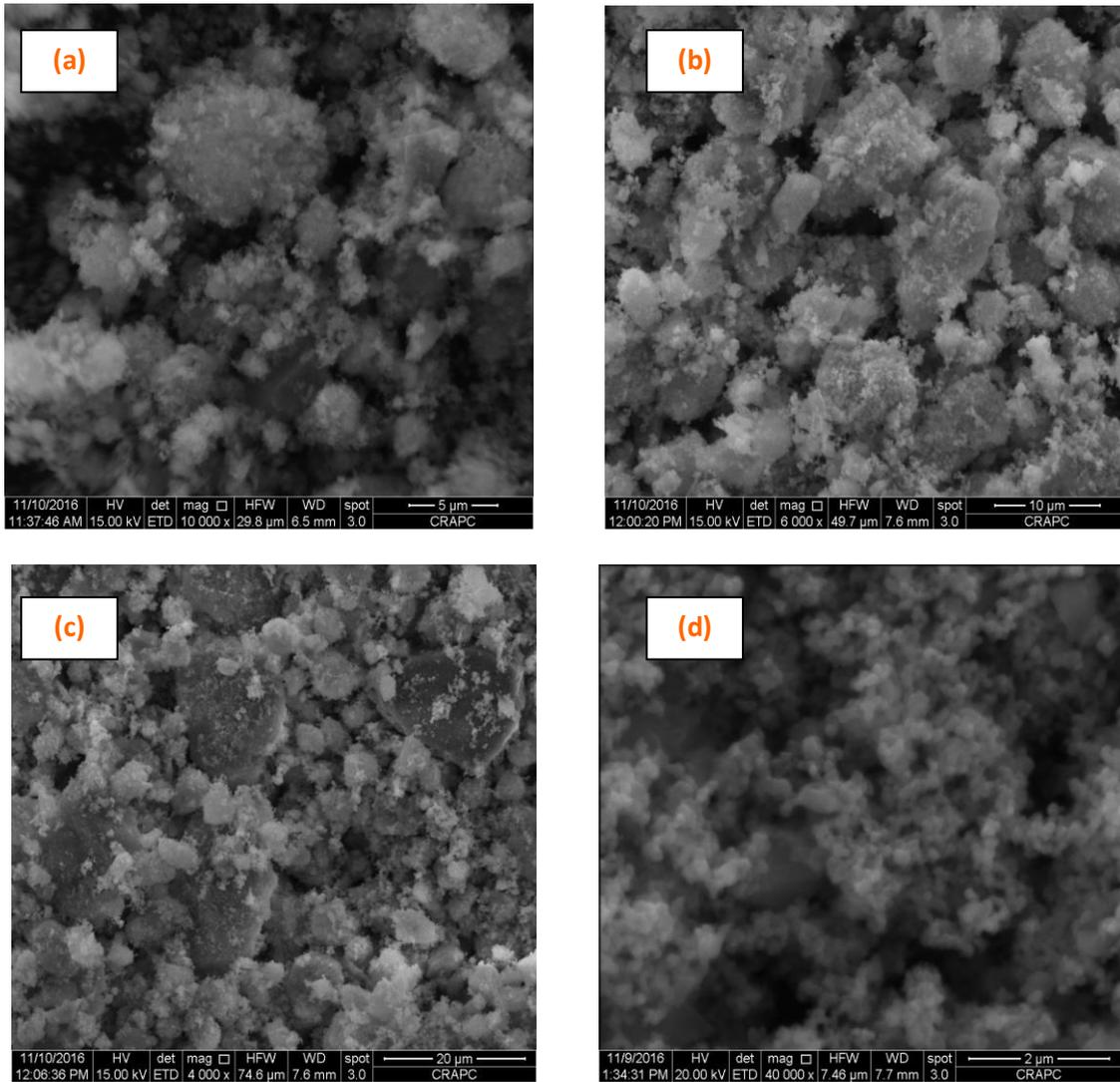


Figure 18 : Clichés MEB des échantillons: a) $\text{TiO}_2(1.8)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL, b) $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL , c) $\text{TiO}_2(5.4)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL et d) TiO_2

II.2.4.4. Microscopie électronique à balayage des HDL calcinés

Une analyse MEB a été aussi effectuée sur les échantillons calcinés, les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus sont regroupés dans la figure 19.

Après calcination nous remarquons qu'une variation est produite dans la morphologie de matériaux.

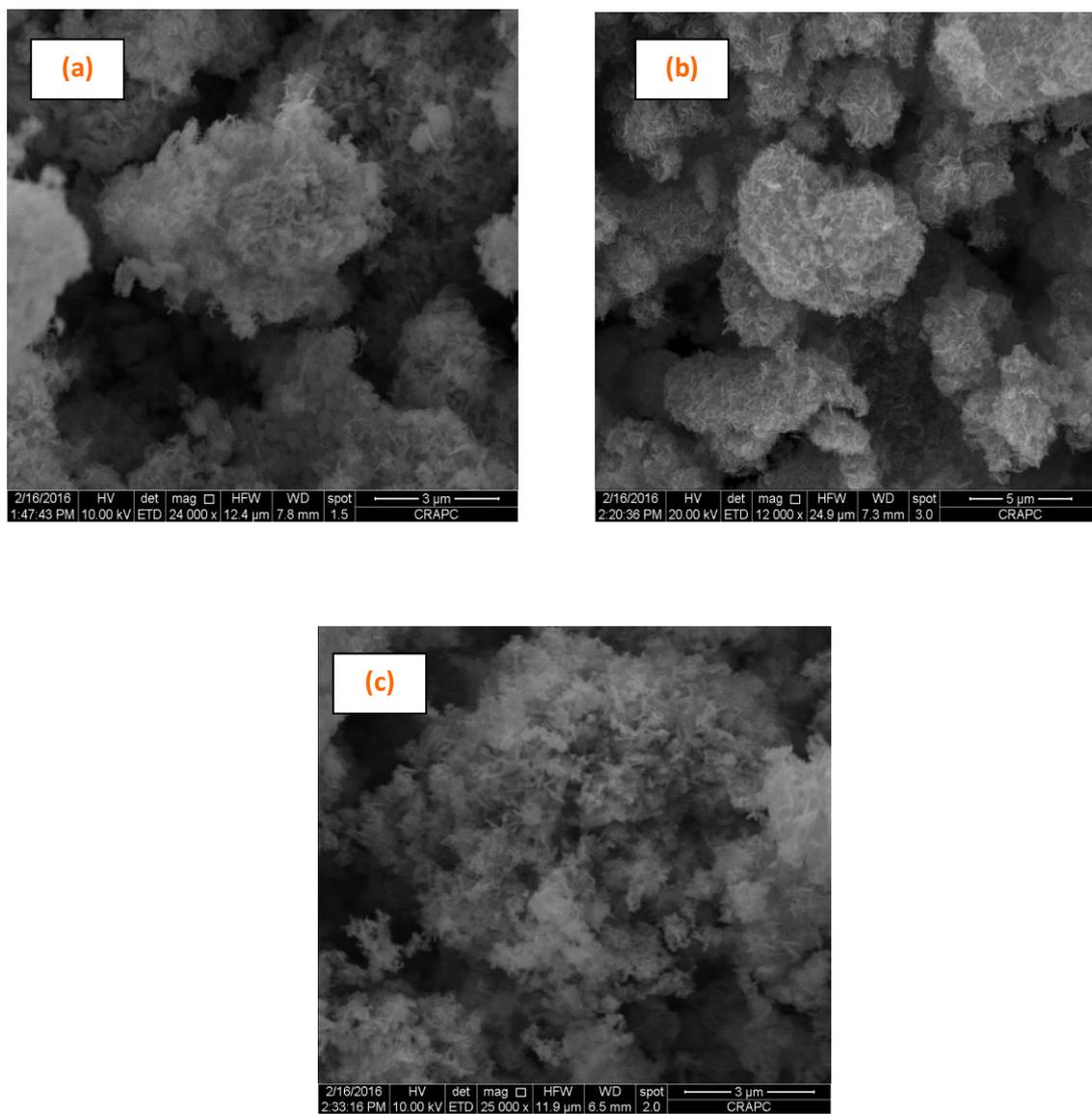


Figure 19 : Clichés MEB des échantillons HDL calcinés
a) $\text{Zn}(2)\text{Al}$ 600, b) $\text{Zn}(3)\text{Al}$ 600 et c) $\text{Zn}(4)\text{Al}$ 600

II.2.5. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

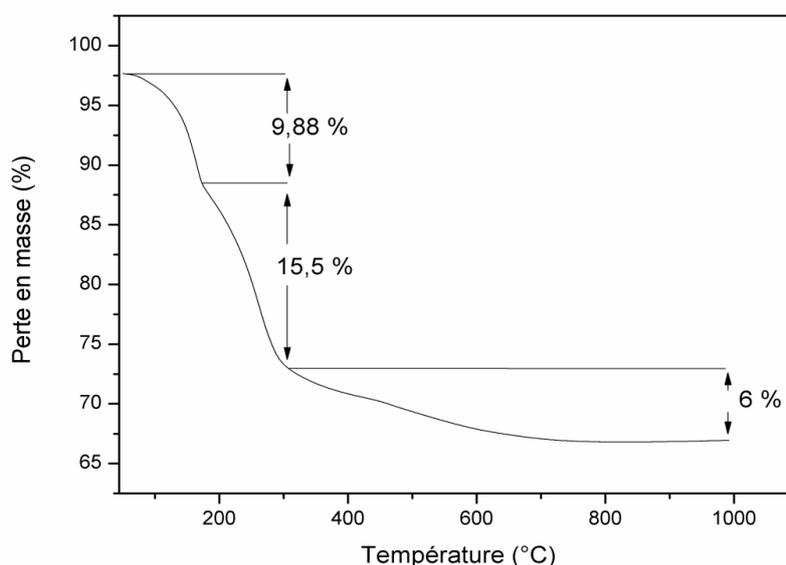
Le comportement thermique des échantillons préparés a été étudié par l'analyse thermogravimétrique. Cette analyse est réalisée avec un calorimètre d'analyse thermique de marque SDT 8600 (TA Instruments). Les analyses ont été réalisées sous flux d'air, de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec un gradient de montée de température de 0.1°C/min.

Les résultats obtenus pour les échantillons HDL et TiO₂/HDL, sont reportés sur les figures 20 et 21. Pour l'ensemble des échantillons, les courbes ATG ont globalement la même allure pour tous les échantillons.

A l'examen des thermogrammes ATG des échantillons, nous pouvons remarquer que la perte en masse s'effectue en 3 étapes ;

- La première perte de masse d'environ 2 - 13 %, qui se produit entre 20 °C et 200 °C, elle est due au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface de chaque matériau, mais aussi à l'élimination de l'eau située dans l'espace interfeuillet
- La deuxième perte de masse 3 - 16 %, qui se produit entre 200 °C et 330 °C, est attribuée à la déshydroxylation (perte des hydroxydes sous forme d'eau).
- A une température supérieure à 400°C survient la dernière perte de masse (1 - 6 %) qui correspond à la décarboxylation (dégagement des anions CO₃²⁻ sous forme CO₂).

(a)



(b)

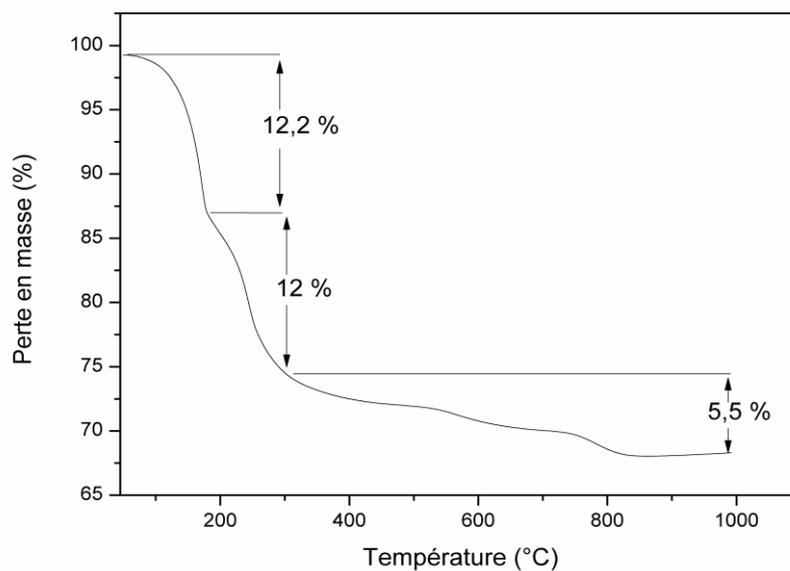
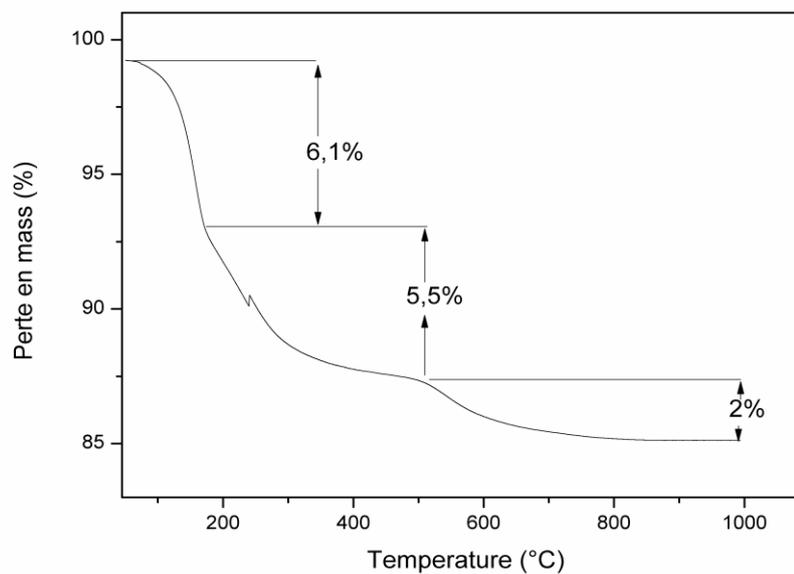
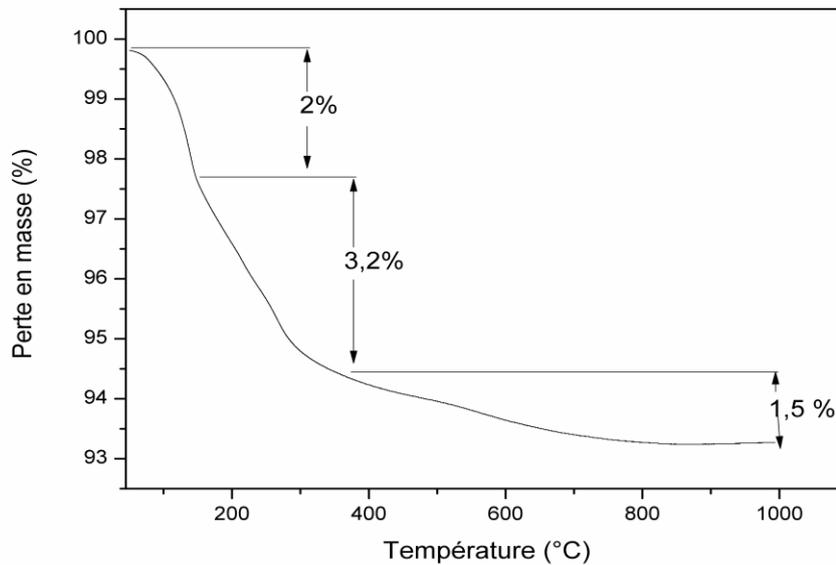


Figure 20 : Courbes ATG des HDL : a) Zn(2)Al- HDL et b) Zn(3)Al- HDL

(a)



(b)

**Figure 21** : Courbes ATG des TiO_2/HDL :a) $\text{TiO}_2(1.8)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL et b) $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL

Conclusion

La synthèse des matériaux Zn-Al-HDL et $\text{TiO}_2/\text{Zn-Al-HDL}$ à différents rapports molaires a été réalisée en utilisant la méthode de co-précipitation.

La caractérisation morphologique et structurale des matériaux, a été effectuée à l'aide de diverses techniques: Diffraction des rayons X, Spectroscopie Infrarouge, analyse BET MEB/EDS et ATG. Les conclusions suivantes peuvent être dégagées de cette caractérisation:

- L'analyse élémentaire effectuée sur ces matériaux montre que les valeurs de rapport molaire X obtenues sont proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydroxalcite.
- La DRX a montré que l'allure générale de différents matériaux préparés est typique aux phases HDL, avec une bonne cristallinité.
- La calcination permet d'obtenir des oxydes avec des surfaces spécifiques assez importantes.
- L'analyse par IR de ces matériaux, nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires, aux vibrations des groupements hydroxylés et de connaître les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques.

Chapitre III

Adsorption du SDS sur
Zn(2)Al–HDL et
Zn(2)Al 600

Introduction

Dans le but de trouver un procédé efficace permettant la remédiation des tensioactifs anioniques se trouvant dans les eaux usées, une étude d'adsorption de SDS en utilisant les matériaux déjà synthétisés a été détaillée dans ce chapitre.

L'efficacité des HDL et HDL calcinés préparés pour l'élimination du SDS des solutions aqueuses a été étudiée selon les étapes ci-dessous :

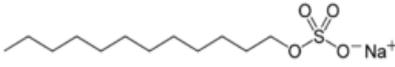
- 1- Etude de l'influence du rapport molaire Zn/Al et de la calcination sur l'adsorption.
- 2- Etude de l'influence des différents facteurs sur l'adsorption du SDS tels que la concentration initiale en SDS, masse d'adsorbant, pH, vitesse d'agitation et température de la solution.
- 3- Etude des isothermes d'adsorption, en l'occurrence, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.
- 4- Etude de la cinétique d'adsorption par application des modèles d'ordre 1, d'ordre 2 et intra intraparticulaire.
- 5- Etude thermodynamique

III.1. Polluant

Le dodecylsulfate de sodium (SDS) est le tensioactif choisi pour cette étude, il appartient à la famille des tensioactifs anionique qui constitue une classe très importante et fréquemment utilisée dans les procédés industriels et dans les produits cosmétiques.

Les caractéristiques physico-chimiques du SDS sont données dans le Tableau 11 :

Tableau11 : Caractéristiques physico-chimiques du SDS

Propriété	SDS
Formule brute	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	288.379
Solubilité dans l'eau (g/l)	100
CMC (mg/cm ³)	5

III.2. Protocole expérimental d'adsorption

Les tests d'adsorption ont été réalisés selon la méthode dite en batch. Cette méthode consiste à mettre en contact sous agitation 50 ml d'une solution aqueuse du SDS de concentration connue avec une quantité connue d'adsorbant. La solution SDS avec l'adsorbant est placée dans erlenmeyer de 250 ml de contenance puis placée dans un agitateur multi postes (25 postes) de marque KS 4000, IKA, Germany). Après un temps d'agitation fixé préalablement la solution avec l'adsorbant est récupérée puis filtrée avec un papier filtre, le filtrat récupéré est analysé par spectroscopie UV à la longueur d'onde de 246 nm afin de déterminer la concentration résiduelle en SDS. La détermination de la concentration résiduelle en SDS est déterminée par la méthode développée par Jurado (Annexe 2) [123].

La quantité du SDS adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est calculée en utilisant la formule suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m}$$

Où :

- C_0 et C_t (mg/l) : concentrations du SDS, respectivement à l'instant initial et à l'instant t
- V (l) : volume de la solution
- m (g) : masse de l'adsorbant

III.3. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du SDS

III.3.1. Effet du rapport molaire (Zn/Al) et de la calcination sur l'adsorption

Dans le but d'étudier l'effet du rapport molaire sur l'adsorption du SDS, des essais d'adsorption ont été menés avec des matériaux HDL synthétisés avec trois rapports molaires différents (R= 2, 3 et 4). Des quantités de 0.05 g de matériau HDL avec des rapports molaires différents (R= 2, 3 et 4) sont dispersées dans 50 ml des solutions SDS de concentration initiale de 100 mg/l, pH de la solution est égale à 6, température = 25 °C et vitesse d'agitation est égale à 200 tr/mn.

Afin de déterminer l'effet de calcination sur l'adsorption du SDS, des essais d'adsorption ont été menés avec des matériaux HDL synthétisés avec trois rapports molaires différents (R= 2, 3 et 4) et calciné à 600 °C.

D'après les résultats obtenus (Figure 22) le matériau HDL avec le rapport molaire R=2 présente la plus grande capacité d'adsorption par rapport aux autres rapports molaires. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'avec le rapport molaire R=2, les feuillets sont

chargés plus positivement que dans le cas des autres rapports; par conséquent ils sont ainsi plus aptes à fixer plus d'anions du SDS (chargé négativement) pour compenser cet excès de charge positive des feuillettes. On peut aussi attribuer ce résultat à la surface spécifique du matériau Zn(2)Al-HDL qui est plus élevée par rapport aux matériaux.

Les matériaux HDL calcinés présentent des capacités d'adsorption plus grandes par rapport aux matériaux non calcinés. L'amélioration de la capacité d'adsorption des HDL calcinés est due d'une part, à l'augmentation de la surface spécifique après l'opération de calcination et aussi au départ des anions intercalés essentiellement le CO_2^{-3} . Plusieurs auteurs ont reporté que CO_2^{-3} est un obstacle majeur pour la fixation des anions dans les matériaux HDL [124, 125, 126].

Pour la suite de ce travail, nous avons fixé le rapport molaire à R=2.

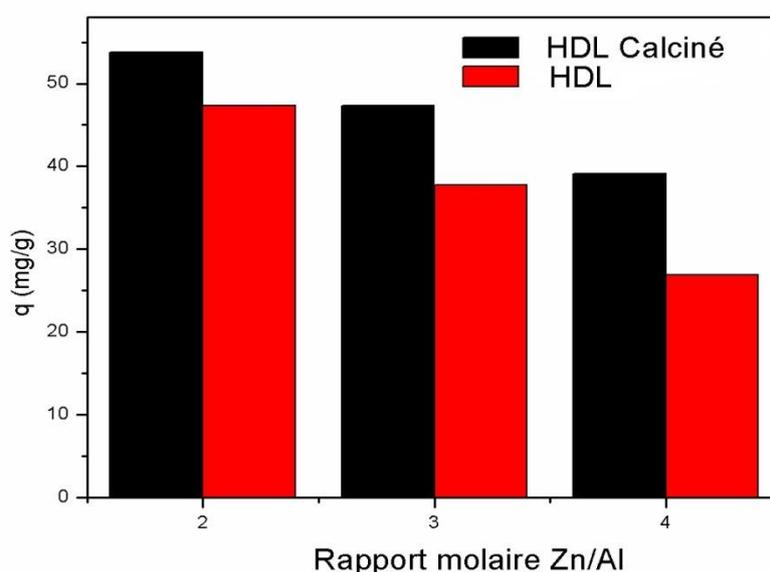


Figure 22 : Effet du rapport molaire (Zn/Al) et de la calcination sur l'adsorption du SDS ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant= 0.05 g, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

III.3.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en SDS

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de la saturation de l'adsorbant, ainsi d'examiner l'influence de la concentration initiale en SDS sur la capacité d'adsorption, nous avons varié la concentration initiale en SDS (10 - 100 mg/l) en gardant les autres paramètres constants (masse d'adsorbant = 0.05 g, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn).

Les résultats obtenus pour les deux adsorbants (Figures 23 et 24) montrent que la cinétique d'adsorption du SDS se fait en deux étapes :

La première étape consiste en une adsorption rapide et qui a lieu en quelques dizaines de minutes. Cette étape d'adsorption correspond à un transfert de molécules de SDS de la phase liquide à la surface de l'adsorbant. Cette adsorption rapide peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface d'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Dans la deuxième étape d'adsorption on remarque une régression progressive de la quantité adsorbée due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de l'adsorbant. Après un certain temps les quantités adsorbées deviennent presque constantes, donc l'équilibre est atteint après un temps de contact de 120 min pour les deux adsorbants.

D'après les résultats obtenus, il apparaît qu'avec l'adsorbant Zn(2)Al600 (calciné à 600 °C), il y a une amélioration sur la capacité d'adsorption du SDS. Ce résultat peut être dû l'augmentation de la surface spécifique de Zn(2)Al600 après calcination.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption du SDS augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du SDS, pour les deux adsorbants. Ce résultat s'explique par le fait qu'aux grandes concentrations initiales en SDS la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité du SDS adsorbé par unité de masse d'adsorbant, sera plus importante. En outre, l'augmentation des concentrations initiales augmente le nombre de collisions entre les molécules du SDS et l'adsorbant, par conséquence augmentation du processus d'adsorption [127, 128, 129].

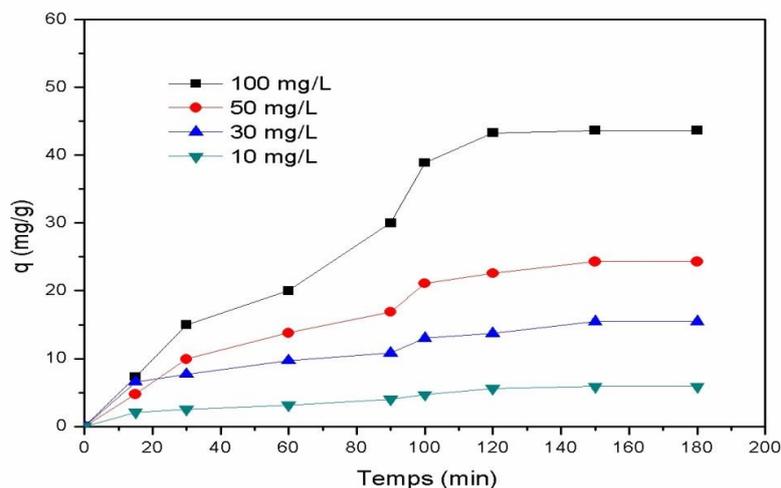


Figure 23 : Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al-HDL (masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

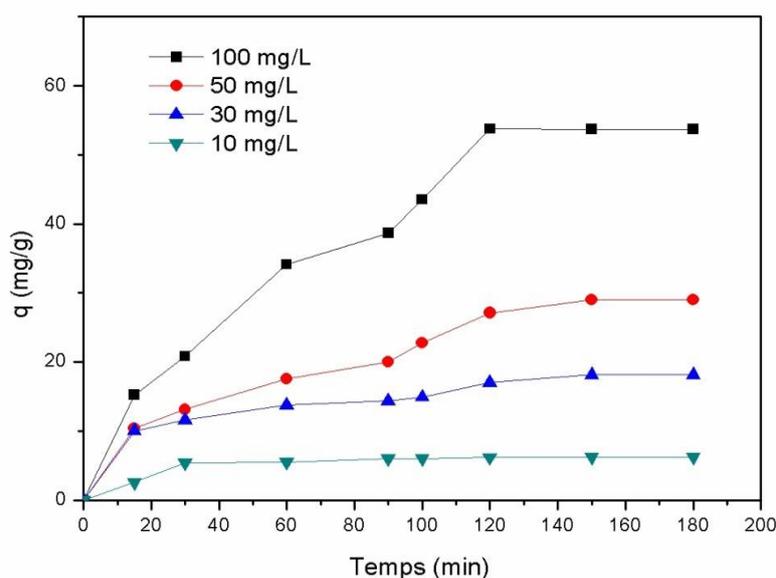


Figure 24 : Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al600 (masse adsorbant = 0.05 g, pH = 6, T = 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

III.3.3. Effet de la quantité d'adsorbant

Afin d'optimiser la masse d'adsorbant pour l'élimination du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600, une étude a été effectuée avec différentes masses d'adsorbant (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 et 0.8 g) et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 100$ mg/l, pH = 6, T = 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn).

Les courbes représentant la variation de la quantité adsorbée du SDS en fonction de la masse d'adsorbant utilisée sont représentées par la figure 25. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant conduit à la diminution de la capacité d'adsorption, ceci est dû à l'agrégation des particules de l'adsorbant en augmentant sa masse. Cette agrégation engendre une diminution de la surface totale des particules du matériau disponible à l'adsorption du SDS et par conséquent du nombre de sites actifs.

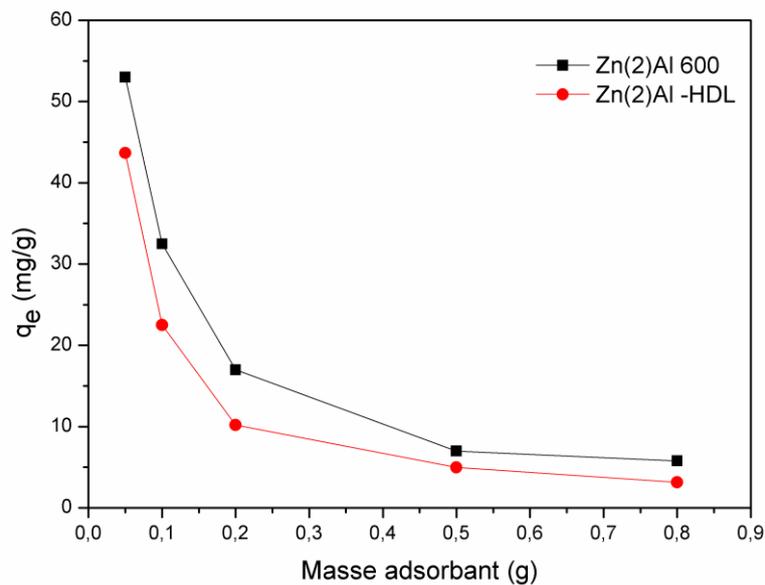


Figure 25 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ($C_0 = 100$ mg/l, pH= 6, $T = 25$ °C, $V_a = 200$ tr/mn)

III.3.4. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du SDS

Le pH est un paramètre important dans toute étude d'adsorption, sa valeur optimum pour la fixation d'un polluant dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure du polluant étudié. Par conséquent, l'adsorption du SDS sur les deux adsorbants a été examinée à différents pH (2, 4, 6, 8 et 10) en maintenant les autres paramètres constants ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant= 0,05 g, $T = 25$ °C, $V_a = 200$ tr/mn). Le pH est préalablement ajusté par ajout de l'acide nitrique (HNO_3) et de la soude (NaOH).

Les variations des quantités adsorbées du SDS en fonction du pH du milieu sont présentées sur la figure 26. Les résultats obtenus, montrent que pour des valeurs de pH inférieures à 6, une diminution dans la capacité d'élimination du SDS est observée, ceci est dû à la dissolution partielle du matériau HDL dans le milieu acide. Dans le domaine du pH basique les deux matériaux présentent un faible pouvoir d'élimination du SDS. Ce résultat s'explique par la présence dans la solution des groupements hydroxyles et des carbonates issus de la dissolution du CO_2 libre. Ces derniers entrent en compétition avec les ions SDS sur les sites actifs, ce qui diminue l'adsorption des molécules du SDS. Des résultats semblables ont été obtenus par Marcio J. d. R. et al, pour l'adsorption de sodium Dodecylbenzenesulfonate par l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ [130].

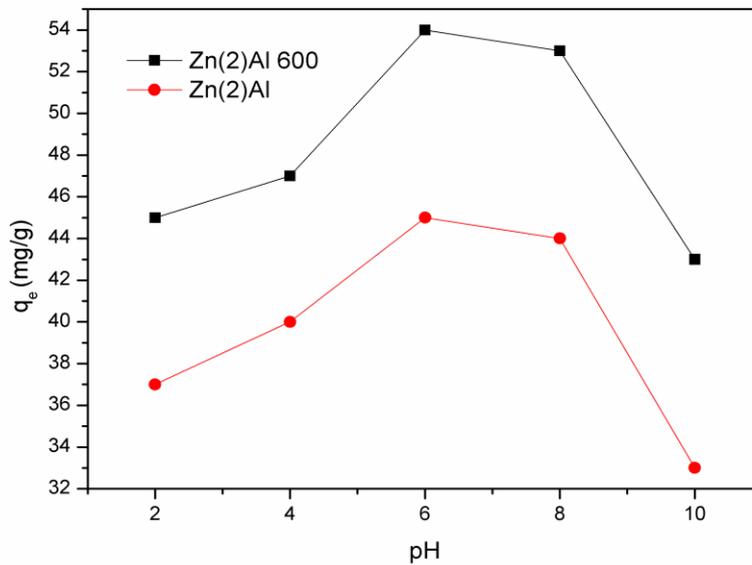


Figure 26 : Effet du pH sur l'adsorption du SDS sur le Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600
($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $V_a = 200$ tr/mn)

III.3.5. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS

Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'adsorption du SDS sur les deux adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al-600. On a réalisé des tests d'adsorption dont on a varié la vitesse d'agitation entre 120 et 350 tr/min, et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g pH= 6, $T = 25$ °C).

Les résultats illustrés sur la figure 27 montrent que la capacité d'adsorption du SDS augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à la vitesse 200 tr/min au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, et par conséquent favorise le processus d'adsorption jusqu'à une certaine limite. Dans le cas des vitesses d'agitation plus élevées, les grains de l'adsorbant sont entraînés et l'adsorbant n'a pas le temps de se fixer sur la surface de l'adsorbant.

Nous pourrions donc conclure que pour une meilleure adsorption du SDS sur les deux adsorbants, la vitesse optimale d'agitation du mélange réactionnel est de 200 tr/mn.

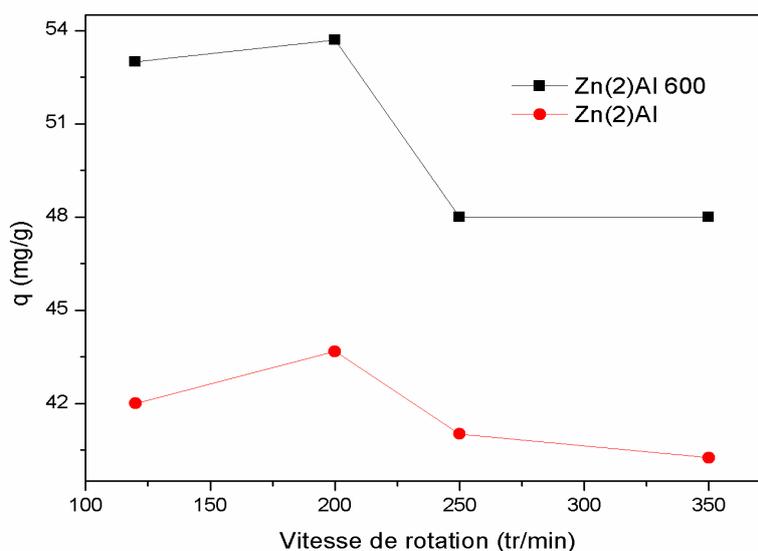


Figure 27 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, pH= 6)

III.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption pour les deux adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ont été établies, à température ambiante, en mettant en contact 0.05 g d'adsorbant avec 50 ml d'une solution du SDS à différentes concentrations (5 – 120 mg/l). Les suspensions sont agitées pendant un temps d'équilibre de 120 min et à une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Trois modèles d'isothermes d'adsorption ont été appliqués à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich et Temkin.

III.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le modèle le plus utilisé pour décrire le processus d'adsorption, il suggère une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques.

En traçant la courbe $1/q_e$ en fonction $1/C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure 28, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Langmuir.

Les valeurs des paramètres de Langmuir q_m , K_L et R_L ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont représentés dans le tableau 12.

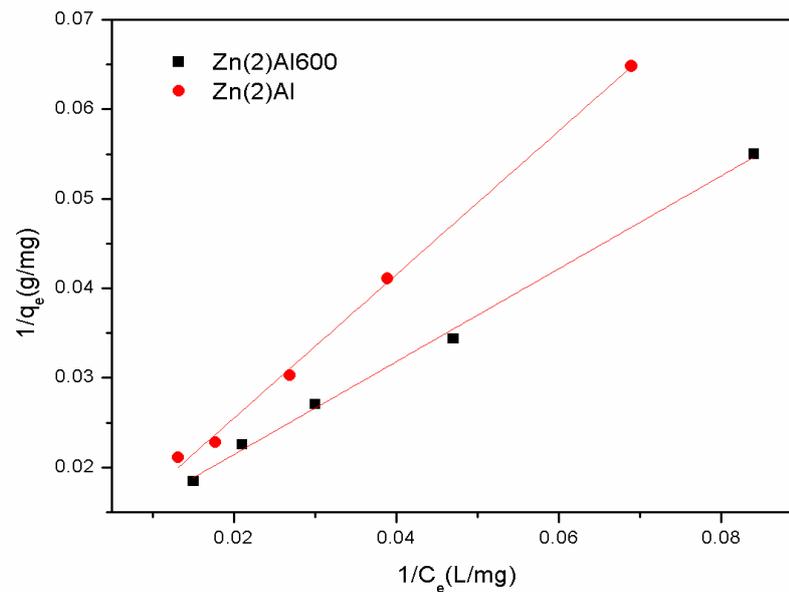


Figure 28 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600 ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn)

III.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes avec formation de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface.

En traçant la courbe $\ln q_e$ en fonction $\ln C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure 29, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Freundlich.

Les valeurs des paramètres de Freundlich K_f et n ainsi que le coefficient de corrélation R^2 sont représentés dans le tableau 12.

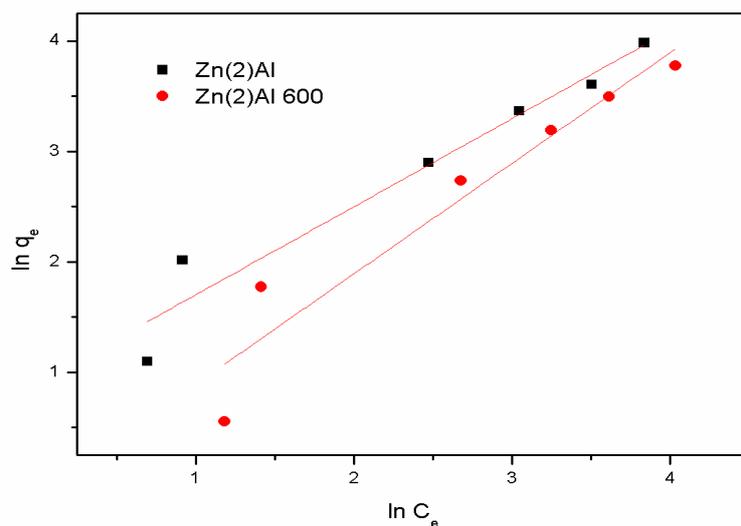


Figure 29 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn)

III.4.3. Modèle de Temkin

En traçant la courbe q_e en fonction $\ln C_e$, on obtient les courbes représentées par la figure 30, correspondant à l'expression linéaire du modèle de Temkin.

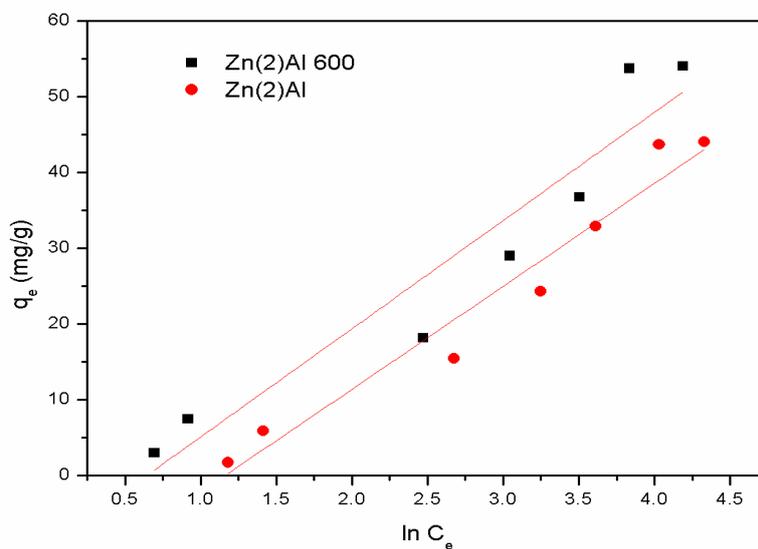


Figure 30 : Isothermes de Temkin pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn)

Tableau 12 : Paramètres des isothermes de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Adsorbant	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir				Modèle de Temkin		
	K_f (mg/g)	n	R^2	K_L (L/ mg)	q_m (mg/g)	R^2	R_L	B (j/mol)	K_t (L/g)	R^2
Zn(2)Al	0.8968	0.9989	0.9087	0.0118	105.48	0.997	0.4585	13.580	0.313	0.9497
Zn(2)Al600	2.4743	1.257	0.9397	0.0213	90.252	0.9968	0.3189	0.318	0.526	0.9044

A la lumière des isothermes illustrées sur les figures 28, 29 et 30 et des résultats du tableau 12, on peut conclure que le modèle de Langmuir semble le plus approprié pour décrire le phénomène de fixation des ions du SDS sur les deux adsorbants, cela au regard des valeurs des coefficients de corrélation plus élevés et proches de 1 (0.997 pour Zn(2)Al-HDL et 0.996 pour Zn(2)Al600) et des valeurs R_L ($0 < R_L < 1$).

La capacité d'adsorption maximale calculée pour le Zn(2)Al600 est égale à 105.485 mg/g supérieure à celle calculée pour le Zn(2)Al-HDL, cela conduit à dire que le Zn(2)Al-600 présente la plus grande capacité d'élimination des molécules du SDS par rapport à Zn(2)Al-HDL.

III.5. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, en particulier sur les mécanismes de transfert et de diffusion pendant le processus d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 ont été analysées selon les modèles, du pseudo premier ordre, du second ordre et le modèle du diffusion intraparticulaire.

III.5.1. Cinétique du pseudo premier ordre

En appliquant la réaction de la cinétique du pseudo premier ordre et sa forme linéaire établie par Lagergren (1898), la constante de vitesse k_1 et la quantité du SDS fixée à

l'équilibre q_e peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

Les droites obtenues pour les deux adsorbants sont représentées sur les figures 31 et 32.

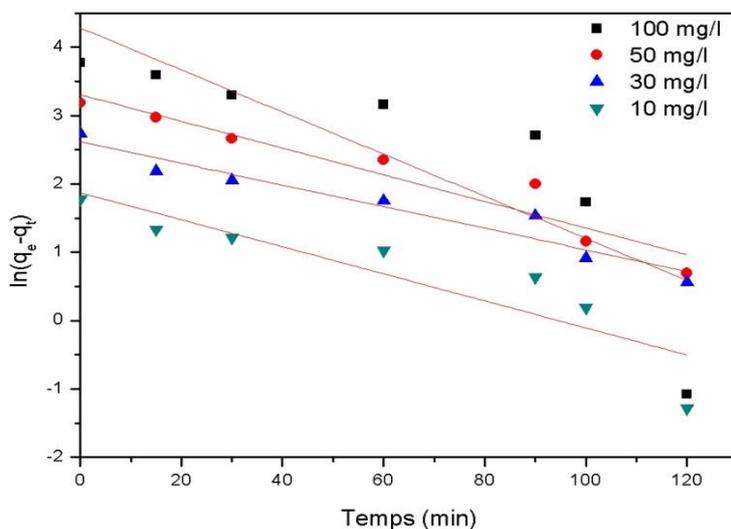


Figure 31 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

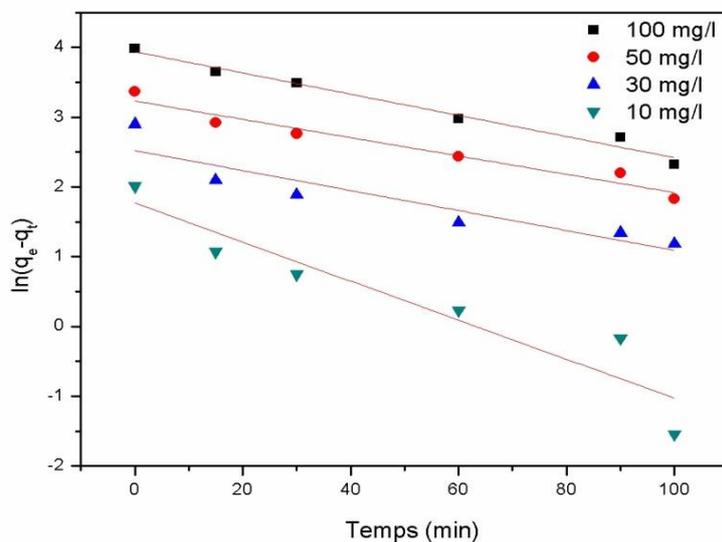


Figure 32 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al 600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

III.5.2. Cinétique du pseudo second ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse k_2 et la quantité du SDS fixée à l'équilibre q_e peuvent être calculées graphiquement en traçant la courbe t/q_t en fonction de t .

Les droites obtenues pour les deux adsorbants sont représentées sur les figures 33 et 34.

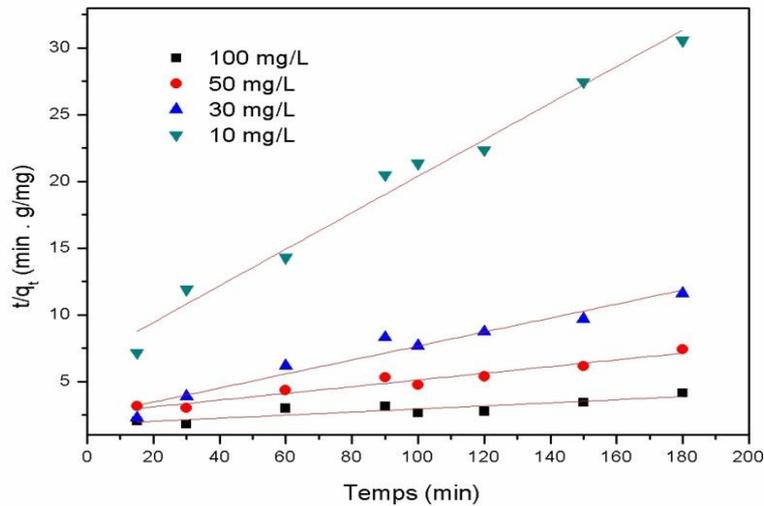


Figure 33 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

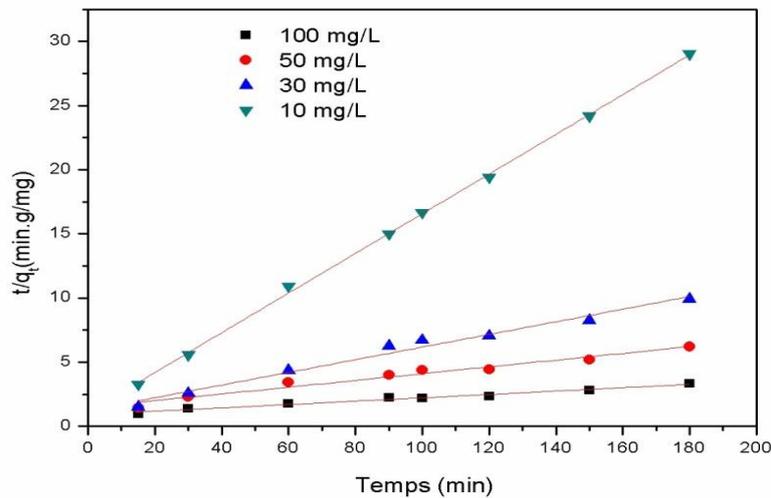


Figure 34 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al600 ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

Les paramètres cinétiques déterminés (Tableau 13) à partir des données expérimentales d'adsorption du SDS sur les deux adsorbants indiquent que les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle du second ordre présentent une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre pour toutes les concentrations initiales.

Les constantes de vitesse du pseudo- second ordre diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales du SDS. Cela implique que la compétition pour accéder aux sites actifs des adsorbants est plus importante pour des concentrations plus élevées. Par conséquent le taux d'adsorption deviendra plus faible.

III.5.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Afin de déterminer le coefficient de diffusion pour les réactions SDS-HDL et afin de savoir si les adsorptions sont contrôlées par une étape limitante de diffusion ou non, nous avons tracé la variation des quantités fixées en fonction de la racine carrée du temps

$$q_t = f(t^{1/2}).$$

Les tracés des courbes du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de SDS sur les deux adsorbants sont présentés sur les figures 35 et 36.

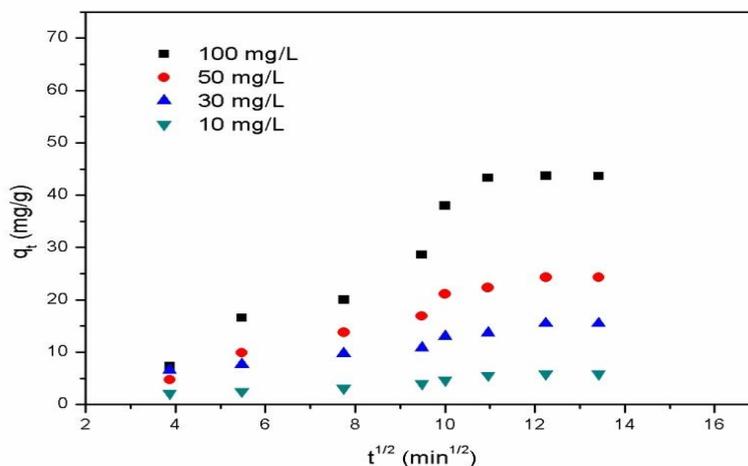


Figure 35 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL
($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

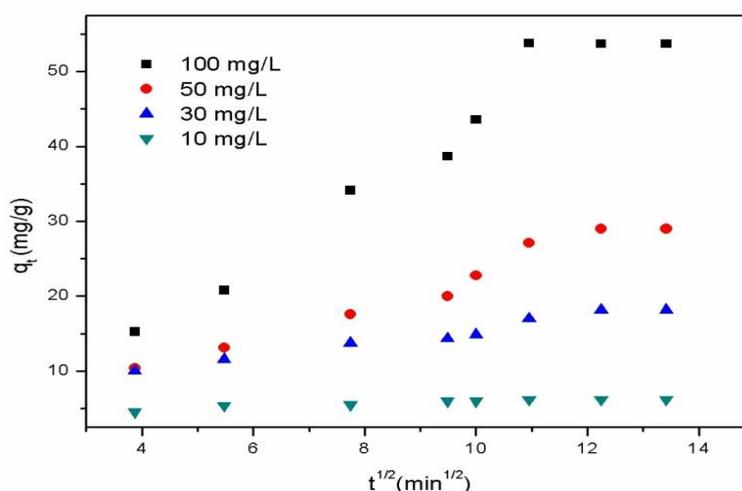


Figure 36: Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al600
($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

Tableau 13 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

Adsorbant	Concentration initiale (mg/L)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre				$q_{e, exp}$ (mg/g)
		$K_1 \cdot 10^{-2}$ (min^{-1})	$q_{e, cal}$ (mg/g)	R^2	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g/mg. min)	$q_{e, cal}$ (mg/g)	h (mg/g.min)	R^2	
Zn(2)Al	100	3.082	72.515	0.6304	0.918	106.382	1.039	0.9953	43.675
	50	1.953	27.267	0.9123	8.836	33.411	0.986	0.9938	24.302
	30	1.581	13.689	0.9207	30.477	14.170	0.611	0.9951	15.49
	10	1.979	6.689	0.7691	41.163	4.761	0.093	0.9953	5.89
Zn(2)Al 600	100	1.519	51.289	0.9757	1.871	76.511	0.842	0.9756	53.73
	50	1.313	25.324	0.9458	4.76	37.907	1.211	0.9627	29
	30	1.433	12.449	0.8250	19.499	20.296	0.322	0.9767	18.169
	10	2.8	5.865	0.8644	216.351	6.464	0.648	0.9991	6.2

III. 6. Etude thermodynamique d'adsorption du SDS

Les équations mentionnées ci-après nous ont permis de déterminer les paramètres thermodynamiques à l'équilibre caractérisant le phénomène et la solidité des liaisons adsorbat-adsorbant, tels que l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie d'adsorption (ΔS°).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

K_d : Coefficient de distribution

T : Température

C_e : Concentration résiduelle en SDS à l'équilibre (mg/l).

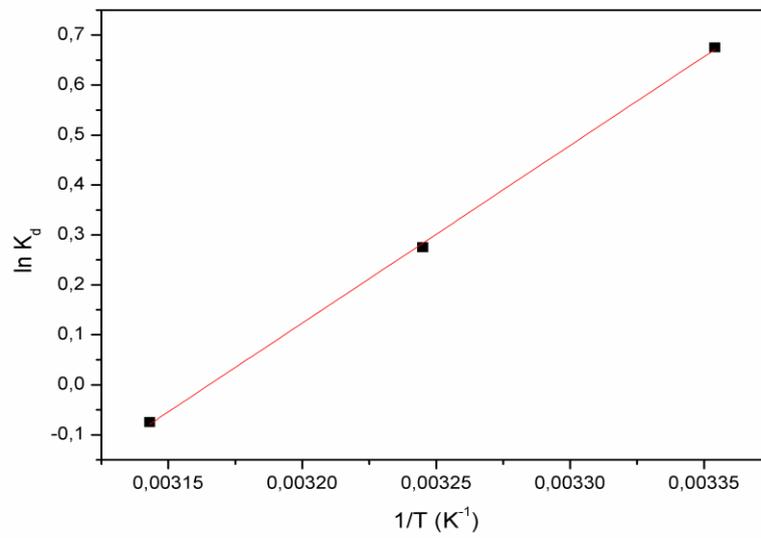
q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Les grandeurs thermodynamiques sont obtenues à partir du Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure 37), les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 14. Les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie standard ΔH° ($\Delta H^\circ < 0$) confirment que le processus d'adsorption du SDS sur les deux adsorbants est exothermique. Ces valeurs sont inférieures à 40 KJ/mole ($\Delta H^\circ < 40$ KJ/mole). Cela implique que le processus d'adsorption est régi par un phénomène physique (physisorption) dans lequel les molécules du SDS adsorbées sont liées par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques d'attraction-répulsion de petites énergies,

Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent le caractère spontané du processus d'adsorption. La diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à basse température.

La valeur négative de ΔS° indique qu'il y a une diminution de désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption.

a



b

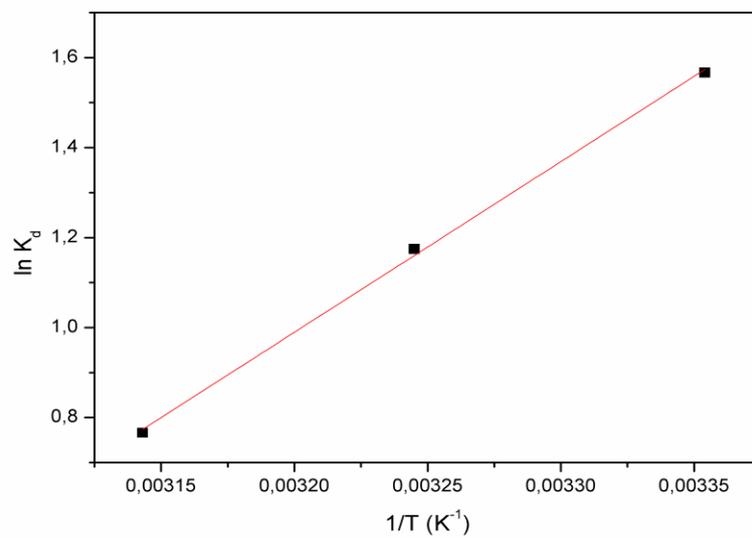


Figure 37 : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, $V_a = 200$ tr/mn

(a) Zn(2)Al HDL

(b) Zn(2)Al 600

Tableau 14: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDS

Adsorbant	Température (°K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol. °K)	ΔG (KJ/mol)
Zn(2)Al-HDL	298	- 29.563	- 93.5749	- 1.6641
	308			- 0.7584
	318			- 0.2073
Zn(2)Al600	298	- 31.537	- 92.6936	- 3.9007
	308			- 2.9737
	318			- 2.0468

Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption du SDS sur les matériaux Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600. Afin d'évaluer les performances d'adsorption du SDS une étude paramétrique a été effectuée. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement de la masse d'adsorbant mise en contact et de la concentration initiale en SDS. La masse optimale est de 0.05 g tandis que la concentration initiale optimale est de 100 mg/l.

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption du SDS sur les deux matériaux, une modélisation des données cinétiques a été réalisée par l'application de modèles d'ordre 1, d'ordre 2 et la diffusion intraparticulaire. D'après cette étude la cinétique d'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 est d'ordre 2.

Les résultats expérimentaux de l'équilibre d'adsorption ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin ; on a constaté que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption du SDS que le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a permis de conclure que l'adsorption du SDS est exothermique, le processus d'adsorption est spontané (ΔG°) et le désordre dans le système de solution adsorbant / adsorbat pendant le processus d'adsorption diminue.

Chapitre IV

Adsorption du SDS sur
 $\text{TiO}_2/\text{Zn(2)Al-HDL}$

Introduction

Dans ce chapitre nous avons procédé à l'étude de l'adsorption du SDS sur les matériaux $\text{TiO}_2/\text{Zn(2)Al-HDL}$, afin de voir l'effet de l'incorporation des particules de TiO_2 dans la structure des matériaux HDL sur l'adsorption du SDS.

Les tests d'adsorption ont été réalisés selon la méthode dite en batch et suivant le même protocole expérimental décrit dans le chapitre III.

Cette partie a été réalisée suivant les étapes ci-dessous :

- 6- Etude de l'influence de la quantité de TiO_2 incorporée dans Zn(2)Al-HDL sur l'adsorption.
- 7- Etude de l'influence des différents facteurs sur l'adsorption du SDS tels que la concentration initiale en SDS, masse d'adsorbant, pH, vitesse d'agitation et température de la solution.
- 8- Etude des isothermes d'adsorption, en l'occurrence, ceux de Langmuir, Freundlich et Tamkin.
- 9- Etude de la cinétique d'adsorption par application des modèles d'ordre 1, d'ordre 2 et intra intraparticulaire.
- 10- Etude thermodynamique

IV.1. Effets des différents paramètres sur l'adsorption du SDS

IV.1.1. Effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans Zn(2)Al-HDL sur l'adsorption du SDS

Les résultats d'étude de l'effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans Zn(2)Al-HDL sur l'adsorption du SDS sont illustrés dans la figure 38. L'incorporation des particules TiO_2 dans la structure des matériaux HDL (Zn(2)Al-HDL) contribue à l'amélioration de la capacité d'adsorption du SDS par rapport aux matériaux HDL.

L'adsorption du SDS est meilleure avec le matériau $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-LDH}$ par rapport aux autres matériaux, ce résultat peut être expliqué par le fait que le matériau $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-LDH}$ présente la meilleure surface spécifique.

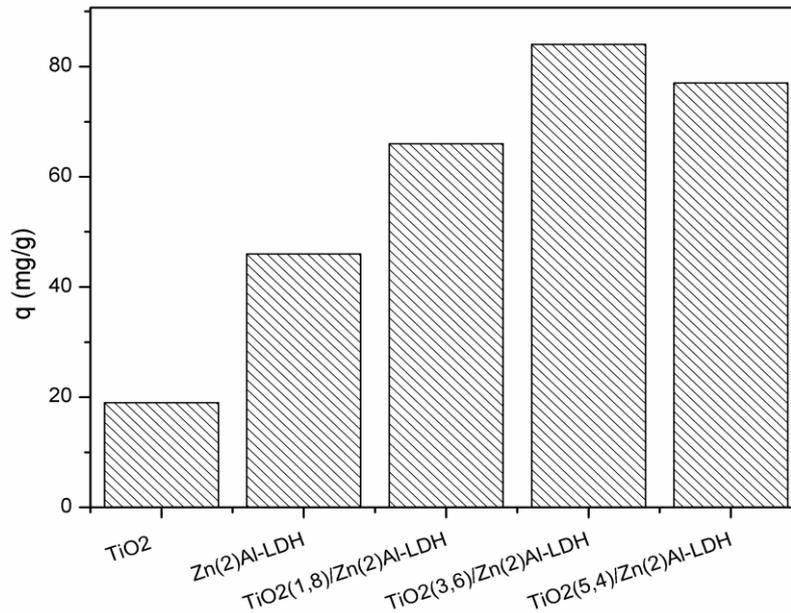


Figure 38 : Effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans $\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ sur l'adsorption du SDS ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

IV.1.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale en SDS

L'effet du temps de contact ainsi que de la concentration initiale en polluant dans l'élimination du SDS par l'adsorbants $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ est montré dans la figure 39.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption du SDS augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du SDS, pour les deux adsorbants ; la cinétique d'adsorption du SDS se fait en deux étapes :

- La première consiste en une adsorption rapide.
- La deuxième est plus lente.

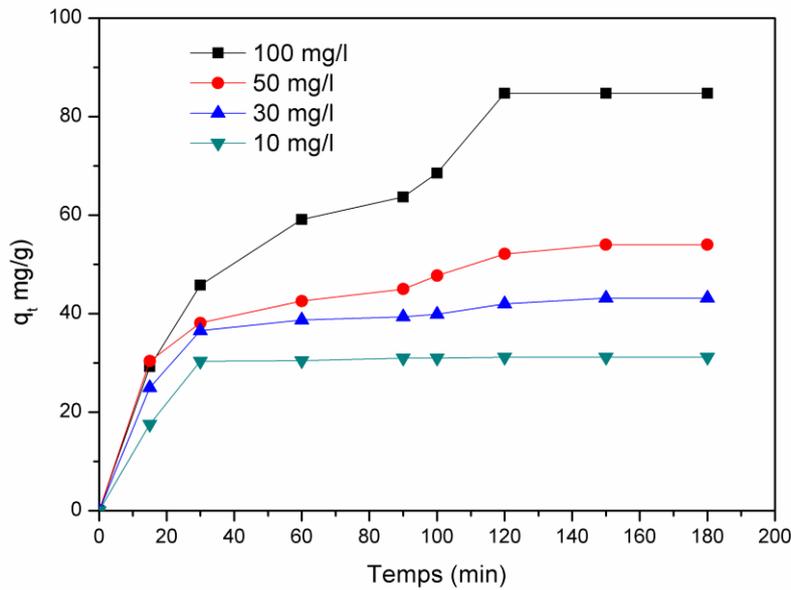


Figure 39 : Effet de la concentration initiale du SDS et du temps de contact sur l'adsorption du SDS sur le $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-HDL}$ (masse adsorbant = 0.05 g, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

IV.1.3. Effet de la quantité d'adsorbant

L'étude de l'influence de la masse d'adsorbant appliquée sur la capacité d'adsorption de SDS est représentée par la figure 40. L'étude a été effectuée avec des masses d'adsorbant de (0.05, 0.1, 0.2, 0.5 et 0.8 g) et les autres paramètres sont maintenus constants ($C_0 = 100$ mg/l, pH= 6, T= 25 °C, $V_a = 200$ tr/mn)

Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de SDS. Ce résultat peut être attribué à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses appliquées en adsorbant. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi.

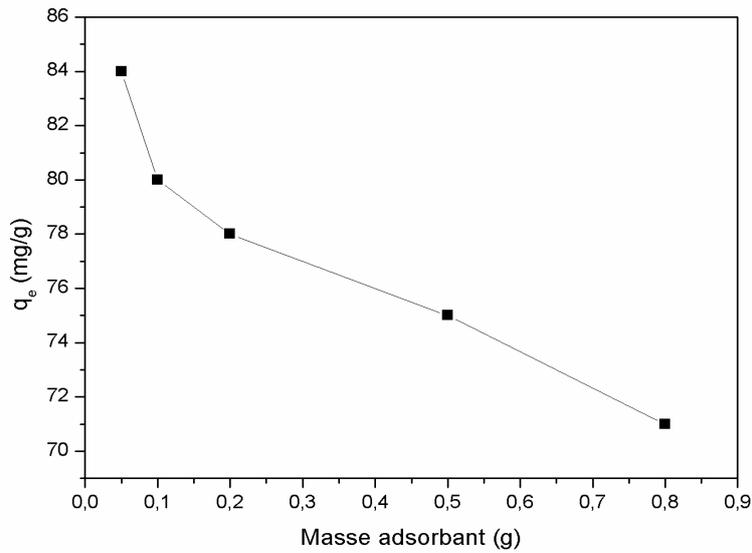


Figure 40 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du SDS sur le TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, $\text{pH} = 6$, $T = 25$ °C, $V_a = 200$ tr/mn)

IV.1.4. Effet du pH sur l'adsorption du SDS

L'étude de l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL est effectuée à des valeurs de pH comprises entre 2 et 10.

Les variations des quantités adsorbées du SDS en fonction du pH du milieu sont présentées sur la figure 41.

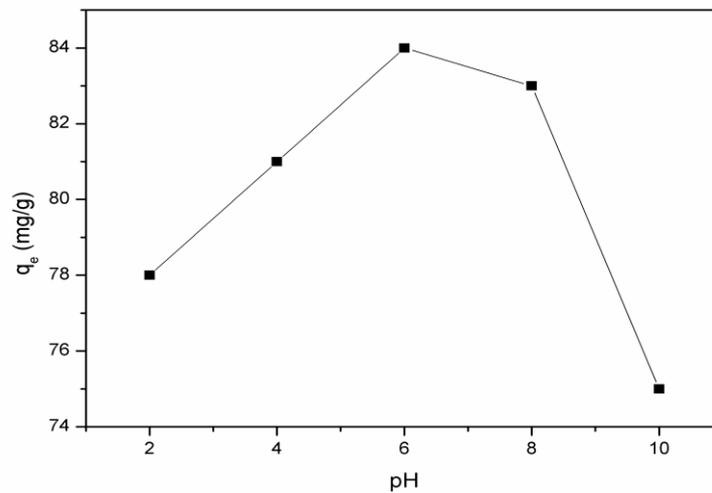


Figure 41 : Effet du pH sur l'adsorption du SDS sur le TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $V_a = 200$ tr/mn)

IV.1.5. Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS

Les résultats de l'influence de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention du SDS par TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL sont représentés sur la figure 42.

D'après la figure 42, on remarque que la capacité de rétention du SDS augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à une certaine limite (200 tr/mn) puis elle devient inversement proportionnelle à la vitesse d'agitation.

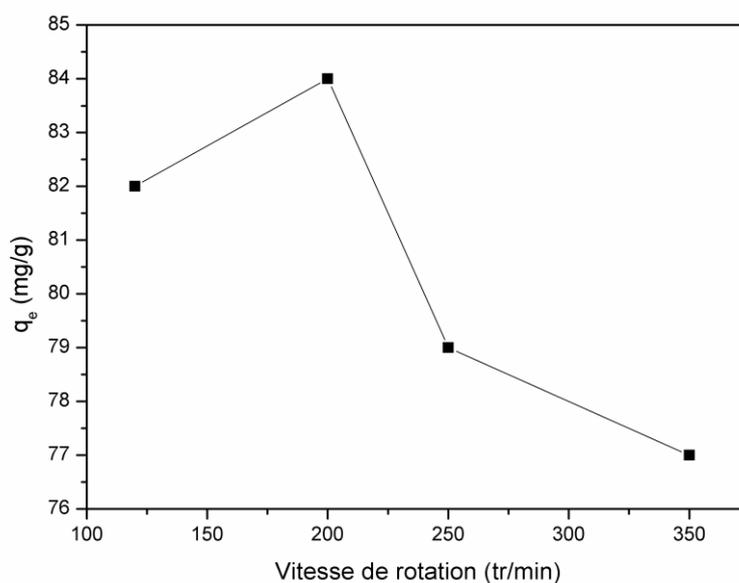


Figure 42 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$)

IV.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption par l'adsorbant TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ont été établies, à température ambiante et suivant le même protocole expérimental décrit dans le chapitre III.

L'application des modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin à l'équilibre d'adsorption a conduit aux résultats illustrés dans les figures 43, 44 et 45.

Les valeurs des paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin ainsi que les coefficients de corrélation R^2 sont représentés dans le tableau 15.

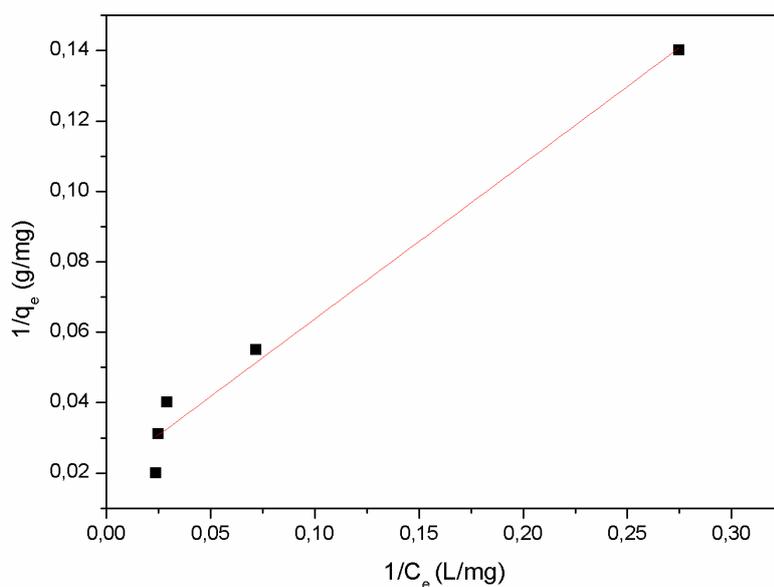


Figure 43: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

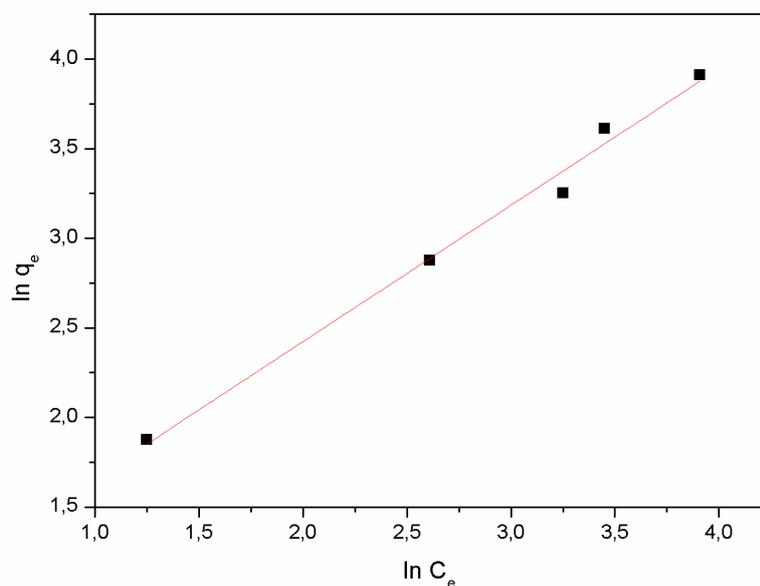


Figure 44 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al ($C_0 = 5-120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

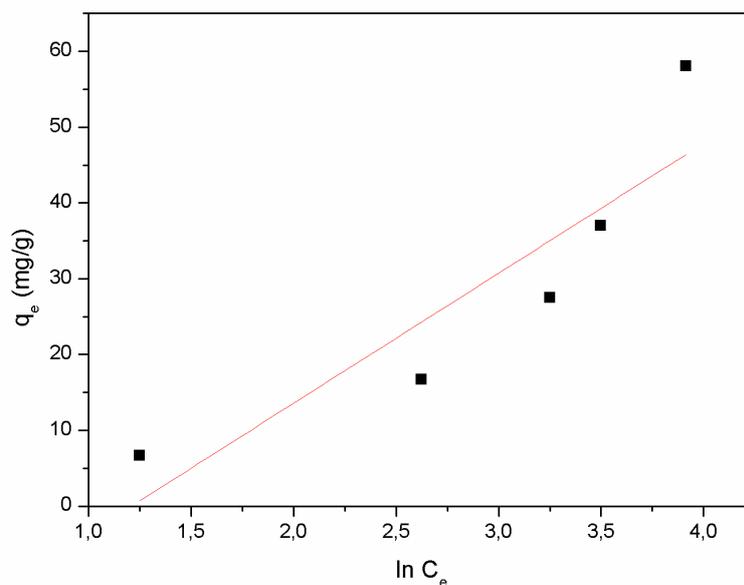


Figure 45 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ Zn(2)Al-HDL ($C_0 = 5\text{-}120$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

Tableau 15: Paramètres des isothermes d'adsorption et les coefficients de corrélation R^2

Modèle	Paramètre	Valeur
Modèle de Freundlich	K_f (mg/g)	8.6413
	n	1.3196
	R^2	0.9879
Modèle de Langmuir	K_l (L/ mg)	0.0342
	q_m (mg/g)	59.8086
	R^2	0.9746
Modèle de Temkin	B (j/mol)	14.741
	K_t (L/g)	0.0016
	R^2	0.7929

D'après les valeurs reportées dans le tableau 15 et en comparant les coefficients de corrélation, nous pouvons conclure que la rétention du SDS par TiO_2 (3.6)/ $Zn(2)Al-HDL$ suit l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

IV.3. Cinétique d'adsorption

Les modèles cinétiques de premier ordre, de second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire ont été appliqués aux données expérimentales d'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ $Zn(2)Al-HDL$.

Les droites obtenues pour les trois modèles sont représentées sur la figure 46, 47 et 48 et l'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans le tableau 16.

Les résultats obtenus montrent que le processus de la réaction d'adsorption du SDS est une chimisorption et que la réaction est du second ordre pour toutes les concentrations initiales. Les constantes de vitesse du pseudo- second ordre diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales du SDS.

Le tracé des courbes du modèle de la diffusion intraparticulaire montre que les courbes sont composées de deux parties linéaires séparées. La première, c'est l'étape qui contrôle l'effet de la couche limite, elle est attribuée à la diffusion à la surface externe du matériau. Une fois cette dernière est saturée, les particules du SDS pénètrent dans la surface interne des particules à travers les pores, c'est l'étape qui correspond à la diffusion intraparticulaire.

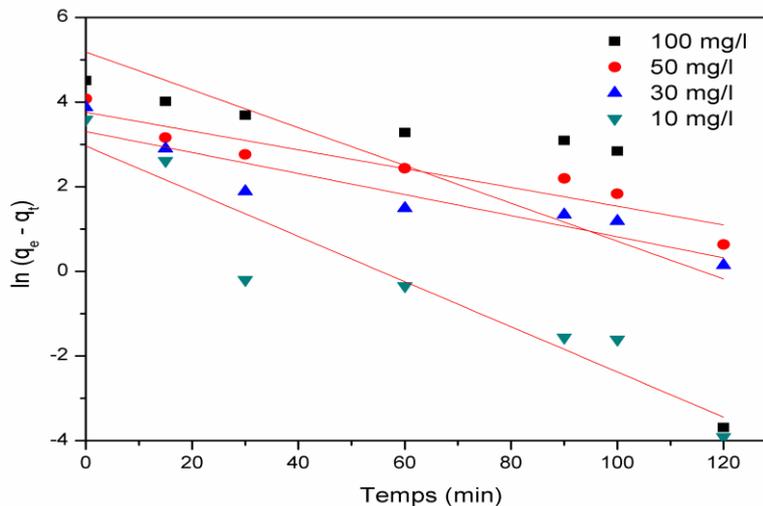


Figure 46 : Cinétique du pseudo premier ordre pour l'adsorption du SDS sur TiO_2 (3.6)/ $Zn(2)Al-HDL$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

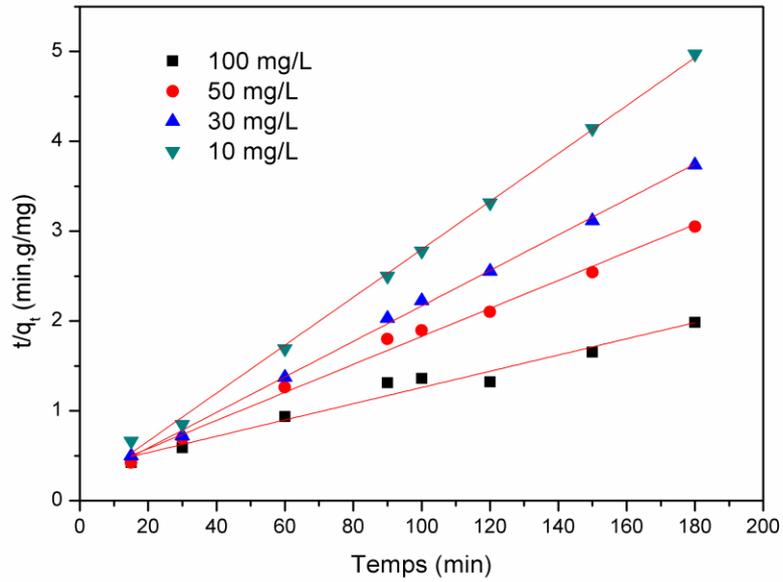


Figure 47 : Cinétique du pseudo second ordre pour l'adsorption du SDS sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al-HDL$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

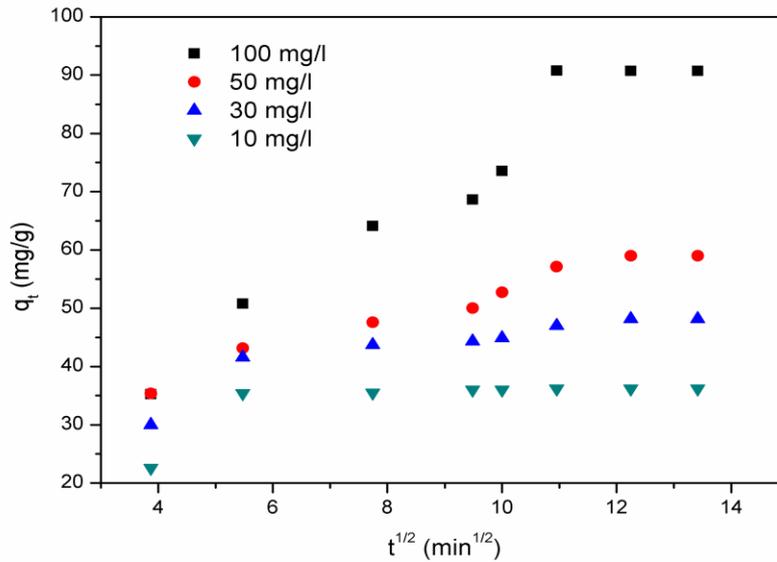


Figure 48 : Diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du SDS sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al-HDL$ ($C_0 = 100$ mg/l, masse adsorbant = 0.05 g, $T = 25$ °C, $pH = 6$, $V_a = 200$ tr/mn)

Tableau 16 : Paramètres cinétiques de l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600

C_0 (mg/L)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre				$q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)
	$K_1 \cdot 10^{-2}$ (g/mg. min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	R^2	$K_2 \cdot 10^{-4}$ (g/mg. min)	$q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	h (mg/g.min)	R^2	
100	4.4	178.255	.04417	0.918	111.111	1.039	0.9668	85.73
50	2.22	42.948	.0868	8.836	37.147	0.986	0.9919	54
30	2.48	27.228	.08468	30.477	50.6329	0.611	0.9928	43.169
10	5.33	19.3404	.0882	41.163	37.495	0.093	0.9978	31.2

IV.4. Etude thermodynamique d'adsorption du SDS

Les paramètres thermodynamiques indispensables dans la détermination de la nature du processus de rétention du SDS sont déterminés à partir des courbes $\ln K_d = f(1/T)$ (Figure 49) et représentés dans le tableau 17.

La valeur négative de ΔH° indique que l'adsorption du SDS par le TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al suit un processus exothermique ($\Delta H < 0$) et l'adsorption du SDS est qualifiée par un phénomène physique. Cependant, l'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption du SDS sur TiO₂ (3.6)/Zn(2)Al-HDL se fait avec des phénomènes spontanés et favorables ($\Delta G^\circ < 0$).

La valeur négative de ΔS° indique qu'il y a une diminution désordre dans le système de solution d'interface solide /soluté pendant le processus d'adsorption.

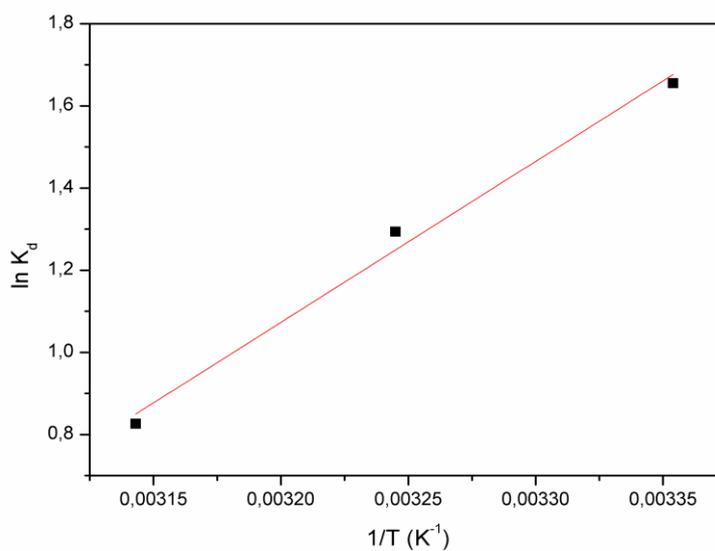


Figure 49 : Tracé $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ ($C_0 = 100 \text{ mg/l}$, masse adsorbant = 0.05 g , $\text{pH} = 6$, $V_a = 200 \text{ tr/mn}$)

Tableau 17 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-HDL}$

Température (K)	ΔH	ΔS	ΔG
	(KJ/mol)	(J/mol. K)	(KJ/mol)
298.15	- 32.58	- 95.3455	- 4.152
308.15			- 61.960
318.15			- 2.245

Conclusion

Le matériau $\text{TiO}_2/\text{Zn(2)Al-HDL}$ synthétisé dans cette partie possèdent des propriétés d'adsorption de tensioactif anionique SDS plus importantes que celles de Zn(2)Al-HDL .

L'étude cinétique a montré que le modèle d'ordre 2 est le meilleur à décrire la cinétique d'adsorption du SDS sur les matériaux synthétisés.

Les courbes expérimentales des isothermes d'adsorption sont de type L, et qui révèlent une adsorption en monocouche jusqu'à saturation. Elles ont été modélisées par les équations théoriques de Langmuir, Freundlich et Temkin. Cette étude a révélé que le modèle de Freundlich décrit d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption.

L'étude thermodynamique a permis de conclure que l'adsorption du SDS est exothermique ($\Delta H < 0$), le processus d'adsorption est spontané ($\Delta G^\circ < 0$) et le désordre dans le système de solution adsorbant / adsorbant pendant le processus d'adsorption diminue ($\Delta S^\circ < 0$).

Chapitre V

Dégradation
photocatalytique du SDS
sur Zn(2)Al –HDL
et Zn(2)Al 600

Introduction

La photocatalyse se repose principalement sur la formation des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, capables de minéraliser de manière partielle ou totale la plupart des composés organiques.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique d'un tensioactif anionique le dodécylsulfate de sodium, par les deux matériaux Zn(2)Al HDL et Zn(2)Al 600.

Nous avons étudié en premier lieu, l'influence de quelques paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en SDS, la masse du photocatalyseur et le pH de la solution. Ensuite, nous avons discuté les résultats concernant la cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS.

V.1. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique du SDS

Les expériences de photodégradation ont été effectuées dans un bêcher à double enveloppes, à travers laquelle circule une eau provenant d'un bain thermostat, de type Lauda RC, afin de maintenir le milieu réactionnel à une température constante (Figure 50). Le bêcher (diamètre = 20 mm, hauteur = 25 cm) est placé sur une plaque à agitation magnétique, afin d'assurer une bonne homogénéisation de la suspension à dégrader

La source d'irradiation lumineuse est une lampe UV à vapeur de mercure Black-Ray 125W. Le spectre d'émission de cette lampe est discontinu avec un maximum à 365 nm. La lampe se trouve au-dessus du bêcher, la distance entre la surface libre de la solution SDS et la lampe est de 15 cm.

200 ml d'une solution de SDS de concentration donnée est ajoutée avec une masse donnée de photocatalyseur dans le bêcher à double enveloppe à l'abri de la lumière et sous agitation pendant une heure en absence d'irradiation afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de photocatalyseur de s'établir. Après une heure d'agitation, la lampe est allumée. Des échantillons de 5 ml sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (10 min). L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-visible, afin de déterminer la concentration résiduelle du SDS.

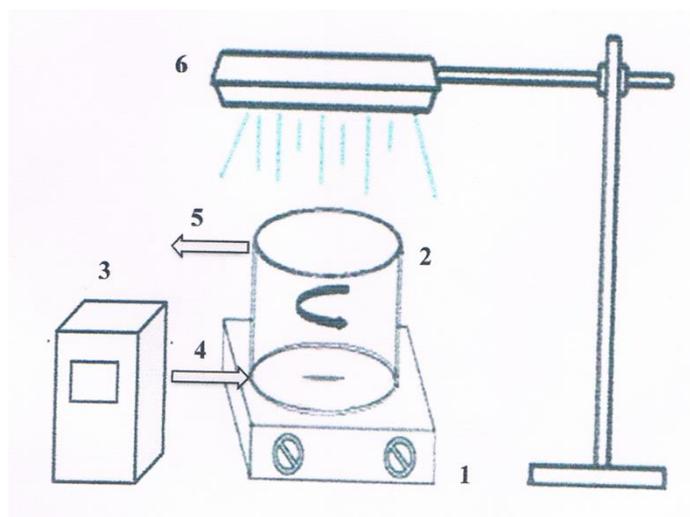


Figure 50 : Montage expérimental de la dégradation photocatalytique du SDS

- | | |
|--------------------------------------|------------------|
| 1 : Agitateur magnétique | 4 : Entrée d'eau |
| 2 : Becher double enveloppe en pyrex | 5 : Sortie d'eau |
| 3 : Bain thermostat | 6 : Lampe UV |

V.2. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique du SDS

V.2.1. Effet de la concentration initiale en SDS sur la dégradation photocatalytique

L'étude de la variation de l'efficacité de la photocatalyse du SDS en fonction de la concentration initiale en SDS a été réalisée en variant les concentrations initiales de 10 mg/L à 100 mg/L, et en fixant les autres paramètres opératoires (dose photocatalyseur = 10g/l, pH = 6, T=25 °C).

La variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation pour les deux photocatalyseurs Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al600 est illustrée dans la figure 51. La figure 52 montre la variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale en SDS.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du SDS dépend inversement de la concentration initiale. En effet plus la concentration initiale en SDS est importante, plus l'efficacité de la photodegradation diminue. Pour les fortes concentrations en SDS, la génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du SDS, et comme déjà mentionné l'efficacité de la photocatalyse est liée directement aux nombres de radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. D'autre part on peut signaler l'effet d'écran UV du SDS lui-même. À une forte concentration en SDS, une quantité importante de rayons UV peut être absorbée par les molécules du SDS plutôt que

par les particules de photocatalyseur ce qui réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique car les concentrations des espèces $\bullet\text{OH}$ diminuent [131, 132, 133, 134].

Il peut être vu que l'activité photocatalytique de Zn(2)Al 600 est supérieure à celle de Zn(2)Al HDL, en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier.

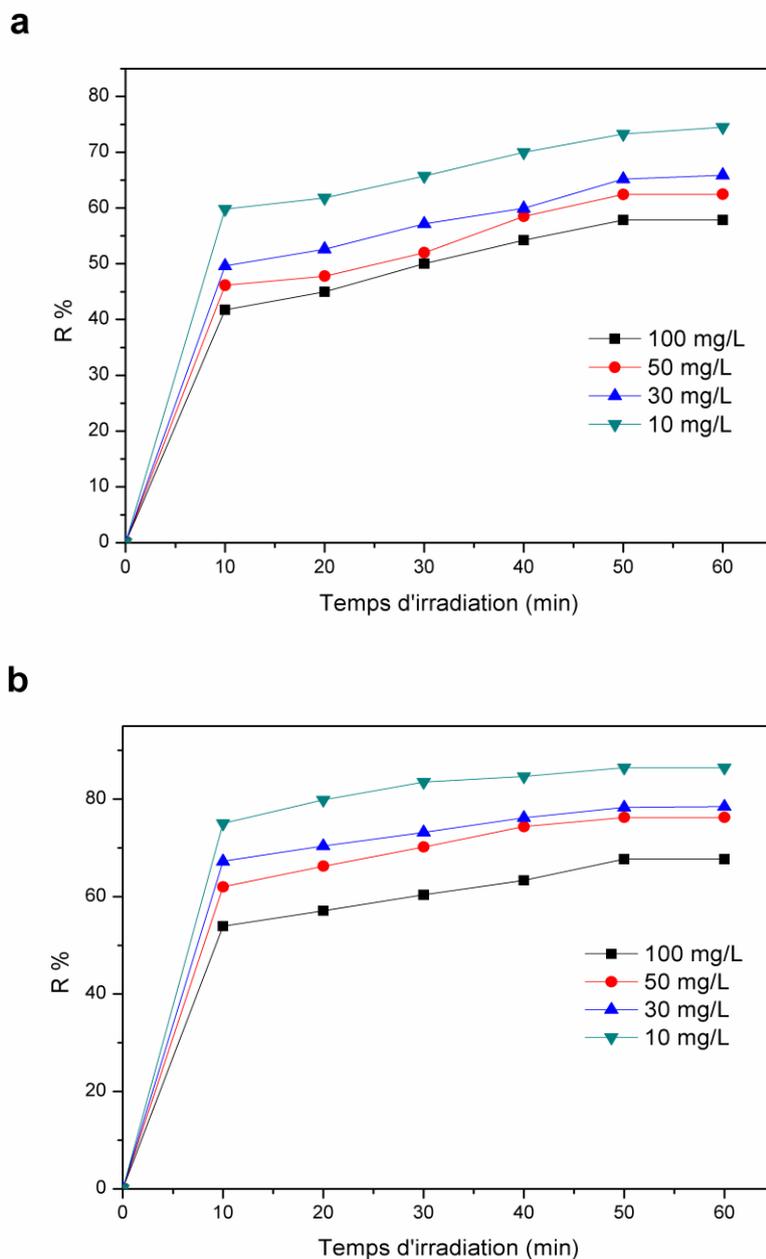


Figure 51 : Influence de la concentration initiale sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600 (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

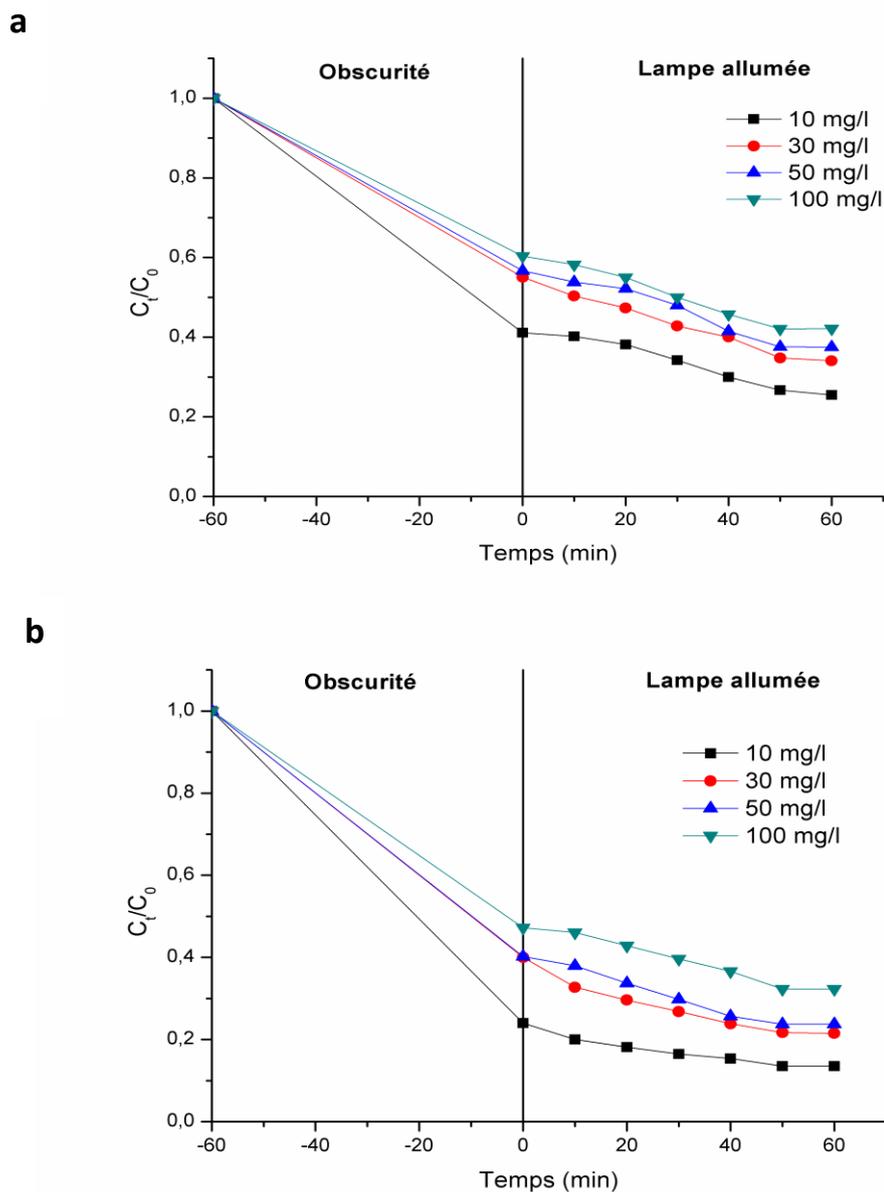


Figure 52 : Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600 (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

V.2.2. Influence de la dose du photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique

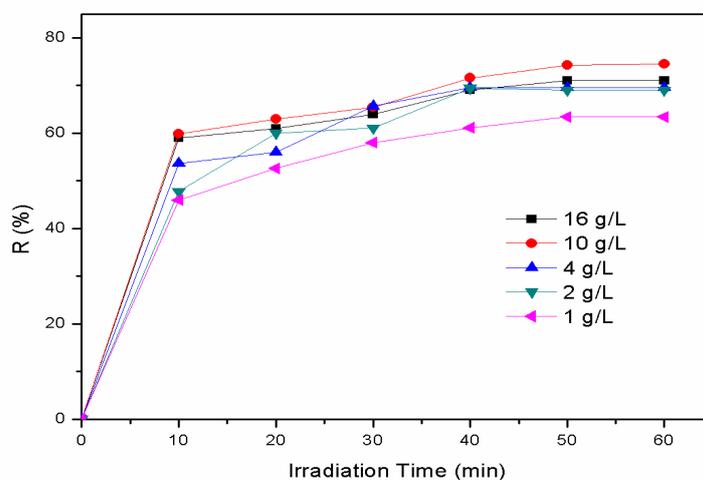
Pour évaluer l'effet de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique du SDS, nous avons fait varier la concentration en photocatalyseur de 1 à 16 g / l, et en fixant les autres paramètres opératoires ($C_0 = 10$ mg/l, pH = 6, T=25 °C).

La variation de l'efficacité de la photodegradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose en photocatalyseur est illustrée dans figure 53.

La figure 54 montre la variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de photocatalyseur.

L'efficacité de la dégradation croît en fonction de la concentration du photocatalyseur jusqu'à la concentration 10 g / l, alors qu'elle diminue lorsque la concentration en photocatalyseur dépasse cette valeur. L'augmentation de la concentration du photocatalyseur de 1g/l à 10 g/l conduit à une augmentation du nombre de sites actifs ce qui conduit à l'amélioration de l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cependant, au-delà de la concentration 10 g/l, on constate une diminution de l'efficacité de la dégradation photocatalytique et ceci suite à la saturation des sites actifs due à l'adsorption de la totalité des molécules du SDS sur la surface des particules de photocatalyseur. L'excès en particules de photocatalyseur augmente aussi l'opacité de la suspension, représentant ainsi un obstacle inhibiteur de l'émission du champ lumineux [135, 136].

a



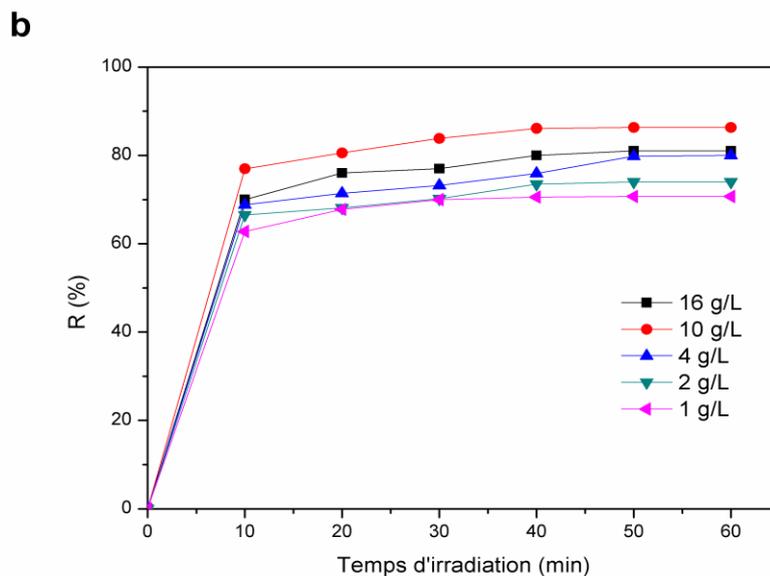
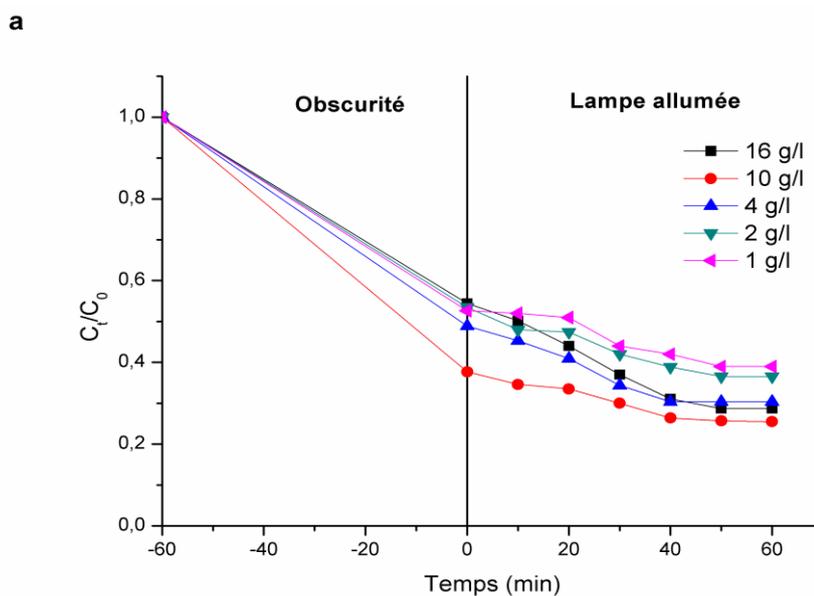


Figure 53 : Influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600 ($C_0= 10\text{mg/l}$, $\text{pH}=6$, $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$)



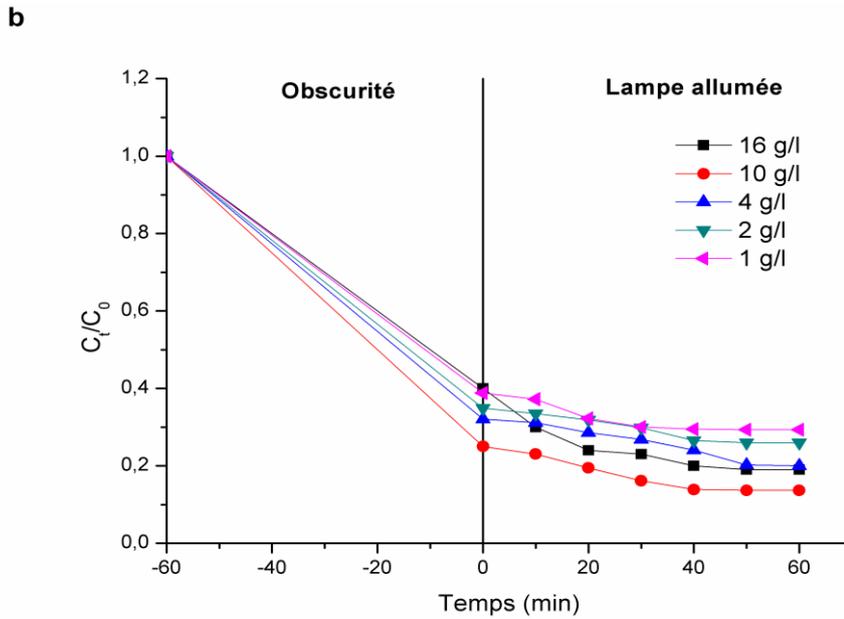


Figure 54 : Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps sur (a) Zn(2)Al-LDH et (b) Zn(2)Al 600 ($C_0 = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

V.2.3. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique

Le pH est l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique hétérogène des polluants.

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du SDS a été étudié sur une gamme de pH variant entre 4 et 10. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et H_2SO_4 pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en SDS de 10 mg/l, en présence de 10 g/l de matériau photocatalyseur.

L'examen de la figure 55 montre que la photodégradation est maximale à $\text{pH} = 6$. Au-dessous de cette valeur, à pH acide la dégradation diminue significativement.

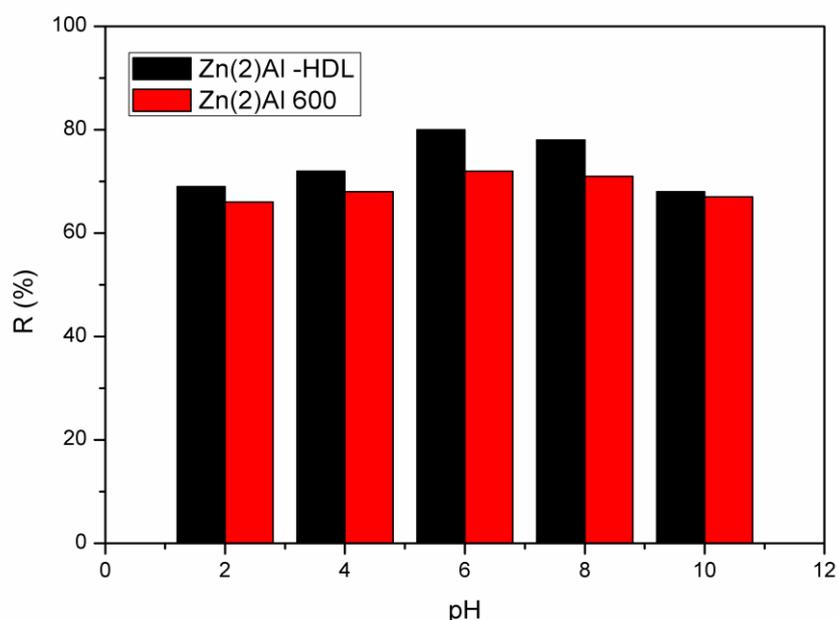


Figure 55 : Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation du SDS ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$, dose photocatalyseur = 10 g/l , $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

V.3. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS

La cinétique de Langmuir-Hinshelwood est communément utilisée pour rationaliser le mécanisme de réactions se déroulant à la surface d'un matériau, dans le processus photocatalytique.

La cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS sur les deux photocatalyseurs a été déterminée pour différentes concentrations initiales (10, 30, 50 et 100 mg/l), en fixant les autres paramètres opératoires (dose photocatalyst = 10 g/l , $\text{pH} = 6$ et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure 56 illustre le tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS à différentes concentrations initiales en SDS pour les deux photocatalyseurs.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, k_{app} , coefficients de corrélation (R^2) ainsi que le temps de demi-vie $t_{1/2}$ pour les deux photocatalyseurs sont donnés dans le tableau 18.

La cinétique de dégradation photocatalytique du SDS sur les deux photocatalyseurs montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,98$.

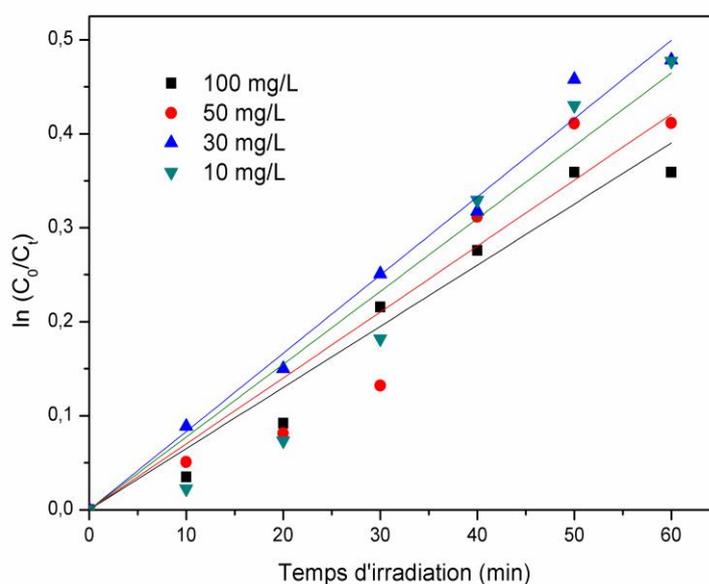
Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse de la dégradation (k_{app}) diminue à mesure que la concentration en SDS augmente. Ce fait s'explique par la très

forte occupation des sites réactifs du TiO₂ aux concentrations très élevées en SDS et l'opacité de la solution de SDS aux rayonnements utilisés et donc par une faible activation du matériau photocatalyseur (c'est-à-dire une faible production des radicaux OH•), à des concentrations initiales de SDS élevées, les photons UV peuvent être adsorbés par les molécules SDS plutôt que par les particules semi-conductrices. Ces observations sont en accord avec d'autres travaux [137, 138].

Tableau 18 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de demi-vie $t_{1/2}$ de la photodégradation du SDS sur Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600

Concentration initiale (mg/l)	Zn(2)Al-HDL			Zn(2)Al 600		
	K_{app} (10^{-2}) (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	K_{app} (10^{-2}) (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
100	0.65	106.615	0.9846	0.651	106.451	0.9812
50	0.701	98.858	0.9629	0.975	71.076	0.986
30	0.831	83.393	0.9949	1.192	58.137	0.9795
10	0.774	89.534	.09695	1.093	63.403	0.9798

a



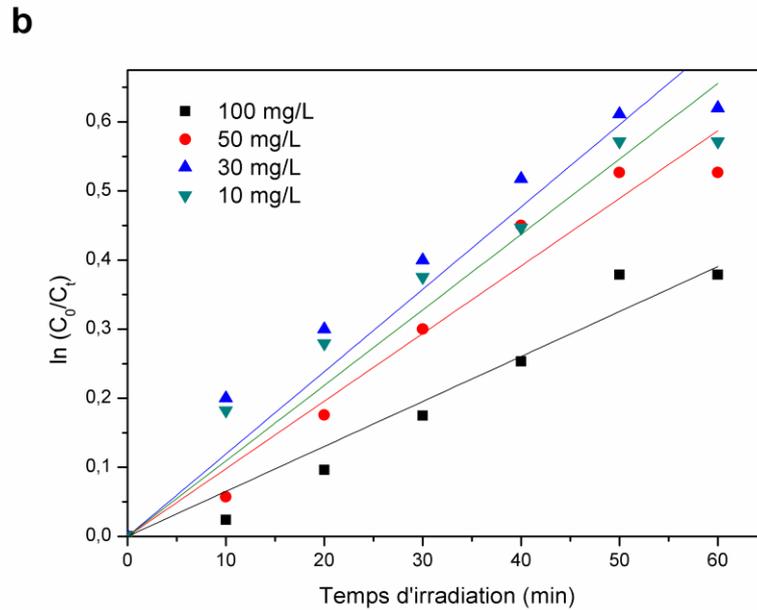


Figure 56 : Tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS sur (a) Zn(2)Al HDL et (b) Zn(2)Al 600 (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

Conclusion :

La performance du procédé photocatalytique du SDS a été étudiée et optimisée par la variation des paramètres expérimentaux, à savoir la concentration initiale en SDS et la masse du photocatalyseur.

Plusieurs résultats ont été mis en évidence :

- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du SDS en présence du Zn(2)Al 600 est supérieure à celle de Zn(2)Al HDL, en dépit de la grande surface spécifique de ce dernier.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du SDS augmente graduellement avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur jusqu'à la dose de 10 g/l. Au-delà de cette valeur l'efficacité diminue.
- L'efficacité de la dégradation photocatalytique du SDS diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en SDS.
- Les cinétiques de dégradation suivent le modèle de Langmuir Hinshelwood.

Chapitre VI

Dégradation
photocatalytique du SDS
sur
TiO₂/Zn(2)Al –HDL

Introduction:

Le présent chapitre aborde l'étude des performances photocatalytiques sous rayonnement UV du tensioactif anionique SDS sur les matériaux $\text{TiO}_2/\text{Zn}(2)\text{Al HDL}$, en recherchant notamment les conditions opératoires optimales. Des tests photocatalytiques sont réalisés en mode batch en étudiant l'influence des paramètres opératoires à savoir :

- Rapport molaire $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$,
- Dose de photocatalyseur,
- Concentration initiale en SDS.

Pour décrire la cinétique de dégradation du SDS par $\text{TiO}_2/\text{Zn}(2)\text{Al HDL}$ nous avons appliqué le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

VI.1. Effets des différents paramètres opératoires sur la dégradation photocatalytique du SDS**VI.1.1. Effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans $\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$**

La variation de l'efficacité de la dégradation photocatalytique du SDS en fonction de la quantité de TiO_2 incorporée dans $\text{Zn}(2)\text{Al HDL}$ est illustrée dans le figure 57.

D'après la figure 57 nous constatons que les matériaux $\text{TiO}_2(\text{r})/\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ présentent les meilleures efficacités d'élimination du SDS. L'amélioration de l'efficacité de la photodégradation des matériaux $\text{TiO}_2(\text{r})/\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ par rapport à celle de $\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ peut être attribuée à la synergie entre TiO_2 et $\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$. La présence de TiO_2 , HDL et radiations UV contribue à la création de beaucoup de radicaux $\bullet\text{OH}$ qui ont conduit à l'augmentation de l'efficacité de la photodégradation. La combinaison de matériaux $\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ et le TiO_2 influe sur les propriétés électroniques du $\text{Zn}(2)\text{Al-HDL}$ ce qui conduit à l'augmentation de la production de radicaux hydroxyle $\bullet\text{OH}$ en raison du plus grand nombre de paires électrons-hols (e^-/H^+) générées lors du rayonnement.

La dégradation photocatalytique du SDS est meilleure avec le matériau $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$ par rapport à celle du $\text{TiO}_2(1.8)/\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$. L'augmentation de la quantité de TiO_2 incorporée dans $\text{Zn}(2)\text{Al HDL}$ (du rapport 1,8 jusqu'à 3.6) a conduit à l'amélioration de l'efficacité de la photodégradation. Ce résultat est dû à l'accroissement des paires e^-/H^+ . Par contre lorsque la quantité de TiO_2 incorporée augmente au-delà du rapport 3.6 l'efficacité de la photodégradation diminue. Ceci est dû à la diminution de la diffusion de rayons UV causée par le blocage de passage de rayons UV par les particules de TiO_2 [139, 140].

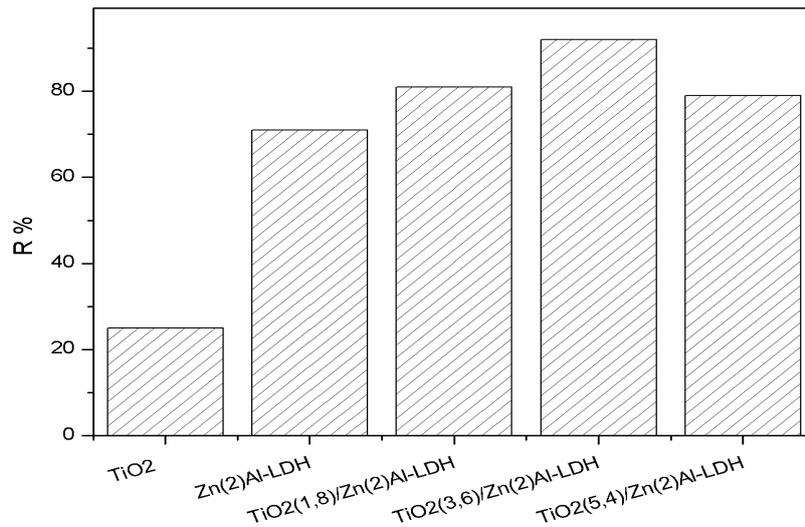


Figure 57: Effet de la quantité de TiO_2 incorporée dans Zn(2)A HDL sur la photodégradation du SDS (dose photocatalyseur = 10 g/l, $C_0=10\text{mg/l}$, pH = 6, T = 25 °C)

VI.1.2. Effet de la concentration initiale en SDS

L'efficacité de la dégradation photocatalytique est conditionnée par la concentration initiale de la solution SDS. La figure 58 montre la variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation pour chaque concentration initiale de la solution SDS et la figure 59 illustre la variation de l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation.

On constate que la dégradation photocatalytique du SDS diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution SDS, l'efficacité photocatalytique chute de 91 % ($C_0 = 10 \text{ mg/l}$) à 78 % ($C_0 = 100\text{mg/l}$).

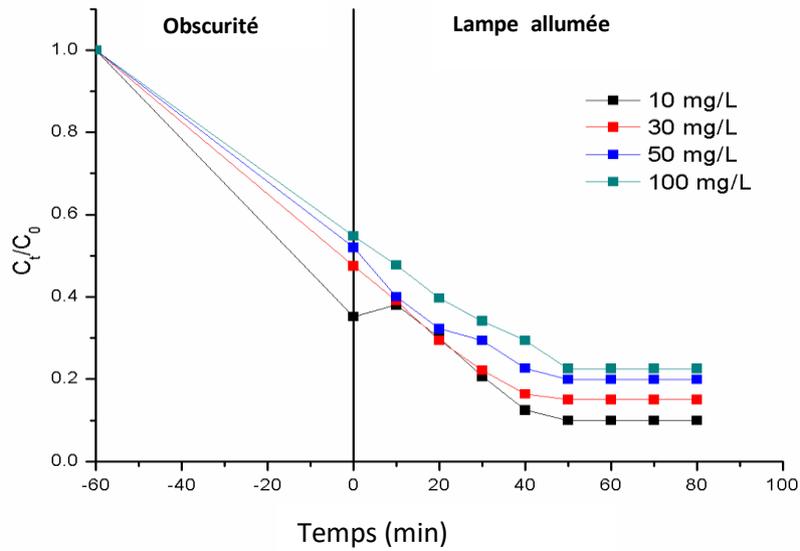


Figure 58 : Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d’irradiation sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al$ HDL (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

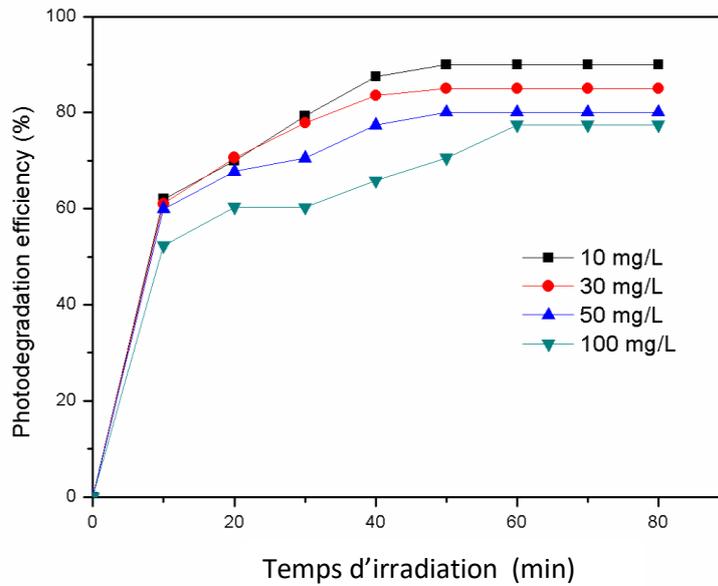


Figure 59 : Influence de la concentration initiale sur l’efficacité de la photodégradation du SDS sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al$ HDL (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

VI.1.3. Influence de la dose du photocatalyseur

La figure 60 montre la variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d’irradiation pour chaque dose de photocatalyseur et la figure 61 illustre la variation

de l'efficacité de la photodégradation en fonction du temps d'irradiation pour chaque dose de photocatalyseur.

Les résultats obtenus démontrent que lorsque la dose de photocatalyseur varie du 1 g/l à 10 g/l la photodégradation du SDS augmente. Par ailleurs, pour une dose supérieure à 10 g/l le matériau photocatalyseur manifeste une activité photocatalytique relativement inférieure.

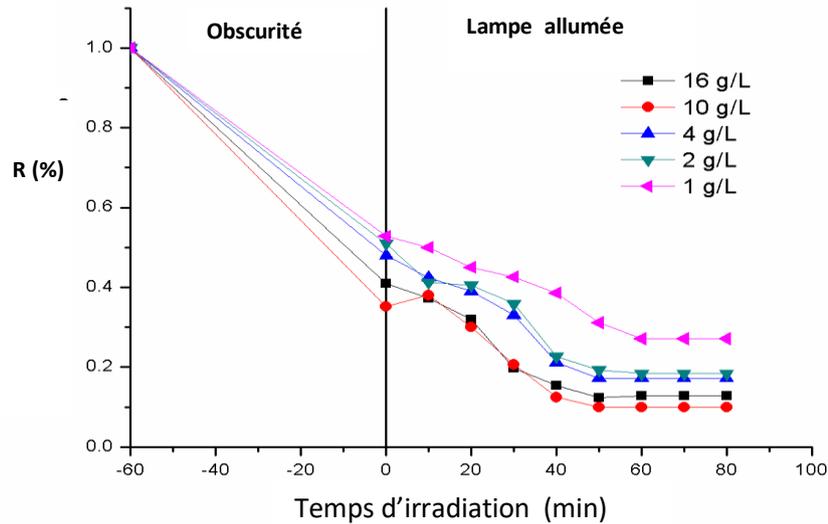


Figure 60 : Variation de la concentration résiduelle en SDS en fonction du temps d'irradiation sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al-LDH$ ($C_0= 10mg/l = 10g/l$, $pH=6$, $T= 25\text{ °C}$)

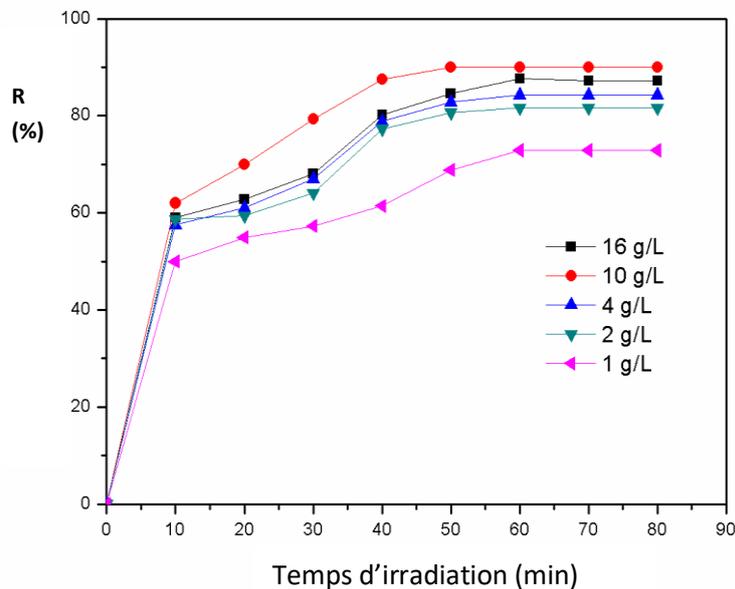


Figure 61 : Influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation du SDS sur $TiO_2(3.6)/Zn(2)Al-LDH$ ($C_0= 10mg/l$, $pH=6$, $T= 25\text{ °C}$)

VI.1.4. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du SDS a été étudié sur une gamme de pH variant entre 4 et 10. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en SDS de 10 mg/l, en présence de 10 g/l de matériau photocatalyseur.

L'examen de la figure 62 montre que la photodégradation est maximale à pH = 6. Au-dessous de cette valeur, à pH acide la dégradation diminue significativement. Au-dessus du pH = 6 nous remarquons une baisse de dégradation photocatalytique du SDS.

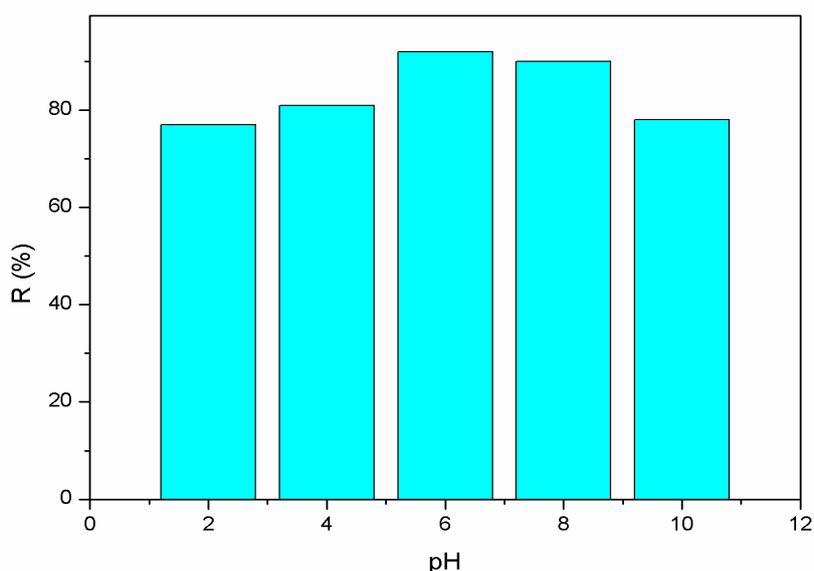


Figure 62 : Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation du SDS ($C_0= 10\text{mg/l}$, dose photocatalyseur= 10g/l, $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$)

VI.2. Cinétique de la dégradation photocatalytique du SDS

La figure 63 illustre le tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS à différentes concentrations initiales en SDS pour le matériau photocatalyseur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-LDH}$.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood, k_{app} , coefficient de corrélation (R^2) ainsi que le temps de demi-vie $t_{1/2}$ sont donnés dans le tableau 19.

On note d'après le tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation (Figure 63) que la dégradation du SDS par le photocatalyseur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn(2)Al-LDH}$ suit une cinétique de pseudo premier ordre selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec des constantes cinétiques de 0.0218, 0.0223, 0.0184 et 0.0158 min^{-1} respectivement pour les concentrations initiales 100, 50, 30 et 10 mg/l, avec des améliorations par rapport à celles

trouvées avec le photocatalyseur $\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$. Ces résultats confirment que l'incorporation de TiO_2 dans $\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$ améliore l'activité photocatalytique des HDL.

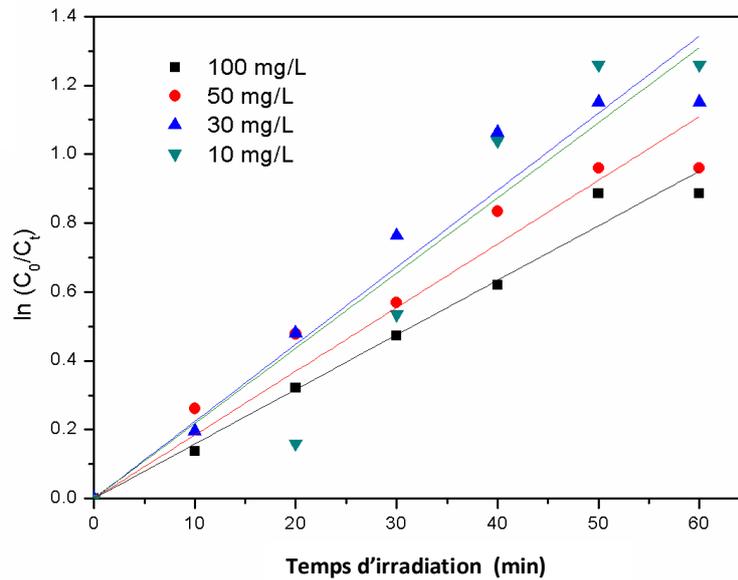


Figure 63 : Tracé de $\ln(C_t/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$ (dose photocatalyseur= 10g/l, pH=6, T= 25 °C)

Tableau 19 : Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de demi-vie $t_{1/2}$ de la photodégradation du SDS sur $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al-LDH}$

Concentration initiale en SDS (mg/)			
	K_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
100	0.0158	43.86	0.9930
50	0.0184	37.663	0.9815
30	0.0223	31.076	0.9807
10	0.0218	31.788	0.9396

Conclusion

L'étude qui a été présentée dans ce chapitre a donc mis en évidence la grande efficacité photocatalytique des matériaux HDL préparés en présence de TiO₂. Nous avons plus particulièrement étudié l'effet de la quantité de TiO₂ incorporée dans les matériaux HDL et les résultats obtenus montrent que le matériau Zn(2)Al-LDH avec le rapport molaire (Ti⁴⁺/Al³⁺) égale à 3.6 présente la meilleure activité photocatalytique.

Conclusion Générale

L'élimination des polluants par adsorption et par dégradation photocatalytique hétérogène sur un matériau sélectif a connu un grand intérêt ces dernières années à cause de la simplicité et la rapidité de ces deux phénomènes. Ainsi, de nouveaux adsorbants devraient donc être développés. Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de quelques études dans le domaine de dépollution des eaux. Ce travail de thèse a été consacré au développement de matériaux mésoporeux type hydroxyde double lamellaire (HDL) et TiO_2/HDL pour l'élimination de tensioactif anionique, dodecylsulfate de sodium (SDS) par adsorption et par dégradation photocatalytique hétérogène.

Les travaux présentés dans cette thèse se scindent en trois grandes parties :

La première partie se subdivise en deux volets, le premier volet consiste à la synthèse par la méthode de co-précipitation à pH constant des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Al HDL à différents rapports molaires ($\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2, 3$ et 4), puis une partie de ces HDL a été calciné à 500°C afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange anioniques.

Le deuxième volet consiste à la synthèse des matériaux Zn-Al HDL en présence de dioxyde de titane (TiO_2) avec un rapport molaire $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ fixé à 2 et en faisant varier le rapport $\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ($\text{Ti}^{4+}/\text{Al}^{3+} = 1.8, 3.6$ et 5.4).

Cette synthèse est complétée par une analyse physicochimique des matériaux synthétisés où elle nous a permis de dégager quelques conclusions :

Les diffractogrammes des RX des échantillons non calcinés confirment la structure de l'hydrotalcite. Les diffractogrammes montrent les raies typiques de la structure HDL. La calcination de ces échantillons à 500°C génère des oxydes relativement mal cristallisés possédant des surfaces spécifiques importantes.

L'analyse élémentaire effectuée sur ces matériaux montre que les valeurs de rapport molaire X obtenues sont proches des valeurs optimales qui permettent une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite.

La technique BET révèle que les matériaux synthétisés sont des matériaux mésoporeux et que les surfaces spécifiques des échantillons TiO_2 -HDL sont inférieures à celles des HDL.

La caractérisation IR montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite, Ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires, aux vibrations des groupements hydroxylés et de connaître les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques.

L'analyse thermique des différents matériaux synthétisés montre trois pertes de masse distinctes dans les intervalles de température dues à la déshydroxylation, l'évaporation de l'eau, et l'élimination des carbonates.

La deuxième partie a pour objectif l'étude de la performance de matériaux synthétisés Zn(2)Al-HDL, Zn(2)Al 600 et TiO₂-HDL dans l'élimination des polluants organiques (tensioactif anionique) par adsorption en solutions aqueuses synthétiques.

Une étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption d'un tensioactif anionique a été réalisée, cette étude débute par une étude de l'influence du rapport molaire Zn²⁺/Al³⁺ ou Ti⁴⁺/Al³⁺ sur l'adsorption du SDS. Les résultats obtenus montrent que le rapport molaire Zn²⁺/Al³⁺ = 2 et le rapport Ti⁴⁺/Al³⁺ = 3.6 donnent de meilleurs résultats.

Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend du pH, concentration initiale en SDS et de la quantité d'adsorbant mise en contact. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est égal à 6. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 0.05 g d'adsorbant, une concentration initiale en SDS de 100 mg/l et une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

Les résultats obtenus montrent que les HDL calcinés à 500 °C présentent des capacités d'adsorption meilleures par rapport à celles des HDL non calcinés. L'incorporation de particules de TiO₂ dans la structure HDL a permis d'améliorer la capacité d'adsorption des HDL.

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été effectuée en variant la concentration initiale en SDS entre 5 et 150 mg/l. Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, Langmuir et Temkin. Pour les adsorbants Zn(2)Al-HDL et Zn(2)Al 600, le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes étudiées, tandis que le matériau TiO₂- Zn(2)Al-HDL est décrit par le modèle de Freundlich.

L'étude de la cinétique d'adsorption du SDS a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, on a appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de Lagergren du 1^{er} ordre et le modèle de Lagergren du 2^{ème} ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du SDS est du second ordre pour les trois types de matériaux étudiés à savoir Zn(2)Al-HDL, HDL calciné et TiO₂-HDL.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que l'adsorption du SDS sur Zn(2)Al-HDL, Zn(2)Al 600 et TiO₂-HDL est exothermique, spontanée et s'accompagne d'une diminution du désordre.

La troisième partie a été consacrée à la photocatalyse hétérogène sous irradiation UV du SDS, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

Le taux de dégradation photocatalytique est influencé par la concentration initiale du SDS, le pH du milieu et la quantité de photocatalyseur.

Une synergie est apparue lors de la combinaison de Zn(2)Al-HDL et TiO₂.

L'étude de l'influence de la quantité de TiO₂ incorporée dans la structure HDL a montré que plus la quantité de TiO₂ incorporée est importante, plus l'activité photocatalytique est meilleure. Cependant, au-delà de rapport molaire Ti/Al =3.6, une

légère diminution de l'activité photocatalytique a été observée. Par conséquent le rapport 3.6 a été choisi comme valeur opératoire pour le reste des expériences.

La modélisation du processus photocatalytique de dégradation du SDS a été examinée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales en SDS (10 à 100 mg/l). L'approche cinétique a démontré que ce modèle est bien adapté à la description de nos résultats expérimentaux.

A la lumière de ces résultats, l'adsorption et la photocatalyse de tensioactif anionique sur les matériaux TiO_2/HDL , d'un point de vue écologique et économique, ont un avantage significatif comparé aux autres matériaux. L'application de ces matériaux mesoporeux, a démontré une efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des tensioactifs anioniques.

En perspective, et afin d'améliorer les performances de ces deux procédés, nous proposons :

- Régénération des adsorbants et optimisation du cycle de vie des matériaux.
- Investigation de la faisabilité du traitement en mode continu.
- Réalisation des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitement des eaux usées ou des rejets industriels.
- Détermination de la toxicité de photoproduits isolés ou bien le suivi de la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps
- Réalisation d'une évaluation technico-économique de ce procédé

Références Bibliographique

- [1]: Terechova, E.L.; Zhang, G.; Chen, J.; Sosnina, N.A; Yang, F. (2014) Combined chemical coagulation–flocculation/ultraviolet photolysis treatment for anionic surfactants in laundry wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2: 2111– 2119.
- [2]: Sandeep Kumar Tripathi, Rashmi Tyagi and Barun Kumar Nandi (2013) Removal of Residual Surfactants from Laundry Wastewater: A Review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34:1526–1534.
- [3]: Zhang Mina, Liao Xuepin and Shi Bi. (2006) Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 90: 1-6.
- [4]: E. Manasse, (1915) Rocceeritree e di adendellacollezionessel, *Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* 24: 9-2.
- [5]: Allmann, R. The crystal structure of pyroaurite. (1968) *Acta Cryst. B* 24 (1968) 972-977.
- [6]: Taylor, H.F.W. (1973), Crystal structures of some double hydroxide minerals *Miner. Mag.* 39: 377.
- [7]: Zhaoping Liu, Renzhi Ma, Yasuo Ebina, Nobuo Iyi, Kazunori Takada, and Takayoshi Sasaki. (2007) General Synthesis and Delamination of Highly Crystalline Transition-Metal-Bearing Layered Double Hydroxides. *Langmuir*, 23 (2): 861–867.
- [8]: Miyata S., Kumura T. (1973) Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. *Chem. Lett.* 8: 843-848.
- [9]: Goli Nagaraju, G. Seeta Rama Raju, Yeong Hwan Ko and Jae Su Yu. (2015) Hierarchical Ni–Co layered double hydroxide nanosheets entrapped on conductive textile fibers: a cost-effective and flexible electrode for high-performance pseudocapacitors. *Nanoscale*, 2.
- [10]: Hourri B., A. Legrouri, A. Barroug, C. Forano et J.P. Besse (1999). Removal of chromate ions from water by anionic clays. *J. Chim. Phys.*, 96, 455-463.
- [11]: G.W.Brundley and S.Kikkawa. (1980) Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite. *Clays and Miner* 28: 87 – 91.
- [12]: Franck Millange, Richard I. Walton, Lixu Lei, and Dermot O’Hare. (2000) Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Mater*, 12 (7) 1990-1994.
- [13]: L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest. Piégeage du CrVI par les boues d’hydroxydes polymétalliques. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*, 28 – 31 mars 2010, Alexandrie, Egypte pp.311- 317.
- [14]: S. Aisawa, S. Takahashi, W. Ogasawara, Y. Umetsu, E. Narita. (2001) Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 162: 52-62.
- [15]: H.Tamura, J. Chiba, M. Ito, T. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata. (2006) Formation of hydrotalcite in aqueous solutions and intercalation of ATP by anion exchange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300: 648–654.
- [16]: Mingfei Shao, Jingbin Han, Min Wei, David G. Evans, Xue Duan. (2011) The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis *Chemical Engineering Journal* 168: 519–524.
- [17]: G. Bascialla, A.E. Regazzoni. (2008) Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 328: 34–39.

- [18]: V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia. (1995) Basic properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorg. Chem.* 34: 883-892.
- [19]: M. del Arco, D. Carriazo, S. Gutiérrez, C. Martion, V. Rives. (2004) Synthesis and Characterization of New Mg_2Al -Paratungstate Layered Double Hydroxides. *Inorg. Chem.* 43: 375-384.
- [20]: J. A. M. Correa, in: M. Pecchio, F. R. D. Andrade, L. Z. D'Agostino, H. Kahn, L. M. Sant' Agostino, M. M. L. Tassinari (Eds.), (2004) *Applied Mineralogy Proceedings*, 1, ICAM-BR, Sao Paulo, Brazil, 399.
- [21]: S. Miyata. (1983) Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays and Clay Minerals*. 31: 305-311.
- [22]: A. Faour. (2012) Relation entre synthèse, microstructure et propriétés électrochimiques d'hydroxydes doubles lamellaires. These de Doctorat, Université de Blaise Pascal, France.
- [23]: M. Jitianu, M. Zaharescu, M. Balasoïu, A. Jitianu. (2003) The sol-gel route in synthesis of Cr (III)-containing clays. Comparison between Mg-Cr and Ni-Cr anionic clays. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26: 217-221.
- [24]: F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit. (2000) Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Micropor. Mesopor. Mater.* 39: 229-247.
- [25]: V. Prevot, C. Forano, J. P. Besse. (2005) Hydrolysis in polyol: new route for hybrid-layered double hydroxides preparation. *Chemistry of Materials* 17: 6695-6701.
- [26]: M. Khaldi, A. Ennaqadi, J.P. Besse. (2000) Synthesis and characterization of seleniate-containing layered double hydroxides. *Annales de Chimie Science des Matériaux* 25: 27-30.
- [27]: A. Schutz, and P. Biloen. (1987) Interlamellar chemistry of hydrotalcites. I. Polymerization of silicate anions. *Journal of Solid State Chemistry*, 68: 360-368.
- [28]: Fouzia Touahra, Moussa Sehaïlia, Djamilia Halliche, Khaldoun Bachari, Adel Saadi, Ouiza Cherifi. (2016) (MnO/Mn_3O_4) -NiAl nanoparticles as smart carbon resistant catalysts for the production of syngas by means of CO_2 reforming of methane: Advocating the role of concurrent carbothermic redox looping in the elimination of coke. *International journal of hydrogen energy* 41 : 21140-21156.
- [29]: Z. Abdelsadek M. Sehaïlia, D. Halliche, V.M. Gonzalez-Delacruz, J.P. Holgado, K. Bachari, A. Caballero, O. Cherifi. (2016) In-situ hydrogasification/regeneration of NiAl-hydrotalcite derived catalyst in the reaction of CO_2 reforming of methane: A versatile approach to catalyst recycling. *Journal of CO_2 Utilization* 14 : 98-105.
- [30]: Abelló S., Vijaya-Shankar D., Pérez-Ramírez J. (2008) Stability, reutilization, and scalability of activated hydrotalcites in aldol condensation *Applied Catalysis A*, 342: 119.
- [31]: A. Corma, V. Fornes, R. M. Martin-Aranda, F. Rey. (1992) Determination of base properties of hydrotalcites: condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J. Catal.* 134: 58-65.
- [32]: C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari. (1984) Catalysts for low-temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. *J. Catal.*, 85:260.

- [33]: D.P. Debecher, E.M. Gaigneaux, G. Busca. (2009) Tuning and exploiting the basicity of hydrotalcites for applications in heterogeneous catalysis chemistry. *A European Journal*. 15 (16): 3920-3935.
- [34]: G. Fetter, A. Botello, V.H. Lara, P. Bosch. (2001) Detrital Mg(OH)₂ and Al(OH)₃ in microwaved hydrotalcites. *J. Porous Mater.* 8: 227.
- [35]: M. J. Kang, K. S. Chun, S. W. Rhee, Y. Do. (1999) Comparison of sorption Behavior of I⁻ and TiO₄⁻ on Mg/Al layered double hydroxide. *Radiochemica Acta*, 85: 57-63.
- [36]: Y. You, G.F. Vance, H. Zhao, (2001) Selenium Adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 20: 13-25.
- [37]: El-Naas M. H., S. Al-Zuhair and M. Abu Alhaija. (2010) Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 162: 997–1005.
- [38]: T. Toraiishi, S. Nagasaki, S. Tanaka. (2002) Adsorption Behavior of IO₃³⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻ hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 22: 17-23.
- [39]: Mohamed Khitous, Zineb Salem, Djamila Halliche. (2015) Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg-Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Separation Science and Engineering* 50 (16) : 2458-2466.
- [40]: Hassina Zaghouane-Boudiaf, Mokhtar Boutahala, Loubna Arab. (2012) Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chemical Engineering Journal* 187: 142– 149.
- [41]: Nejati K., S. Davary and M. Saati. (2013) Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. *Applied Surface Science* 280: 67-73.
- [42]: Das J., D. Das and G. P. Dash. (2002) Studies on Mg/Fe Hydrotalcite-Like-Comoud (HTlc): I. Removal of Inorganic Selenite (SeO₃²⁻) from Aqueous Medium. *J. Colloid Interface Sci.* 251: 26-32.
- [43]: Oliveira E. L. G., Grande C. A., Rodrigues A. E. (2008) CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology*, 62: 137.
- [44]: Luhong Zhang, Zhigang Xiong, Li Li, Ryan Burt, X.S. Zhao. (2016) Uptake and degradation of Orange II by zinc aluminum layered double oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 469: 224–230
- [45]: Abdullah Ahmed Ali Ahmed, Zainal Abidin Talib, Mohd Zobir bin Hussein, Azmi Zakaria. (2012) Improvement of the crystallinity and photocatalytic property of zinc oxide as calcination product of Zn–Al layered double hydroxide. *Journal of Alloys and Compounds* 539: 154–160.
- [46]: U. Costantino. (2001) Layered doubles hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry", in: —Layered Double Hydroxides, present and future (Rives V.), Eds. NY: Nova Science Publisher, New-York, 383-411.
- [47]: J. M. Fernandez, M. A Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives. (1998) The effect of Iron on the crystalline phase formed upon thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites. *Journal of Materials Chemistry*, 8: 2507-2514.
- [48]: V. Ambroji, G. Ferdella, G. Grandolini, L. Perioli. (2001) Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents, I: intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutical*, 220: 23-32.

- [49]: M. Del Arco, E. Cebadera, S. Gutierrez, C. Martin, M.J. Montero, V. Rives, J. Rocha, M. A. Sevilla. (2004) Mg- Al layered double hydroxides with intercalated Indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study. *Journal of pharmaceutical Sciences*, 93: 1649-1658.
- [50]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [51]: W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz. (1991) Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* 25: 499-528.
- [52]: Xuemei Wu, Yulin Wang, Lili Xu, Liang Lv. (2010) Removal of perchlorate contaminants by calcined Zn/Al layered double hydroxides: Equilibrium, kinetics, and column studies. *Desalination* 256: 136–140.
- [53]: Hai-lei SONG, Fei-peng JIAO, Xin-yu JIANG, Jin-gang YU, Xiao-qing CHEN, Shao-long DU. (2013) Removal of vanadate anion by calcined Mg/Al₂CO₃ layered double hydroxide in aqueous solution. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23: 3337-3345.
- [54]: Ho Y. S., Wasse D. A. J, Forster C. F. (1996) Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Env. Tech.* 17: 771-77.
- [55]: Y. S. Ho, G. McKay. (1998) Kinetic model for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76: 183-191.
- [56]: Tóth. (1994) Thermodynamical correctness of gas/solid adsorption isotherm equations. *J. Journal of Colloid and Interface Science* 163, 299.
- [57]: Y.S. Ho, G. Mc Kay. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34: 451-465.
- [58]: Crini, C., Peindy, H.N., Gimbert, F. (2007) Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. *Sep. Purif. Technol.* 53: 97–110.
- [59]: Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R. and Mendoza-Barron, J. (1995) Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 64-67.
- [60]: T.K. Sen, S. Afroze and H.M. Ang. (2011) Equilibrium, kinetics and mechanism of removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pine cone biomass of pinus radiata. *Water Air Soil Pollut.* 218: 499–515.
- [61]: Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F., (2004) Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci.* 280: 222–333.
- [62]: Ikhlass MARZOUK TRIFI. (2012) Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat Université Paris-Est Créteil.
- [63]: Petit N. (2007) couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂ / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat, Université de Rennes 1.
- [64]: J.M. Herrmann. (1999) Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53: 115-129.
- [65]: A. Mills, S.L. Hunte. (1997) An overview of semiconductor photocatalysis., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108: 1-35.
-

- [66]: J Grzechulska, AW Morawski. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 36: 45 -51.
- [67]: D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone . (1991) Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 15 : 22-1529.
- [68]: Piscopo A., Robert D. and Weber J.V. (2001) Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35: 117-124.
- [69]: Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W. (2009) Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 14: 71-59.
- [70]: Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W.N.; Brown, R.; Hashib, M.A. (2011) Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review. *Water Air Soil Pollut.* 215: 3–29.
- [71]: Lair, A.; Ferronato, C.; Chovelon, J.M.; Herrmann, J.M. (2008) Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 193: 193–203.
- [72]: Noiret N., Benvegnu T. and Plusquellec D. (2002) Surfactants from renewable resources. *Actualite Chimique*. 11-12:70.
- [73]: Rondel, Caroline. (2009) Synthèses et propriétés de mélanges de nouvelles molécules polyfonctionnelles lipopeptidiques tensioactives. National Polytechnique de Toulouse.
- [74]: Holmberg K. (2001) Natural surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 6(2):148-159.
- [75]: P. C. Schulz, J. L. Rodríguez, R. M. Minardi, M. B. Sierra, M. A. Morini. (2006) Are the mixtures of homologous surfactants ideal? *Journal of colloid and interface science* 303, 264.
- [76]: Lange, K. Robert. (1999) Industrial applications for surfactants. *Surfactants*, 144-170.
- [77]: CristelOnesippeSergeLagerge. (2008) Study of the complex formation between sodium dodecyl sulfate and chitosan. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 317: 100-108.
- [78]: Sobisch, T. (1994) Solubilization in aqueous solutions of surfactant mixtures. Berlin, Germany. *Tenside, Surfactants, Detergents*, 31(1): 36-8.
- [79]: Leonardo Chiappisi, Michael Gradzielski. (2015) Co-assembly in chitosan–surfactant mixtures: thermodynamics, structures, interfacial properties and applications. *Advances in Colloid and Interface Science* 220 : 92-107.
- [80]: Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk and D. Gerrard Marangoni. (2008) Surfactants and their applications. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)* 109 : 1- 280.
- [81]: Hashimoto, Masayuki. (2006) Dynamic properties of surfactants: ideal surfactant structures in industrial applications. *Fain Kemikaru*, 35(8), 49-55.
- [82]: Grigor'ev, S. N.; Makagonova, N. N.; Abramson, A. A. (1987) Experimental dependences of the emulsifying power of surfactant compositions and electrolytes. *Colloid J.* 49:3.

- [83]: A Stoiljkovic, R Venkatesh, E Klimov, V Raman (2009) Poly(styrene-co-n-butyl acrylate) Nanofibers with Excellent Stability against Water by Electrospinning from Aqueous Colloidal Dispersions. *Macromolecules*, 42 (16): 6147–6151.
- [84]: S. Javadian, H. Gharibi, Z. Bromand, B Sohrabi. (2008) Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science* 318: 449.
- [85]: C. Hu, R. Li, H Yang, J Wang. (2013) Properties of binary surfactant systems of nonionic surfactants C12E10, C12E23, and C12E42 with a cationic gemini surfactant in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 365: 605-613.
- [86]: Sisneros, J. A.; Nelson, D.R. (2001) Surfactants as chemical shark repellents: past, present, and future. *Environmental Biology of Fishes*. 60, 117-129.
- [87]: Z, Hong-Lin. K., Zhe , Y. Yong-Mei .Li. Gan-Zuo.Yu, L. Geng, Fei. (2008) Study of an Alcohol's Influence on the CMC and Thermodynamic Functions of Anionic Surfactants in DMA/Long-chain Alcohol Solutions Using a Microcalorimetric J. Sol. Chem. 37, 12, 1631, 2008.
- [88]: Kitabatake, Naofumi; Doi, Etsushiro. (1988) Surface tension and foamability of protein and surfactant solutions. *Food Sci.*, 53(5), 1542-5, 1569.
- [89]: Almajano, M. P.; Gordon, M. H. (2004) Synergistic effect of BSA on antioxidant activities in model food emulsions. *Journal of the American Oil chemists' society*. 81(3), 275-280.
- [90]: Norber, W. and Schneider, G. (1986) Manufacture and use of polyoxyalkylene ether dialkylamine oxides as surfactants in tertiary petroleum oil recovery. *European Patent* 3: 501-630.
- [91]: Fredon, E. (2001) Obtention de films plastiques hydrophobes à partir de polysaccharides contenus dans des co-produits agricoles. Thèse de l'université Paul Sabatier de toulouse.
- [92]: Baumstark, R. and Tiarks, F. (2002) Studies for a new generation of acrylic binders for exterior wood coatings. *Macromol. Symp.* 187, 177-186.
- [93]: Sambhav Vora, Alex George, Hemangi Desai. (1999) Mixed micelles of some anionic-anionic, cationic-cationic, and ionic-nonionic surfactants in aqueous media. *Journal of Surfactants and Detergents* 2: 213-221.
- [94]: Glasser, Kaar, Jain, and Sealey. (2000) Isolation options for non-crystalline heteropolysaccharides (HetPS). *Cellulose*. 7 (3), 299.
- [95]: Roubroeks, Saake, Glasser and Gatenholm. (2004) Contribution of the molecular architecture of 4-O-methyl glucuronoxylan to its aggregation behavior in solution. *ACS Symp. Ser.* 864, 167.
- [96]: Gradwell, Renneckar, Esker, Heinze, Gatenholm, Vaca-Garcia, and Glasser. (2004) Surface modification of cellulose fibers: towards wood composites by biomimetics. *C.R.Biologies* 327(9- 10), 945.
- [97]: M Muñoz, A Rodríguez, MM Graciani, ML Moyá. (2004) Conductometric, Surface Tension, and Kinetic Studies in Mixed SDS–Tween 20 and SDS–SB3-12 Micellar Solutions. *Langmuir* 20(25): 10858-10867.
- [98]: Prat, J., Giraud, A. (2004) Principal component analysis: an appropriate tool for water quality evaluation and management-application to a tropical lake system. *Ecological modelling*. 178: 295-311.

- [99]: Rosca, Ioan. (2002) The role and the place of oxidant reagents in waste water treatment. *Environmental Engineering and Management Journal*. 1: 35-44.
- [100]: D Zogo, LM Bawa, HH Soclo, D Atchekpe. (2010) Elimination de la couleur et de la turbidité d'une eau de surface par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium : cas de la retenue d'eau de l'Okpara en République du Bénin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences* 4: 5.
- [101]: T Ivanković, J Hrenović. (2010) Surfactants in the environment. *Archives of Industrial Hygiene and toxicology* 61:95-1100.
- [102]: Prats, D., Lopez, C., Vallejo, D., Varo, P., Leon, V.M., (2006). Effect of temperature on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate and alcohol ethoxylate. *J. Surfact. Det.* 91: 69–75.
- [103]: Qiang Wang and Dermot O'Hare. (2012) Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chem. Rev.*112 (7) : 4124–4155.
- [104]: David G. Evans and Robert C. T. Slade. (2006) Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. *Struct Bond* 119: 1–87.
- [105]: D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson. (2005) Structure reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis, *Appl. Catal. A Gen.* 287: 183–190.
- [106]: Dongjin Wan, Yongde Liub, Shuhu Xiao, Jing Chen, Jian Zhang. (2015) Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 469: 307–314.
- [107]: Xin Liu, Xiaofei Zhao, Yue Zhu, Fazhi Zhang. (2013) Experimental and theoretical investigation into the elimination of organic pollutants from solution by layered double hydroxides; *Applied Catalysis B: Environmental* 140– 141: 241– 248.
- [108]: Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang. (2013) Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano-TiO₂ immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 246–247: 70–78.
- [109]: Marciano Fabiano de Almeida, Carlos Roberto Bellato,, Ann Honor Munteer ,Sukarno Olavo Ferreira, Jaderson Lopes Milagres, Liany Divina Lima Miranda. (2015) Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered doublehydroxides for phenol degradation, *Applied Surface Science* 357: 1765–1775.
- [110]: X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun. (2010) Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *J. Hazard. Mater.* 177: 516–523.
- [111]: J.T. Klopogge, D. Wharton, L. Hickey, R.L. Frost. (2002) Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻- NO₃³⁻, SO₄²⁻- ClO₄⁴⁻ in Mg/Al–hydrotalcite, *Am. Mineral.* 87: 623–629.
- [112]: L. El Gaini, M. Lakraimi, E. Sebbar, A. Meghea, M. Bakasse. (2009) Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO₃-calcined layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials* 161: 627–632.
- [113]: Toshiyuki Hibino, Yasumasa Yamashita, Katsunori Kosuge, Atsumu Tsunashima. (1995) Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₃ hydrotalcite-like compounds during heatreatment, *Clays and Clay Minerals.* 43: 427-432.

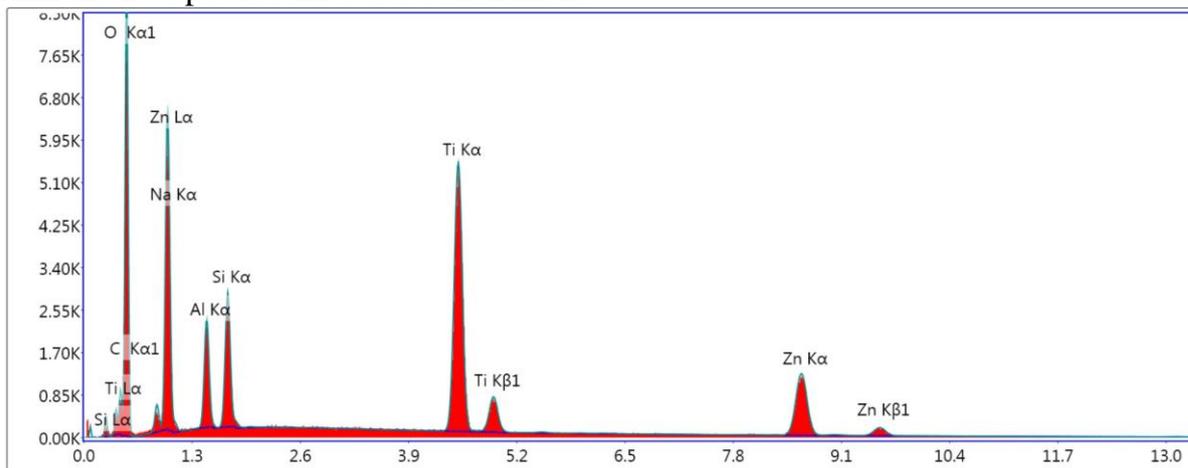
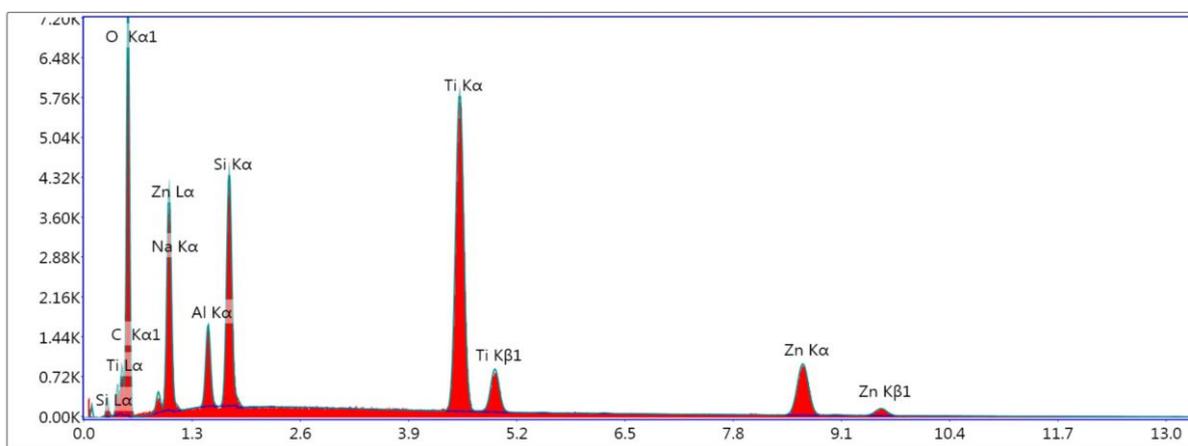
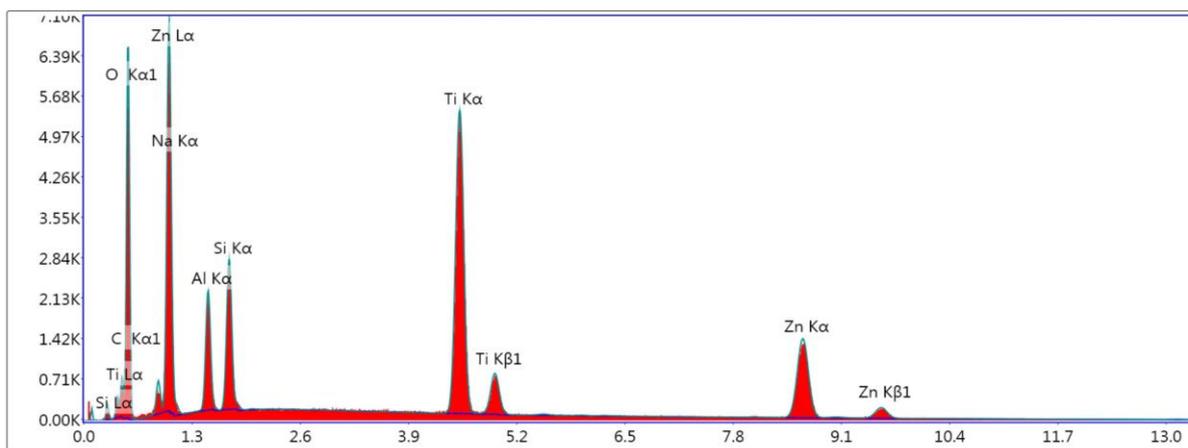
- [114]: Osama Saber, Hideyuki Tagaya. (2008) Preparation and intercalation reactions of nano-structural materials, Zn–Al–Ti LDH, *Materials Chemistry and Physics* 108: 449–455.
- [115]: Barbara Dudek, Piotr Kus´trowski, Anna Białas, Piotr Natka ski. (2012) Influence of textural and structural properties of Mg Al and Mg Zn Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Materials Chemistry and Physics* 132: 929.
- [116]: Dongjin Wan, Yongde Liu, Shuhu Xiao, Jing Chen, Jian Zhang. (2015) Uptake fluoride from water by caclined Mg-Al-CO₃hydrotalcite:Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptiveproperty, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 469: 307–314.
- [117]: Mengliang Tong, Hongyan Chen, Zhanhong Yang and Runjuan Wen. (2011) The Effect of Zn- Al-Hydrotalcites Compositated with Calcium Stearate and β -Diketone on the Thermal Stability of PVC. *Int. J. Mol. Sci.*, 12: 1756-1766.
- [118]: D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M.A. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga. (2010) Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products, *Applied Clay Science* 50: 292–298.
- [119]: Marciano F. de Almeida, Carlos R. Bellato, Liany D.L. Miranda, Jaderson L. Milagres. (2017) Preparation of calcined hydrotalcite/TiO₂-Ag composite and enhanced photocatalytic properties., *Ceramics International* 43: 1843–1852.
- [120]: N. Pugazhenthiran, S. Murugesan, S. Anandan. (2013) High surface area Ag–TiO₂ nanotubes for solar/visible-light photocatalytic degradation of ceftiofur sodium. *J. Hazard. Mater.* 263: 541–549.
- [121]: Marciano Fabiano de Almeida, Carlos Roberto Bellato, Ann Honor Munteer ,Sukarno Olavo Ferreira, Jaderson Lopes Milagres, Liany Divina Lima Miranda. (2015) Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered doublehydroxides for phenol degradation, *Applied Surface Science* 357: 1765–1775.
- [122]: Zhixin Yu, De Chen, Magnus Rønning, Torbjorn Vralstad, Esther Ochoa-Fernandez, Anders Holmen. (2008) Large-scale synthesis of carbon nanofibers on Ni–Fe–Al hydrotalcite derived catalysts I. Preparation and characterization of the Ni–Fe–Al hydrotalcites and their derived catalysts, *Applied Catalysis A: General* 338: 136–146.
- [123] : Jurado, E.; Fernandez-Serrano, M.; Nunez-Olea, J.; Luzon, G.; Lechuga, M. (2006) Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants: Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere*, 65: 278–285.
- [124]: Xiang Cheng, Xinrui Huang, Xingzu Wang, Dezhi Sun. (2010) Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials* 177: 516–523.
- [125]: H.S. Shin, M.J. Kim, S.Y. Nam, H.C. Moon. (1996) Phosphorus removal by hydrotalcitelike compounds (HTLcs), *Water Science and Technology* 34: 161–168.
- [126]: G.P. Gillman. (2006) A simple technology for arsenic removal from drinking water using hydrotalcite, *Science of the Total Environment* 366: 926–931.
- [127]: R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu. (2011) Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination* 268: 111-116.

- [128]: Zhiqing Tong, Pei Zheng, Bo Bai, Honglun Wang and Yourui Suo. (2016) Adsorption Performance of Methyl Violet via Fe₂O₃@Porous Hollow Carbonaceous Microspheres and Its Effective Regeneration through a Fenton-Like Reaction, *Catalysts*, 6, 58.
- [129]: L.R. Bonetto, F Ferrarini, C. De Marco, J.S. Crespo, Regis Guegan, M Giovanela. (2015) Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent, *Journal of Water Process Engineering, Elsevier*, 6: 11-20.
- [130]: Marcio Jose, Fabiano Silve´rio, Jairo Tronto, Joao Barros Valim. (2004) Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65: 487–492.
- [131]: Grzechulska J., Morawski A.W. (2002) Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black1 in water over modified titanium dioxide, *Appl. Catal. B: Environ.*, 36: 45-51.
- [132]: So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K. (2002) Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. *Chemosphere*. 46: 905–912.
- [133]: A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu. (2002) Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions, *Applied Catalysis B: Environmental* 54: 19–24
- [134]: Changchun Chen, Jiangfeng Liu, Ping Liu, Benhai Yu. (2011) Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1: 9-14.
- [135]: N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee. (2003) Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157: 111–116.
- [136]: Senthilkumaar S., Porkodi K. and Vidyalakshmi R. (2005) Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline TiO₂ via ultrasonic irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170: 225-232.
- [137]: Bel Hadjltaief, H. ; Omri, A. ; Ben Zina, M. ; Da Costa, P. ; Elena Galvez, M. (2015) Titanium Dioxide Supported on Different Porous Materials as Photocatalyst for the Degradation of Methyl Green in Wastewaters., *Adv. in Mater. Sci. Eng.* 10.
- [138]: Collazzo, G. C. ; Jahn, S. L. ; Foletto, E. L. (2012) Removal of direct black 38 dye by adsorption and photocatalytic degradation on TiO₂ prepared at low temperature. *Lat. Am. Appl. Res.*, 42: 55-60.
- [139]: Silvia P. Paredes, Miguel A. Valenzuela, Geolar Fetter, Sergio. Flores. (2011) TiO₂/MgAl layered double hydroxides mechanical mixtures as efficient photocatalysts in phenol degradation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72: 914–919
- [140]: Liany D.L. Miranda, Carlos R. Bellato, , Jaderson L. Milagres, Luciano G. Moura, Ann H. Mounteer, Marciano F. de Almeida. (2015) Hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Environmental Management* 156: 225-235.

- [141]: Nurdin, M.; Ramadhan, L. A. N.; Darmawati, D.; Maulidiyah, M.; Wibowo, D. (2018) Synthesis of Ni, N co-doped TiO₂ using microwave-assisted method for sodium lauryl sulfate degradation by photocatalyst. *J. Coat. Technol. Res.* 15: 395–402.
- [142]: Taghi, S. M.; Dorraji, M. S. S.; Atashi, Z.; Rahmani, A. R. (2014) Photo Catalytic Removal of Sodium Dodecyl Sulfate From Aquatic Solutions With Prepared ZnO Nanocrystals and UV Irradiation. *Avicenna J. Environ. Health. Eng.* 1: 166.
- [143]: Lizama, C.; Bravo, C.; Ollino, M. (2005) Photocatalytic Degradation of Surfactants With Immobilized TiO₂: Comparing Two Reaction Systems. *Environ. Technol.* 8: 909-14.

Annexes

Annexe 1 : Spectres EDS des échantillons

Figure 1 : Spectres EDS du $\text{TiO}_2(1.8)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDLFigure 2 : Spectres EDS du $\text{TiO}_2(3.6)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDLFigure 3 : Spectres EDS du $\text{TiO}_2(5.4)/\text{Zn}(2)\text{Al}$ - HDL

Annexe 2 :

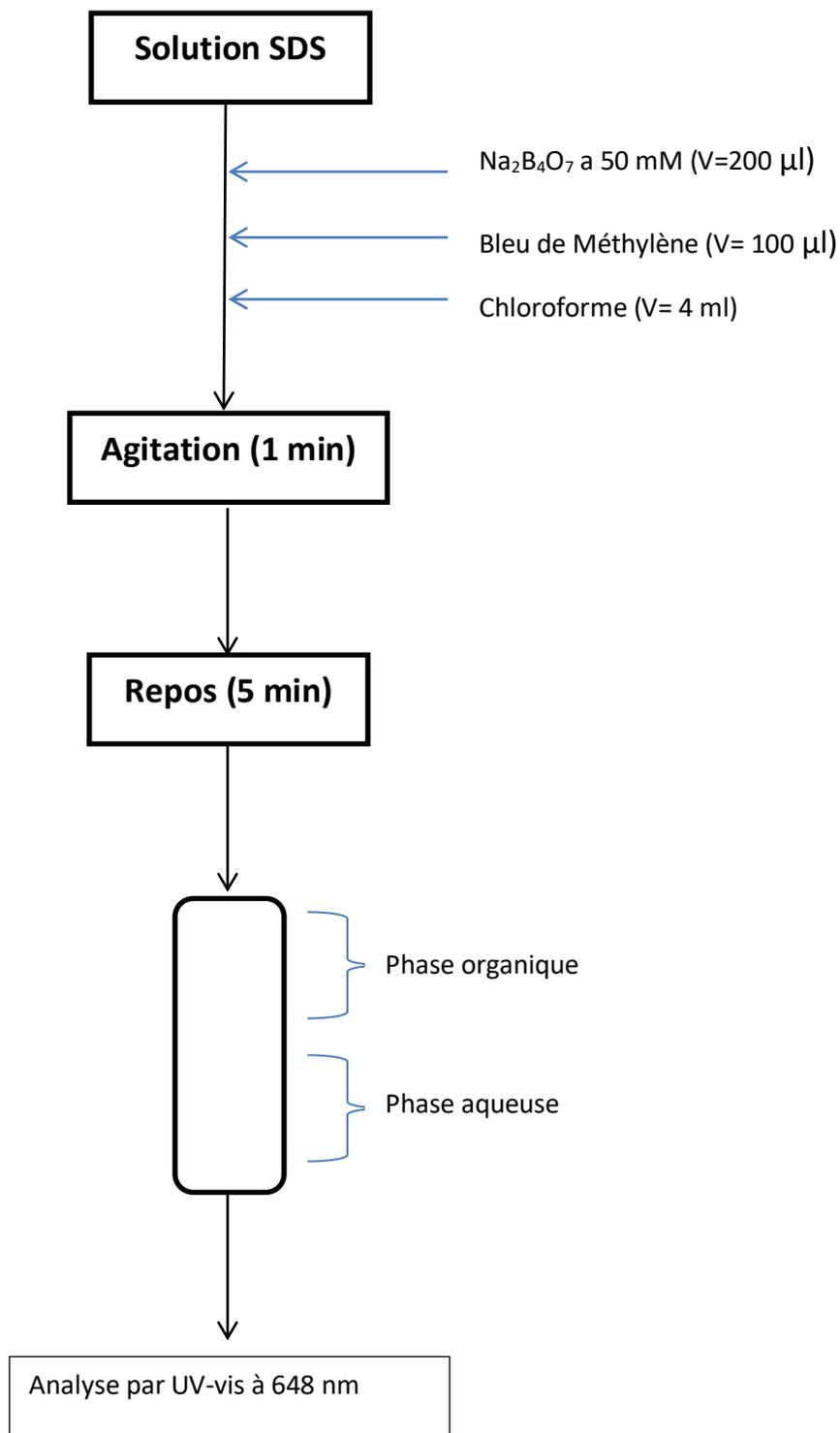


Figure 2 : Dosage du SDS