

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF



Faculté de chimie
Département de Génie chimique

Spécialité : chimie

*Option : traitement des eaux par procédés
de séparation et photodégradation*

MEMOIRE

Présenté par

M^{elle} : BENDIDOUCHE Fatima

Pour l'obtention du diplôme de Magister en chimie

Thème

***Synthèse de matériau
photosensibilisateur et son application au
traitement des eaux***

Soutenue le : 28 / 06 /2015. Devant la commission d'examen composée de :

<u>Qualité</u>	<u>Nom et Prénoms</u>	<u>Grade</u>	<u>Etb d'origine</u>
Président	Mme. BOUBERKA Zohra	Professeur	USTO-MB
Rapporteur	Mr. BENABBOU Abdelhamid Khalil	M.C.A	USTO-MB
Examineur	Mme. ABDELMALEK Fatiha	Professeur	U-Mostaganem
Examineur	Mr. ILIKTI Houcine	Professeur	USTO-MB

Année Universitaire 2014/2015

REMERCIEMENTS

J'adresse, en premier lieu, ma vive reconnaissance à M. Benabbou A. K. maître de conférences A au sein de L'USTO-MB et membre du laboratoire LPCM-CE (Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux – Catalyse et Environnement – USTO-MB) pour avoir dirigé ce travail tout en me prodiguant des conseils utiles et importants durant toute la période de préparation de ce mémoire. Je remercie M. Benabbou A. K. pour m'avoir toujours fait confiance et m'avoir apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

J'adresse également toute ma gratitude à la directrice du laboratoire LPCM-CE, Mme le professeur Bouberka Z qui m'a bien accueilli dans cette enceinte et m'a permis de réaliser cette étude au sein de cette structure de recherche. Je la remercie par ailleurs, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury de soutenance.

Mes plus vifs remerciements à l'adresse de Mme le professeur Abdelmalek F., enseignante-chercheuse à l'université Abdelhamid Ben-Badis de Mostaganem et directrice du laboratoire STEVA au sein de la même université. Je la remercie pour l'honneur qu'elle de fait de siéger dans ce jury et pour avoir accepté de juger et d'évaluer ce modeste travail.

Je remercie également Monsieur le professeur Ilikti H., enseignant chercheur à l'USTO-MB et membre fondateur du laboratoire de chimie organique au sein de la même université pour l'intérêt qu'il porte à ce travail, pour avoir bien voulu examiner et juger ce mémoire et pour l'honneur qu'il me fait, de siéger à ce jury.

Je n'oublie pas d'exprimer toute ma gratitude envers Mme Khenifi A., Maître de conférence A, enseignante – chercheuse à l'USTO-MB et membre du laboratoire LPCM-CE pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail, les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer et les orientations tellement essentielles dont j'ai pu bénéficier à travers les discussions et les consultations avec cette chercheuse de talent.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à l'ensemble des membres du laboratoire de Microscopie Electronique et Science des matériaux –

USTO-MB, sous la direction de monsieur le professeur Hamzaoui S., de m'avoir permis d'effectuer les analyses élémentaires et les images par MEB de mes matériaux au sein de leur laboratoire.

Enfin, je remercie l'ensemble des amis du laboratoire LPCM-CE avec qui j'ai partagé des moments de bonne humeur, de travail et de complicité dans les heures de joie comme dans les heures de stress. Merci à Mme Chinoune K., à Mesdemoiselles Abdellaoui K., Radji G., Baba Ahmed Hamida et Annague H. (Ingénieur et technicienne de laboratoire respectivement) à M. Benderrague A. ainsi qu'aux autres que j'oublie pour leur gentillesse, leur soutien moral, leur disponibilité et pour l'ambiance positive qu'ils arrivent à imposer par leur présence.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents.

A mes sœurs et mes frères.

A tous mes amis.

BENDIDOUCHE Fatima

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviation

Introduction Générale

CHAPITRE I : LES HYDROXIDES DOUBLES LAMELLAIRES (ARGILES ANIONIQUES)

I-Introduction :	Erreur ! Signet non défini.
II-1 Structure :	Erreur ! Signet non défini.
II-2 Nature de l'anion de compensation :	Erreur ! Signet non défini.
II-3 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire : ...	Erreur ! Signet non défini.
III-1 Méthodes de synthèses des hydroxides doubles lamellaires :	Erreur ! Signet non défini.
III-2 Méthode de coprécipitation à pH constant :	Erreur ! Signet non défini.
III-3 Méthode «sel + oxyde» :	Erreur ! Signet non défini.
III-4 Méthode de l'hydrolyse induite :	Erreur ! Signet non défini.
III-5 Traitement hydrothermal :	Erreur ! Signet non défini.
III-6 Echange anionique :	Erreur ! Signet non défini.
III-7 La reconstruction :	Erreur ! Signet non défini.
IV-1 Domaines d'applications des HDL:	Erreur ! Signet non défini.
IV-2 Catalyseurs, précurseurs de catalyseur, support de catalyseurs :	Erreur ! Signet non défini.
IV-3 Charge minérale dans les polymères nanocomposites :	Erreur ! Signet non défini.
IV-4 Electrodes/Conducteurs ioniques :	Erreur ! Signet non défini.
IV-5 Précurseurs de matériaux magnétiques : ...	Erreur ! Signet non défini.
IV-6 Usage médical:	Erreur ! Signet non défini.
IV-7 Transfert de biomolécules :	Erreur ! Signet non défini.
IV-8 Immobilisation des enzymes :	Erreur ! Signet non défini.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE :..... **Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE II: COLORANTS ET REACTIONS DE PHOTO-SENSIBILISATEURS

I-Généralités sur les colorants :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-1 Historique :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-2 Définition :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-3 Utilisation et application des colorants :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-4 Classification des colorants :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-5 Colorants azoïques :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-5.1 Définition des colorants azoïques :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-5.2 Synthèse des colorants azoïques :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-5.3 Réactivité des colorants azoïques :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-6 Nécessité de traiter les eaux contaminées par les colorants :	Erreur ! Signet non défini.
I-6.1 Toxicité des colorants azoïques :.....	Erreur ! Signet non défini.
I-6.2 Traitement des eaux contaminées :.....	Erreur ! Signet non défini.
II-Introduction à la photosensibilisation:.....	Erreur ! Signet non défini.
II-1 La photosensibilisation :.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2 Propriétés idéales d'un photosensibilisateur :	Erreur ! Signet non défini.
II-3 Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation :	Erreur ! Signet non défini.
II-3.1 Mécanisme de production de l'oxygène singulet :...	Erreur ! Signet non défini.
II-4 L'oxygène singulet :.....	Erreur ! Signet non défini.
II-4.1 Etats électroniques de l'oxygène :.....	Erreur ! Signet non défini.
II-4.2 Propriétés :.....	Erreur ! Signet non défini.
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	Erreur ! Signet non défini.
CHAPITRE III : METHODES EXPERIMENTALES	
I-Introduction:.....	Erreur ! Signet non défini.
II- Méthodes de caractérisation:.....	Erreur ! Signet non défini.
II-1 L'analyse chimique:.....	Erreur ! Signet non défini.
II-2 Diffraction des rayons X:.....	Erreur ! Signet non défini.

II-3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF): **Erreur ! Signet non défini.**

II-4 Analyses par spectrophotométrie UV-Visible: **Erreur ! Signet non défini.**

II-5 Résultats et discussions: **Erreur ! Signet non défini.**

II-5.1 Analyses chimiques élémentaires: **Erreur ! Signet non défini.**

II-5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF): **Erreur ! Signet non défini.**

-Discussion et interprétation des spectres IR: **Erreur ! Signet non défini.**

III- Réactifs utilisés: **Erreur ! Signet non défini.**

IV- Préparation des solutions: **Erreur ! Signet non défini.**

IV-1 Solutions des sels métalliques: **Erreur ! Signet non défini.**

IV-2 Solutions alcalines: **Erreur ! Signet non défini.**

IV-3 Solution des colorants (Rose Bengale et Orange II): . **Erreur ! Signet non défini.**

V- Synthèse du matériau HDL $ZnFeCO_3$: **Erreur ! Signet non défini.**

V-1 Par coprécipitation directe (procédé «Two Steps»): **Erreur ! Signet non défini.**

V-2 Synthèse par coprécipitation in-situ (procédé «One step»: **Erreur ! Signet non défini.**

VI- Application à l'adsorption: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-1 Roze Bengale: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-1.1 Propriétés physico-chimiques du rose de bengale: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-1.2 Spectre d'absorption UV-Visible: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-1.3 Influence du pH: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-3 Détermination du point isoélectrique des matériaux adsorbant: . **Erreur ! Signet non défini.**

VI-4 Cinétique d'adsorption: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-5 Modèles cinétiques d'adsorption: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-6 Isotherme d'adsorption: **Erreur ! Signet non défini.**

VI-6.1 Modélisation des isothermes d'adsorption: **Erreur ! Signet non défini.**

a. Modèle de Freundlich: **Erreur ! Signet non défini.**

b. Modèle de Langmuir: **Erreur ! Signet non défini.**

C. Modèle de Redlich Peterson: **Erreur ! Signet non défini.**

d. Modèle de Tempkin: **Erreur ! Signet non défini.**

VII- Application à la décoloration du colorant Orange II: .	Erreur ! Signet non défini.
VII-1 Le colorant Orange II:	Erreur ! Signet non défini.
VII-1.1 Propriétés physico-chimiques de l'Orange II:	Erreur ! Signet non défini.
VII-1.2 Spectre d'absorption UV-Visible:.....	Erreur ! Signet non défini.
VII-1.3 Influence du pH:.....	Erreur ! Signet non défini.
VII-2 Modes opératoires :	Erreur ! Signet non défini.
VII-2.1 Protocole expérimental du procédé photo-sensibilisé:	Erreur ! Signet non défini.
VII-2.2 Dispositif expérimental:	Erreur ! Signet non défini.
VII-2.3 Mesure des intensités lumineuses:	Erreur ! Signet non défini.
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :.....	Erreur ! Signet non défini.
Résultats et discussions :.....	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE IV: Résultats et discussions

I- Introduction :	Erreur ! Signet non défini.
II- Etalonnage de la solution:.....	Erreur ! Signet non défini.
III- Cinétique d'adsorption du Roze Bengale:	Erreur ! Signet non défini.
III-1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur les différents adsorbants : (effet de la masse)	Erreur ! Signet non défini.
III-1-2 Application des modèles cinétiques:.....	Erreur ! Signet non défini.
III-1-2.1 Model pseudo premier ordre:	Erreur ! Signet non défini.
III-1-2.2 Modèl pseudo seconde ordre:.....	Erreur ! Signet non défini.
III-1-2.3 Modèle de diffusion intra particulaire:...	Erreur ! Signet non défini.
III-2 Effet de la température:	Erreur ! Signet non défini.
III-2 Modélisation de cinétique:	Erreur ! Signet non défini.
III-2.1 Model pseudo premier ordre:	Erreur ! Signet non défini.
III-2.2 Model pseudo seconde ordre:.....	Erreur ! Signet non défini.
III-2.3 Model de diffusion intra particulaire:	Erreur ! Signet non défini.
IV- Isotherme d'adsorption:	Erreur ! Signet non défini.
IV-1 Isotherme d'adsorption du Roze Bengale :...	Erreur ! Signet non défini.
IV-2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :...	Erreur ! Signet non défini.
IV-2.1 Modèles de Langmuir:.....	Erreur ! Signet non défini.
IV-2.4 Facteur de séparation:.....	Erreur ! Signet non défini.
IV-2.5 Model de Freundlich:	Erreur ! Signet non défini.

V- Application du matériau photosensibilisateur (PSA) pour décoloration du colorant (orange II) : **Erreur ! Signet non défini.**

V-1 Courbe d'étalonnage : **Erreur ! Signet non défini.**

V-2 Etude cinétique de décoloration du colorant Orange II : .. **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-1 Décoloration par les PSA préparés par la méthode «Two steps»: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-2 Modélisation cinétique: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-2.1 Modèle d'ordre Zéro : **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-2.2 Modèle pseudo premier ordre: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-2.3 Modèle pseudo seconde ordre: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-3 cinétique de décoloration du colorant Orange II par les matériaux «One steps» : **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-4 Modélisation cinétique : **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-4.1 Modèle ordre Zéro: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-4.2 Modèle pseudo premier ordre : **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-4.3 Modèle pseudo seconde ordre: **Erreur ! Signet non défini.**

V-2-5 Comparaison entre les procédés impliquant les matériaux «One» et «Two steps» : **Erreur ! Signet non défini.**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES: **Erreur ! Signet non défini.**

Conclusion générale

Résumé

LISTE DES FIGURES

Liste des figures :

Figure I-1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll.

Figure II-1 : Structures des colorants photosensibilisateurs

Figure II-2 : Les réactions photochimiques de type I et II impliquant des photosensibilisateurs.

Figure II-3 : Production d'oxygène singulet par photosensibilisation.

Figure II-4 : Diagramme électronique de l'oxygène à l'état fondamental ($3\Sigma_g$).

Figure II-5 : Les plus hautes orbitales moléculaires occupées de l'oxygène dans ses états triplet et singulet.

Figure III-1 : spectre infrarouge du colorant Roze bengale.

Figure III-2: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, ($R_{(III)}$) (non calciné, calciné), $R_{(III)}$ « two steps » , $R_{(III)}$ « one steps »

Figure III-3: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, ($R_{(III)}$) (non calciné, calciné), $R_{(III)}$ « two steps » , $R_{(III)}$ « one steps »

Figure III-4: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, ($R_{(VI)}$) (non calciné, calciné), $R_{(IV)}$ « two steps » , $R_{(IV)}$ « one steps »

Figure III-5 : Spectre UV-Visible du Roze de Bengale à 20 ppm en solution aqueuse et à pH naturel (5,8).

Figure III-6 : Evolution du spectre UV-Visible du Roze Bengale à 20 ppm à différentes valeurs du pH.

Figure III-7: Variation du pH final en fonction du pH initial.

Figure III-8: Détermination du PIE des matériaux adsorbants ($R_{(II)}$, $R_{(III)}$, $R_{(IV)}$).

Figure III-9: Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse du colorant Orange II à 20 ppm et à pH naturel (6,3) en solution aqueuse.

Figure III-10: Spectres d'absorptions UV-Vis d'une solution aqueuse d'Orange II à 20 ppm et aux pH de 6,3 et 3.

Figure III-11 : Spectre d'émission de la lampe utilisé dans notre travail.

Figure III-12 : Dispositif expérimental utilisé dans notre travail.

Figure IV-1 : courbe d'étalonnage du Rose Bengale

Figure IV-2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du photosensibilisateur «Roze Bengale» sur les différentes matrices de Zn/Fe calcinés (pH=5,4, T=18°C, $V_a=700T/min$, $m_{HDL}=25mg$)

Figure IV-3: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(III) (pH=5,4, T=18°C , va=700T/min)

Figure IV-4: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale (pH=5.4, T=18°C, Va=700T/min, R_(III))

Figure IV-5: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale (pH=5.4, T=18°C Va=700T/min, R_(IV))

Figure IV-6: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Rose Bengale sur le matériau R_(II) par ce modèle.

Figure IV-7: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Rose Bengale sur le matériau R_(III) par ce modèle.

Figure IV-8: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(IV) par ce modèle.

Figure IV-9 : Effet de température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(II) (pH=5,4, vitesse agit=700 T/min, R_(II))

Figure IV-10: Effet de température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(III) (pH=5,4, Va=700T/min , R_(III))

Figure IV-11: Effet de Température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(IV) (pH=5,4, Va=700T/min ,R_(IV))

Figure IV-12: Isotherme d'adsorption du Roze Bengale sur les différentes matrices d' HDL Zn/Fe.

Figure IV-13: Modèle de Langmuir I appliqué à l'adsorption du RB sur les matrices HDL.

Figure IV-14: Modèle de Langmuir II appliqué à l'adsorption du RB sur les matrices HDL.

Figure IV-15: Valeurs de R_L déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption

Figure IV-16: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Figure IV-17: courbe d'étalonnage de l'Orange II

Figure IV-18: Décoloration du colorant Orange II par irradiations associées aux matériaux photosensibilisateurs «Two steps».

Figure IV-19: Application du modèle cinétique d'ordre zéro à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

Figure IV-20: Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

Figure IV-21: Application du modèle cinétique du pseudo second ordre à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

Figure IV-22: Décoloration du colorant Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «One step».

Figure IV-23: Détermination des constantes de vitesse d'ordre Zéro de la décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

Figure IV-24: Détermination des constantes de vitesse pseudo premier ordre de décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

Figure IV-25: Détermination des constantes de vitesse par le modèle pseudo seconde ordre de décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

Figure IV-26: Comparaison entre les valeurs des constantes cinétiques de pseudo second ordre de décoloration photosensibilisée de l'Orange II par les matériaux «One step» et «Two Steps».

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Tableau I-2 : Valeur de c' en fonction de l'anion de compensation

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante.

Tableau II-2 : Classification des colorants

Tableau II-3 : Les durées de vie de l'oxygène singulet en fonction du solvant.

Tableau III-1: Analyses élémentaires des hydrotalcites avant et après calcination.

Tableau III-2 : conditions expérimental pour la synthèse de $[Zn-Fe-CO_3]$ par coprécipitation directe.

Tableau III-3 : conditions expérimentales pour la synthèse de $[Zn-Fe-RB]$ in-situ.

Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques du rose de Bengale.

Tableau III-5 : Propriétés physico-chimiques de l'Orange II.

Tableau III-6. Valeurs des intensités lumineuses pour chaque lampe

Tableau IV-1: Constantes et facteurs de corrélation relatifs au modèle de pseudo premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux

Tableau IV-2: Constantes de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre, facteurs de corrélation et valeurs expérimentale et théorique de quantités de Roze Bengale fixée sur les différents matériaux.

Tableau IV-3: Constantes du modèle de diffusion intra particulaire appliqué à l'interaction du Roze Bengale avec les matrices HDL et facteur de corrélation de relatifs à ce modèle.

Tableau IV-4: Constantes cinétiques du modèle de pseudo second ordre, quantités expérimentale et théorique de Roze Bengale fixé sur les matrices HDL et facteurs de corrélation de ce modèle cinétique.

Tableau IV-5: Paramètres du model de Langmuir I et Langmuir II appliqués aux adsorptions du RB sur les matrices HDL.

Tableau IV-6: Paramètre du model de Freundlich

Tableau IV-7: Facteurs de corrélation et constantes cinétiques déduites des différents modèles appliqués aux cinétiques de décoloration du colorant Orange II par réaction photosensibilisée.

Tableau IV.8 : Paramètres des modèles cinétiques testés sur la décoloration photosensibilisée de l'orange II par les matériaux «one step».

Abréviation :

HDL:	Hydroxyde Double Lamellaire
OII:	Orange II
PSA:	Photosensibilisateur aromatique
Q_{exp} :	Quantité d'adsorption expérimentale
R:	Rapport molaire
$R_{\text{(II)}}$:	Rapport 2
$R_{\text{(III)}}$:	Rapport 3
$R_{\text{(IV)}}$:	Rapport 4
RB :	Roze Bengal
$R_{\text{réel}}$:	Rapport molaire expérimental
$R_{\text{théorique}}$:	Rapport molaire théorique
Va:	Vitesse d'agitation

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTIN GENERALE :

Le problème de la pollution de l'air, de l'eau ou des sols ne cesse de prendre de l'ampleur, et cet état de fait interpelle de plus en plus les pouvoirs publics ainsi que les scientifiques qui tentent de trouver des solutions à ces situations. A en juger par la difficulté de plus en plus croissante, pour une bonne partie de la population mondiale, d'accéder à une eau potable, la pollution de l'eau semble être la nuisance la plus répandue, la plus visible et celle dont dépendent plusieurs autres secteurs (agriculture, industrie, utilisation humaine).

Dans ce contexte, des technologies dédiées au traitement de l'eau sont développées avec l'objectif de récupérer et de recycler une bonne partie de l'eau utilisée. Plusieurs techniques telles que l'adsorption, la filtration, ou la séparation membranaire sont utilisées pour séparer les polluants (de différentes natures) de l'eau.

Cependant, ces techniques n'éliminent pas vraiment le polluant. En effet, ces procédés ne permettent que de déplacer les molécules ciblées d'une phase (le plus souvent liquide) vers une autre (le plus souvent solide), transférant ainsi la pollution vers un autre milieu.

Des procédés de dégradation (également appelés procédés d'oxydation avancée : POA) sont alors apparus et ne cessent de prendre de l'importance dans les opérations de dépollution de l'eau. Ces procédés permettent une dégradation de la molécule polluante, en la minéralisant (transformation d'une molécule complexe en CO_2 , H_2O , Cl^- , SO_4^{2-} ...).

Plusieurs POA sont actuellement utilisés dans le traitement de l'eau, à l'image du procédé de Fenton, de photo-Fenton ou de la photocatalyse par TiO_2/UV . Ces techniques procèdent par la formation d'Espèces Réactives de l'Oxygène : EROs, telles que la radical hydroperoxyde HOO° , le radical superoxyde O_2° , mais surtout le radical hydroxyl, OH° dont la grande réactivité est responsable d'une grande partie dans la dégradation photocatalytique. Si la photocatalyse montre des résultats très prometteurs,

elle présente, toutefois, un inconvénient majeur : l'hypothétique utilisation du TiO_2 dans ce procédé puisqu'il s'active exclusivement dans l'UV.

Il devient alors important de contourner cet inconvénient et l'une des alternatives serait d'utiliser des molécules organiques qui peuvent, sous l'effet de la lumière, générer des espèces réactives de l'oxygène : il s'agit de photosensibilisateurs. Ces molécules sont connues pour s'activer sous l'effet d'un rayonnement lumineux. Une grande variété de ces molécules est activables avec des rayonnements visibles de longueur d'onde supérieure à 400 nm. En plus du radical superoxyde, les photosensibilisateurs génèrent l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) qui est une EROs non radicalaire capable d'oxyder la matière organique de manière significative. Les photosensibilisateurs peuvent être impliqués dans les opérations d'oxydation avancée en solution ou supportés sur un matériau, on parle alors de matériaux photosensibilisateurs.

Notre travail consiste à synthétiser un matériau photosensibilisateur formé d'une matrice hydroxyde double lamellaire (HDL) et du photosensibilisateur aromatique : Roze Bengale. Ce matériau présente l'avantage d'une surface spécifique importante ainsi que la facilité de retirer le photosensibilisateur aromatique du milieu réactionnel en fin du procédé. Les matériaux photosensibilisateurs sont préparés selon deux voies :

- Une première voie indirecte ou procédé «Two Steps» qui consiste à d'abord synthétiser le matériau puis faire adsorber dessus le photosensibilisateur Roze Bengale,
- Une deuxième voie directe ou procédé «One step» qui consiste à introduire tout les réactifs (ceux du matériau HDL et le Roze Bengale) en même temps pour former le matériau photosensibilisateur In-Situ.

Ces matériaux seront par la suite testés dans la dégradation d'une molécule organique, il s'agit du colorant Orange II.

En plus d'une introduction et d'une conclusion, le présent mémoire comporte quatre chapitres dont le premier présente une synthèse bibliographique des connaissances sur les hydroxydes double lamellaires : leurs préparation et applications. Le deuxième chapitre est consacré aux colorants : leurs propriétés, classification et utilisation ainsi qu'aux aspects

Introduction générale

généraux et essentiels de la photochimie. Cette partie comporte également l'explication du mécanisme de génération de l'oxygène singulet ainsi qu'une étude sur la dégradation de polluant organique par le photosensibilisateur Rose Bengale.

Le troisième chapitre est dédié à la partie pratique où le matériel et les méthodes expérimentales utilisées sont décrits. Les modes opératoires, les réactifs, les méthodes de caractérisation et d'analyse chimique, les produits et les réactifs utilisés y seront présentés.

Le quatrième chapitre présente quant à lui les résultats obtenus et leur discussion. Il s'agit de l'adsorption du Rose Bengale par l'argile anionique préparée (de type ZnFe-CO₃) et de la décoloration de l'Orange II par les matériaux photosensibilisateurs préparés par les deux voies.

CHAPITRE I :

LES HYDROXIDES DOUBLES LAMELLAIRES (ARGILES ANIONIQUES)

I-Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [1], 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 stœchiométrie 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 Manasse [2,3] ; en revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite, notamment dans les travaux d'Almann [4] et de Taylor [5,6]. Actuellement, des incertitudes demeurent sur la composition ou l'arrangement des atomes dans les feuillets et les interfeuillets qui sont à l'origine de polémiques dans la littérature [7].

La synthèse de matériaux hybrides organiques-inorganiques ouvre de nombreuses perspectives aussi bien au niveau de la recherche fondamentale qu'au niveau des applications. Ces matériaux généralement obtenus par des procédés de «chimie douce» combinent les propriétés des composés organiques ou biologiques à celles des composés inorganiques.

Leurs applications sont multiples : catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs, matériaux fonctionnalisés, matériaux nanocomposites, matériaux pour la séparation et pour les biocapteurs...

II-1 Structure :

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles.

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive

excédentaire sur le feuillet. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire peuvent également se trouver des molécules d'eau (Figure 1).

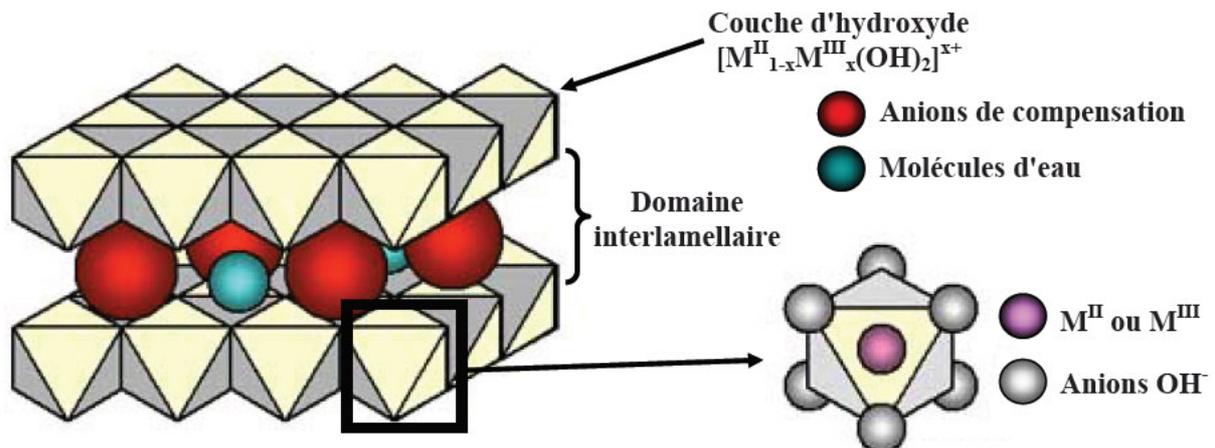


Figure I-1 : Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll. [8].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène [9].

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la maille élémentaire a et c dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur (c') d'une couche type brucite et d'une intercouche.

Le tableau 1 ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale $M_6 M'_2 (OH)_{16} CO_3, 4H_2O$ [10] où :

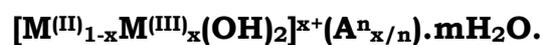
- M : représente un métal divalent;
- M' : représente un métal trivalent.

Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux polytypes reportés (3R ou 2H).

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles

Nom et composition chimique	Paramètre de la maille élémentaire		Symétrie	Références
	a(Å)	b(Å)		
Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,05	22,81	3R	11
Manasseite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	12
Pyroaurite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3,4,5H_2O$	3,11	23,41	3R	9
Sjögrenite $Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3,4,5H_2O$	3,11	15,61	2H	9
Stichtite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	23,40	3R	12, 13
Barbertonite $Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,10	15,60	2H	12, 13
Takovite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,02	22,59	3R	14
Reevesite $Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$	3,08	22,77	3R	15, 16

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



Où :

- M(II) un métal divalent tel Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M(III) un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...
- A^{n-} étant l'anion de compensation (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ,.....).

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33 [17]. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [18,19]. Lorsque l'ion trivalent est Al^{3+} et l'ion divalent est Mg^{2+} , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases $\text{Al}(\text{OH})_3$ et, inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de composés $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Les HDL peuvent contenir tous les types de cations métalliques divalents (de Mg^{2+} à Mn^{2+}), à l'exception des ions Cu^{2+} qui malgré un rayon ionique convenable ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M(II) (ex: Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}). Pour cela le rapport $\text{Cu}^{2+} / \text{M(II)}$ doit être inférieur ou égal à 1 [20]. Ce comportement du cuivre (comme des ions d'autres métaux: Cr^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{3+}) provient de l'effet Jahn Teller: les ions de configuration électronique « d^9 » conduisent à la formation d'octaèdres déformés. Tant que le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{M(II)}$ est inférieur ou égal à 1, les ions Cu^{2+} se placent dans les sites octaédriques non déformés de la couche de type brucite.

Lorsque ce rapport est supérieur à 1, une partie des ions Cu^{2+} peut se placer dans des octaèdres déformés et donner ainsi des hydroxydes de cuivre dont l'énergie est préférentielle (d'un point de vue stabilisation électronique) à celle des structures HDL [21]. Concernant les cations trivalents, à l'exception de V^{3+} et Ti^{3+} qui ne sont pas stables à l'air, tous les cations possédant un rayon ionique compris entre 0,5 et 0,8 Å conduisent à la formation de d'hydroxydes doubles lamellaires.

II-2 Nature de l'anion de compensation :

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de CO_3^{2-} est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un

autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL :

- ✓ Des anions inorganiques: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ...
- ✓ Des hétéropolyacides : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$, ...
- ✓ Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique, ...
- ✓ Des composés lamellaires: le minéral chlorite
 $[(Mg_2Al(OH)_6)^+ \cdot (Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10})^-]$.

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

Le tableau I-2 [23] ci-après regroupe quelques valeurs de c' en fonction des anions de compensation. Rappelons que la valeur du paramètre de maille a est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuilletts de type brucite.

Tableau I-2 : Valeur de c' en fonction de l'anion de compensation

Anion	OH^-	$(CO_3)^{2-}$	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	$(NO_3)^-$	$(SO_4)^{2-}$	$(ClO_4)^-$
C'(Å°)	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

D'après les valeurs de c' , l'épaisseur du domaine interlamellaire semble augmenter avec la taille de l'anion de compensation. Cependant, ce seul paramètre ne peut expliquer ni les faibles valeurs obtenues pour c' dans le cas des ions $(CO_3)^{2-}$ et OH^- , ni les fortes valeurs pour NO_3^- et encore moins la différence notable dans les valeurs de « c' » induites par les anions ClO_4^- et SO_4^{2-} qui ont un rayon ionique équivalent.

Par ailleurs, Brindley et coll [24] ont montré que pour certains HDL, c' dépendait également de l'état d'hydratation du matériau. Dans le cas de l'anion NO_3^- , sa monovalence implique une présence en plus grande quantité pour compenser la charge positive. Cependant, sa taille relativement importante entraîne un arrangement très dense dans le domaine interlamellaire et donc de fortes répulsions électroniques lorsque sa

concentration augmente. Une expansion interlamellaire intervient alors naturellement.

II-3 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire :

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine interlamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques [16, 22, 25, 26, 27,28]. 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.

Plusieurs modes de calcul de cette estimation quantitative sont envisageables et différentes formules ont été rapportées dans la littérature et peuvent être utilisées en l'état. Sur la base des travaux de Miyata [28], une formule générale assez simple peut être avancée: $m = (1 - N) \cdot x/n$

Où :

- N = nombre de sites occupés par les anions,
- n = charge de l'anion,
- x = M(III)/(M(II)+M(III)) (rapport atomique).

En considérant l'exemple d'une hydrotalcite avec des ions carbonates en tant qu'anions de compensation, la formule se simplifie à : $m = (1 - 3) \cdot x/2$.

D'après Taylor, cette formule doit être extrapolée à l'aide d'une constante pour mieux rendre compte de la réalité : $m = 1 - 3 \cdot x/2 + d$ avec $d = 0,125$.

Mascolo et coll.[31] préconisent dans le cas de MgAlOH d'utiliser la relation suivante :

$$m = 0,81 - x$$

Dans tous les cas et quelle que soit la formule adoptée, une augmentation de la valeur x entraîne une diminution de la quantité d'eau dans le domaine interlamellaire.

Par exemple, en se basant sur les travaux de Miyata [28], pour le composé $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2CO_3$, m est égal à 0,625. Ramené à des valeurs entières, cela donne la formule suivante: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$. La valeur relative m calculée à partir des travaux de Miyata (m relative = 5) est donc supérieure à celle mesurée pour l'hydrotalcite naturelle m relative = 4.

Comme l'atteste ces résultats, ces méthodes de calcul ne sont donc pas totalement fiables et il est donc très difficile d'estimer, à priori, la quantité d'eau réelle localisée dans le domaine interlamellaire.

III-1 Méthodes de synthèses des hydroxides doubles lamellaires :

Les formes naturelles de ces composés sont assez rares dans la nature, mais diverses méthodes, simples dans leur principe, permettent la préparation d'un grand nombre de matériaux nouveaux.

III-2 Méthode de coprécipitation à pH constant :

C'est sans doute la méthode la plus utilisée pour préparer des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et *al.* (1967) [29] et Miyata (1975) [30]. Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation: mûrissement à diverses températures [31], sous reflux, ou en conditions hydrothermales [32, 33,34].

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions interlamellaire doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haut pH, l'anion interlamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates.

De plus, quand la préparation est exécutée à pH relativement hauts, il est souhaitable de travailler sous une atmosphère inerte pour éviter la

contamination par des carbonates. L'anion à intercaler peut également être initialement présent à concentration suffisante dans le réacteur. Selon les conditions de la précipitation, il est généralement obtenu un HDL bien cristallisé ou une matière quasi amorphe. Quelques-uns de ces paramètres expérimentaux sont évidents, comme:

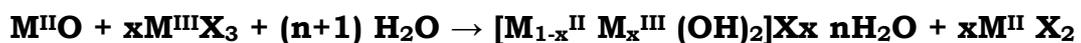
- La température dans le réacteur,
- Le pH du milieu de la réaction,
- La concentration des solutions de sels métalliques,
- La concentration de la solution alcaline,
- Le taux du courant de réactifs,
- Le mûrissement du précipité,

D'autres paramètres, sont moins évidents, peuvent être considérés tel que:

- L'accumulation d'électrolytes dans le milieu de la réaction,
- L'hydro dynamique de la dilution d'espèce réactive, relative au mécanisme d'agitation,
- La géométrie du réacteur comportant les réactifs.

III-3 Méthode «sel + oxyde» :

Cette méthode a débuté avec les travaux de Boehm [35], et Woltermann [36] par la synthèse du système [Zn-Cr-Cl]. Le même composé a été préparé par Lal et Howe [37] qui rajoutent progressivement le chlorure de chrome en proportion adéquate à la suspension aqueuse d'oxyde de zinc maintenue sous agitation mécanique. L'équation bilan de la réaction s'écrit alors sous la forme suivante:



Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériaux HDL avec différentes combinaisons de métal divalent et trivalent donnant lieu à des produits bien cristallisés [38, 39,40,41].

III-4 Méthode de l'hydrolyse induite :

Cette méthode est développée par Taylor [42] qui pense que cette technique se rapprocherait le plus du processus naturel de formation des minéraux de type hydrotalcite. Dans un premier temps, l'hydroxyde du cation trivalent est précipité à pH constant et à une valeur légèrement inférieure au pH de précipitation du deuxième cation. D'autre part, une solution séparée

contenant ce cation divalent est amenée au même pH que la solution précédente. Enfin, l'hydroxyde en suspension du cation trivalent est ajouté à la solution du cation divalent en maintenant le pH constant par ajout contrôlé d'une solution basique.

III-5 Traitement hydrothermal :

Pour réaliser ce traitement, deux méthodes faisant appel à des pressions et des températures élevées sont distinguées :

a- synthèse hydrothermale :

Procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, il fut décrit par Paush et *al* [43] pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxyde de magnésium et d'aluminium en suspension, à température comprise entre 100 et 350°C et sous Pression hydrostatique. Les auteurs reportent ainsi l'obtention de [Mg-Al-CO₃] dans des domaines de composition où le degré de substitution x varie entre 0,25 et 0,44. Une synthèse similaire a été effectuée en remplaçant les carbonates (CO₃)²⁻ par les ions hydroxydes OH⁻, pour cela une suspension aqueuse d'oxyde de magnésium et de sel d'aluminium a été utilisée dans un milieu décarbonaté [44].

b- Recristallisation hydrothermale :

L'objectif consiste ici à améliorer la cristallinité de certains matériaux par voie hydrothermale des produits obtenus par coprécipitation et dont les analyses par diffraction des rayons X révèlent la présence de phases amorphes importantes. Le matériau est chauffé en bombe hermétique sous pression autogène.

III-6 Echange 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. 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. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante.

III-7 La reconstruction :

Cette méthode, développée notamment par Chibwe et Jones [45], concerne plus particulièrement les HDL à base de magnésium et d'aluminium et permet de synthétiser des phases contenant des anions assez divers [41,46]. En effet, il a été démontré que si un composé de type hydrotalcite est calciné à une température n'excédant pas les 450°C, il est possible, par simple remise en solution de la phase calcinée, de reformer une phase HDL [48,49]. Pour cela, une condition doit être respectée: l'espèce anionique du domaine interlamellaire doit être volatile et doit se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les métaux présents. Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée, mais on peut aussi envisager la reconstruction avec des phases intercalées par des halogénures, des nitrates ou des anions organiques. La solution utilisée pour réaliser la régénération contient alors l'anion que l'on désire intercaler.

Cette propriété des HDL peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par une simple calcination.

IV-1 Domaines d'applications des HDL:

Les hydroxydes doubles lamellaires suscitent beaucoup d'intérêt dans plusieurs domaines de part leurs propriétés originales et font l'objet d'études dans des domaines très variés. Certaines de leurs applications sont citées ci-après, et vont de la catalyse au milieu médical, chaque domaine mettant à profit une propriété différente de ces phases.

IV-2 Catalyseurs, précurseurs de catalyseur, support de catalyseurs :

La calcination ou la réduction des phases hydroxydes doubles lamellaires donne des oxydes simples et mixtes qui sont utilisés dans le domaine de la catalyse [49]. Ces oxydes possèdent en effet des propriétés basiques, une dispersion homogène et stable thermiquement des ions métalliques, ainsi que des surfaces relativement élevées, atout majeur en catalyse où les réactions ont lieu aux interfaces. Par exemples les phases calcinées de Mg-Al sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction

catalytique sélective de NO par NH₃ [50] et la déshydratation du *n*-butane [51]. Les phases contenant des anions organiques comme le 1,10-décanedicarboxylate, 1-12-dodécanedicarboxylate ou l'oxalate présentent une activité catalytique pour la condensation de l'aldol en acétone. L'intercalation dans les HDL de molécules électroactives comme, les anthraquinones, les métalloporphyrines ou les phtalocyanines, permet d'envisager des applications en catalyse supportée.

IV-3 Charge minérale dans les polymères nanocomposites :

Les travaux sur les nanocomposites polyamide/argiles ont été initiés par les chercheurs du groupe Toyota dans les années 90. Ces recherches ont été boostés par l'importance croissante, technologique et marchande, des matériaux polymères qui nécessite d'améliorer leurs performances, à nos jours de nombreuses études portent sur les matériaux nanocomposites polymère/charge minérale, en particulier pour améliorer les propriétés mécaniques, mais aussi en tant que retardant au feu (ignifugation).

Les matériaux lamellaires, en particulier les hydroxydes doubles lamellaires [52], apparaissent comme étant des additifs de choix pour la stabilisation thermique, la photo protection, l'élimination des résidus de catalyseurs de polymérisation, l'inhibition de la corrosion, la prévention de la décoloration, ou encore l'amélioration de l'adhérence [53]. Par exemple, utilisés comme additifs dans le polyéthylène, les HDL permettent d'augmenter l'absorption des rayons IR des films protecteurs des serres, la température de nuit s'en trouvant augmentée. Parallèlement, la résistance au feu du PVC et d'autres polymères est améliorée lors de l'incorporation de particules d'HDL [54].

IV-4 Electrodes/Conducteurs ioniques :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés en tant qu'électrolytes et conducteurs protonique grâce à leur conduction protonique élevée [55-56]. Ces bonnes performances de conduction ionique peuvent être attribuées aux échanges protoniques entre les feuillettes hydroxylés et les molécules d'eau interfoliaire, ainsi qu'à la mobilité des anions insérés. Ces capacités ont permis la réalisation d'un capteur d'humidité à partir de ces phases [57, 58]. De fait, les phases HDL sont également intéressantes comme support pour les électrodes modifiées [58, 59].

IV-5 Précurseurs de matériaux magnétiques :

La calcination de phases HDL de type $M^{II}\text{-Fe}^{II}\text{-Fe}^{III}\text{-SO}_4$ permet de synthétiser des ferrites spinelles $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ [60]. Ces matériaux présentent une magnétisation à saturation supérieure à celle des spinelles produits par les méthodes de synthèse céramique traditionnelles bien que leurs compositions soient identiques. En effet, l'utilisation d'hydroxydes doubles lamellaires comme précurseurs garantit une répartition homogène des cations métalliques à l'échelle atomique. De plus, des températures de traitement thermique moins élevées sur des temps plus courts sont nécessaires par la décomposition des HDL, comparativement à la synthèse classique des spinelles.

IV-6 Usage médical:

Divers médicaments ont pu être encapsulés dans les HDL. Ces médicaments sont stabilisés dans le domaine interlamellaire des HDL sans perdre leurs propriétés chimiques ni leurs activités biologiques. Pour être par la suite relargués par dissolution de la matrice inorganique dans un milieu acide ou par échange anionique.

Les vitamines [61, 62] telles que l'acide rétinoïque (vitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C) ou le tocophérol (vitamine E) sont très sensibles à la lumière ou à l'oxygène, ce qui limite leur application comme ingrédients dans les cosmétiques, l'agro-alimentaire ou encore la médecine. L'acide α -(+)-tocophérol succinate (ATS), médicament anticancéreux, possède des propriétés liposolubles empêchant son accès dans les cellules. Pour remédier à ces inconvénients, il est nécessaire d'immobiliser ces molécules actives dans un vecteur de relargage. Elles sont facilement intercalées dans les hydroxydes doubles lamellaires de type $[\text{Zn}_R\text{-Al-NO}_3]$ puis transférées dans le corps sans problème de solubilité, ou de contact avec le milieu extérieur. Ce confinement permet de les stabiliser, d'augmenter leur durée de vie, puis de les libérer de façon contrôlable ce qui allège les effets secondaires. Des agents anti-inflammatoires comme l'ibuprofène [63], ont été intercalés dans une phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-Cl}]$ pour éviter les effets secondaires provoqués par de trop forts dosages. Le relargage dépend de la structure moléculaire active et de la force des interactions qu'elle génère avec la structure hôte. Par

exemple, dans le cas de l'ibuprofène, le relargage est plus progressif que pour le Néo-Mendole.

D'autres molécules [64] présentant les mêmes applications ont pu être intercalées dans une phase [Li₂-Al-Cl] comme le diflonaque, le naproxen.

Des anticancéreux comme les dérivés des acides foliques [65] tels que l'acide folinique et le methotrexate ont été immobilisés dans des hydroxydes doubles lamellaires [Mg₂-Al-NO₃] afin de minimiser la quantité de médicaments administrés. En effet, à cause de leur temps de vie faible dans le plasma, il est nécessaire de prescrire une forte dose. Cet excès peut occasionner une résistance aux médicaments et une toxicité non spécifique dans la prolifération des cellules. Le matériau hybride formé peut se transporter vers la cellule grâce à une meilleure perméabilité sans altérer la molécule active, puis se décomposer en la libérant sans provoquer d'effets secondaires apparents. Des biotests ont été effectués in vitro dans une cellule cancéreuse. Le methotrexate immobilisé a été comparé à celui libre. Les résultats montrent que le matériau hybride est plus efficace dès le début du traitement en ce qui concerne la suppression de la cellule cancéreuse.

Des matériaux hybrides HDL peuvent également jouer le rôle d'anti acide. C'est ainsi que des citrates [66] ont été immobilisés dans des hydroxydes doubles lamellaires de type [Mg₂-Al-NO₃] pour étudier leur capacités anti-acide. Lors du relargage, le pH du milieu augmente progressivement jusqu'à pH =4 ce qui accentue l'effet tampon des matériaux et confirme leur intérêt dans ce type d'application.

IV-7 Transfert de biomolécules :

Les HDL présentent également des propriétés adéquates pour être des hôtes de biomolécules à visée thérapeutique (gène ou médicaments) vers des cellules cibles. Le rôle de la structure hôte est en premier lieu de protéger les biomolécules au cours du transport contre les possibles agressions chimiques du milieu. L'HDL a ensuite un effet favorable de par ses propriétés de charges des feuillettes pour le transfert transmembranaire par exemple. Enfin grâce à ses propriétés d'échange anionique ou sa solubilité au pH faiblement acide, la matrice permet le relargage de la molécule active dans le milieu. L'utilisation de ces matériaux bio-organiques devrait

permettre une augmentation et une prolongation de l'efficacité du médicament, une diminution des effets secondaires, une réduction de la fréquence d'administration et une diminution des dosages.

Une étude [67] a été menée afin d'étudier l'effet clinique de l'injection intraveineuse d'une suspension de particules $[Mg_2-Al-Cl]$ d'environ 100 nm de dimension moyenne chez le rat. Les résultats ont montré que ces matériaux inorganiques avaient peu d'effets systématiques bien qu'au-delà d'un certain dosage, l'argile provoque des effets indésirables attendus. De plus, des irritations au niveau des sites d'injection ont été constatées mais peuvent être évitées en modifiant la technique d'injection ; par exemple en utilisant un cathéter. Les doses injectées lors de cette étude sont supérieures à celles qui auraient pu être faites dans les conditions usuelles. Il est donc nécessaire d'effectuer d'autres tests avec des concentrations plus faibles et par la même occasion d'examiner l'effet irritant.

L'immobilisation de fragments d'ADN a été réalisée par Choy [68] dans l'objectif d'élaborer des vecteurs de gène pour la thérapie génique par simple échange anionique. L'étude montre que la molécule ne se détériore pas, et que le matériau hybride pénètre bien à l'intérieur de la cellule avant que la matrice HDL ne se dissolve, en raison du pH acide, et libère les fragments d'ADN. Récemment, des fragments plus longs, 6000 à 8000 paires de bases, ont pu être introduits dans une structure HDL par coprécipitation [69].

IV-8 Immobilisation des enzymes :

L'immobilisation d'enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires crée une nouvelle classe de matériaux hybrides catalytiquement actifs vis-à-vis d'une large palette de réactions chimiques (hydrolyse, polymérisation, isomérisation, réaction redox) et présente donc un intérêt fondamental. La problématique en termes d'immobilisation devient plus compliquée ici car elle doit tenir compte de la complexité structurale des enzymes, de leur taille élevée (10 nm par monomère), de la préservation de leur intégrité structurale.

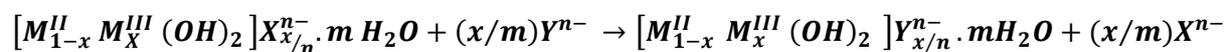
L'enzyme, pénicilline G acylase a été immobilisée dans des hydroxydes doubles lamellaires de type $[MgR-Al-NO_3]$. Deux méthodes de confinement ont été étudiées. [70, 71].

La première consiste à encapsuler l'enzyme dans la matrice inorganique lors de sa reconstruction après calcination. Toutefois, l'enzyme est adsorbée à la surface du matériau inorganique calciné et empêche la régénération de la matrice HDL. L'activité de l'enzyme est influencée par la composition de la matrice inorganique et par la température de calcination. La deuxième méthode consiste à greffer l'enzyme avec le glutaraldéhyde préalablement intercalé dans la matrice hôte. Dans un premier temps l'acide glutamique est intercalé entre les feuillets HDL pour augmenter la distance interlamellaire et pour faciliter l'intercalation du glutaraldéhyde. Enfin, l'enzyme va venir se greffer au niveau des groupements aldéhydes libres. Les tests enzymatiques ont montré que l'enzyme immobilisée était plus stable vis-à-vis de la température, du stockage et de l'acidité.

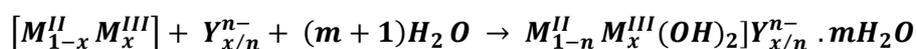
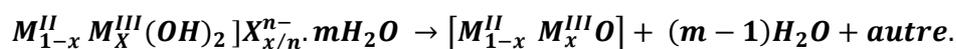
Des travaux récents ont montré que l'uréase a une forte affinité avec les phases HDL et qu'il est possible de produire des biocapteurs en immobilisant l'enzyme sur la matrice [72, 73].

Les hydroxydes doubles lamellaires ont montré une aptitude à stabiliser des molécules pour des actions différentes. Mais, en raison de leurs propriétés d'échange anionique élevé et l'importante charge de surface des feuillets, les argiles anioniques sont aussi des matrices intéressantes pour l'adsorption de molécules polluantes pour l'environnement.

Le processus de rétention peut être affecté par les espèces anioniques dans l'espace interlamellaire et par la charge du feuillet ou par le rapport MII/MIII du feuillet. L'interfeuillet montre une grande affinité pour les carbonates, et il est plus difficile de les remplacer comme suit :



L'hydrotalcite peut être intercalée par différentes espèces selon une autre voie, par l'utilisation de «l'effet mémoire». les HDL calcinée à 500°C donnant des oxydes mixtes, en présence de l'eau contenant des espèces anioniques se transforme vers la structure feuilletée par la réaction de reconstruction : à 500°C



Ces dernières réactions présentent un des aspects les plus attractifs des HDL comme adsorbants de contaminants. La calcination permet le recyclage et la réutilisation de l'adsorbant et l'élimination des contaminants organiques [74, 75]. Donc les HDL jouent un rôle important dans l'adsorption des anions par deux types de réactions : échange anionique et reconstruction laquelle ajoute en outre la possibilité de recyclage et réutilisation. La facilité et le bas coût de synthèse des HDL et particulièrement ceux du Mg-Al-CO₃ font de cette matrice la plus attractive pour l'élimination des contaminants dans le sol et l'eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE :

- [1] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Catal. Today*, 11, (1991), 173-301.
- [2] E. Manasse, *Atti. Soc. Toscana SC. Nat. Proc. Verb.*, 24, (1915), 92.
- [3] A. de Roy, C. Forano, J.P. Besse, V. Rives, editor, *Layered Double Hydroxides : present and Future*, Nova science Publishers, New York, (2001)
- [4] R. Allmann, *Acta Cryst. B* 24, (1968), 972-977.
- [5] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 37, (1969), 338.
- [6] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39, (1973), 377.
- [7] X. Duan, D.G. Evans, D. M. P. Mingos, editor, *Layered Double Hydroxides: structure and bonding*, Springer Berlin Heidelberg, New York, (2005).
- [8] A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Occelli, H. E. Robson Editions, *Expanded Clays and Other Microporous Solids*, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [9] R. Allmann, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [10] A. Drits, T.N. Sokolova and V.I.Cherkashin, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 401.
- [11] R. Allmann and H.P.Jepsen, *N.Jhb. Miner. Mh.*, 123 (1969) 544.
- [12] H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39 (1973) 377.
- [13] C. Frondel, *Amer. Min.*, 26 (1941) 295.
- [14] D.L. Bish and G.W. Brindley, *Amer. Min.*, 62 (1977) 458.
- [15] S.A. De Wall and E.A. Viljoen, *Amer. Min.*, 56 (1971) 1007.
- [16] D.L. Bish and A. Livingstone, *Miner. Mag.*, 44 (1981) 339.
- [17] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396.
- [18] M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177.
- [19] G. Mascolo and O. Marino, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- [20] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.* 85 (1984) 260.
- [21] A. R. West, *Solid State Chemistry and its application* (1990) , Wiley, New York, USA.
- [22] T. Sato, H. Fujita, T. Endo and M. Shimada, *React. of Solids*, 5 (1988) 219.
- [23] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305.

- [24] G.W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 87.
- [25] V. Rives, *Mater. Chem. And Phys.*, 75 (2002) 19.
- [26] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 29-45.
- [27] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 2086.
- [28] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369.
- [29] M.C.Gastuche, G.Brown, M.M.Mortland , *Clay Minerals*, 7, (1967), 177.
- [30] S. Miyata, *Clay and Clay Minerals*, 23(5), (1975), 369.
- [31] F .Thevenot, *Thèse d'universite, clermont-ferrand* (1989).
- [32] W.T. Reichele, S.Y. Kang, D.S. Everhardt, *Journal of Catalysis*, 101, (1986), 352.
- [33] K. El Malki, *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1991).
- [34] F.El Metoui, *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1993).
- [35] H.P. Boehm, J. Steinle, C. Vieyeger, *Angew.chem.Int.Ed.*, 16, (1977), 265.
- [36] G.M. Woltermann, *US Patent*, 4, (1984), 454.
- [37] M. Lal, A.T. Howe, *J. Solid State Chem*, 39, (1981), 368.
- [38] A. de Roy, J.P. Besse, P Bondot, *Mat. Res. Bull*, 20, (1985), 1091.
- [39] A. de Roy, *Thèse d'état de l'université Blaise Pascal, clermont-ferrand* (1990).
- [40] K.El Malki, A. de Roy, J.P Besse, *Eur.J. Solid State Inorg. Chem*, 26 (1989) 339.
- [41] L. Bigey, *Thèse de l'Université Blaise Pascal de Clermont Ferrand*, (1998).
- [42] R.M. Taylor,*clay Miner*,19, (1984), 591.
- [43] I.Pausch, H.H. Lohse, K. Schürmann. and R. Allmann, *Clays Clay Miner.*,34, (1986), 505.
- [44] S. Miyata, *Clay Clay Miner.*, 28, (1980), 50.
- [45] K. Chibwe and W.Jones, *Chemistry of materials.*, 1, (1989) , 489.
- [46] E.D. Dimotakis and T.J.Pinnavaia, *Inorg Chem.*, 29(13), (1990), 2393.
- [47] W. Reichle, *chem.tech*, 58, (1986).
- [48] T Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A.Tsunashima, *Clays Clay Miner*, 43(4), (1995), 427.

- [49] A. Vaccari. "Clays and catalysis: a promising future". *Appl. Clay Sci.*, , 14(4), (1999),161–198.
- [50] J. Pasel, P. Kazner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, and H.Dziembaj, R.and Papp. *Appl Catal B*, 18, (1998),199–213.
- [51] J. M. Lòpez Nieto, A. Dejoz, and M. I. Vazquez. *Applied Catalysis A*, , 132, (1995),41–59.
- [52] F. Leroux and J.-P. Besse. *Chem. Mater.*, 13(10), (2001),3507–3515.
- [53] F. Leroux and J.-P. Besse. "Layered double hydroxide/ polymer nanocomposites". *Clay Surfaces - Fundamentals and Applications*, F. Wypych, K.G. Satyanarayana, Elsevier Academic Press , (2004), 459–495.
- [54] G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, M. De Lazzaro, and Zammarano M.. *Polym. Degrad.Stab.*, 74(3), (2001),457–464.
- [55] A. De Roy, J.-P. Besse, and P. Bondot. *Mater. Res. Bull.*, 20(9), (1985), 1091–1098.
- [56] M. Lal and A. T. Howe, *J. Solid State Chem.*, 39(3), (1981), 368–376.
- [57] S.Morandi, F. Prinetto, M. Di Martino, G. Ghiotti, O. Lorret, D. Tichit, C. Malagu, B.Vendemiati, and M. C. Carotta. *Sens. Actuators, B: Chemical*, 118(1-2), (2006), 215–220.
- [58] K. Itaya, H. C. Chang, and I. Uchida, *.Inorg. Chem.*, 26(4), (1987), 624–626.
- [59] S. Therias and C. Mousty., *Appl. Clay Sci.*, 10, (1995), 147–162.
- [60] F. Li, J. Liu, D. G. Evans, and X. Duan. *Chem. Mater.*, 16(8), (2004), 1597–1602.
- [61] S.H.Hwang, Y.S.Han, J.H.Choy, Bull , Korean Chemical Society, 22(9), (2001), 1671-1674.
- [62] Y.H.Son, S.Y.Kwak, J.H, Choy, 10th International Ceramics Congress-part b, (2003), 593-600.
- [63] V.Ambrogio, G.Fardella, G.Grandolini, L.Perioli, International Journal of Pharmaceutics, 220, (2001), 23-32.
- [64] A.I.Khan, L.Lei, A.J.Norquist, D.O'Hare, Chemical Communications, 22, (2001), 2342-2343.
- [65] J.H.Choy, J.S.Juang, J.M.Oh, M.Park, J.Jeong, Y.K.Kang, O.J.Han, Biomaterials, 25, (2004), 3059-3064.

- [66]** J.Tronto, M.J.dos Reis, F.Silvério, V.R.Balbo, J.M.Marchetti, J.B.Valim, *J.of Physics and Chemistry of Soloids*, 65, (2004), 475-480.
- [67]** S.Y.Kwank, W.M.Kriven, M.A.Walling, J.H.Choy, *Biomaterials*, 25, (2004), 5995-6001.
- [68]** J. H Choy, S. Y. Kwak, Y. J. Jeong, and J. S. Park. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39(22), (2000), 4041–4045.
- [69]** L. Desigaux, M. Ben Belkacem, P. Richard, J. Cellier, P. Leone, L. Cario, F. Leroux, C.Taviot-Gueho, and B. Pitard, *Nano Lett.*, 6(2), (2006), 199–204.
- [70]** L.Ren, J.He, D. G. Evans, X. Duan, Runyu Ma, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 16, (2001), 65-71.
- [71]** L.Ren, J.He, Shichao Zhang, D. G. Evans, X.Duan, *J.Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 18, (2002),3-11.
- [72]** A. H. Brothers, R. Scheunemann, J. D. DeFouw, and D. C. Dunand, *Scripta Mater.*, 52 , (2004), 335–339.
- [73]** S. Vial, C. Forano, D. Shan, C. Mousty, H. Barhoumi, C. Martelet, and N. Jaffrezic. *Mater.Sci.En., C*, 26, (2006), 387–393.
- [74]** M. A. Ulibarri, I. Pavlovic, M. C. Hermosín, J. Cornejo , *Applied Clay Science*, 10, (1995), 131-145.
- [75]** L.M.Parker, N.B.Milestone, R.H.Newman, *Ind ;Eng. Chem.Res.* (1995). 34, 1196.

CHAPITRE II :

COLORANTS ET REACTIONS DE PHOTOSENSIBILISATEURS

I-Généralités sur les colorants :

Cette partie du manuscrit sera consacré aux colorants : leurs historiques, leurs définitions et classification, ainsi que leurs différentes applications.

I-1 Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants est étroitement liée a la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Plus de 10000 colorants sont connus à ce jour ce qui nécessite, vu ce nombre très important, l'établissement d'un système de classification. Un index des colorants en langue anglaise est alors mis au point par la «Society of Dyes and Colorists» (UK) et par l'«American Association of Textile Chemists and Colorists» noté CI : Colour Index. Ce document décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles que : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [1].

I-2 Définition :

Les molécules de colorants sont un assemblage de groupements chromophores et d'autres auxochromes ainsi que de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche, dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Le tableau I-2.1 présente les groupements chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante [1].

Tableau II-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante. [1, 2, 3, 4]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ OU =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br-)
Azoxy (-N=N O OU -N - N-)	Chloro (Cl-)

L'utilisation d'un colorant doit répondre à un certain nombre de critères parmi lesquelles [5]:

- résistance à l'abrasion,
- stabilité photolytique des couleurs,
- résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I-3 Utilisation et application des colorants :

On rencontre l'application des colorants dans plusieurs domaines, les plus importants étant les suivants [6] :

- L'industrie textile (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...), de la fourrure, du cuir,
- L'industrie des matières plastiques (pigments),
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments),
- L'industrie pharmaceutique (colorants),
- L'industrie des cosmétiques,
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires),

- Diverses industries en relation avec la production des carburants et des huiles,
- L'imprimerie (encre, papier).

I-4 Classification des colorants :

Plusieurs modes de classifications (chimique ou tinctoriale) peuvent être adoptés pour les colorants. Si la classification chimique du colorant est basée sur la structure chimique du composé en question (plus précisément de la nature de son groupe chromophore [7]), la classification tinctoriale elle prend en considération le mode d'utilisation et d'application de ce composé qui dépend à son tour du groupement auxochrome de la molécule. Le tableau II-2 regroupe différents colorants selon les deux types de classification.

Tableau II-2 : Classification des colorants

Classification chimique	classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants anthraquinoniques - Les colorants indigoïdes - Les colorants xanthène - Les phtalocyanines - Les colorants nitrés et nitrosés 	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants acides ou anioniques, - Les colorants basiques ou cationiques, - Les colorants de cuve, - Les colorants directs, - Les colorants à mordants, - Les colorants réactifs, - Les colorants ou azoïques insolubles, - Les colorants dispersés,

I-5 Colorants azoïques :

Notre travail étant orienté sur l'étude de l'élimination de colorants azoïques par photocatalyse, la suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

I-5.1 Définition des colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

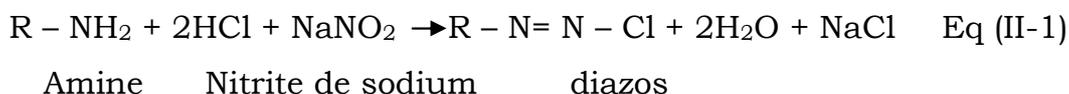
Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques ou les polyazoïques.

I-5.2 Synthèse des colorants azoïques :

Les colorants azoïques constituent la famille des composés les plus utilisés dans l'industrie (60-70%). Le plus souvent, ils sont produits en deux étapes:

- Une réaction de diazotation et
- Une réaction de condensation.

La réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatique primaires par l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément «diao». Ces molécules intermédiaires se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur ou de l'alcalinité. Cette réaction est représentée par l'équation II-1:



L'étape de condensation met en réaction le composé diazotique intermédiaire avec un phénol ou une amine aromatique selon la réaction suivante décrite par l'équation A-2. En fin de processus un colorant azoïque stable est obtenu [1, 3]:

**I-5.3 Réactivité des colorants azoïques :**

L'introduction de groupements «azo», de groupements amine ou du phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles [4,8].

I-6 Nécessité de traiter les eaux contaminées par les colorants :

La présence de couleur dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, puisque dans la plupart du temps ses colorants sont toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques [5, 4, 8, 6].

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires originaires des industries impliquant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier. Ce traitement pourrait combiner plusieurs procédés successifs pour garantir

une dépollution optimale. Les possibilités suivantes peuvent être considérées:

- Détoxification : traitement par des réactifs de précipitation,
- Déshuilage : Epuration mécanique,
- Neutralisation: Décoloration,
- Extraction: Epuration biologique,
- Evaporation : Compensation en volume et en concentration,

Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées,
- De récupérer les solvants organiques.
- De neutraliser les influant acides [9].

I-6.1 Toxicité des colorants azoïques :

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituants sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO₂). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe. Ainsi les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions environnementales aérobies, à cause de leur déficience électronique, qui est généré par l'électro-attraction des groupements «azo».

La présence de ces colorants dans l'eau potable avec des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour les êtres humains (tels que les cancers) [10, 2, 1, 5].

I-6.2 Traitement des eaux contaminées :

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux grandes phases successives:

- La première phase concerne l'élimination de la pollution insoluble par des prétraitements adaptés : dégrillage, dessablage, déshuilage... et/ou une séparation solide-liquide par des traitements physico-chimiques : coagulation, précipitation...
- La deuxième phase comprend trois types de traitements : physique, chimique et biologique [11, 7, 4, 5] :

- **Traitements physiques**, ces procédés consistent essentiellement à séparer les différentes phases (liquide et solide) avec l'élimination du plus gros des matières solides en suspension:
 - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- **Traitements chimiques**, ce sont des procédés qui viennent à la suite des premiers pour traiter principalement tout ce qui est dissout dans l'eau et/ou invisible à l'œil nu :
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode compleximétrique,
 - Résine échangeuse d'ions.
- **Traitements biologiques**, ces procédés sont surtout destinés à éliminer les espèces biologiques vivantes et résidentes dans l'eau (microorganismes) telles que les virus les bactéries, les algues, les levures :
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

Cependant, ces procédés pourraient ne pas conduire à la minéralisation totale du colorant. Souvent, ils ne font que déplacer la pollution d'une phase vers une autre. Il devient donc nécessaire de mettre en œuvre une méthode plus efficace pour le traitement des effluents de l'industrie textile, permettant une minéralisation complète.

II-Introduction à la photosensibilisation:

La transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non-hydrolysables et peu biodégradables. Cette voie réactionnelle peut être de deux types on parle de :

- Phototransformation «ou photolyse directe» si le polluant absorbe lui-même les radiations solaires,
- Phototransformation photoinduite ou «photosensibilisée» lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire. Leur phototransformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores: composé photosensibilisateur, acides humique ou des ions nitrates et nitrites qui peuvent conduire à la formation d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques.

Si le dioxyde de titane a montré une très grande efficacité des les opérations de dépollution de l'eau, il reste, néanmoins, hypothétique de rayonnements UV dont la génération reste couteuse et très technique. C'est ici qu'apparaît l'intérêt de molécules de photosensibilisateurs qui peuvent pour certains être activés par des rayonnements visibles. Ceci laisse envisager l'utilisation de rayonnements solaires dans les procédés de dépollution photosensibilisés.

II-1 La photosensibilisation :

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie «action photodynamiques» est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [12].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci. Les colorants coumariniques (ex: des cétocoumarines comme la Coumarine), xanthéniques (ex: le Rose Bengale, la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine), acridiniques,

thiazoliques, thiaziniques (ex: le Bleu et le Violet de méthylène), oxaziniques (ex: le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), aziniques (ex: l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [13]. Les structures de quelques uns de ces photosensibilisateurs sont représentées sur la Figure (II-1).

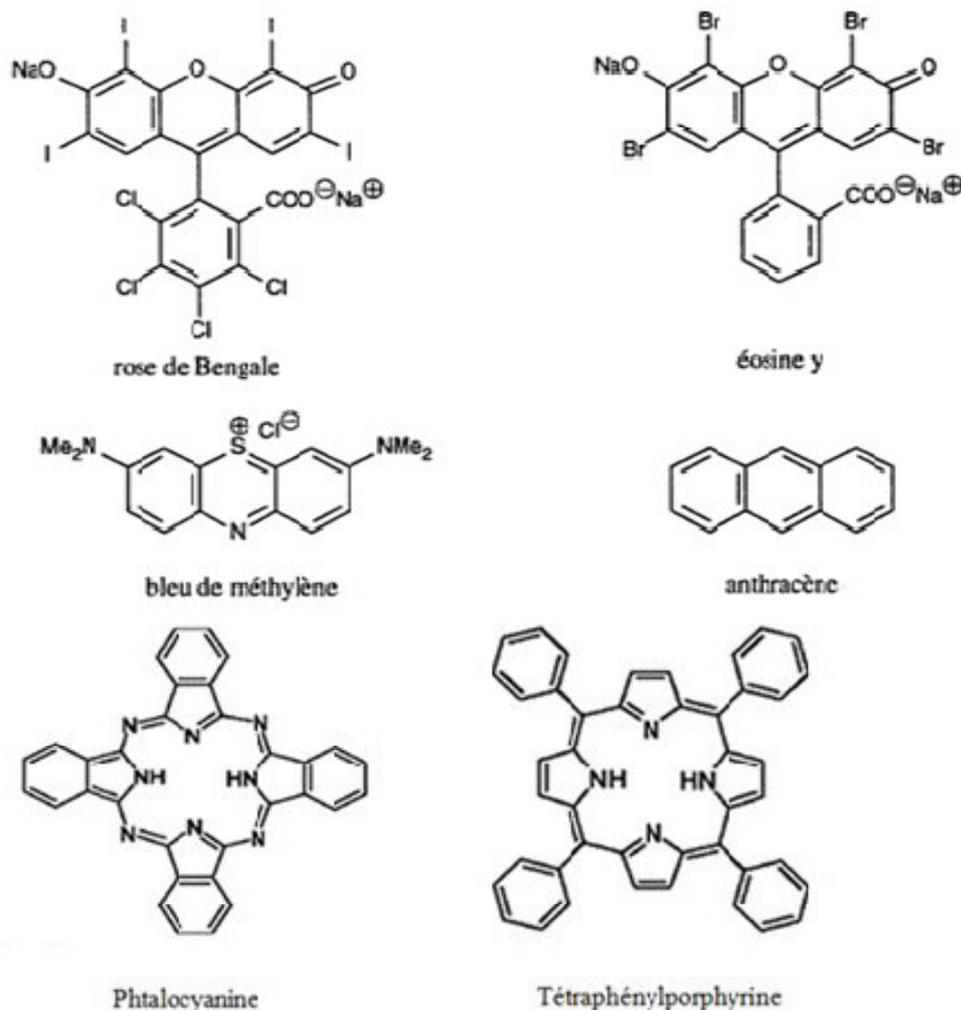


Figure II-1 : Structures des colorants photosensibilisateurs

II-2 Propriétés idéales d'un photosensibilisateur :

Afin qu'il soit éligible aux réactions de dépollution par photossensibilisation ou pour les traitements photodynamiques le photosensibilisateur doit montrer un certain nombre de propriétés les plus importantes étant [14] :

- ✓ Une toxicité du photosensibilisateur à l'obscurité nulle ou faible,
- ✓ Une Bonne sélectivité tumorale, clairance rapide de façon à limiter la photosensibilisation des tissus sains,
- ✓ Une composition constante, de préférence pure et facile à synthétiser,
- ✓ Un rendement quantique en état triplet élevé,

- ✓ Une absorption dans la région rouge du spectre de la lumière visible permettant d'augmenter la profondeur d'irradiation.

II-3 Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation :

Les mécanismes de photosensibilisation sont initiés par l'absorption de lumière par un photosensibilisateur (P), qui, sous l'effet de cette irradiation, passe à un état excité qui sera noté P^* . En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition. Selon la définition établie par Foote [15], le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactions. Ces deux schémas sont montrés sur la figure (II-2).

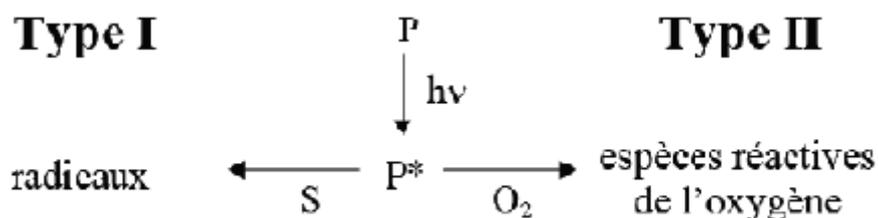
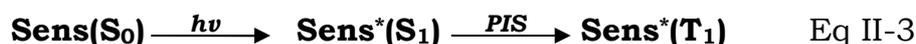


Figure II-2 : Les réactions photochimiques de type I et II impliquant des photosensibilisateurs.

II-3.1 Mécanisme de production de l'oxygène singulet :

La photosensibilisation commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur (noté *Sens*), qui passe alors d'un état fondamental singulet (S_0) à un état excité triplet (T_1) par passage intersystème (*PIS*) où le photosensibilisateur est dans un état excité singulet. Ensuite, le sensibilisateur dans l'état excité triplet (T_1) active l'oxygène par un transfert d'énergie (*TE*), le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O_2) à un état excité singulet (1O_2) [16]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes II-3 et II-4:





Les états excités du sensibilisateur peuvent également perdre leur énergie par des processus radiatifs ou non. Ainsi l'état excité singulet (S_1) peut revenir à l'état fondamental (S_0) par désactivation fluorescente (Fl) ou par conversion interne (CI) tandis que l'état excité triplet (T_1) se désactive par phosphorescence (Ph) ou par passage intersystème (PIS). Les différentes interactions mettant en jeu des photosensibilisateurs sont représentées sur la Figure (II-3).

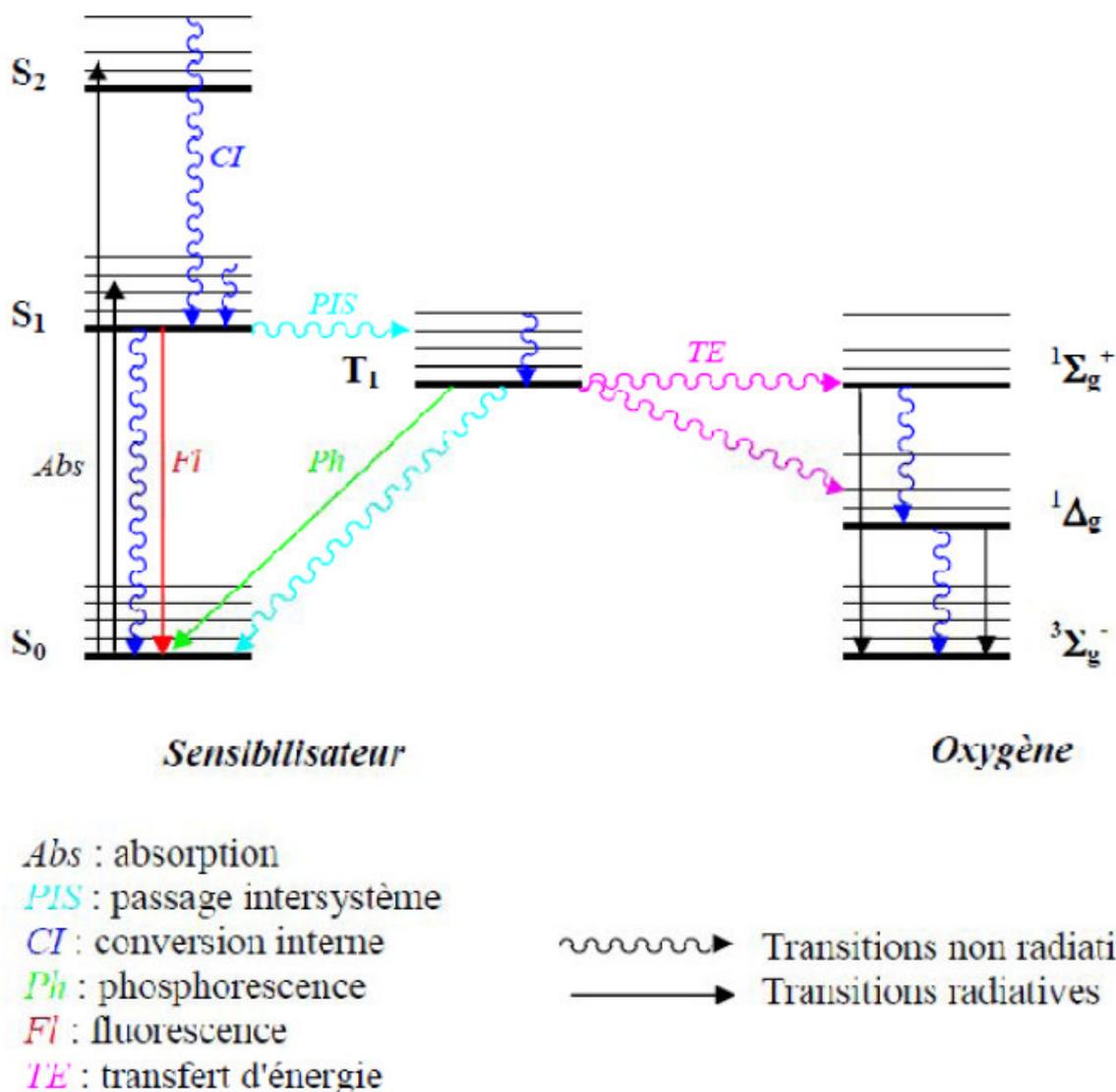


Figure II-3 : Production d'oxygène singulet par photosensibilisation.

II-4 L'oxygène singulet :

C'est en 1867 que Fritzsche rapporte pour la première fois la présence de l'oxygène singulet lorsqu'il observe la formation d'un précipité dans une solution de 2,3-benzanthracène exposée à la lumière et à l'oxygène [17]. À ce moment, la nature du réactif et du produit est encore inconnue et la réaction

ne provoquera que peu d'intérêt jusqu'aux travaux de Dufraisse et Windaus 60 ans plus tard. La structure de l'oxygène singulet restera le sujet de débat jusqu'à ce que Foote établisse sans équivoque son identité en 1968 [18]. L'importance des réactions de l'oxygène singulet a depuis été reconnue en biochimie, chimie organique, chimie alimentaire, chimie environnementale ainsi qu'en médecine [19]. Outre son rôle dans les réactions de photo-oxydation, l'oxygène conduit également à la désexcitation des états excités par collision, inhibant la luminescence (phénomène d'inhibition) de diverses molécules organiques [20].

II-4.1 Etats électroniques de l'oxygène :

La molécule de l'oxygène O_2 possède 12 électrons périphériques. Quand toutes les orbitales liantes et antiliantes sont occupées, il reste deux électrons qu'il faut placer dans les orbitales antiliantes de plus basse énergie (π_x^* et π_y^*). Dans l'état fondamental, un de ces électrons occupe l'orbitale π_x^* alors que l'autre occupe l'orbitale π_y^* . Leurs spins étant parallèles, ceci minimise l'interaction électrostatique et donne un état fondamental triplet, symbolisé par $3\Sigma_g^-$ et représenté sur la figure (II-4).

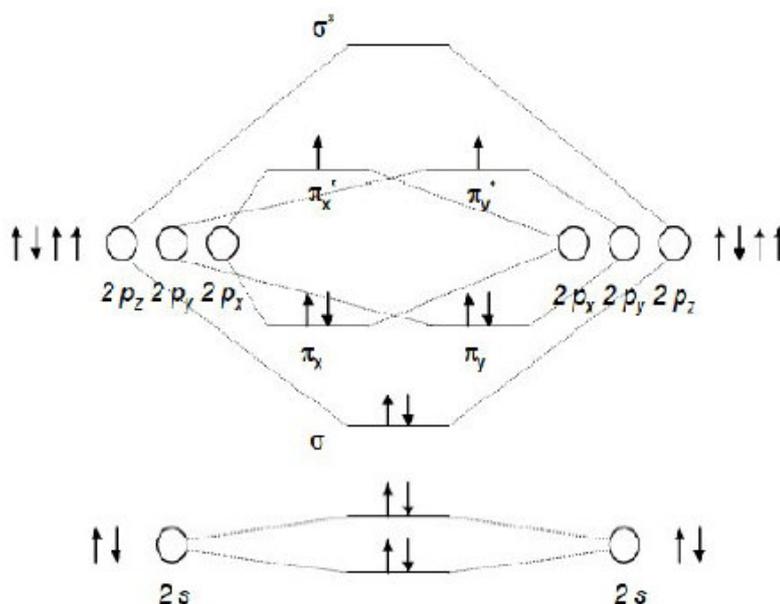


Figure II-4 : Diagramme électronique de l'oxygène à l'état fondamental ($3\Sigma_g^-$). En raison du caractère triplet de son état fondamental, l'oxygène non excité est paramagnétique et sa présence facilite les processus impliquant un changement de multiplicité. Les deux premiers états excités de l'oxygène

sont des états singulet dont les énergies sont 22,5 kcal.mol⁻¹ et 37,5 kcal.mol⁻¹ pour les états **1Δ_g** et **1Σ_g⁺** respectivement [21].

Les transitions $1\Sigma_g^+ \rightarrow 3\Sigma_g^-$ et $1\Delta_g \rightarrow 3\Sigma_g^-$ étant interdites, l'état excité $1\Sigma_g^+$ possède un temps de demi-vie très court: de 10⁻¹² secondes. Il se transforme en solution en l'état $1\Delta_g$ qui possède une durée de demi-vie plus longue de 10⁻³ à 10⁻⁶ secondes. Ce dernier (¹O₂), étant plus stable, est utilisé dans la plupart des réactions de photooxydation. L'occupation des orbitales dans les différents états d'excitation de l'oxygène (singulet et triplet) sont représentés sur la figure II-5.

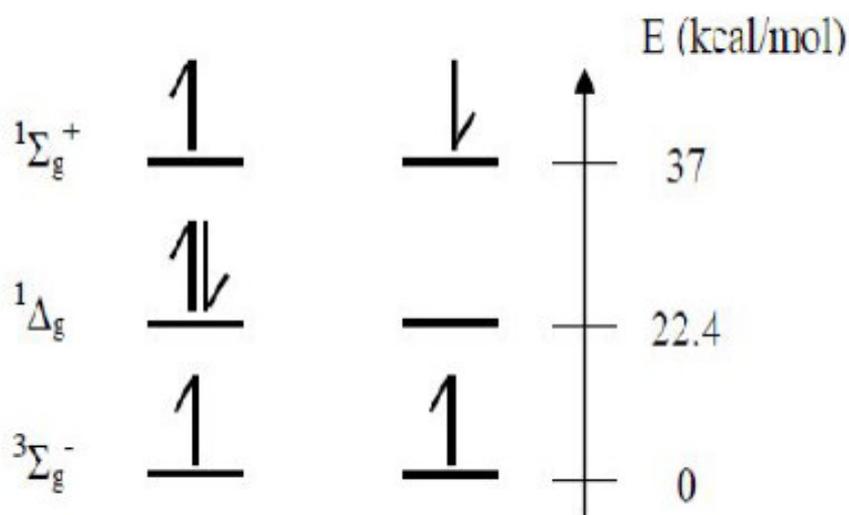


Figure II-5 : Les plus hautes orbitales moléculaires occupées de l'oxygène dans ses états triplet et singulet.

II-4.2 Propriétés :

L'oxygène singulet (¹O₂) est une espèce chimique excitée de l'oxygène qui prend naissance lors de réactions photodynamiques. Sa durée de vie est courte, de l'ordre de quelque micro-secondes (10⁻⁶), mais c'est une espèce particulièrement réactive. Sa présence dans le milieu réactionnel conduit essentiellement à des réactions d'oxydation de substrat. Wilkinson et Coll [22] ont publié une volumineuse compilation des constantes de décroissance de $1\Delta_g$ selon les milieux solvants, ce sont les solvants de fréquence vibrationnelle les plus élevées qui permettront la disparition la plus rapide de $1\Delta_g$. L'eau est ainsi un très mauvais solvant pour la formation de l'oxygène singulet. Sa durée de vie y est 20 à 100 fois inférieure à celle dans

le chloroforme par exemple. Le tableau (II-3) présente les durées de vie de l'oxygène singulet en fonction du solvant utilisé¹.

Tableau II-3 : Les durées de vie de l'oxygène singulet en fonction du solvant [22-23].

Solvant	Durée de vie (μ s)
Eau	3,3 à 7
Acétone	34 à 65
Acétonitrile	54 à 59
Benzène	25 à 32
Chloroforme	160 à 265
Hexafluorobenzène	9400
Méthanol	9,5

Même si l'oxygène singulet est une molécule très réactive, il existe beaucoup de molécules (quencher) capables de la désactiver (réaction de quenching) [24 ,25].

L'oxygène singulet est capable d'oxyder, sans catalyse, diverses molécules biologiquement importantes. Quatre types de réactions intéressent les biochimistes et biologistes [26]:

- ✓ Les cycloadditions [4+2] (Diels-Alder)
- ✓ Les ène réactions (réactions de Schenck)
- ✓ Les cycloadditions [2 + 2]
- ✓ Les cycloadditions 1,4.

Les sensibilisateurs d'oxygène singulet jouent un rôle important dans plusieurs processus de photooxydation naturels, tels que la photodégradation des polymères, la purification des eaux, etc. Leur emploi comme source d'oxygène singulet s'étend aussi bien à des réactions à l'échelle préparative que pour des utilisations médicales (photothérapie du cancer).

Dans l'environnement, c'est surtout l'oxydation photochimique ou photosensibilisée qui peut concourir à la transformation des hydrocarbures exposés à la lumière solaire dont le rayonnement ultraviolet excite certaines molécules. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent être impliqués :

1) Activation de l'oxygène moléculaire par une molécule de sensibilisateur excitée, produisant de l'oxygène singulet qui réagit avec une molécule

d'hydrocarbure pour former un hydroperoxyde qui se décompose lui-même en radicaux initiateurs de chaînes sous l'effet de radiation UV ; un exemple de sensibilisateur est le bleu de méthylène,

2) Réaction photochimique d'un sensibilisateur avec l'oxygène moléculaire, produisant des radicaux oxydés qui initient l'oxydation radicalaire en chaîne d'un hydrocarbure ; un exemple de sensibilisateur est le 1-naphtol,

3) Excitation d'une molécule de sensibilisateur et réaction avec une molécule d'hydrocarbure pour former des radicaux qui réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux oxygénés initiateurs de chaînes ; un exemple de sensibilisateur est le xanthane qui peut initier l'oxydation de la paraffine.

En conclusion, les photosensibilisateurs sont des molécules qui peuvent représenter une alternative très importante dans le traitement de l'eau ou dans les thérapies photodynamiques. En effet, leur capacité à développer des espèces réactives de l'oxygène en absorbant des rayonnements visibles les présente comme des candidats très prometteurs pour des réactions activées par les rayonnements solaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] R.Perrin, S.J.pierre, "Chimie industrielle " 2^{ème} édition, (1999),
- [2] F.P Van der Zee, "Anaerobic azo dye reduction", thèse de doctorat; Wageningen University, the Netherlands, (2002).
- [3] A. Zille, "Laccase Reactions for Textile Applications ", thèse de Doctorat ; University do Minho Escola of Engenharia , Portugal, (2005).
- [4] E. Bizani, K.Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis, "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 136, (2006), 85–94.
- [5] E. Zawlotzki guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [6] M.N.Crepy, "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [7] J.Swamy, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse de doctorat, University Kingston, Ontario, Canada March, (1998).
- [8] N.M Mahmoodi, A. Mokhtar; Y.L. Nargess, S.T. Nooshin, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", *Chemical Engineering Journal* 112, (2005), 191–196.
- [9] F.Meinck, H.Stooff ,H.Kohlschutter, "Les eaux résiduaires industrielles" traduction par André Gasser, préface de René colas deuxième édition entièrement refondue, Masson, (1977).
- [10] J.S .Bae, H.S.Freeman, "Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*", *J. Dyes and Pigments* 73, (2007), 126-132.
- [11] M. C.Edelahi, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, France, (2004).
- [12] Von Tappeiner, H. Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe. *Dtsch Med Wochenschr*, 8, (1904) ,265-269.

- [13] C.S.Foote, TY.Ching, Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. *J. Am Chem Soc.* 97:(62), (1975),09-14.
- [14] R.Bonnett, R.D.White, U.J.Winfield, & M.J.Berenbaum, *Biochem.* 261, (1989), 277-280.
- [15] C.S.Foote, Definition of type I and type II photosensitized oxydation. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, 54, (1991),659.
- [16] E. L. Clennan ; *Tetrahedron* 47, (1991), 1343-1382.
- [17] W. Adam, M. Prein, *Acc. Chem. Res.* 29, (1996) 275.
- [18] C. S. Foote, S. Wexlar, W. Ando, R. Higgins, *Journal of the American Chemical Society*, 90,(1968), 975.
- [19] P. Poulet, R. Chabrier, T. Schunck, *J. Opt.* 28,(1997), 252.
- [20] N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin / Cummings, Menlo Park CA, (1978), 328–357.
- [21] D. R. Kearns, *Chem. Rev.* 71,(1971), 395.
- [22] F.Wilkinson, W.P.Helman, A.B.Ross, Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation. *Journal of Physical Chemistry.* 24,(1995), 663-1021.
- [23] A.M. Braun, M.T. Marurette et E. Oliveros ;«Technologie Photochimique». Presses polytechniques Romandes, (1986).
- [24] S.Beutner, B. Bloedorn, T. Hoffmann, H.D. Martin, Synthetic singlet oxygen quenchers. *Methods Enzymol.* 319, (2000), 226-41.
- [25] C.Schweitzer, R.Schmidt,Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen. *Chem Rev.* 103, (2003), 1685-757.
- [26] C.S. Foote, E.L. Clennan, Properties and reactions of singlet dioxygen. In: *Active oxygen in chemistry.* C.S. Foote, J.S. Valentine, A Greenberg and J.F. Liebman, eds. Blackie Academic & Professional, (1995),105-140.

CHAPITRE III :

METHODES EXPERIMENTALE

I-Introduction:

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés dans cette étude d'une part et les moyens et ainsi que les techniques utilisées pour caractériser ces matériaux d'autre part.

En premier lieu, les différentes techniques de caractérisation des matériaux adsorbants sont présentées:

- La diffraction des rayons X (DRX),
- La spectroscopie infrarouge (IR) et
- La microscopie électronique à balayage (MEB).

La synthèse des matériaux adsorbants sera par la suite décrite. Deux modes de préparation de la matrice HDL (Hydroxyde Double Lamellaire) $ZnFeCO_3$ seront présentés :

- Méthode par coprécipitation directe « two steps » et
- Méthode par coprécipitation in-situ « one steps » pour les matériaux hybrides HDL-RB (RB= Roze Bengal).

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des cinétiques et des isothermes d'adsorption de polluants organiques sur les matériaux adsorbants. Des modélisations des cinétiques et des isothermes d'adsorption suivent chaque étude en utilisant différentes équations citées dans la littérature.

II- Méthodes de caractérisation:

Dans notre travail, les propriétés texturales et structurales de nos échantillons ont été déterminées par les techniques chimiques et physique d'analyse suivantes :

- L'analyse chimique (**MEB**).
- La diffraction par rayons X (**DRX**).
- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (**IRTF**).

II-1 L'analyse chimique:

La microscopie à balayage électronique MEB est une technique de caractérisation texturale qui permet également d'accéder à la composition chimique locale de matériaux. Elle est basée sur l'interaction des matériaux étudiés avec un faisceau d'électrons, d'énergie comprise entre 0,5 et 0,35 KV. Les différents rayonnements émis sous l'impact du faisceau d'électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et rayons X) sont utilisés pour

former des images exprimant les différentes propriétés du matériau (topographie, hétérogénéité de composition élémentaire locale respectivement) [1].

II-2 Diffraction des rayons X:

C'est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière [2], cette méthode est la plus répandue pour l'identification des matériaux solides cristallins. Dans le cas des argiles, elle permet d'avoir la structure cristalline, la pureté et la distance interlamellaire qui est déterminée par la mesure des angles de diffraction dans le plan cristallin selon la loi de Bragg (Equation III-1):

$$\lambda = 2 * d * \sin\theta \quad \text{Eq(III-1)}$$

Où :

λ : Représente la longueur d'onde du faisceau de rayon X,

θ : Représente l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plan,

d: Représente l'espacement entre deux plans parallèles successifs dans un réseau cristallin.

II-3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant la mise en évidence de divers groupes fonctionnels. Elle se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques IR avec les groupements moléculaires. Cette technique mesure l'intensité de l'absorption, par les matériaux analysés, des fréquences IR qui s'étalent entre 4000 et 500 cm^{-1} . Elle permet également de mettre en évidence la présence des ions compensateurs dans l'espace interfoliaire ainsi que les interactions qui peuvent exister [3]. Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été enregistrés dans le domaine entre 4000 et 400 cm^{-1} sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque FTIR 8400S SHIMADZU assisté par un microordinateur.

Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles KBr contenant 1% en poids du matériau à analyser.

II-4 Analyses par spectrophotométrie UV-Visible:

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en

solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et celle transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. L'absorbance est défini comme suit (Equation III-2):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad \text{Eq(III-2)}$$

T : est la transmittance définie par la relation (Equation III-3):

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Eq (III-3)}$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

La loi de Beer-Lambert (Equation III-4), indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda l C \quad \text{Eq (III-4)}$$

Où:

A_λ : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).

ε_λ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de la substance analysée (L/mol/cm).

l : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances [4].

II-5 Résultats et discussions:

II-5.1 Analyses chimiques élémentaires:

La composition chimique centésimale de nos échantillons est présentée sur le tableau III-1.

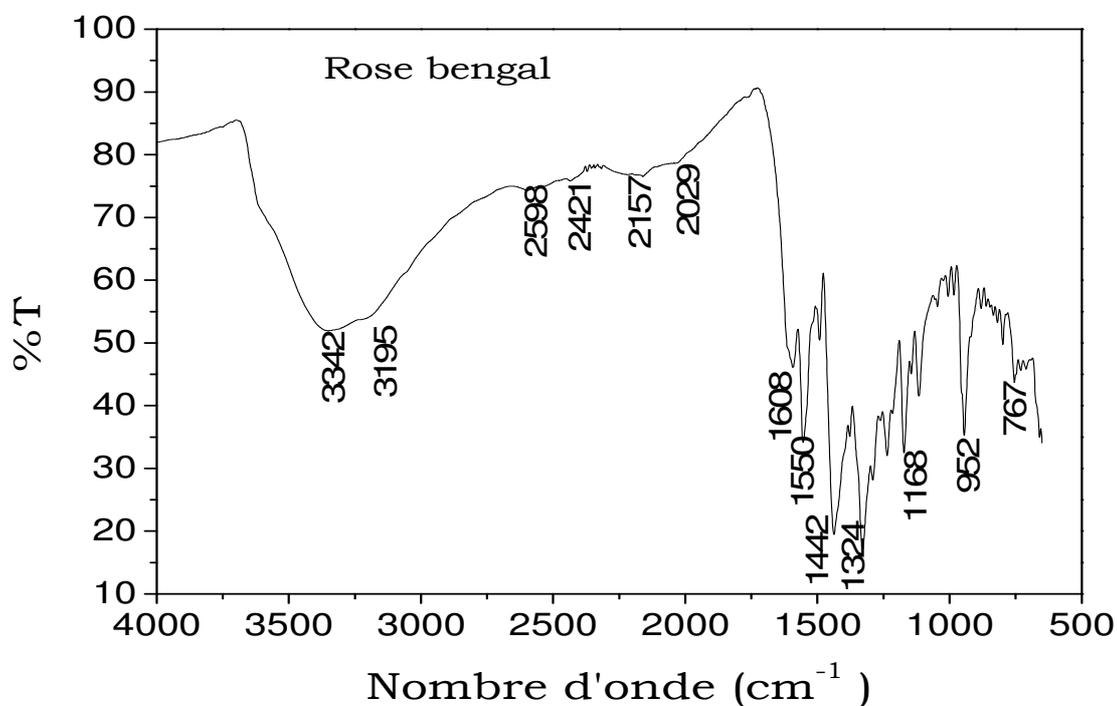
Tableau III-1 : Analyses élémentaires des hydrotalcites avant et après calcination

Elément	Zn	Fe	R _{réel}	R _{théorique}
R=2 non cal	10,92	6,47	1,6877898	2
R=2 calciné	11,61	7,26	1,59917355	2
R=3 non cal	18,99	8,26	2,29903148	3
R=3 calciné	20,40	7,88	2,5888324	3
R=4 non cal	14,11	4,68	3,01495726	4
R=4 calciné	9,51	2,65	3,58867925	4

Les résultats présentés sur tableau III-1 montrent que les valeurs des rapports molaires Zn/Fe expérimentaux et théoriques sont comparables, traduisant une synthèse chimique des hydrotalcites correcte.

II-5.2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IR de nos échantillons (Roze Bengale et les différents matériaux) sont représentés sur les figures III-1 jusqu'à III-4 respectivement.

**Figure III-1** : spectre infrarouge du colorant Roze Bengal

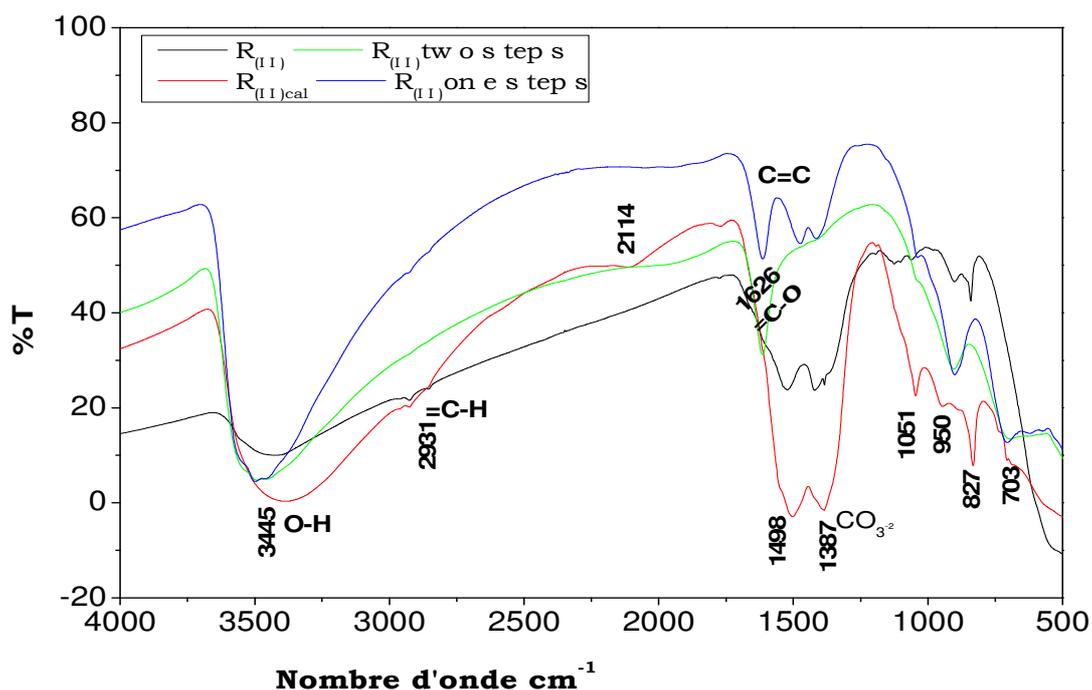


Figure III-2: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, (R_(II)) (non calciné, calciné), R_(II) « two steps », R_(II) « one steps »

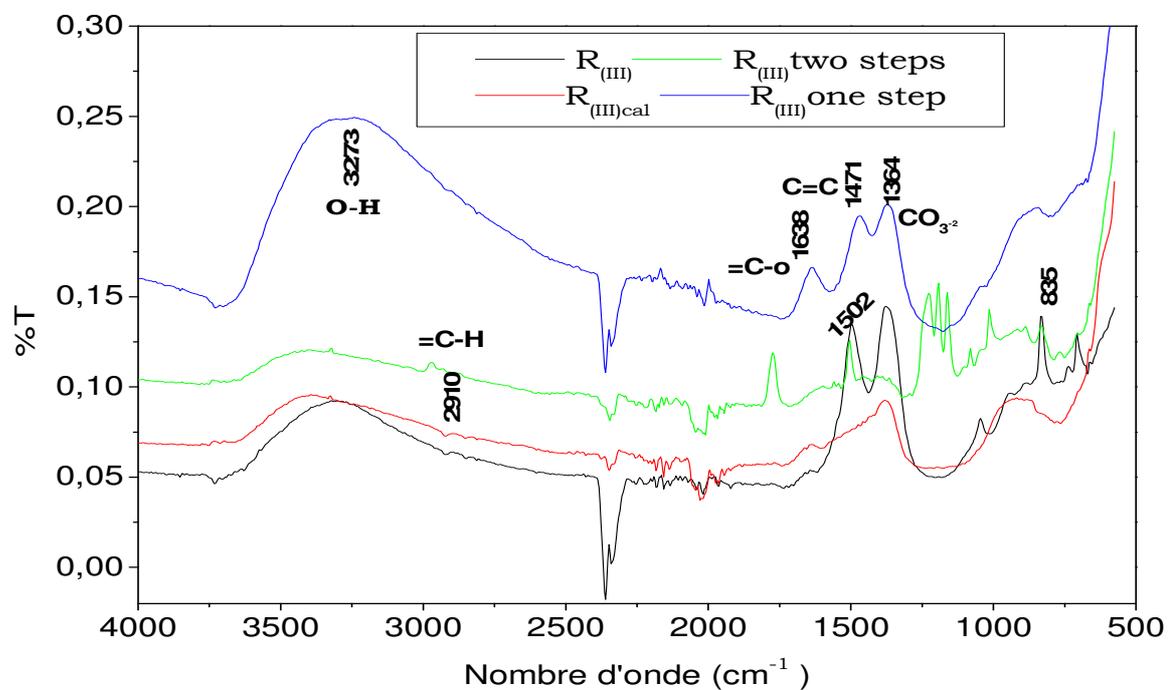


Figure III-3: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, (R_(III)) (non calciné, calciné), R_(III) « two steps », R_(III) « one steps »

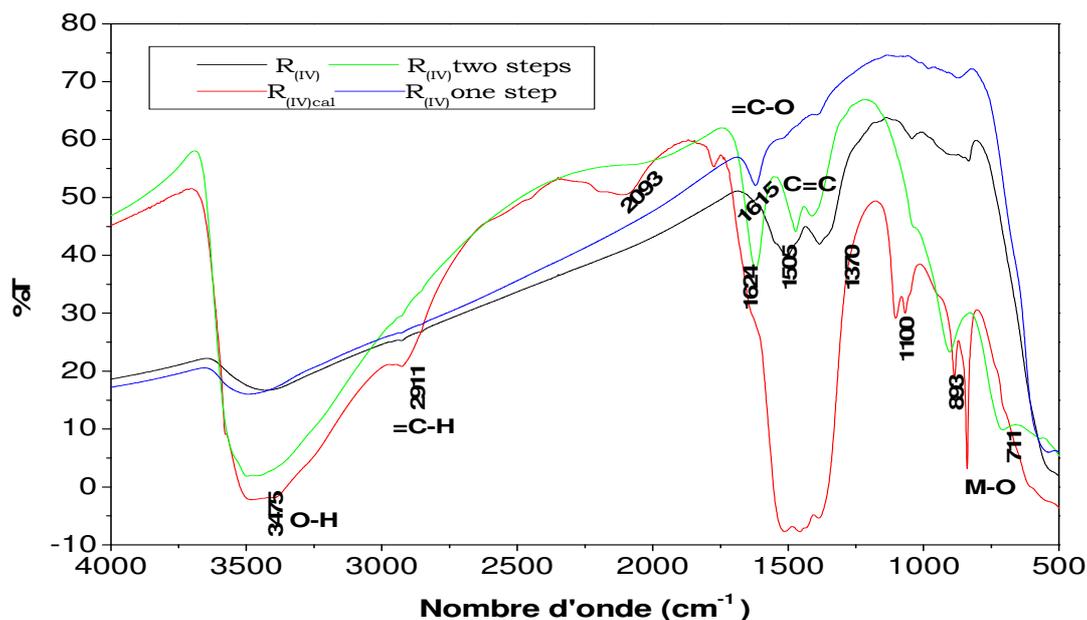


Figure III-4: spectres infrarouges de la matrice Zn/Fe, $R_{(VI)}$ (non calciné, calciné), $R_{(IV)}$ « two steps », $R_{(IV)}$ « one steps »

-Discussion et interprétation des spectres IR:

Les figures III-2 à III-4 présentent chacune les spectres IRTF des phases Zn/Fe(CO_3) non calciné, calciné à 450°C , échangés avec le Roze Bengale et synthétisé en présence de Roze Bengale in-situ pour les rapports $R=2, 3$ et 4 respectivement. L'allure générale du spectre infrarouge de la phase Zn/Fe CO_3 avant le traitement thermique montre des bandes caractéristiques de HDLs avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire, similaire à celles décrites dans la littérature [5,6].

-la bande d'absorption dans l'intervalle $3270-3500\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence des groupements OH existant dans la couche brucite et aux molécules d'eau dans l'espace interfeuillelet liée aux carbonates par des liaisons hydrogènes.

- La bande d'absorption caractérisant l'anion CO_3^{2-} se situe à environ 1370 cm^{-1}

- Les bandes dans la région de basse fréquence au dessous de 1000 cm^{-1} sont attribuées les vibrations des oxydes métalliques M-O.

L'étude de l'adsorption et de l'intercalation du Roze Bengale sur les matériaux a été effectuée au voisinage du pH naturel de la solution

organique. Les spectres FTIR des matériaux hybrides sont présentés sur les figures précédentes et ils montrent que l'adsorption ou l'intercalation du colorant sur la surface de catalyseur semble bien avoir lieu. Le spectre du Rose Bengale montre les vibrations en élongation du carbonyle ($=C-O$) à environ 1608 cm^{-1} .

Les vibrations attribuées aux élongations de la liaison $=C-H$ se localisent entre 2919 et 2848 cm^{-1} tandis que celles attribuées aux élongations des liaisons $C=C$ se situent à 1565 , 1475 et 1334 cm^{-1} . Ces pics sont également présents dans les spectres des matériaux hybrides HDL-RB adsorbé (figures III-2, III-3, III-4) ce qui confirme l'interaction du colorant avec la surface des matériaux HDL [7,8 ,9].

III- Réactifs utilisés:

Dans ce travail les produits utilisés sont des produits commerciaux, il s'agit du :

- Colorant Roze de Bengale.
- Colorant Orange II.
- Acide chlorhydrique (HCl), 37%.
- Hydroxyde de sodium (NaOH),
- Bicarbonate de sodium (Na_2CO_3).
- Chlorure du fer ($FeCl_3,9H_2O$).
- Chlorure du zinc ($ZnCl_2,6H_2O$).

IV- Préparation des solutions:

IV-1 Solutions des sels métalliques:

Les solutions de sels métalliques du zinc et du fer ont été préparées par la dissolution, dans de l'eau bidistillée, de quantité de métaux correspondant aux concentrations qui aboutissent aux rapports $Zn/Fe = 2, 3$ ou 4 . Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH=4, pH=7 ou pH=10).

IV-2 Solutions alcalines:

Des solution alcalines de Na_2CO_3 (1M), et une autre de NaOH(1M) sont préparées.

IV-3 Solution des colorants (Rose Bengale et Orange II):

Une solution de Roze Bengale de concentration égale à 25mg/1 et une autre de l'Orange II à 20mg/1 ont été préparées.

V- Synthèse du matériau HDL ZnFeCO₃:**V-1 Par coprécipitation directe (procédé «Two Steps»):**

Les phases HDL intercalées par des carbonates sont préparées par la méthode de coprécipitation directe [5,10].

Une solution de sels métalliques préparée à partir d'un mélange en proportions adéquates de solutions molaires de chlorures de Zn et Fe, est ajoutée en continu à débit constant dans un réacteur contenant initialement la solution de Na₂CO₃, le tout est maintenu sous agitation. Le pH du milieu est contrôlé par un système de régulation qui commande l'ajout de soude dans le réacteur par l'intermédiaire d'une burette automatique. La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques. Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à une température comprise entre 65 et 75°C.

La phase [Zn-Fe-CO₃] est préparée selon les conditions expérimentales résumées dans le tableau III-2

Tableau III-2 : conditions expérimental pour la synthèse de [Zn-Fe-CO₃] par coprécipitation directe.

Réactifs	
- Solution de sels métalliques	100ml de ZnCl ₂ ,6H ₂ O 1M + FeCl ₃ ,9H ₂ O 1M
- solution alcaline	100ml de 1M de NaOH
- contenu initial du réacteur	100ml de 1M de Na ₂ CO ₃
Déroulement de la réaction	
- Intervalle de consigne du pH	8 - 11
- T°C	Température ambiante
- Condition de mûrissement	24h à la température de 70°C
Traitement post-synthèse	
- lavage	Centrifugation 5 fois.
- séchage	A température ambiante.

Ce même protocole est suivi pour la préparation des trois matériaux HDL (Zn-Fe-CO₃) aux différents rapports (R_(II), R_(III), R_(IV)).

V-2 Synthèse par coprécipitation in-situ (procédé «One step»:

Des solutions molaires de chlorures de Zinc et de Fer sont ajoutées en continu à débit constant dans un réacteur contenant initialement de l'eau distillée, le tout étant maintenu sous agitation. En même temps que solution d'anion à intercaler (le photosensibilisateur Roze Bengal). Le pH du milieu est contrôlé par un système de régulation qui commande l'ajout de soude dans le réacteur par l'intermédiaire d'une burette automatique. La phase HDL précipitée est maintenue sous agitation tout au long de l'addition des sels métalliques. Le précipité est ensuite séparé par une série de centrifugations et de lavages ou par filtration, et séché à l'air à température de 65-75°C. [10]

Les conditions expérimentales de cette deuxième synthèse sont résumées sur le tableau III-3:

Tableau III-3 : conditions expérimentales pour la synthèse de [Zn-Fe-RB] in-situ.

Réactifs	
- Solution de sels métalliques	100ml de (ZnCl ₂ ,6H ₂ O)1M +(FeCl ₃ ,9H ₂ O)1M
- solution alcaline	100ml de 1M de NaOH
- contenu initial du réacteur	100ml d'eau distillée
-solution d'anion à intercaler	100ml de Roze Bengale (25mg/l)
Déroulement de la réaction	
- Intervalle de la valeur du pH	8 - 11
- T°C	Température ambiante
- Condition de mûrissement	24h à la température de 65-75°C
Traitement post-synthèse	
- lavage	Centrifugation 5 fois.
- séchage	A température ambiante

Ce même protocole est suivi pour la préparation des trois matériaux (Zn/Fe two steps) aux différents rapports (R_(II), R_(III), R_(IV)).

VI- Application à l'adsorption:

Nous avons étudié l'adsorption du colorant Rose Bengale sur les matériaux synthétisés par coprécipitation directe. Le but étant de déterminer les conditions optimales d'adsorption du photosensibilisateur sur nos matériaux.

VI-1 Roze Bengale:

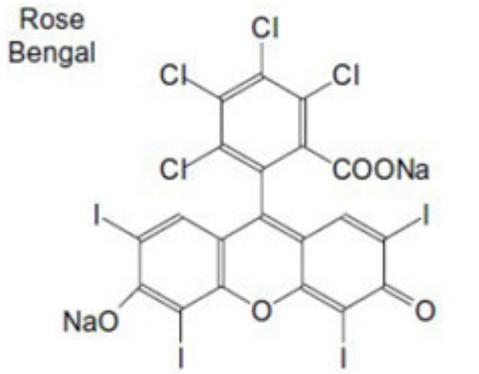
Le Roze Bengale qui est un colorant organique est également un photosensibilisateur capable de former l'oxygène singulet (une espèce réactive de l'oxygène non radicalaire qui peut être à l'origine de réactions d'oxydation avancée) lorsqu'il est irradié par les lumières adéquates. Ce composé offre la possibilité de générer ce type de EROs sous irradiation visible, donc éventuellement des lumières solaires, (contrairement à TiO₂ qui reste dépendant de lumières UV). Cette propriété fait du roze Bengale un composé éligible pour une utilisation dans la dépollution (la dégradation des polluants organique) par oxydation avancée[11].

En raison de sa solubilité dans l'eau, l'une des solutions serait de le greffer sur des supports en vue d'une application dans ce milieu. Ainsi diverses matrices lui ont servi de support telles que : des polymères [12], des gels de silice [13] et les HDL notamment [10].

VI-1.1 Propriétés physico-chimiques du rose de bengale:

Les principales propriétés physico chimique de ce composé ainsi que sa structure chimique sont présentées sur le tableau III-4.

Tableau III-4 : Propriétés physico-chimiques du rose de Bengale.

Propriétés	Structure
Formule : C ₂₀ H ₂ O ₅ I ₄ Cl ₂ Na ₂ M=1017,65 g/mol Solubilité dans l'eau 36% en masse Solubilité dans l'éthanol 7,5% en masse Pka = 3,75	 <p>Rose Bengal</p>

VI-1.2 Spectre d'absorption UV-Visible:

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de Roze Bengale à 20 ppm et à pH naturel égale à 5,8, présente trois bandes :

- Une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 540 nm et un coefficient d'extinction $\epsilon_{540} = 59800 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- Deux bandes d'absorption plus faible situées à 260 nm et à 308 nm.

Si les bandes UV sont dues à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, la bande visible qui est la plus intense est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (λ_{max} 540nm). Cette dernière est responsable de la coloration rouge rosée qui caractérise le rose de Bengale à cette valeur du pH. Le spectre UV-Vis du colorant est représenté sur figure III-5.

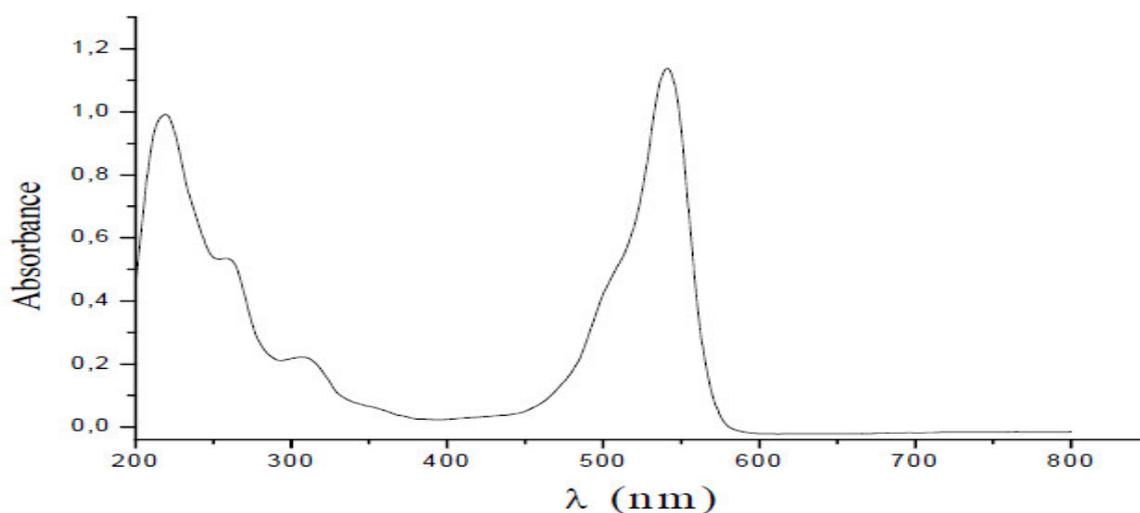


Figure III-5 : Spectre UV-Visible du Roze de Bengale à 20 ppm en solution aqueuse et à pH naturel (5,8).

VI-1.3 Influence du pH:

Sur la figure (III-6), nous pouvons observer l'évolution du spectre d'absorption d'une solution de Roze de Bengale à 20 ppm en fonction de différentes valeurs de pH. Au pH naturel de la molécule, le rose de Bengale existe sous forme d'anions **[14]** qui absorbent le rayonnement dans la longueur d'onde allant de 450 à 600 nm avec un maximum à 540 nm. En milieu acide, le spectre d'absorption UV-Visible du roze Bengale sous la forme moléculaire présente une diminution de la bande principale située à 540 nm. Dans une solution plus acide (pH=2), le rose Bengale ne montre

aucune bande d'absorption caractéristique, signifiant ainsi que le Roze Bengale est non dissocié, ($pK_a=3,5$) [15].

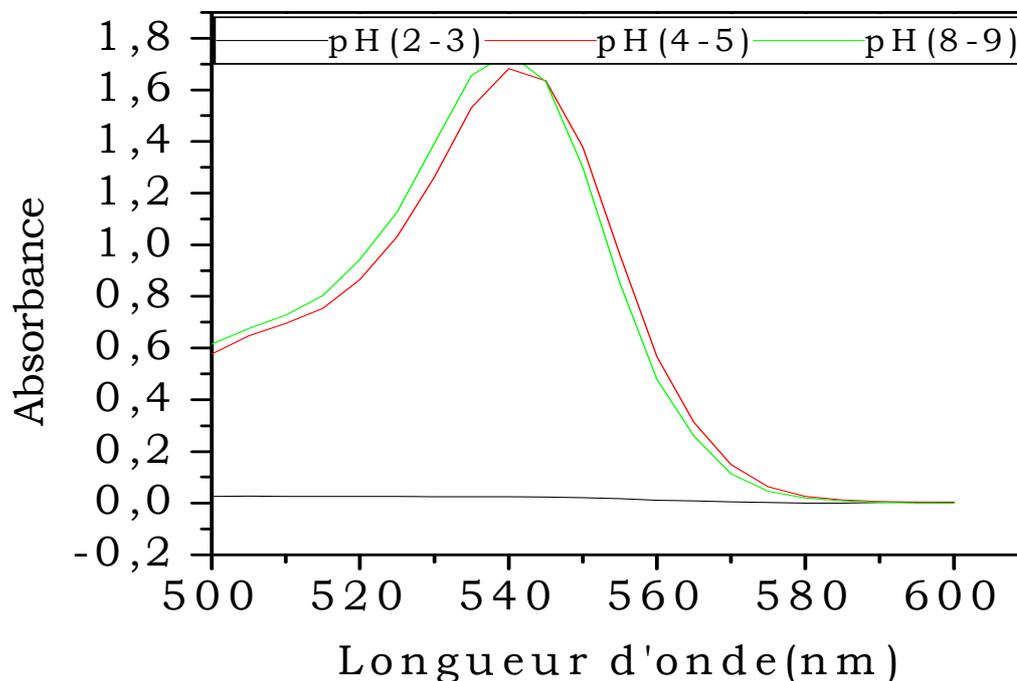


Figure III-6 : Evolution du spectre UV-Visible du Roze Bengale à 20 ppm à différentes valeurs du pH.

VI-3 Détermination du point isoélectrique des matériaux adsorbant:

Le Point IsoElectrique PIE ou Point de Charge Nulle PCN d'un matériau ou d'une molécule est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives.

Le protocole de détermination du pH correspondant au PIE consiste à préparer une série de solutions de NaCl (0,01 M) à différents pH (de 2 à 12 ajustés par l'addition de HCl, 1M et/ou NaOH 1M) qui seront par la suite mises en contact avec les matériaux adsorbants $R_{(II)}$, $R_{(III)}$, et $R_{(IV)}$ calcinés ($m=25$ mg). Les mélanges sont maintenus sous agitation (700tour/min) pendant 24 heures, ce protocole est d'écrit par N. Wibowo et al [16].

Les figures III-7 et III-8 représentent respectivement les tracés des courbes de pH final en fonction de pH initial et celles de $(pH_{fin} - pH_{init})$ en fonction de pH_{init} .

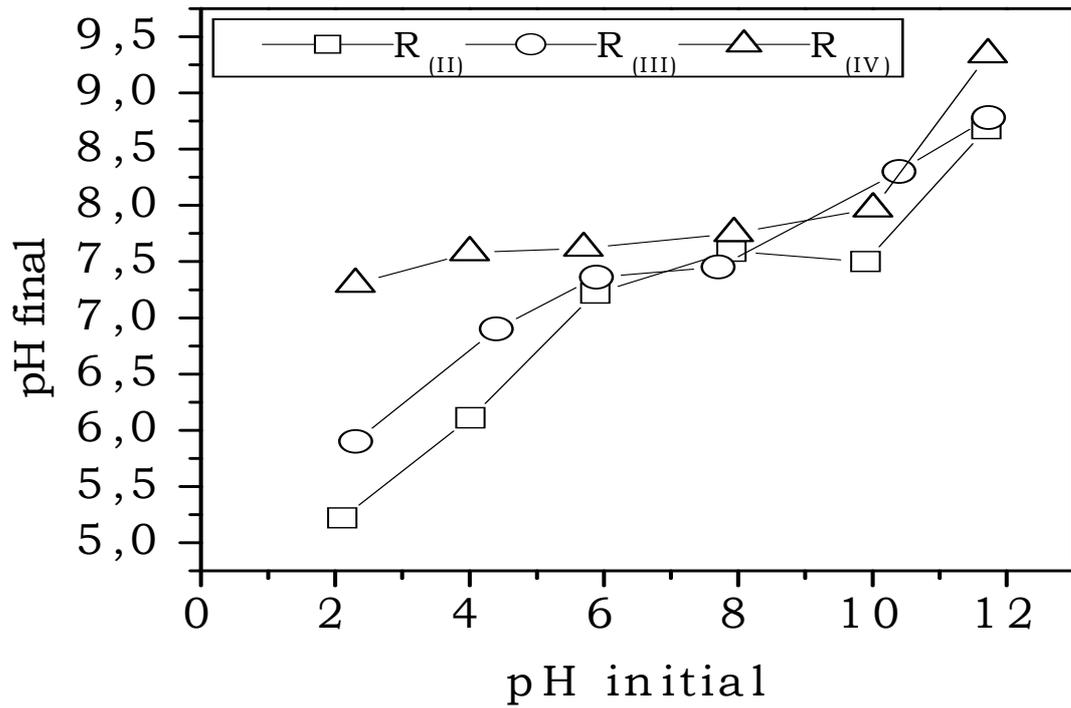


Figure III-7: Variation du pH final en fonction du pH initial.

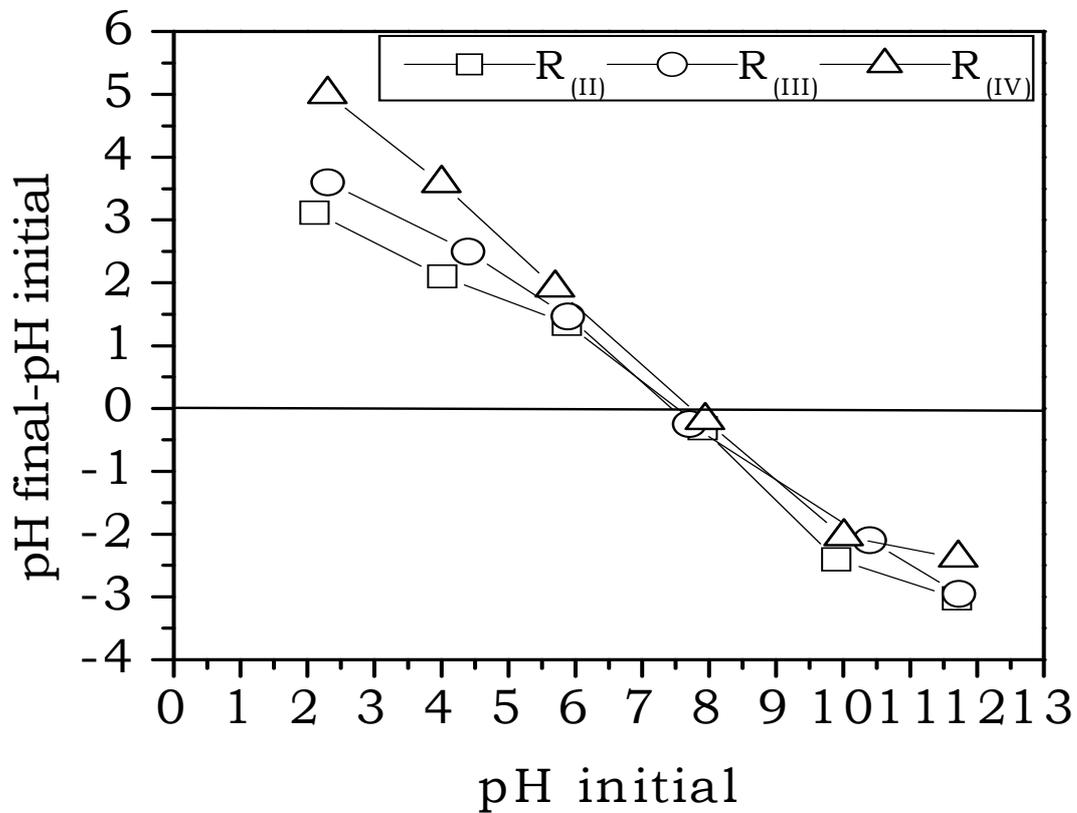


Figure III-8: Détermination du PIE des matériaux adsorbants (R(II), R(III), R(IV)).

- **Discussion des courbes sur les figures III-7 et III-8 :**

Les courbes sur la figure III-7 ($pH_{fin}=f(pH_{init})$) peuvent être décomposées en trois domaines :

- Domaine I ($pH < pH_{PIE}$): Dans ce domaine, le pH final augmente avec l'augmentation du pH initial, les argiles sont alors chargées positivement, par conséquent notre échantillon devient un échangeur anionique.

- Domaine III ($pH > pH_{PIE}$): Le pH final diminue avec l'augmentation du pH initial et les argiles sont chargées négativement, donc la argile devient un échangeur cationique.

- Domaine II (intermédiaire) : Dans ce domaine, le pH final demeure constant avec l'augmentation du pH initial traduisant ainsi l'équilibre entre les charges positives et négatives, donc c'est dans ce domaine le point isoélectrique se situe, sa valeur obtenues est de $pH_{PIE} \approx 7,5$ [17, 18, 19].

Ces comportements peuvent être interprétés par l'équation générale suivante (Equation III-5):



VI-4 Cinétique d'adsorption:

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la cinétique de diffusion des constituants dans le fluide et dans l'adsorbant mais également de l'interaction adsorbat-adsorbant.

Les expériences d'adsorption sont réalisées en utilisant la méthode des Erlenmeyers séparés. Il est mis en contact un volume déterminé d'une solution de Roze Bengale (25mL) avec une masse de (25mg) du matériau HDL de type Zn-FeCO₃ synthétisée.

Des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués sur chaque erlenmeyer, ces solutions sont centrifugées pour séparer le matériau du rose Bengale, la concentration résiduelle de ce dernier est mesurée par spectroscopie UV-Visible à la longueur d'onde de 540 nm [20].

Dans un phénomène d'adsorption, une quantité de l'adsorbat (roze Bengale dans notre cas) est transférée de la phase liquide vers la phase solide. La quantité d'adsorbat fixée est déterminée par la relation suivante (Equation III-6):

$$q_e = (C_i - C_e) * V/m \dots\dots\dots\text{Eq(III-6)}$$

Où :

q_e : représente la quantité fixée en mmol(mg)/g,

C_i : représente la concentration initiale de l'adsorbat en mmol/L,

C_e : représente la concentration résiduelle (concentration à l'équilibre) de l'adsorbat en mmol/L ;

V : représente le volume de la solution en ml,

m : représente la masse de l'adsorbant en g.

VI-5 Modèles cinétiques d'adsorption:

Afin de déterminer l'étape limitante de l'adsorption de notre photosensibilisateur organique sur les matériaux synthétisés, quatre modèles cinétiques sont utilisés et exploités:

- Modèle cinétique du pseudo premier Ordre,
- Modèle cinétique de pseudo second ordre,
- Modèle de la diffusion infra particulaire.

La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques (théoriques) est exprimée par le facteur de corrélation empirique R². Une valeur élevée de R² indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique de l'adsorption.

La cinétique du pseudo premier ordre est décrite par la relation suivante (Equation III-7) **[21]**.

$$\log(q_e - q_t) = \log\left(q_e \left(-\frac{k_1 * t}{2.303}\right)\right) \quad \text{Eq(III-7)}$$

Où :

q_e et **q_t** sont les quantités fixés en mmol(mg)/g à l'équilibre et au temps t respectivement,

k₁: constante de vitesse du pseudo premier ordre (min⁻¹).

La cinétique du pseudo second ordre **[22]** est régie par l'équation suivante (Equation III-8):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) * t \quad \text{Eq(III-8)}$$

q_e et **q_t** sont les quantités fixés en mmol(mg)/g à l'équilibre et au temps t

respectivement,

k₂: constante de vitesse du pseudo second ordre (g/(mmol.min)).

Le modèle de diffusion intra particulaire est également testé dans ce travail. La diffusion intra particulaire est originaire de la deuxième loi de Fick. Webber et Morris ont confirmés que si la quantité fixée varie en fonction de la racine carrée du temps, ceci veut dire que la diffusion intra particulaire est l'étape limitante dans l'adsorption [23].

Ainsi, les vitesses d'adsorption sont souvent mesurées en déterminant la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la racine carrée du temps [24]. Ho et McKay ont démontré que la courbe qt en fonction de la racine carrée du temps doit passer par l'origine, si la diffusion intra particulaire est la seule étape limitant l'adsorption [25] Quand la courbe ne passe pas par l'origine, ceci peut indiquer le contrôle de la couche limite de la diffusion sur l'adsorption et peut indiquer aussi que la diffusion intra particulaire n'est pas l'étape limitant et que l'adsorption est contrôlée par d'autres phénomènes opérant simultanément.

En se basant sur les travaux de Weber et al, [26], le coefficient de diffusion intra particulaire k_p est défini par la relation suivante (Equation III-10) :

$$qt = k_p * \sqrt{t} \quad \dots\dots \text{Eq (III-10)}$$

Où :

K_p : est la constante vitesse de la diffusion intra particulaire (mmol(mg)/g mn^{0.5}) et peut être calculée à partir du tracé de la courbe qt(mmol/g) en fonction de \sqrt{t} (mn^{0.5}).

VI-6 Isotherme d'adsorption:

L'isotherme d'adsorption est effectuée à 25°C en utilisant un bain thermostaté. A cet effet, 25 ml de solution de rose Bengale à différentes concentrations allant de 10 à 300 mg/L sont mises en contact avec 25 mg de matériau HDL de type Zn-Fe-Cl pendant 04 heures. Le solide est séparé par centrifugation et le surnageant est dosé par UV-Visible.

VI-6.1 Modélisation des isothermes d'adsorption:

De la même manière que pour les cinétiques, les isothermes d'adsorption sont modélisées en utilisant différentes équations dont les plus rencontrées

dans la littérature à savoir : modèle de Freundlich et celui de Langmuir, mais également deux de Redlich-Peterson et celui de Tempkin.

a. Modèle de Freundlich:

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption [27]. Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations. Ce modèle ne prédit aucune saturation de la surface de l'adsorbant par le soluté, donc un recouvrement infini de la surface de l'adsorbant, indiquant une adsorption en multicouches [28]. Le modèle de Freundlich suppose que si la concentration du soluté en solution (C_e) est élevée à la puissance n , la quantité adsorbée étant q_e , donc C_e^n est constant pour une température donnée. L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante (l'Equation III-11):

$$q_e = K_f * C_e^n \quad \text{Eq (III-11)}$$

Où :

K_f : est la constante de Freundlich traduisant la capacité d'adsorption en mmol(mg)/g,

n : représente l'intensité d'adsorption adsorbat-adsorbant, et peut indiquer la réversibilité de l'isotherme d'adsorption, pour $n = 0$ système irréversible, pour $1 > n > 0$ le système est favorable et pour $n > 1$ le système est non favorable [29].

L'équation précédente peut être arrangée sous sa forme linéaire pour donner l'équation III-12 :

$$\log(q_e) = \log(K_f) + n * \log(C_e) \quad \text{Eq (III-12)}$$

b. Modèle de Langmuir:

L'équation du modèle de Langmuir [30] est obtenue initialement à partir des études cinétiques. Elle est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même

énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'y a pas d'interactions entre-les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience... Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante (Equation III-13):

$$q_e = \frac{q_{max} * b * C_e}{1 + b * C_e} \quad \text{Eq(III-13)}$$

Où:

q_e : Quantité fixée à l'équilibre en (mmol(mg)/g),

q_{max}: Quantité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle en (mmol(mg)/g),

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol(mg)/L ou mg/L),

b : Coefficient d'adsorption à l'équilibre (L/g),

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante (Equation III-14):

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{b * q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Eq (III-14)}$$

C. Modèle de Redlich Peterson:

Le modèle de Redlich Peterson combine les éléments des deux modèles précédents (Freundlich et Langmuir). Il est appliqué surtout quand le mécanisme d'adsorption est hybride (adsorption homogène et hétérogène en même temps) et qu'elle ne suit pas une isotherme de type monocouche idéale (ce qui est souvent le cas) [31]. L'équation de Redlich Peterson est souvent utilisée comme modèle compris entre celui de Freundlich et de Langmuir. Elle est donnée par l'équation III-15 suivante :

$$q_e = \frac{k_R * C_e}{d + a_R * C_e^\beta} \quad \text{Eq (III-15)}$$

Où :

k_R et a_R : sont les constantes de l'isotherme de Redlich Peterson,

β : est un exposant variant entre 0 et 1.

Le modèle de Redlich Peterson comprend trois paramètres et peut être appliqué en système homogène ou hétérogène.

La forme linéaire de cette équation est donnée par la relation III-16 suivante :

$$\ln\left(k_R * \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = \ln(a_R) + \beta * \ln(C_e) \quad \text{Eq (III-16)}$$

d. Modèle de Tempkin:

L'équation de l'isotherme de Tempkin [32] contient un facteur qui prend en compte les interactions adsorbat- adsorbant. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée décroît linéairement avec le taux de recouvrement de l'adsorbant à cause des répulsions adsorbat-adsorbat et que l'adsorption consiste en une distribution uniforme de l'énergie de liaison maximale [33]. En outre, il suppose que la diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme le laisse entendre l'équation de Freundlich. Le modèle de Tempkin est souvent représenté par les relations III-17 et III-18 suivante [34]:

$$q_e = B_T * \ln(A_T) + B_T * \ln(C_e) \quad \text{Eq (III-17)}$$

$$B_T = \frac{R*T}{b_T} \quad \text{Eq (III-18)}$$

Où :

B_T : Constante reliée à l'énergie de l'adsorption,

R : constante des gaz parfaits,

T : température en °K ;

A_T : représente la constante de liaison à l'équilibre (L/mn) correspondant à l'énergie de liaison maximale [35].

Le tracé de q_e en fonction de $\ln(C_e)$ permet la détermination des constantes de Tempkin.

VII- Application à la décoloration du colorant Orange II:

Les matériaux hybrides HDL-RB préparés selon les deux voies (indirecte et directe):

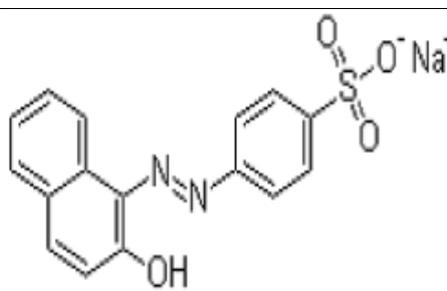
- Coprécipitation des matériaux suivie de l'adsorption du Roze Bengale sur ces matrices → matériaux Two steps,
- Synthèse In-Situ, directe, de matériaux avec le Roze Bengale → matériaux One step,

Seront testés dans la dépollution de l'eau. Une pollution organique sera simulée par le colorant Orange II. Le colorant sera traité par photocatalyse en associant le photosensibilisateur à des radiations UV et visible.

VII-1 Le colorant Orange II:**VII-1.1 Propriétés physico-chimiques de l'Orange II:**

Les principales propriétés physico-chimiques du colorant Orange II sont présentées sur le tableau (III-5).

Tableau III-5 : Propriétés physico-chimiques de l'Orange II.

Propriétés	Formule
<ul style="list-style-type: none"> • Formule : C₁₆H₁₁N₂NaO₄S • M=350.32g/mol • Solubilité dans l'eau 116g/l 	

VII-1.2 Spectre d'absorption UV-Visible:

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse du colorant Orange II à 20 ppm et à pH naturel (6,3), présente trois bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 480 nm et un coefficient d'extinction $\epsilon_{540}=59800 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et deux bandes d'absorption plus faible situés à 260 nm et à 308 nm. Comme expliqué précédemment, la bande UV est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ alors que la bande visible, qui est la plus intense est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (λ_{max} 540nm). Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise l'Orange II à cette valeur

du pH. Le spectre UV-Vis du colorant Orange II est représenté sur la figure III-10.

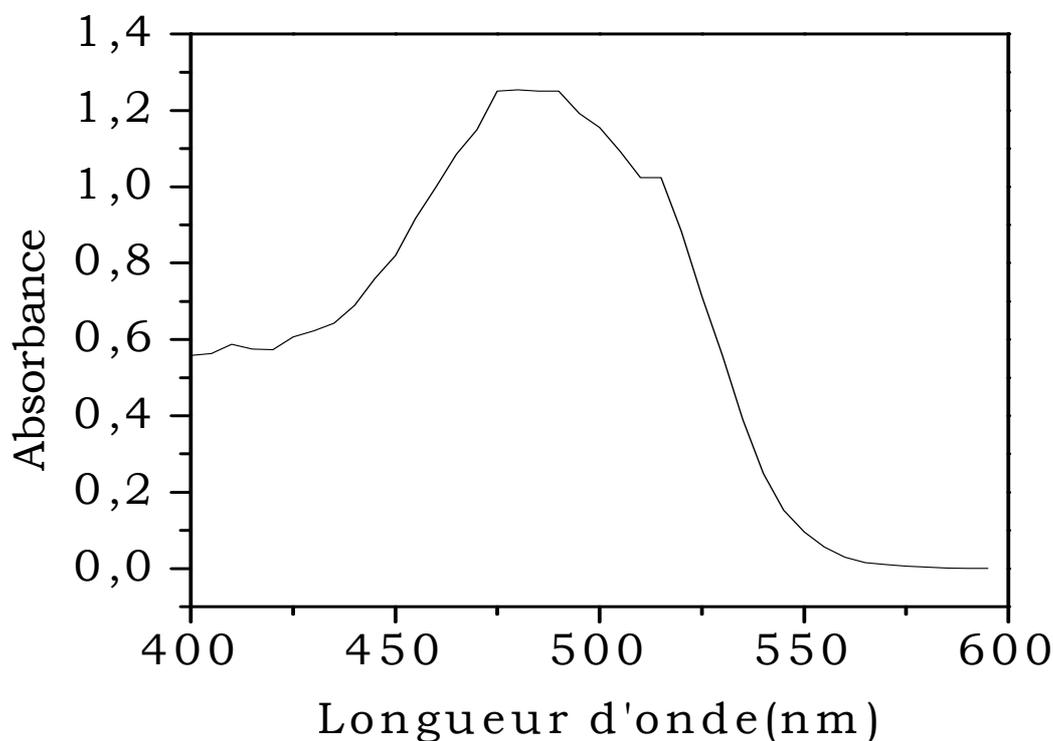


Figure III-9: Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse du colorant Orange II à 20 ppm et à pH naturel (6,3) en solution aqueuse.

VII-1.3 Influence du pH:

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse à 20 ppm du colorant Orange II (OII) à pH naturel (6,3) et à pH acide (pH=3) est représenté sur la figure III-11. Il montre un pic d'absorption maximale dans le visible ; il se situe à 480 nm. Les spectres d'absorption UV-Vis du colorant à son pH naturel et à pH acide sont confondus, ce qui implique l'absence de tout effet du milieu sur la molécule organique.

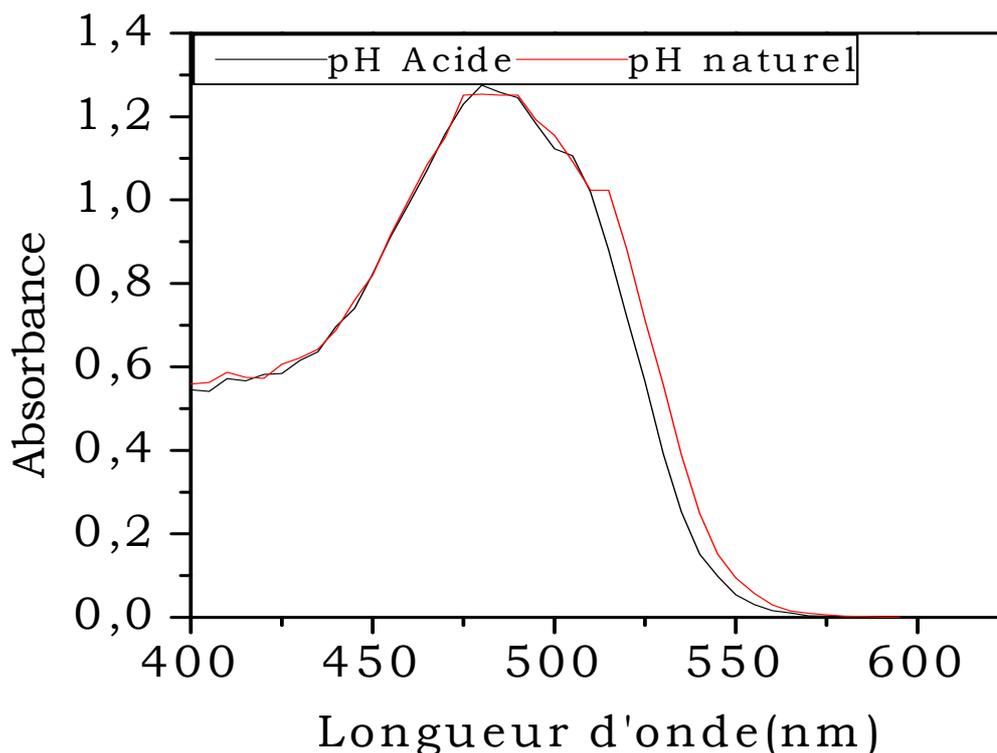


Figure III-10: Spectres d'absorptions UV-Vis d'une solution aqueuse d'Orange II à 20 ppm et aux pH de 6,3 et 3.

VII-2 Modes opératoires :

VII-2.1 Protocole expérimental du procédé photo-sensibilisé:

Le procédé de traitement du colorant Orange II par photocatalyse utilisant les photosensibilisateurs comme catalyseurs se déroule en deux phases principales:

- Phase 1 (adsorption à l'obscurité) :

250 mg de matériaux photosensibilisateur (One ou Two steps) est mis en contact avec une solution de colorant Orange II de concentration égale à 20 mg/l et de volume égale à 250 mL.

Le mélange dans un ballon tri col (recouvert de papier aluminium pour l'isoler de la lumière du jour) est maintenu sous agitation magnétique. L'expérience se déroule dans des conditions normales (température ambiante : 18°C et pH naturel de la solution de colorant 6,3). Des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués, filtrés et dosés par UV-Vis.

-Phase 2 (irradiation) :

lorsque l'équilibre est atteint, la phase d'irradiation est lancée. Le ballon contenant le mélange réactionnel est maintenu sous agitation et exposé aux rayonnements UV.

En vue de contrôler la température du milieu et maintenir le volume réactionnel inchangé (en évitant les évaporations), le ballon tri col est connecté par un serpentin à un cryostat, permettant aux vapeurs de se condenser de nouveau et d'être récupéré dans le mélange réactionnel. Des prélèvements à intervalles de temps réguliers sont effectués, filtrés et analysés par spectroscopie UV-Vis.

• Lampe d'irradiation :

Le système d'irradiation utilisé dans ce travail se compose essentiellement de la lampe UV noire à bulbe possédant une puissance de 125 watts et émettant des radiations UVA avec un maximum à 365,5 nm comme décrit sur la figure III-12 qui montre le spectre d'émission de la lampe utilisée.

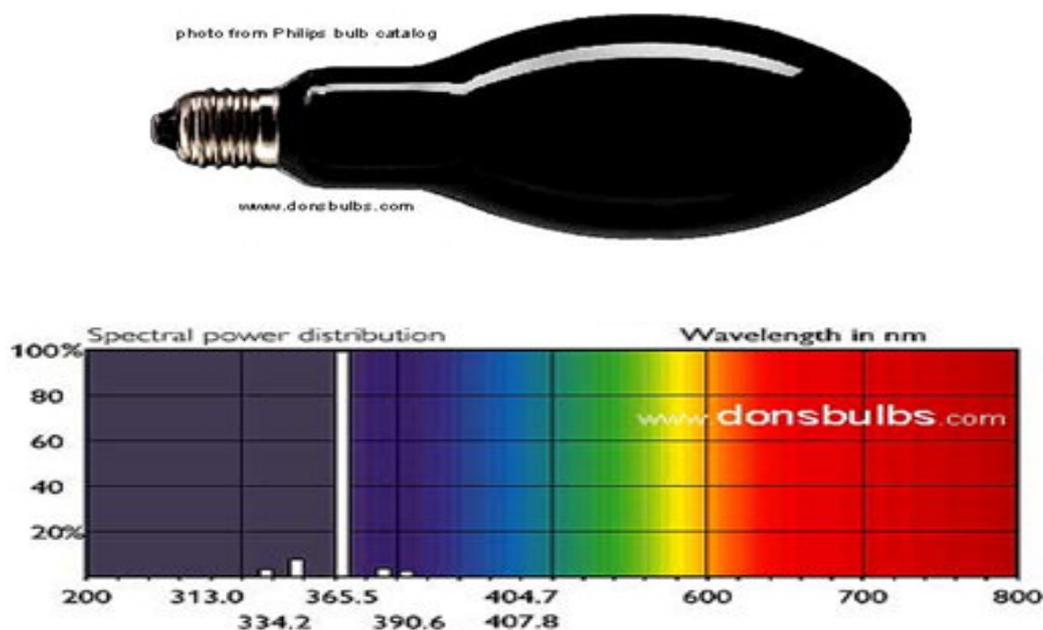


Figure III-11 : Spectre d'émission de la lampe utilisé dans notre travail

VII-2.2 Dispositif expérimental:

Le dispositif expérimental (système d'irradiation) qui a servi à la mise en œuvre du procédé de photosensibilisation est présenté sur la figure III-13.

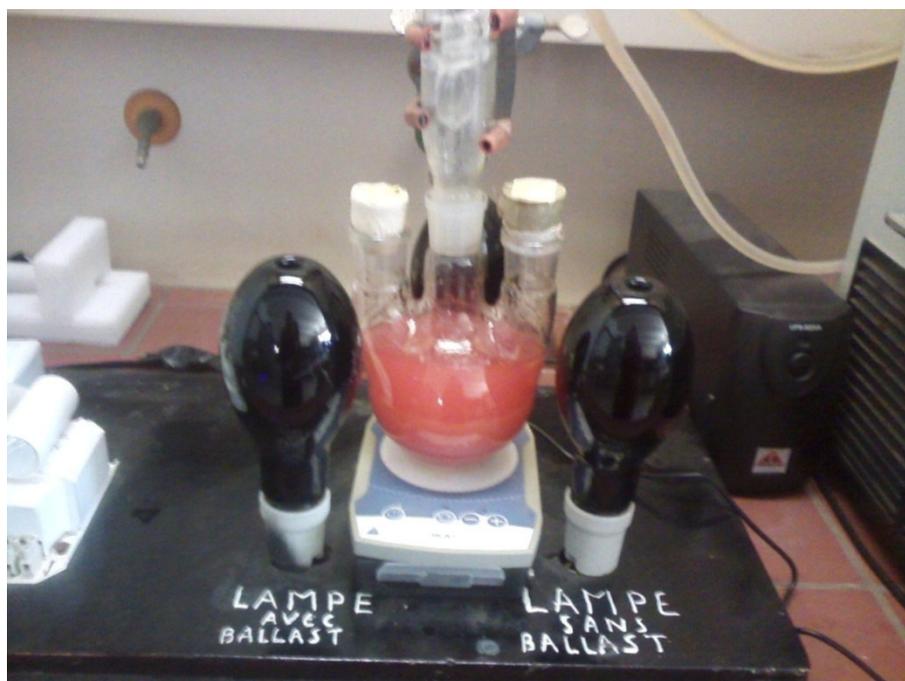


Figure III-12 : Dispositif expérimental utilisé dans notre travail

Comme montré sur la figure III-13, le montage comporte 3 lampes noires qui émettent majoritairement dans l'UVA (365,5 nm) disposées en triangle en respectant les distances entre elles d'une part et entre chaque lampe et la surface d'entrée des irradiations dans le réacteur d'autre part (distance Lampe - Réacteur = 3 cm). Le réacteur contenant la substance à traiter et placé au milieu de ces trois lampes sur un agitateur magnétique. Il est possible de contrôler l'intensité de la lumière qui irradie nos échantillons en mettant une deux ou trois lampes en fonctionnement.

VII-2.3 Mesure des intensités lumineuses:

L'intensité lumineuse des lampes utilisées a été mesurée en utilisant un radiomètre de marque UVP, équipé de trois sondes sensibles aux UVA, UVB et UVC (365 nm, 310 nm et 254 nm). Les sondes sont disposées à la même distance réacteur - lampe (3 cm). Les valeurs des intensités lumineuses des lampes mesurées avec les trois sondes sont rangées dans le tableau III-6.

Tableau III-6. Valeurs des intensités lumineuses pour chaque lampe

Sonde (nm)	365	310	254
Intensités mW/Cm ²	2,6	0,4	1,64

D'après ces mesures, il est clair que nos lampes émettent majoritairement en UVA avec de plus faibles valeurs en UVB et en UVC. La valeur de l'intensité totale pour chaque lampe est de 4,6 mW/Cm².

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- [1] J. Lynch; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2eme édition 124300, (2001).
- [2] B. Swoboda; Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (2007).
- [3] G. Solomons, C. Fryhle, chimie organique; 7eme édition 66, (2000).
- [4] S. HELALI ;Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B) ,(2012).
- [5] K.M. Parida, Lagnamayee Mohapatra, Chemical Engineering Journal 179, (2012), 131– 139
- [6] R.M. Queiroz, L.H.O. Pires, R.C.P. de Souza, J.R. Zamian, A.G. de Souza, G.N. da Rocha Filho, C.E.F. da Costa, Thermal characterization of hydrotalcite used in the transesterification of soybean oil, J. Therm. Anal. Calorim. 97, (2009), 163–166.
- [7] A. Uppal, B. Jain, P. K. Gupta, K. Das, *Photochem. Photobiol.*, 87, (2011), 1146-1151
- [8] M. A. Jhonsi, A.Kathiravan, R. Renganathan, *J. Mol. Struct.*, 921, (2009), 279-284.
- [9] P.P. Hankarea , A. V. Jadhava*, R.P. Patila, K. M. Garadkara, I. S. Mullab,R. Sasikalac, Archives of Physics Research,3 (4) , (2012),269-276.
- [10] T. Pigot, J.C. Dupin, H. Martinez, C. Cantau, M. Simon, S. Lacombe *Microporous and Mesoporous Materials* 8, (2005), 343–352.
- [11] M. R. Hamblin and T. Hasan, *Photochemistry & Photobiological Sciences*, 3, (2004), 436-450.
- [12] R. Martinze-Utrilla, J. Botija and R. Sastre, *Polymer bulletin*(Berlin. Print), 12, (1984), 119-126.
- [13] S. Tamagaki, C. Liesner and D. Neckers, *The Journal of Organic Chemistry*, 45, (1980), 1573-1576.
- [14] C.R. Lambert, I.E. Kochevar , Electron transfer quenching of the rose Bengal triplet state. *Photochem. Photobiol*, 66 (1), (1997), 15–25.
- [15] D.C.Neckers, , Rose bengal. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 47, (1989), 1–29.

- [16] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji; Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption; *Hazardous Materials* 146, (2007), 237-242.
- [17] R. B. Leggat, S. A. Taylor, S. R. Taylor; Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: Correlation with wettability and electrokinetic measurements, *Colloids and Surfaces; Physicochem. Eng. Aspects* 210, (2002), 69-81.
- [18] E. Tombacz, M. Szekeres; Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite; *Applied Clay Science* 34, (2006), 105-124.
- [19] R. B. Leggat, S. A. Taylor, S. R. Taylor; Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings, Surface modification with ionic surfactants; *Physicochemical and Engineering Aspects* 210, (2002), 83-94.
- [20] M.Sathishkumar, A.R.Binupriya, D. Kavitha and S.E. Yun *Bioresour. Technol.* 98, (2007), 866-873.
- [21] S. Lagergren, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens, Handlingar* band. 24, (1898), 1-39.
- [22] Y.S. Ho and G. Mc Kay, *J. Chem. Eng.* 70, 115-124, (1998).
- [23] W.J.Weber, J.C.Morris, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (17), (1963), 31-60.
- [24] R.S. Juang, F.C. Wu and R.L.Tseng, *J. Colloid Interface Sci*, 227, (2000), 437-444.
- [25] Y.S. Ho and G. Mc Kay, *J. Chem. Eng.* 70, (1998), 115-124.
- [26] W.J.Weber, J.C.Morris, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89 (17), (1963), 31-60.
- [27] H.M.F. Freundlich, *Z. Phys. Chem.*, 57, (1906), 385-470.
- [28] R.Donat, A. Akdogan, E. Erdem and H.J. Cetisli, *Colloid Interface Sci.*, 286, (2005), 43-52.
- [29] E.R. Alley, *Water Quality Control Handbook*, M.c.Graw Hill, 8, (2000) 125.
- [30] Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38, (1916), 2221-2295.
- [31] O. Redlich and D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63, (1959), 1024-1029.

- [32]** M.J.Tempkin and V.Pyzhev, Acta Physiochim. URSS 12, (1940) 217-222.
- [33]** D. Kavitha and C. Namasivayam, Bioresour. Technol. 98, (2007),14-21.
- [34]** C. Aharoni and D.L. Sparks. In: D.L.Sparks, D.L. Suarez, (Eds.), Rate of Soil Chemical Processes. Soil Science Society of America, Madison,WI, (1991), 1-18.
- [35]** C.I. Pearce, J.R. Lloyd, J.T. Guthrie, Dyes Pigments 58, (2003), 179-196.

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats et discussions :**I- Introduction :**

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus. Ces résultats concernent l'adsorption du colorant «Roze Bengale» sur les différentes phases d' HDL Zn/Fe synthétisées ainsi que la décoloration du colorant Orange II par processus photosensibilisé (dérivé du processus photocatalytique) en impliquant les matériaux photosensibilisateurs (HDL+Roze Bengale) préparés dans ce travail. Les matériaux photosensibilisateurs synthétisés sont obtenus par deux voies différentes :

- La voie « One Step »: qui consiste à synthétiser le matériau photosensibilisateur en une seule étape par introduction dans la même réaction des constituants du matériau ainsi que le photosensibilisateur que l'on souhaite encapsulé dans la matrice minérale, c'est une synthèse de matériau photosensibilisateur in-situ,
- La voie « two steps »: qui consiste à synthétiser le matériau photosensibilisateur en deux étapes. D'abord préparer le matériau HDL, puis faire adsorber dessus la molécule de photosensibilisateur que l'on souhaite fixer à la surface du matériau.

Les effets de certains paramètres opératoires, tels que le temps de contact solution - matériau, la température de travail, sont également présentés et discutés.

Les isothermes d'adsorption ainsi que les cinétiques sont identifiées et interprétées selon la classification des types d'isotherme en vigueur. La deuxième partie étudie les résultats de la cinétique de décoloration photosensibilisée du colorant «Orange II».

II- Etalonnage de la solution:

Une courbe d'étalonnage du photosensibilisateur « Roze Bengale » est déterminée par spectroscopie UV-Vis. A partir d'une solution mère de «Rose Bengale», une série de solutions de concentrations connues, obtenues par dilutions successives sont préparées. Ces solutions ont été utilisées pour déterminer leur absorbance au maximum de la bande d'absorption et donc de tracer la courbe d'étalonnage $Abs = f(\text{concentration})$. Une droite est obtenue avec un coefficient de corrélation proche de 0,999. La courbe

d'étalonnage est utilisée pour déterminer les concentrations des solutions des surnageant à l'équilibre (après adsorption) et déduire la quantité de photosensibilisateur introduite dans le matériau. Les densités optiques obtenues sont comprises entre 0 et 1,8.

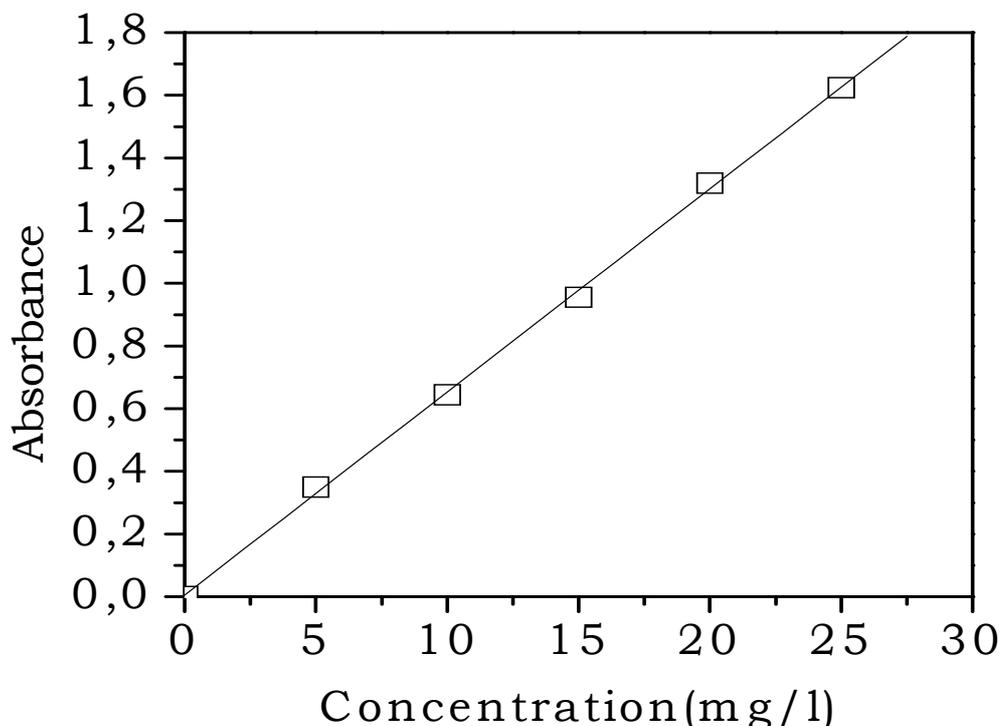


Figure IV-1 : courbe d'étalonnage du Roze Bengale

III- Cinétique d'adsorption du Roze Bengale:

L'étude cinétique est effectuée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Une solution de Roze Bengale de concentration initiale égale à 25mg/L, de pH égal à 5,4 et de volume égal à 25 mL est mise en contact avec les matériaux préparés (calcinés) en introduisant 25 mg de chaque matrice HDL dans les solutions. Le temps de contact varie de 0 mn à 300mn.

Les résultats des cinétiques d'adsorption du «Roze Bengale» sur les différents adsorbants sont représentés par les courbes $Q_{ads} = f(\text{temps})$, ils sont présentés dans la figure IV-2. Après examen de ces courbes il apparaît que l'équilibre d'adsorption du «Roze Bengale» sur l'adsorbant est atteint au bout 60min de contact pour les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$. En plus de présenter la capacité d'adsorption maximum, le matériau $R_{(III)}$ semble continuer

d'adsorber le photosensibilisateur «Roze Bengale» au-delà des 60 minutes de contact.

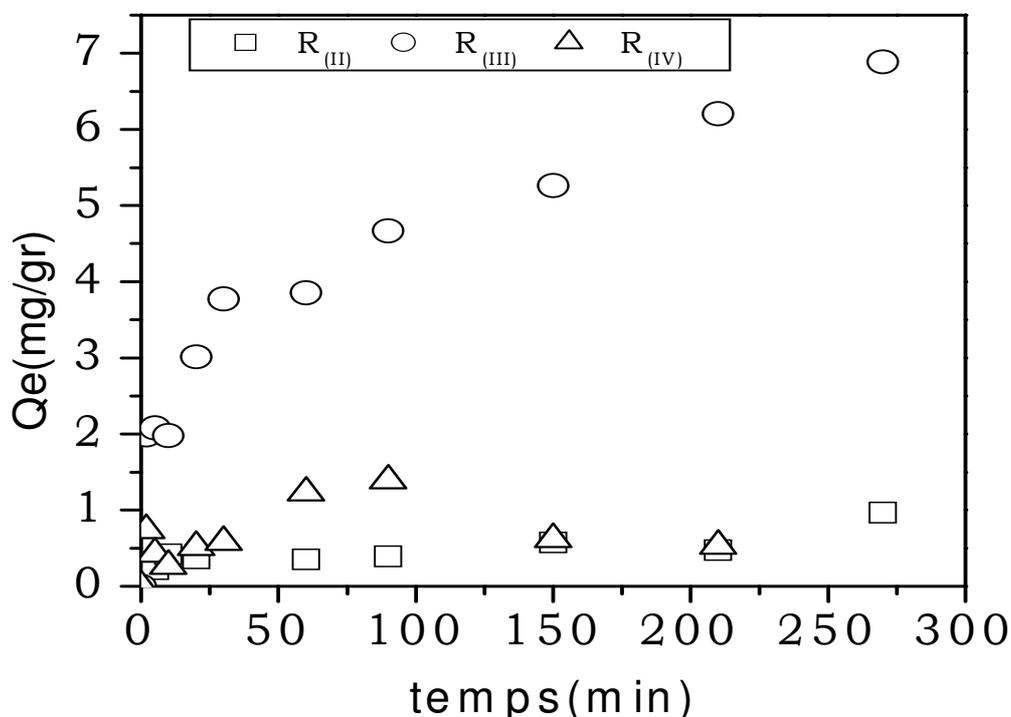


Figure IV-2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du photosensibilisateur «Roze Bengale» sur les différentes matrices de Zn/Fe calcinés (pH=5,4, T=18°C, Va=700T/min, m_{HDL} =25mg)

Les courbes d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux peuvent être décomposées en deux phases:

- une première phase d'interaction, matériau-molécule, rapide,
- une deuxième phase d'interaction, matériau-molécule, plus lente avec la formation d'un pseudo-palier de saturation.

La réaction rapide, en première partie, peut être expliquée par la disponibilité des sites d'adsorption dans la première phase, le matériau étant encore vide. A mesure que les molécules occupent les sites d'adsorption, le matériau se sature et l'équilibre est atteint, cet équilibre se traduit par la formation d'un palier de saturation. Comparé aux matériaux R_(II) et R_(IV), le matériau R_(III) semble avoir une structure plus favorable à l'adsorption du photosensibilisateur «Roze Bengale» puisque c'est lui qui montre la plus grande capacité d'adsorption de photosensibilisateurs (près de 7 mg/g après 300 minutes de réaction).

III-1 Effet de la masse de l'adsorbant:

L'effet de la masse de l'adsorbant a été étudié en variant la masse du matériau de 25 à 100 mg. Le solide est introduit dans la solution de «Roze Bengale» de volume de 25 ml et de concentration initiale (C_0)=25mg/L. Les erlenmeyers contenant ces éléments sont maintenus fermés et sous agitation magnétique à température ambiante (18°C) pendant 300 min.

La phase solide est séparée de la phase liquide par centrifugation, le surnageant limpide est dosé par UV-Vis pour déterminer la concentration à l'équilibre. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbes $Q_{ads}=f(\text{temps})$ et représentées dans les figures (IV-3, IV-4 et IV-5) suivantes :

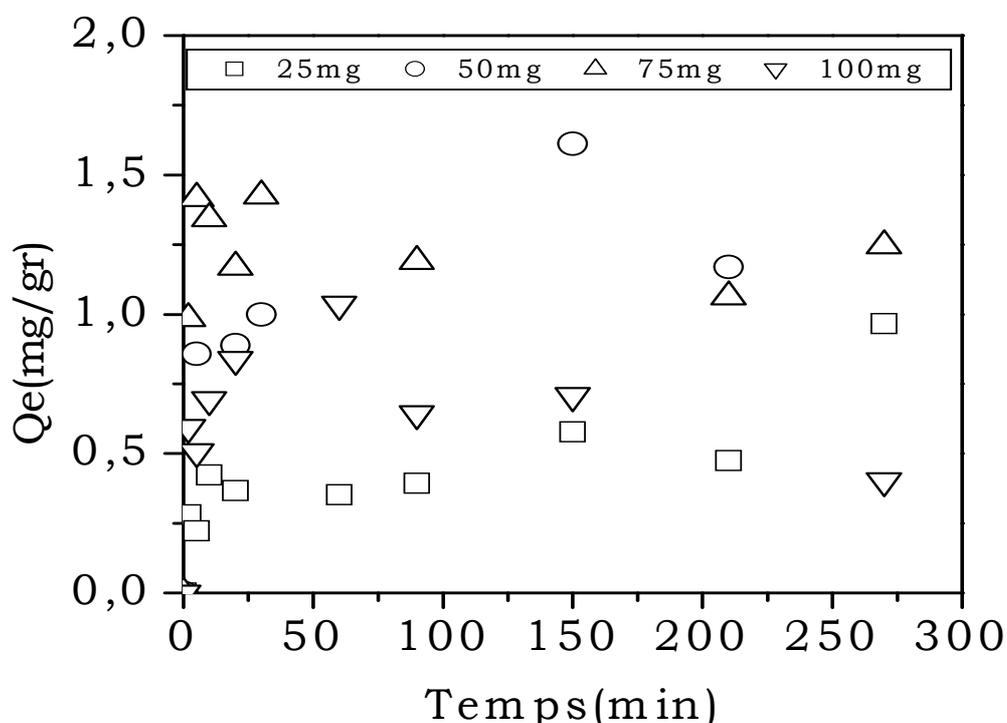


Figure IV-3: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R(II) (pH=5,4, T=18°C, $v_a=700T/min$)

Les matériaux R(II) et R(IV) montrent des résultats comparables avec une faible cohérence. En effet, la première des remarques est que ces matériaux adsorbent très faiblement et les variations de leurs masses n'influent pas significativement sur les valeurs des quantités maximales adsorbées. Pour ces deux matériaux la meilleure adsorption semble avoir lieu pour les masses les plus faibles (25 mg).

Ce résultat peut être expliqué par la diffusion extra et intra particulaire des molécules dans la suspension argileuse. En effet, un des paramètres cruciaux qui gouverne l'adsorption est la diffusion des molécules étudiées vers la surface du matériaux, puis vers les sites d'adsorption. Or, une suspension diluée (contenant peu de matériau) pourrait favoriser la diffusion extraparticulaire du photosensibilisateur «Roze Bengale» vers la surface du solide contrairement à une solution plus chargée en matériau qui pourrait représenter une contrainte à la diffusion des molécules.

Ce résultat peut également être attribué à la structure de ces deux matériaux qui pourraient ne pas être très favorable à une diffusion intraparticulaire de la molécule étudiée. En effet, la taille de l'espace interlamellaire et la porosité du matériau pourraient constituer une gêne pour la diffusion des molécules dans la particule solide. Enfin une incompatibilité chimique des matériaux vis-à-vis de la molécule de Roze bengale peut surgir et participer à l'explication de ce phénomène. En effet, il est notoirement connu que les HDL ne résistent pas à un milieu tendant vers l'acidité, cette dernière pourrait détruire le matériau, ou en tout cas une partie de l'édifice, compromettant ainsi les possibilités d'interactions matériaux-molécule cohérentes (les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$ pourraient être plus sensible à la molécule de Roze Bengale de pH = 5,7 par comparaison avec le matériau $R_{(III)}$ qui serait plus stable chimiquement). L'ensemble de ces considérations pouvant être rassemblé dans le concept de faible affinité matériaux – molécule.

Le matériau $R_{(III)}$ montre, en revanche, des résultats plus cohérents. Une différence nette s'établit entre les quantités de «Roze Bengale» adsorbé en fonction des masses de matériaux mises en jeu. En effet, la quantité de photosensibilisateur fixé est proportionnelle à la masse d'HDL introduite dans les solutions. La quantité de Roze Bengale fixé augmente en passant de 1 à 2 à 3 g de matériau/L. Cette dernière semble être la masse optimale pour l'adsorbant $R_{(III)}$. L'introduction de HDL à une masse plus importante, 4 g/L, ne permet pas d'améliorer la valeur de la quantité de « Roze bengale » fixé sur le matériau.

Ceci peut être expliquer par le fait qu'à 3g/L, le matériau développe déjà assez de sites d'adsorption pour le photosensibilisateur et rajouter plus de sites (en augmentant la masse du matériau) ne contribue pas à améliorer le résultat de l'adsorption. Un résultat analogue est cité par...[1].

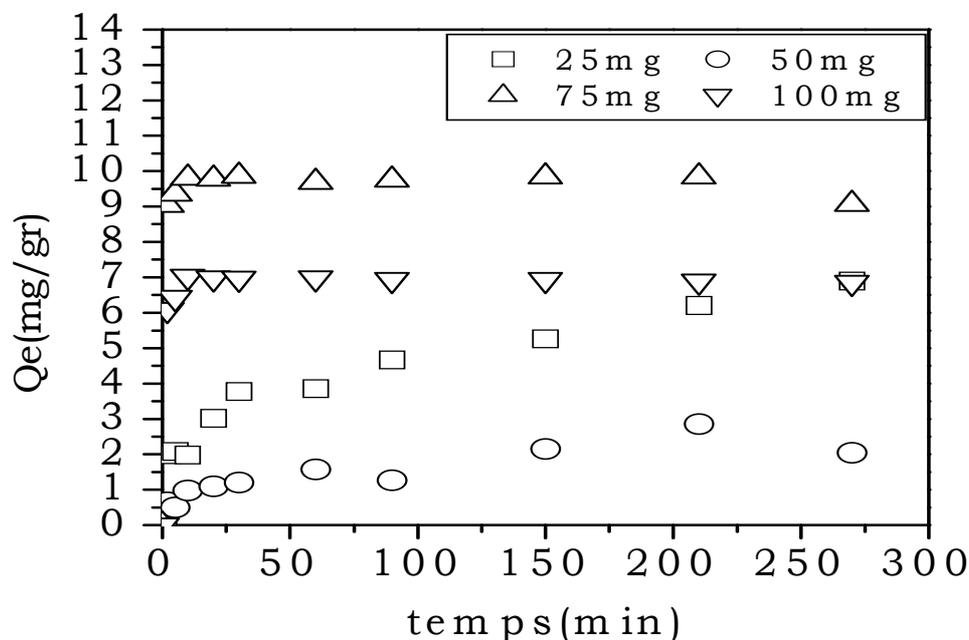


Figure IV-4: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale (pH=5.4, T=18°C, Va=700T/min, R_(III))

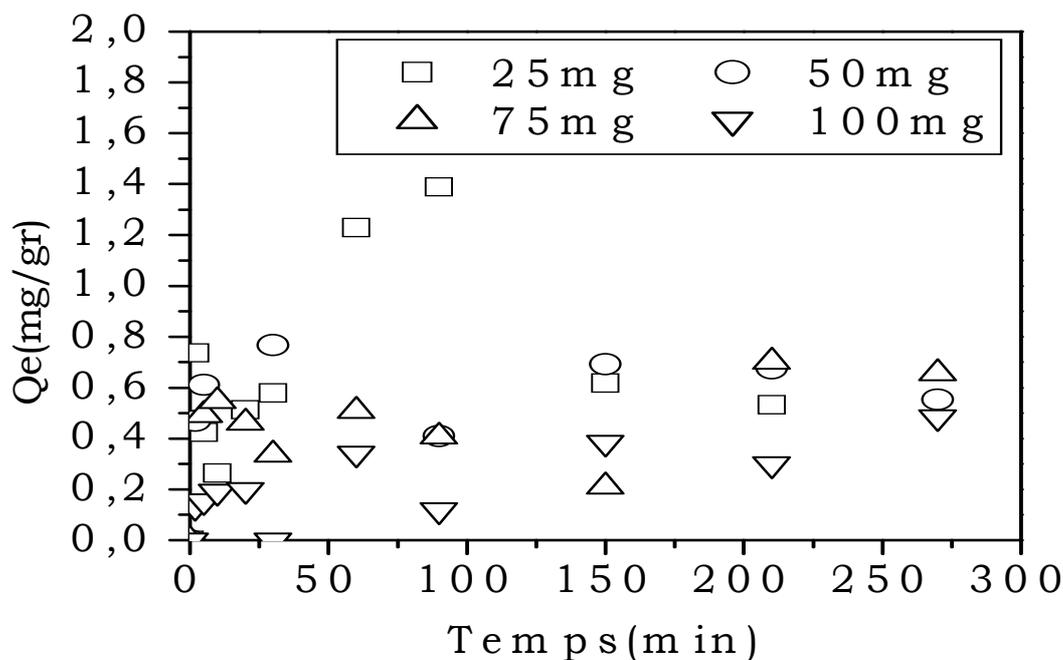


Figure IV-5: Effet de masse d'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale (pH=5.4, T=18°C Va=700T/min, R_(IV))

III-1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur les différents adsorbants : (effet de la masse)

Afin d'étudier l'étape limitante de l'adsorption du photosensibilisateur sur les matériaux adsorbants, trois modèles cinétiques sont utilisés:

- Le modèle cinétique de pseudo premier ordre,
- Le modèle cinétique de pseudo second ordre,
- Le modèle cinétique de la diffusion intra particulaire.

La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques est exprimée par le facteur de corrélation empirique R^2 (qui est une condition nécessaire mais non suffisante). Une valeur élevée de R^2 indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique d'adsorption.

III-1-2 Application des modèles cinétiques:

III-1-2.1 Model pseudo premier ordre:

L'application du modèle cinétique du pseudo premier ordre sur nos cinétiques d'adsorption du rose bengale sur les différents matériaux: $R_{(II)}$, $R_{(III)}$ et $R_{(IV)}$ semble ne pas être concluante. En effet, les valeurs des facteurs de corrélation, qui sont très faibles, indiquent que ce modèle ne peut représenter les cinétique d'adsorption Roze bengale – HDL. Le tableau IV-1 rassemble les valeurs des facteurs de corrélation pour le modele testé.

Tableau IV-1: Constantes et facteurs de corrélation relatifs au modèle de pseudo premier ordre appliqué à la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux

masse d'adsorbant (mg)	$R_{(II)}$		
	Q_{exp} (mg/g)	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,1619	-0,0275	0,2037
50	6,4404	0,4842	0,7061
75	0,2305	0,0426	0,033
100	0,5177	0,0021	0,0014
	$R_{(III)}$		
	Q_{exp} (mg/g)	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
25	3,6251	0,1074	0,8703
50	1,2097	0,0428	0,8593

75	0,6742	0,0373	0,1904
100	2,3807	0,1772	0,9058
	$R_{(IV)}$		
	Q_{exp} (mg/g)	$K(\text{min}^{-1})$	R^2
25	0,8497	0,0081	0,0886
50	0,7145	0,3106	0,9517
75	0,17308	0,0273	0,0547
100	0,2532	0,0353	0,6535

III-1-2.2 Modél pseudo seconde ordre:

Le modèle cinétique de pseudo second ordre est testé sur nos cinétiques d'adsorption du Roze Bengale sur les matériaux synthétisés. Les figures IV-6, IV-7 et IV-8 montrent les courbes des modèles cinétiques du pseudo second ordre appliqués à nos cinétiques. Les tracés des modèles sont des droites qui confirment, a priori, que nos cinétiques sont d'ordre 2. En effet, les valeurs des facteurs de corrélation, qui sont rassemblées dans le tableau IV-2 et qui sont, dans leur quasi-totalité, supérieures à 0,9 appuient cette interprétation.

Ce même tableau, donne les valeurs des constantes cinétiques d'adsorption. Le matériau $R_{(III)}$, qui donne les meilleurs résultats dans l'adsorption (par rapport aux deux autres $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$), montre une valeur maximale de la constante cinétique d'adsorption qui correspond à la masse de 3g/L. Cette constatation, en phase avec le résultat sur l'effet de la masse d'HDL, confirme la valeur de 3g/L comme masse optimale de ce matériau vis-à-vis du Rose Bengale.

Par ailleurs, les valeurs des quantités, théorique et expérimentale, de Roze Bengale fixées sur les matériaux sont proches, ce qui permet d'affirmer définitivement que nos interactions suivent bien le modèle cinétique de pseudo second ordre.

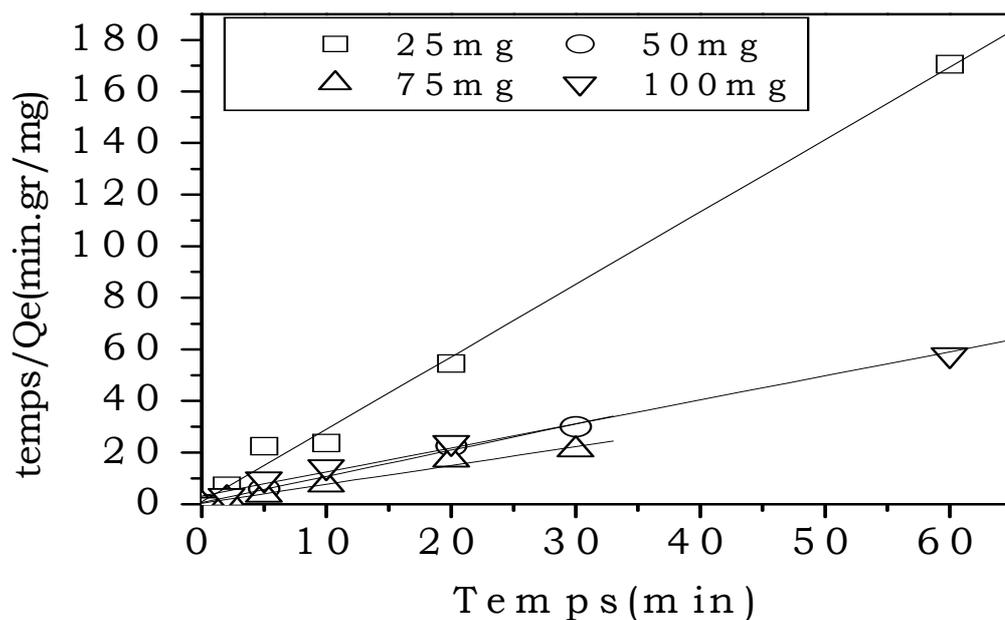


Figure IV-6: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Rose Bengale sur le matériau R_(II) par ce modèle.

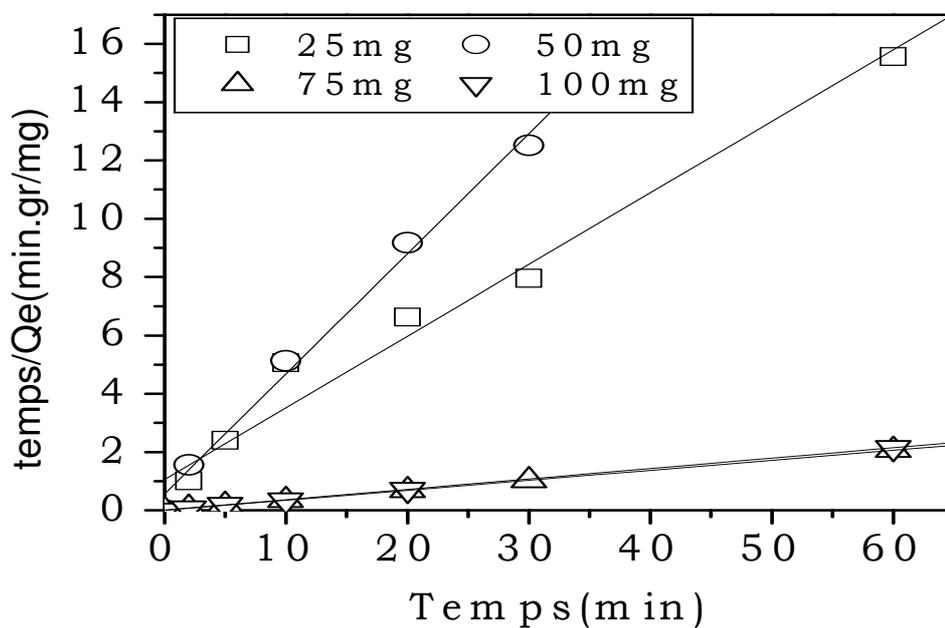


Figure IV-7: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d'adsorption du Rose Bengale sur le matériau R_(III) par ce modèle.

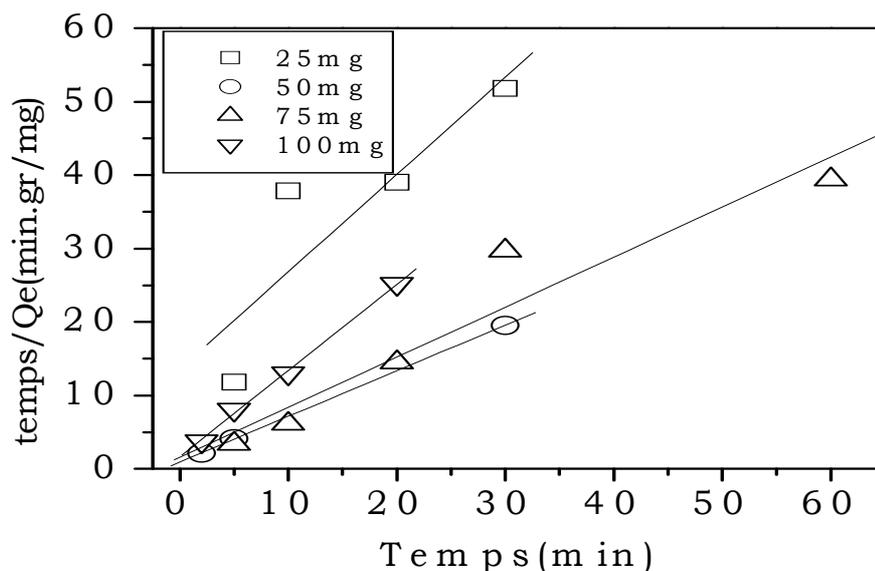


Figure IV-8: Application du modèle de pseudo second ordre et détermination de la constante de vitesse d’adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(IV) par ce modèle.

Tableau IV-2: Constantes de vitesse d’adsorption du modèle de pseudo-second ordre, facteurs de corrélation et valeurs expérimentale et théorique de quantités de Roze Bengale fixée sur les différents matériaux.

masse d'adsorbant (mg)	R _(II)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
25	0,9662	5,6558	0,3574	0,9948
50	3,2227	0,3183	2,042	0,99
75	4,2764	0,3217	4,1494	0,9778
100	4,1413	0,0469	4,4247	0,9934
	R _(III)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
25	6,8878	0,0386	4,2388	0,9775
50	5,7035	0,1512	2,551	0,9962
75	29,5576	3,9216	29,1545	0,9999
100	28,0752	0,1584	28,0898	0,9999
	R _(IV)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
25	1,3886	0,0103	1,96	0,87656
50	1,5345	0,4114	1,6113	0,99999
75	1,639	0,2968	1,4669	0,95892
100	1,3656	0,8202	0,8532	0,99905

III-1-2.3 Modèle de diffusion intra particulaire:

Nous avons également testé le modèle de diffusion intraparticulaire sur les cinétiques d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux. Les valeurs des facteurs de corrélation relatifs à ce modèle, qui sont faibles (non significatifs) et qui sont rassemblés dans le tableau IV-3, montrent que ce modèle ne s'applique pas à nos cas.

Il peut alors être conclu que nos cinétiques ne sont pas gouvernées par la diffusion intraparticulaire et que cette étape ne représente pas une étape limitante de notre processus.

Tableau IV-3: Constantes du modèle de diffusion intra particulaire appliqué à l'interaction du Roze Bengale avec les matrices HDL et facteur de corrélation de relatifs à ce modèle.

masse d'adsorbant (mg)	R _(II)	
	K(mg/ g min ^{0.5})	R ²
25	0,0377	0,4558
50	0,3358	0,7885
75	0,6158	0,5723
100	0,5179	0,8866
	R _(III)	
	K(mg/ g min ^{0.5})	R ²
25	0,3551	0,8583
50	0,3792	0,9189
75	0,2801	0,4456
100	0,4945	0,5438
	R _(IV)	
	K(mg/ g min ^{0.5})	R ²
25	0,1436	0,8773
50	0,1325	0,9098
75	0,1367	0,3592
100	0,1291	0,9646

III-2 Effet de la température:

Le paramètre de la température est très important dans les études d'adsorption de composés organiques sur des matrices minérales. De ce fait, nous avons décidé d'étudier le comportement de nos matériaux vis-à-vis du

Roze Bengale à la température ambiante, mais également à d'autres températures : 10° C et 30°C. Les cinétiques d'adsorption de Rose Bengale sur les matériaux R_(II), R_(III) et R_(IV) aux différentes températures sont représentés sur les figures IV-9, IV-10, et IV-11.

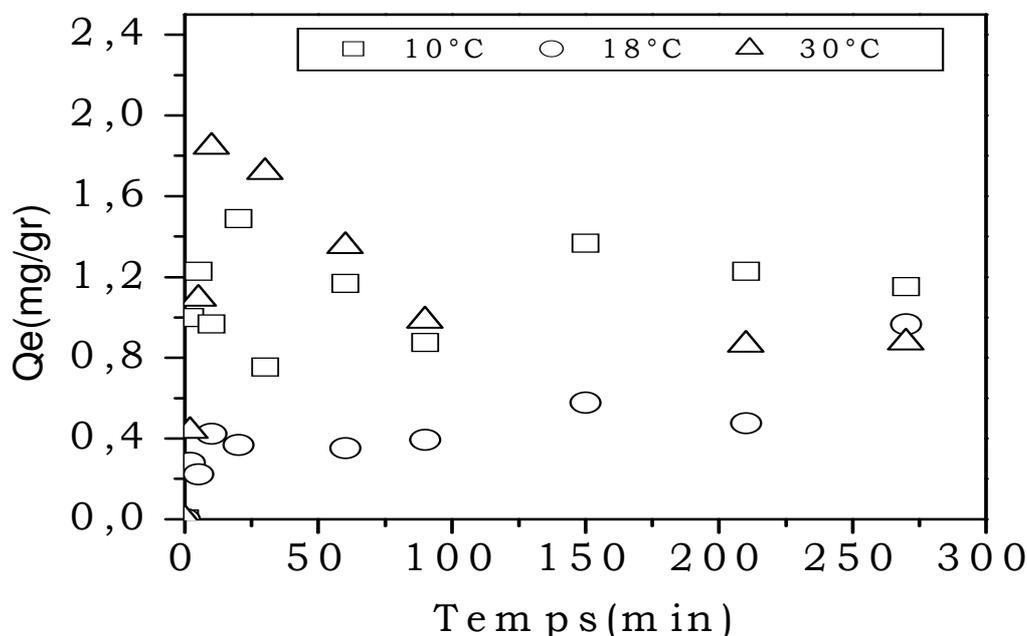


Figure IV-9 : Effet de température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(II) (pH=5,4, vitesse agit=700 T/min, R_(II))

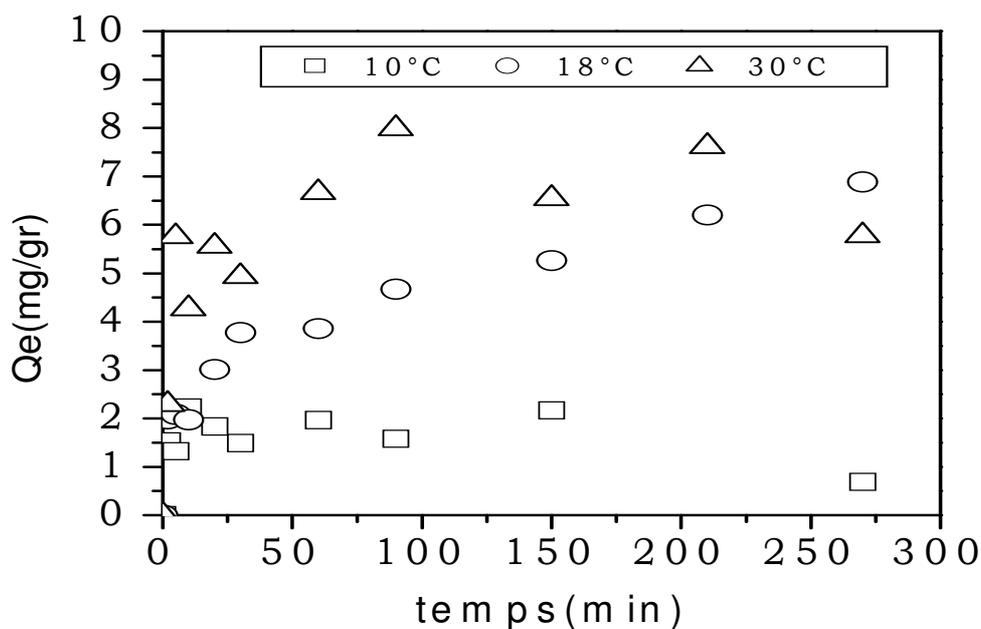


Figure IV-10: Effet de température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau R_(III) (pH=5,4, Va=700T/min , R_(III))

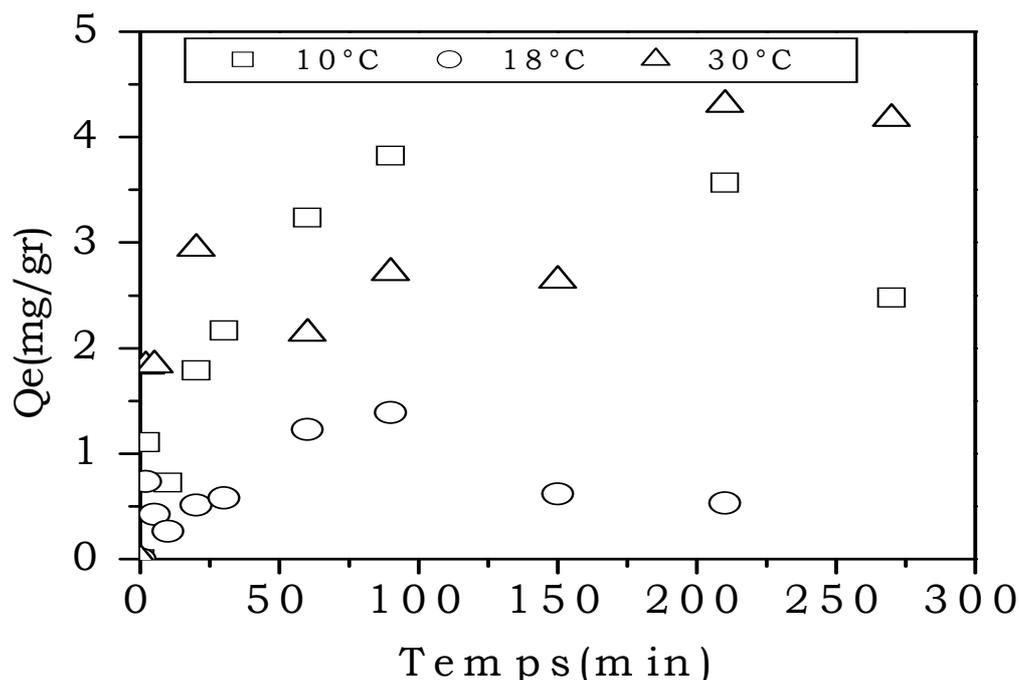


Figure IV-11: Effet de Température sur la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur le matériau $R_{(IV)}$ ($pH=5,4$, $V_a=700T/min$, $R_{(IV)}$)

L'effet de la température sur les quantités de Roze Bengale fixé est de faible à modéré sur les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$ respectivement. Les résultats trouvés pour les deux matériaux ne permettent pas d'établir une séquence cohérente. En effet, une meilleure adsorption du Roze Bengale sur les matériaux est observée aux faible et forte températures alors qu'elle reste d'intensité moyenne pour la température ambiante.

L'effet de la température est mieux visualisable sur le matériau $R_{(III)}$. En effet, sur ce matériau, la quantité de Roze Bengale adsorbée est d'autant plus importante que la température est élevée. Ce résultat indique un effet endothermique de l'interaction matériau $R_{(III)}$ - Rose Bengale.

III-2 Modélisation de cinétique:

Un suivi de la cinétique d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux en fonction de la température est effectué. Ceci à pour but de déterminé si la cinétique de fixation du photosensibilisateur sur les matrices HDL est identique pour chaque température considérée.

III-2.1 Model pseudo premier ordre:

Comme pour la température ambiante, le modèle cinétique de pseudo premier ordre ne semble pas applicable à nos cinétiques aux températures de 10 et 30°C. Les faibles valeurs des facteurs de corrélation obtenues disqualifient ce modèle pour interpréter nos cinétiques.

III-2.2 Model pseudo seconde ordre:

Le modèle de pseudo second ordre est également testé sur nos cinétiques aux différentes températures. Les valeurs des facteurs de corrélation relatifs à ce modèle sont, dans leur quasi-totalité, supérieures à 0,9, ce qui laisse croire que ce modèle pourrait bien s'appliquer à nos interactions. Ce modèle est particulièrement valide pour les cinétiques sur le matériau R_(III). En effet, ce matériau a déjà démontré, dans les résultats précédents, une meilleure interaction vis à vis du Roze Bengale par comparaison avec les deux autres. Les paramètres de ce modèle, qui sont rangés dans le tableau IV-4, montrent que les valeurs des quantités expérimentale et théorique de Roze Bengale adsorbées à la surface des matériaux sont équivalentes ce qui constitue une preuve supplémentaire que ce modèle représente bien les cinétiques d'adsorption aux différentes températures.

Pour le matériau R_(III), les constantes de vitesse sont équivalentes aux températures de 18 et 30°C. Cette valeur est dix fois plus importante lorsque la réaction se déroule à la température de 10°C, confirmant ainsi le caractère endothermique de l'interaction.

III-2.3 Model de diffusion intra particulaire:

Enfin, comme la température ambiante, le modèle de diffusion intraparticulaire a également été testé sur nos cinétiques d'interaction matrices HDL – Roze Bengale. Il apparaît alors, en se référant aux faibles valeurs des facteurs de corrélation, que ce modèle n'est pas applicable à nos interactions et que par conséquent, l'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux n'est pas gouvernée par la diffusion intraparticulaire et que cette dernière ne constitue pas l'étape limitante pour nos interactions.

Tableau IV-4: Constantes cinétiques du modèle de pseudo second ordre, quantités expérimentale et théorique de Roze Bengale fixé sur les matrices HDL et facteurs de corrélation de ce modèle cinétique.

Température (°C)	R _(II)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
10	1,49	0,7567	1,1083	0,9105
18	0,9662	5,6558	0,3574	0,9948
30	1,8433	1,6072	1,4287	0,9731
	R _(III)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
10	2,2273	0,302	1,929	0,9708
18	6,8878	0,0385	4,2372	0,9775
30	7,9892	0,03513	6,8399	0,9693
	R _(IV)			
	Q _{exp} (mg/g)	K(g/mg.min)	Q _{max} (mg/g)	R ²
10	3,8218	0,0204	3,6483	0,891
18	1,3886	1,9143	0,5767	0,988
30	4,3056	0,4757	2,1477	0,988

En conclusion, les cinétiques d'adsorption du Roze Bengale sur les différentes matrices HDL préparées sont d'ordre 2 quelque soit la température considérée (10, 18 ou 30°C). Cette interaction est endothermique et n'est pas gouvernée par la diffusion intraparticulaire. Le matériau R_(III) a montré la meilleure affinité avec le photosensibilisateur Roze Bengale, c'est celui qui donne les résultats les plus cohérents permettant ainsi les interprétations les plus plausibles.

IV- Isotherme d'adsorption:

IV-1 Isotherme d'adsorption du Roze Bengale :

A l'issue de l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption du Roze Bengale sur les différents matériaux sont déterminées afin d'évaluer les capacités maximales d'adsorption de chaque matériau. En fonction du type d'isotherme obtenue, il est également possible de suggérer un mode d'interaction adsorbat-adsorbant : formation de monocouche ou de multicouche d'adsorbat sur la surface du matériau, ou encore interactions

non équivalente sur les différentes zones de la surface du matériau révélant, par exemple, l'existence de sites d'adsorption de différente nature et de différentes énergies sur la même surface du matériau.

La représentation des quantités de Roze Bengale adsorbées en fonction de sa concentration à l'équilibre, dans le milieu liquide, pour différentes concentrations initiales du colorant, nous permet d'obtenir les courbes des isothermes d'adsorption à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$ (figure IV-12) où :

- Q_e : représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (dans la phase solide) rapportée à la masse de l'adsorbant et
- C_e : désigne la concentration à l'équilibre du colorant (dans la phase liquide), à température constante.

Ces courbes expérimentales qui représentent une distribution du colorant, entre l'adsorbant et la solution, dans les conditions d'équilibre, peuvent être, assez souvent, approchées ou modélisées par des équations d'équilibre. Les modèles les plus communs sont ceux de Langmuir et de Freundlich.

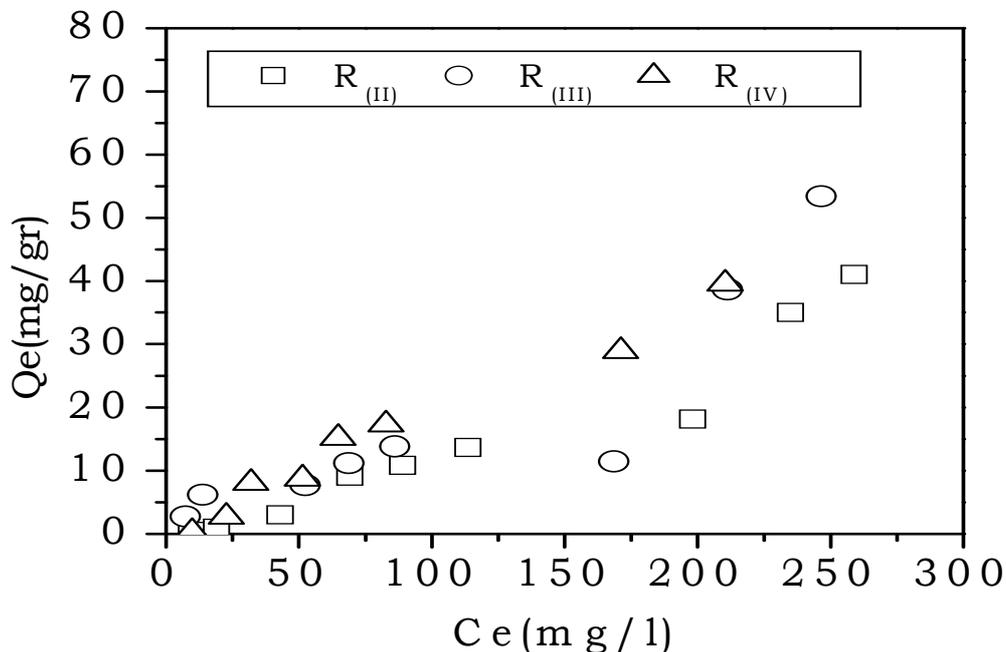


Figure IV-12: Isotherme d'adsorption du Roze Bengale sur les différentes matrices d' HDL Zn/Fe.

Les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire et sont de type L selon la classification de Gilles et al [2]. Elles indiquent que lorsque la concentration initiale de Roze Bengale augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à la formation d'un palier traduisant la saturation

de tous les sites d'adsorption à la surface du matériau. La courbe de l'isotherme d'adsorption possède une deuxième branche, après le pallier de saturation qui indique la formation de multicouche de Roze Bengale sur la surface des HDL. L'interaction matériaux- composé organique (Roze Bengale) semble être très favorable avec une faible compétition des molécules d'eau. L'allure de la courbe d'adsorption est caractéristique d'un processus de chimisorption, l'isotherme est alors modélisable par l'équation de Langmuir [3]. En matière de capacité d'adsorption, c'est encore une fois le matériau R_(III) qui fixe le plus de Roze Bengale par comparaison avec les deux autres matériaux. En effet, la matrice HDL R_(III) fixe jusqu'à 55 mg de photosensibilisateur/g de matériau, alors que les deux autres ne dépassent pas les 40 mg de photosensibilisateur/ g de matériau.

IV-2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption du Roze Bengale sur les différentes matrices HDL avec les différents rapports Zn/Fe sont modélisées par les équations de Langmuir I et II ainsi que celle de Freundlich.

IV-2.1 Modèles de Langmuir:

Les modèles de Langmuir I et II dont les équations sont les suivantes :

$$\frac{1}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_l * Q_{max}} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \text{ et}$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{K_l * Q_{max}} \right) + \frac{1}{Q_{max}} * C_e$$

sont testé sur les résultats obtenus dans les adsorptions du photosensibilisateurs RB sur les matériaux. Les paramètres calculés pour ce modèle sont rangés dans le tableau IV-5, tandis que les courbes relatives à ce modèle sont représentées sur les figures IV-13 et IV-14.

Où:

Q_e : Quantité fixée à l'équilibre en (mmol(mg)/g),

Q_{max}: Quantité d'adsorption maximale déterminée par ce modèle en (mmol (mg)/g),

C_e : Concentration à l'équilibre (mmol(mg)/L ou mg/L),

K_l : Coefficient d'adsorption à l'équilibre (L/g),

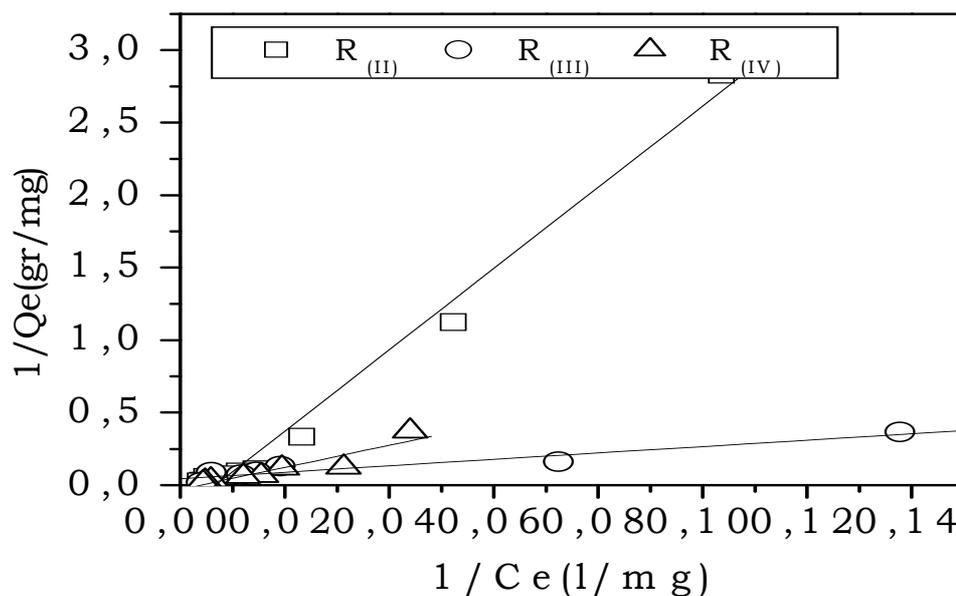


Figure IV-13: Modèle de Langmuir I appliqué à l’adsorption du RB sur les matrices HDL.

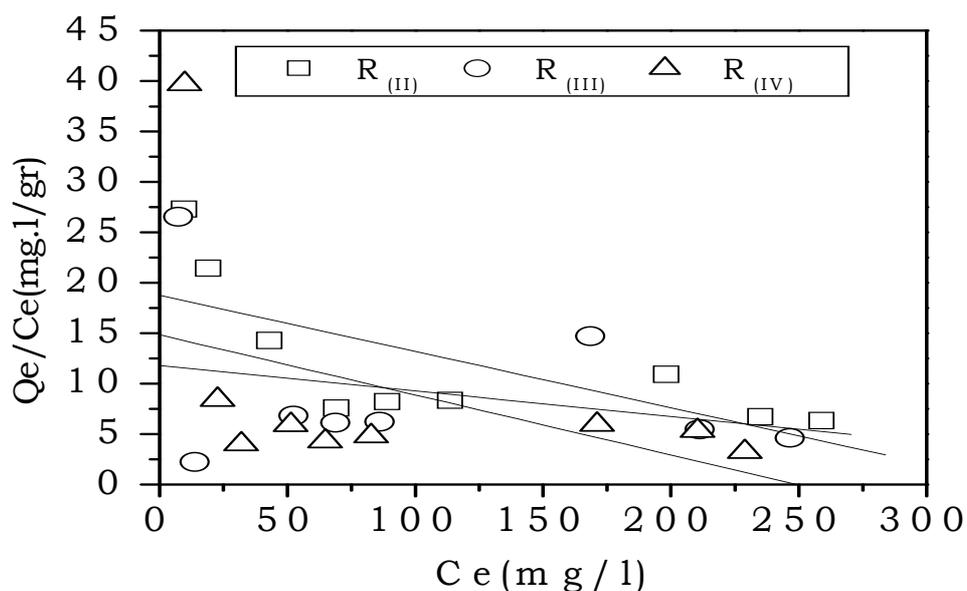


Figure IV-14: Modèle de Langmuir II appliqué à l’adsorption du RB sur les matrices HDL.

Tableau IV-5: Paramètres du model de Langmuir I et Langmuir II appliqués aux adsorptions du RB sur les matrices HDL.

phase HDL	Langmuir I			
	Q_{max} (mg/gr)	Q_{exp} (mg/gr)	K_1 (l.mg ⁻¹)	R^2
R(II)	5,3219	41,2121	0,0067	0,9859
R(III)	22,8311	53,2817	0,0197	0,9168

R _(IV)	33,6247	39,2005	0,0039	0,8656
	Langmuir II			
	Q _{max}	Q _{exp} (mg/gr)	K _l (l.mg ⁻¹)	R ²
R _(II)	17,9211	41,2121	0,0029	0,5008
R _(III)	62,8931	53,2817	0,0036	0,1405
R _(IV)	16,8067	39,2005	0,004	0,1863

A partir des valeurs des facteurs de corrélation, on peut affirmer que le modèle de Langmuir II ne s'applique pas aux adsorption du RB sur les matrice HDL, en revanche les valeurs des facteurs de corrélation sont plus importantes pour le modèle de Langmuir I, notamment pour les matériaux R_(II) et R_(III), ce qui implique que ce modèle pourrait s'appliquer à nos adsorptions.

Malgré les coefficients de corrélation qui dépassent les valeurs de 0,9, il est à remarquer que les valeurs expérimentales et théoriques (extraites de l'équation de Langmuir mathématiquement) des quantités maximales de RB fixées sur les matériaux ne correspondent pas, disqualifiant ainsi l'équation de Langmuir I pour modéliser les résultats obtenus expérimentalement (Tableau IV-5).

Les sites d'adsorption dont l'énergie est élevée sont caractérisés par une faible capacité d'adsorption maximale (q_{max}) et vis-versa [7]. Dans notre cas, l'adsorbat (Rose Bengale) qui a une masse molaire élevé se fixerait sur des sites d'adsorption d'énergie élevée.

IV-2.4 Facteur de séparation:

Le paramètre de facteur de séparation R_L peut être utilisé pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. Le paramètre R_L détermine l'intensité de l'adsorption. Ce paramètre, qui est sans dimension, est calculé en utilisant les données de l'équation de Langmuir en utilisant la relation suivante [4,5]:

$$R_L = 1 / (1 + K_1 C_0)$$

Où

C_0 : la concentration initiale en métal dans la solution

K_1 : La constante de Langmuir

En fonction des valeurs de R_L obtenues, la discussion des résultats se fera selon les indications suivantes :

$R_L = 0$: processus irréversible

$0 < R_L < 1$: processus favorable

$R_L = 1$: processus linéaire

$R_L > 1$ processus non favorable

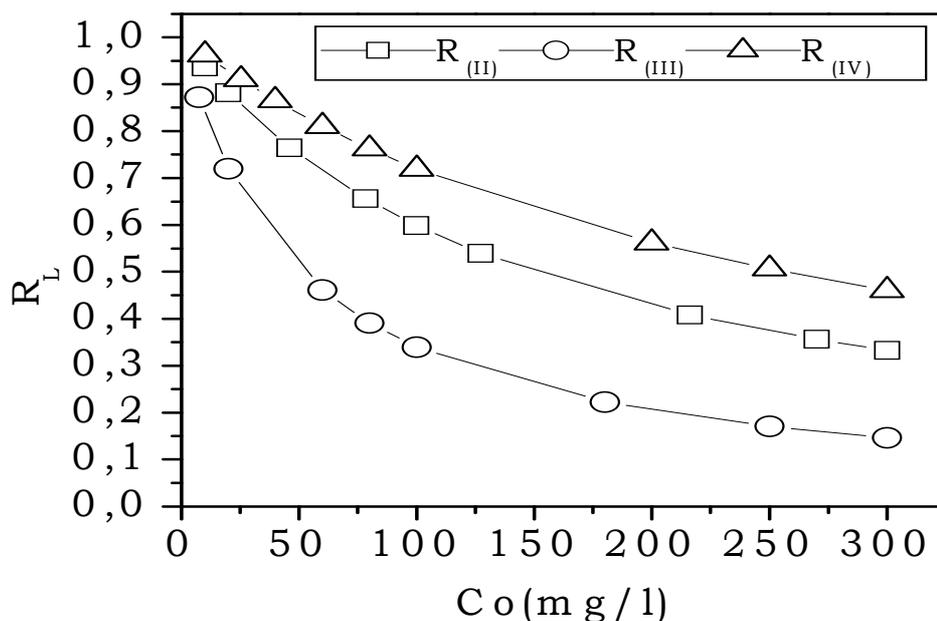


Figure IV-15: Valeurs de R_L déterminées à partir de l'isotherme d'adsorption

La figure IV-15 montre la variation du paramètre R_L en fonction de C_0 pour l'adsorption du RB sur les trois matrices HDL étudiées.

Les valeurs de R_L qui sont comprises entre 0,1 et 0,95 confirment que l'adsorption du Roze Bengale sur les trois matériaux est favorable. Les valeurs de R_L relatives au matériau $R_{(III)}$ sont encore plus faibles par rapport aux valeurs de R_L relatives aux matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$, ce résultat est en accord avec la tendance qui se dégage tout au long de ce travail à savoir : le matériau $R_{(III)}$ est celui qui montre la meilleure affinité vis-à-vis du photosensibilisateur RB.

Les valeurs R_L prouvent que l'adsorption des trois adsorbants est plus favorable pour les concentrations plus élevées, ce qui est due à l'effet du phénomène des interactions fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat [6].

IV-2.5 Model de Freundlich:

Ce modèle est également testé par rapport aux résultats des adsorptions du photosensibilisateur RB sur les matrices HDL synthétisés. La relation mathématique de ce modèle est la suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n$$

Où :

C_e : concentration de l'adsorbant à l'équilibre dans la phase liquide,

Q_e : concentration de l'adsorbant à l'équilibre dans la phase solide,

K_f : constante de Freundlich,

$1/n$: paramètre du modèle de Freundlich indiquant l'intensité de l'adsorption,

La forme linéaire de ce modèle est exprimée par la relation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \cdot \ln C_e$$

Les courbes du modèle de Freundlich appliquées aux adsorptions de RB sur les matrices HDL sont représentées sur la figure IV-16, alors que les paramètres de ce modèle sont rangés dans le tableau IV-6.

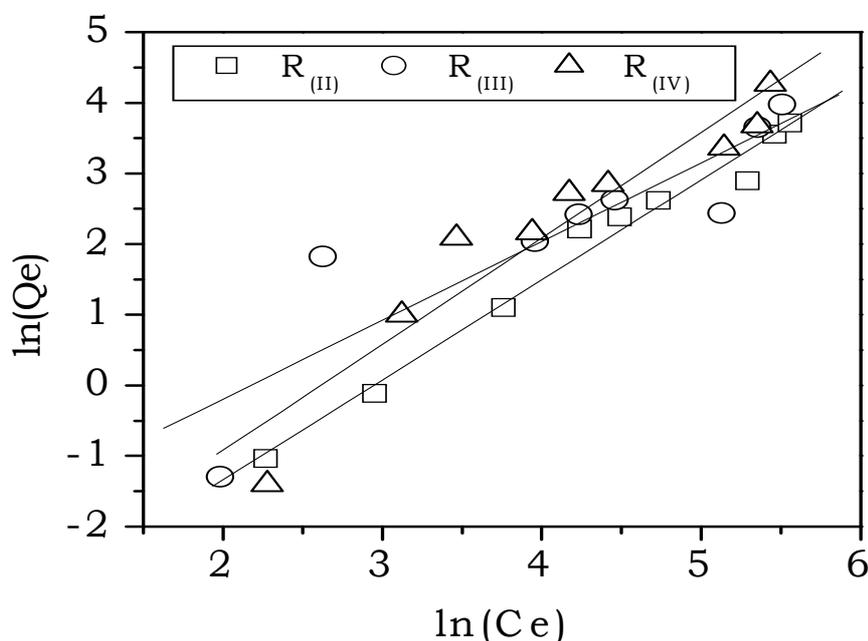


Figure IV-16: Forme linéaire de l'isotherme de Freundlich

Tableau IV.6 : Paramètre du model de Freundlich

Phase HDL	Freundlich		
	K_F	$1/n$	R^2
$R_{(II)}$	0,0089	1,4164	0,9815
$R_{(III)}$	0,7286	0,6773	0,8119
$R_{(IV)}$	0,0198	1,5009	0,9088

Si le modèle de Langmuir s'applique pour les matériaux à la surface homogène (constituée de sites d'adsorption d'énergie équivalente), le modèle de Freundlich lui s'applique plus favorablement aux matériaux hétérogènes (dont la surface est formée de sites d'adsorption d'énergie différente).

La discussion des résultats affichés dans le tableau IV-6 s'appuie sur les deux paramètres importants : le coefficient de corrélation R et le paramètre «n».

Les coefficients de corrélation R sont très élevés pour les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$, indiquant de ce fait une adéquation parfaite entre les résultats expérimentaux et l'équation mathématique de Freundlich. Cependant les valeurs du paramètre $1/n$ étant supérieures à 1, n'impliquent pas un processus adsorptif favorable du RB sur les deux matériaux.

Contrairement, si la valeur du facteur de corrélation pour le matériau $R_{(III)}$ est d'intensité moyenne indiquant de ce fait une adéquation imparfaite du modèle de Freundlich avec nos résultats expérimentaux, Le paramètre $1/n$ qui est nettement inférieur à 1, indique, quant à lui, une adsorption très favorable du RB sur cette matrice avec formation de liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant [8]. Cette interprétation semble être en accord avec les résultats trouvés à partir du calcul du paramètre de R_L qui dérive des données de l'équation de Langmuir.

V- Application du matériau photosensibilisateur (PSA) pour décoloration du colorant (orange II) :

V-1 Courbe d'étalonnage :

Comme pour le photosensibilisateur Roze Bengale, une courbe d'étalonnage du colorant Orange II est établie à partir de solutions de différentes concentrations. Le dosage est effectué par spectroscopie UV-Vis. Les densités optiques trouvées pour le colorant Orange II sont comprises entre 0 et 1,4. La courbe d'étalonnage du colorant Orange II est représentée sur la figure IV-17.

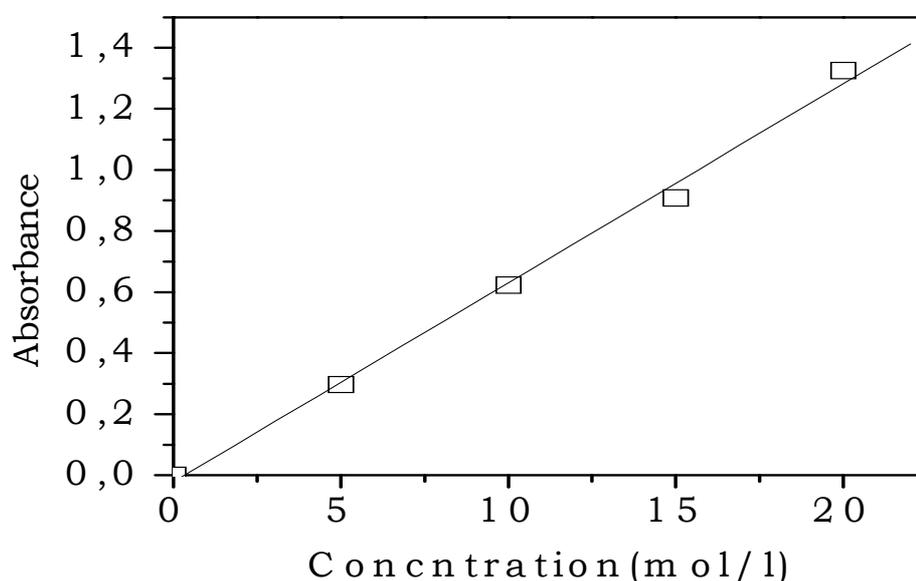


Figure IV-17: courbe d'étalonnage de l'Orange II

V-2 Etude cinétique de décoloration du colorant Orange II :

L'élimination de molécules par des procédés photocatalytiques ou photosensibilisés impliquant des matériaux solides se déroule en deux étapes :

- Une première phase d'adsorption de la molécule à la surface du matériau à l'obscurité: cette étape est cruciale dans les processus photocatalytiques puisqu'elle permet d'établir l'équilibre entre le matériau et la molécule à traiter,
- Une deuxième étape de dégradation photocatalytique : une fois le système molécule – matériau photocatalytique stabilisé, l'irradiation de la molécule peut alors commencer.

Les matériaux photosensibilisateurs obtenus par les deux voies «one step» et «two steps» seront impliqués dans les processus de décoloration du colorant Orange II par réaction photosensibilisée.

La première étape consiste alors à déterminer le temps d'équilibre à l'obscurité entre le colorant Orange II et les matériaux impliqués dans ce processus. Les cinétiques déterminées dans la première partie de ce travail, permettent d'évaluer le temps d'équilibre entre les deux éléments qui se situe alors à 100 minutes pour la plus part des matériaux testés.

Une fois la phase adsorption terminée, l'irradiation de l'Orange II en présence des matériaux photosensibilisateurs est lancée. Dans notre cas, le réacteur contenant le colorant Orange II et le matériau photosensibilisateur est placé au milieu des trois lampes génératrices d'irradiation UVA.

Les trois lampes sont alors mises en marche, l'intensité lumineuse développée par le dispositif est mesurée par un radiomètre de marque UVP équipé de trois sondes qui permettent de mesurer les intensités des rayonnements UVA, UVB et UVC. Cet appareil indique une intensité lumineuse totale de 4,6 mW/Cm².

Les résultats de la cinétique de décoloration de l'Orange II par ces procédés sont tracés sous forme de courbes $C_e=f(\text{temps})$ et présentés dans les figures IV-18 et IV-22.

V-2-1 Décoloration par les PSA préparés par la méthode «Two steps»:

Les décolorations du colorant Orange II en présence des matériaux «Two steps» sont réalisées en introduisant les matériaux photosensibilisateurs à la masse de 250 mg dans les solutions de colorant de volume égal à 250 ml et de concentration de 20mg/l du colorant de l'orange II.

Les cinétiques de décoloration, représentées sur la figure IV-18, ont une allure similaire, et les courbes sont presque superposées. Le matériau R_{III} qui est plus chargé en photosensibilisateur donne quasiment les mêmes résultats que les matériaux R_(II) et R_(IV) qui contiennent moins de photosensibilisateur. Ce résultat suggère que la quantité de

photosensibilisateur présente sur les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$ peut déjà représenter une quantité optimale en photosensibilisateur.

La diminution de la concentration du colorant Orange II se passe en deux étapes :

- Une première diminution dans la phase de l'adsorption à l'obscurité,
- Une deuxième diminution dans la phase de l'irradiation.

La concentration résiduelle du colorant Orange II diminue à moins de 5 mg/L après 300 minutes d'irradiation en utilisant les 3 types de matériaux synthétisés.

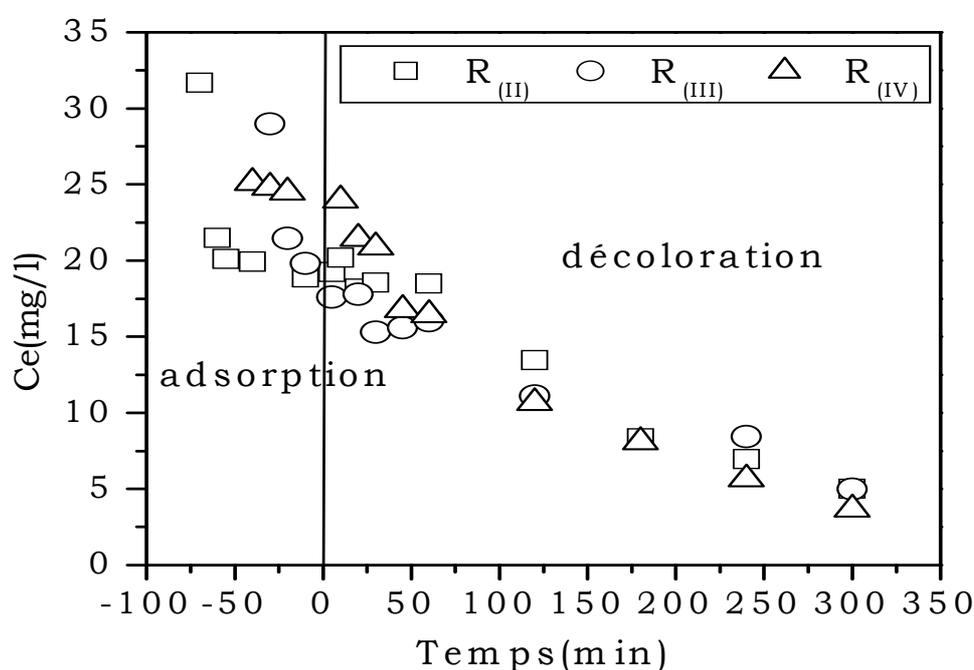


Figure IV-18: Décoloration du colorant Orange II par irradiations associées aux matériaux photosensibilisateurs «Two steps».

V-2-2 Modélisation cinétique:

Afin de déterminer les propriétés de la cinétique de décoloration du colorant Orange II par traitement photosensibilisé, les résultats obtenus sont modélisés par plusieurs équations :

- Le modèle cinétique d'ordre zéro,
- Le modèle cinétique de pseudo premier ordre.
- Le modèle cinétique de pseudo second ordre.

La conformité entre les résultats expérimentaux et les modèles cinétiques est exprimée par le facteur de corrélation empirique R^2 . Une valeur élevée

de R^2 indique que le modèle appliqué décrit convenablement la cinétique de décoloration.

Les courbes représentant ces modèles cinétiques sont représentées sur les figures IV-19, IV-20 et IV-21. Les paramètres des modèles utilisés sont présentés sur le tableau IV-7

V-2-2.1 Modèle d'ordre Zéro :

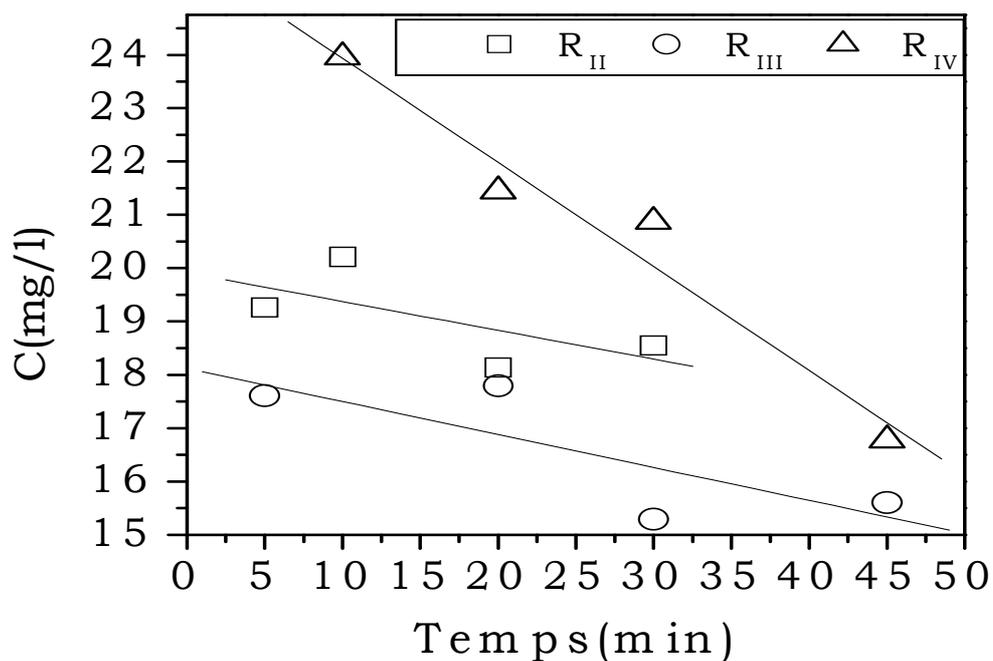


Figure IV-19: Application du modèle cinétique d'ordre zéro à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

V-2-2.2 Modèle pseudo premier ordre:

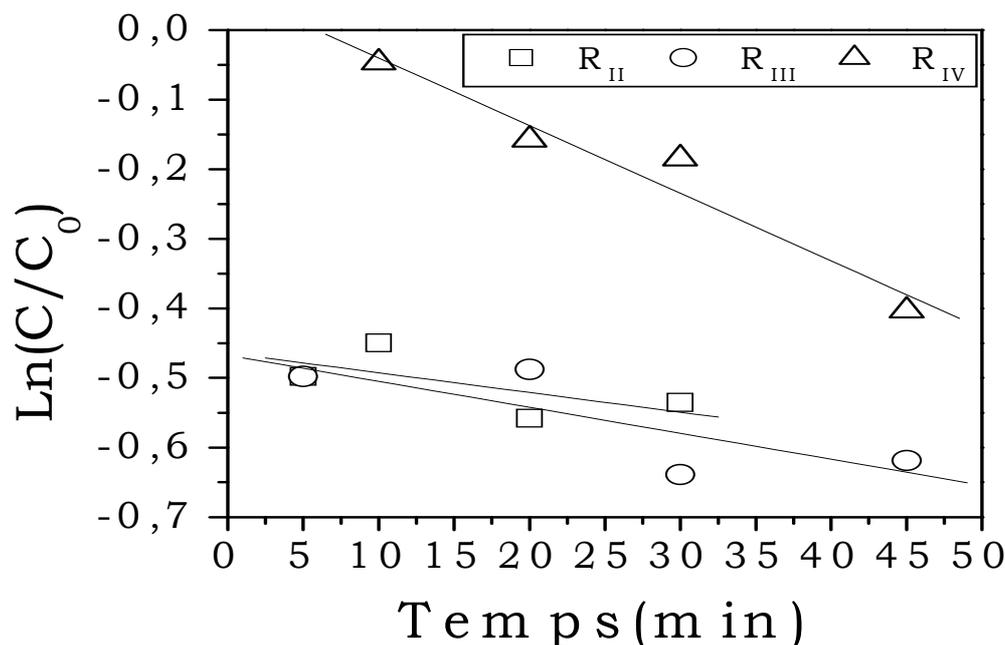


Figure IV-20: Application du modèle cinétique de pseudo premier ordre à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

V-2-2.3 Modèle pseudo seconde ordre:

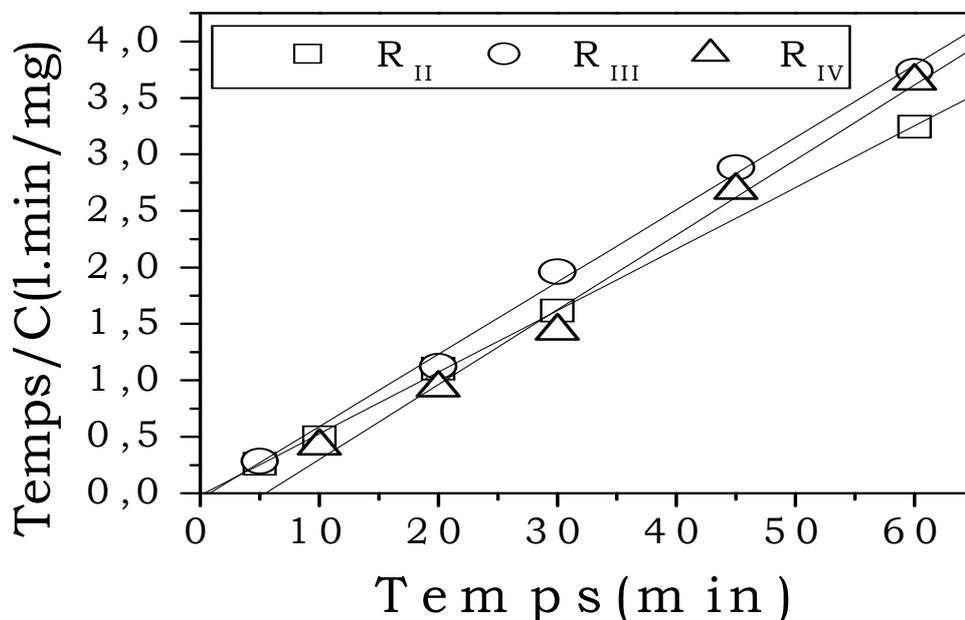


Figure IV-21: Application du modèle cinétique du pseudo second ordre à la cinétique de décoloration de l'Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «Two steps».

Tableau IV-7: Facteurs de corrélation et constantes cinétiques déduites des différents modèles appliqués aux cinétiques de décoloration du colorant Orange II par réaction photosensibilisée.

model cinétique matériau	ordre zéro		1 ^{er} ordre		2 ^{eme} ordre	
	K(mg/l.min)	R ²	K(min ⁻¹)	R ²	K(l.min/mg)	R ²
R _(II)	0,05368	0,9663	0,00283	0,4377	0,0545	0,9996
R _(III)	0.04161	0,9604	0,00373	0,6300	0,0696	0,9966
R _(IV)	0,06751	0,9269	0,0973	0,9481	0,0662	0,9920

Les coefficients de corrélation du modèle cinétique de pseudo premier ordre sont très faibles disqualifiant ainsi cette équation pour représenter les résultats de nos cinétiques. Ces valeurs sont plus importantes pour les modèles des ordres zéro et deux. C'est le modèle de pseudo second ordre qui présente les coefficients de corrélation les plus importants ce qui permet d'affirmer que nos cinétiques de décoloration photosensibilisées en utilisant les matériaux «two steps» sont bien d'ordre 2.

V-2-3 cinétique de décoloration du colorant Orange II par les matériaux «One steps» :

Les matériaux photosensibilisateurs préparés par le procédé « One step » sont à leur tour impliqués dans le processus d'élimination du colorant par voie photosensibilisée.

Les mêmes étapes que pour les matériaux « Two steps » sont suivies : une phase d'adsorption à l'obscurité pour établir un équilibre entre les matériaux et le colorant, suivie de la phase irradiation pour dégrader la molécule organique.

Les matériaux « One step » sont introduit dans les solutions de colorant à la masse de 250 mg, alors que les irradiations utilisées sont d'intensité égale à 4,6 mW/Cm², la concentration initiale du colorant Orange II est de 20 mg/L. Les courbes de décoloration par ces matériaux sont présentées sur la figure IV-22.

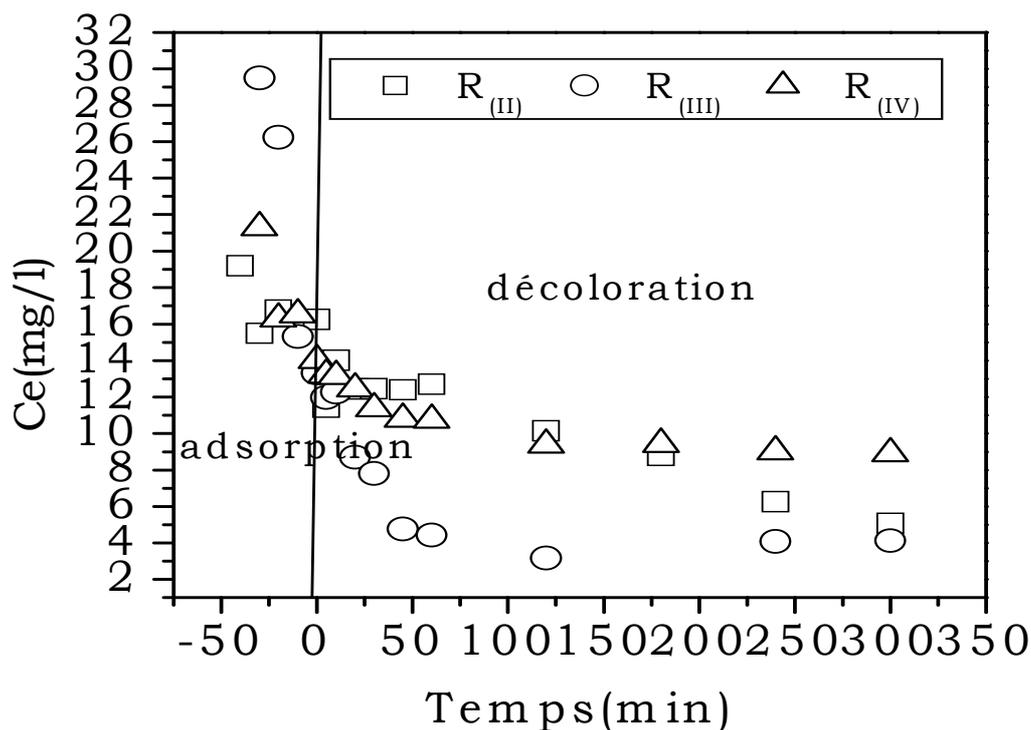


Figure IV-22: Décoloration du colorant Orange II par réaction photosensibilisée impliquant les matériaux «One step».

Comme pour les matériaux « Two steps », une décoloration du colorant Orange II a lieu dès l'association des matériaux « One step » aux irradiations UVA. C'est le matériau R_{III} qui montre la vitesse de décoloration par voie photosensibilisée la plus importante par comparaison avec les deux autres matériaux qui sont équivalents en activité.

Les cinétiques de décoloration photosensibilisée sont modélisées par les équations d'ordre zéro, de pseudo premier ordre et de pseudo second ordre. Les courbes représentant ces modèles cinétiques sont représentées sur les figures IV-23, IV-24 et IV-25. Les paramètres des modèles utilisés sont présentés sur le tableau IV-8.

V-2-4 Modélisation cinétique :

V-2-4.1 Modèle ordre Zéro:

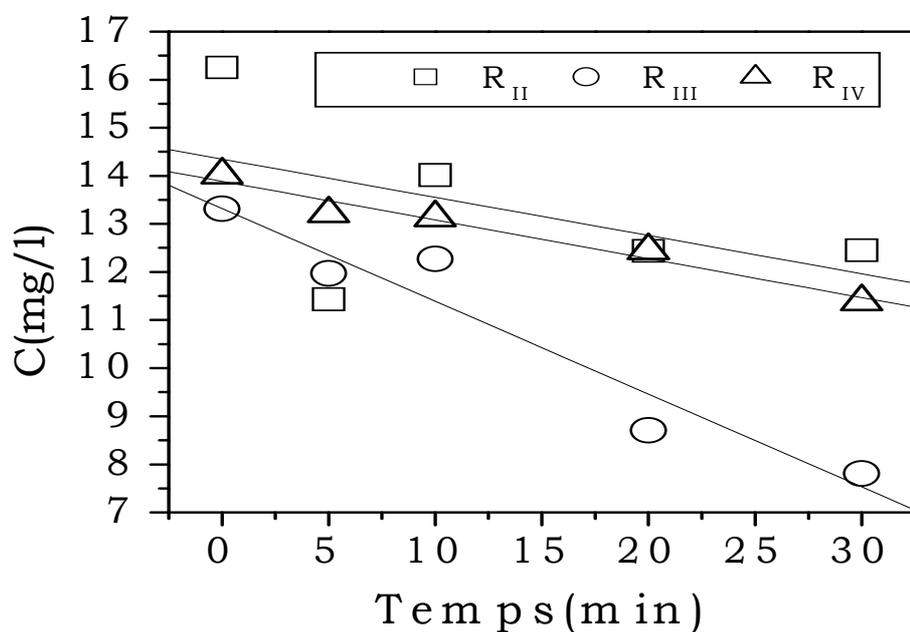


Figure IV-23: Détermination des constantes de vitesse d'ordre Zéro de la décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

V-2-4.2 Modèle pseudo premier ordre :

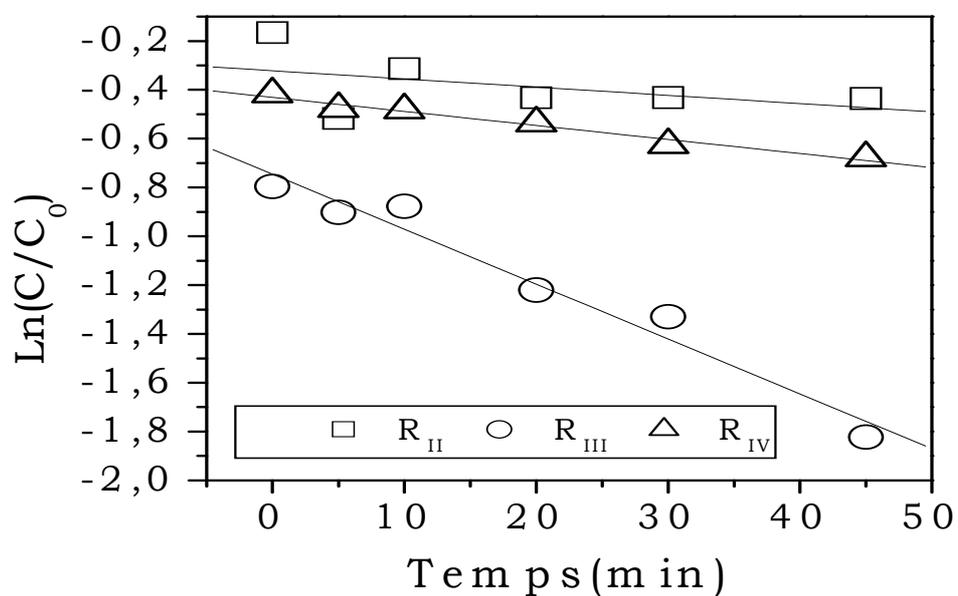


Figure IV-24: Détermination des constantes de vitesse pseudo premier ordre de décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

V-2-4.3 Modèle pseudo seconde ordre:

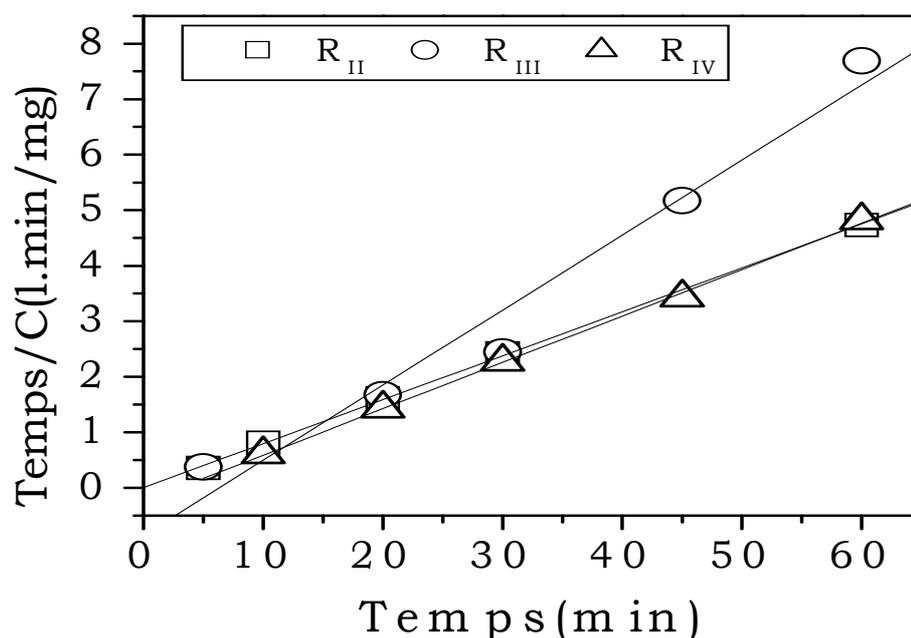


Figure IV-25: Détermination des constantes de vitesse par le modèle pseudo seconde ordre de décoloration de l'Orange II par les différents matériaux PSA «One step».

Tableau IV-8: Paramètres des modèles cinétiques testés sur la décoloration photosensibilisée de l'orange II par les matériaux «one step».

model cinétique matériau	ordre zero		1 ^{er} ordre		2 ^{eme} ordre	
	K(mg/l.min)	R ²	K(min ⁻¹)	R ²	K(l.min/mg)	R ²
R _(II)	0,02977	0,8828	0,00325	0,2096	0,07913	0,9996
R _(III)	0,02522	0,4650	0,00359	0,9649	0,13518	0,9681
R _(IV)	0,01539	0,86603	0,00142	0,9748	0,08354	0,9990

Pour les matériaux «One step», les modèles cinétiques d'ordre zéro et de pseudo premier ordre sont inapplicables à nos cinétiques compte tenu des faibles valeurs des coefficients de corrélation relatifs à ces modèles. Le modèle de pseudo second ordre montre quant à lui des valeurs élevée de R², ce qui permet de conclure à une cinétique d'ordre 2 pour les matériaux «One step» également.

En conclusion, les décolorations photosensibilisées de l'Orange II par les matériaux «One step» et «Two steps» semblent suivre une cinétique d'ordre II.

V-2-5 Comparaison entre les procédés impliquant les matériaux «One» et «Two steps» :

Les constantes cinétiques de second ordre obtenues pour les différents types de matériaux («One step» et «Two steps») sont comparées et sont représentés sur un histogramme sur la figure IV-26.

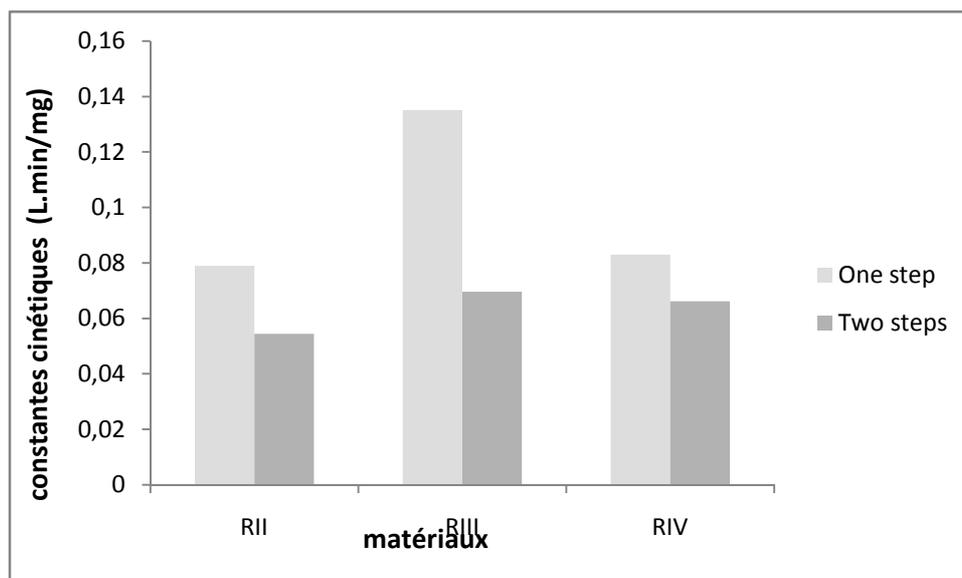


Figure IV-26 : Comparaison entre les valeurs des constantes cinétiques de pseudo second ordre de décoloration photosensibilisée de l'Orange II par les matériaux «One step» et «Two Steps».

Nous remarquons que pour les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$ les valeurs des constantes cinétiques sont comparables avec un léger avantage pour les matériaux «One step». En revanche, le matériau $R_{(III)}$ présente une différence claire entre les valeurs des constantes cinétiques attribuée aux deux types de matériaux. Le matériau $R_{(III)}$ «One step» semble plus efficace que le $R_{(III)}$ «Two steps». En effet, la valeur de la constante cinétique du matériau «One step» est quasiment deux fois plus importante que celle trouvée pour le matériau «Two Steps».

Ce résultat est assez particulier puisque l'on s'attend à une meilleure efficacité des matériaux où le Roze Bengale serait à la surface comme dans le cas des matériaux «Two steps».

La supériorité du matériau R_(III) «One step», pourrait être due au mode de synthèse de ce PSA supporté. En effet, la synthèse directe permettrait d'obtenir un matériau HDL – Roze Bengale, bien structuré. De plus la matrice HDL doit être transparente aux rayonnements UVA, de manière à ce que ces lumières puissent arriver jusqu'à la molécule de photosensibilisateur et l'exciter pour produire les EROs. Plus d'investigations dans les prochaines études seront nécessaires pour élucider ce phénomène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] S.Amamra, " Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules. " these de magister, université de FERHAT ABBAS-SETIF (2009).
- [2] C. H. Giles, T. H. Mc Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids, Journal Chem. Soc. 10, (1960), 3973–3993.
- [3] K.Chinoune , " Elimination des ions métalliques Cd(II) et Cu(II) en solution aqueuse par une sépiolite naturelle " thèse de magister, université de Mohamed Boudhiah Oran (2014).
- [4] G. McKay, .J. Bino and A.R. Altamemi. the adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon. Water Res., 19, (1985) 491-495.
- [5] T. W. Weber and R.K. Chakkravorti. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. Amer. Inst. Chem. Eng. J., 20(1974)228.
- [6] C. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, Volume 2, Ed. OPU, 1992.
- [7] I.C.R .Holford, I.C.R, R.W.M.Wedderburn, and G.E.G.Mattingly.(1974).A Langmuir two-surface equation as model for phosphate adsorption soils.J.K; M.G. Soil.Sci 25, 242-255.
- [8] Özcan A.S., Bilge Erdem, Adnan Özcan, "Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite", J. Colloid and Interface Science 280, (2004), 44–54.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Réalisée dans le laboratoire Physico-Chimie des Matériaux - Catalyse et Environnement (LPCMCE), cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche et la mise au point de nouveaux matériaux hybrides minéraux-organiques qui peuvent servir comme catalyseur dans les procédés d'oxydation avancée avec ou sans présence de rayonnements.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) de type Zn/Fe ont été utilisés comme matériaux hôtes au photosensibilisateur considéré dans cette étude : le «Roze Bengale».

Les matériaux photosensibilisateurs ont été préparés selon deux voies :

- Voie «Two Steps» ou procédé indirecte où les matériaux photosensibilisateurs sont préparés en deux étapes : d'abord la synthèse de la matrice minérale Zn/Fe, puis adsorption du Roze Bengale sur cette matrice,
- Voie «One step» ou procédé directe où les matériaux photosensibilisateurs sont préparé en une seule étape : les réactifs de l'HDL ainsi que le Roze Bengale sont introduits dans le réacteur en même temps pour obtenir un matériau HDL-Roze Bengale.

Les matériaux sont préparés par la méthode de coprécipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé.

Les HDL obtenus sont caractérisées par différentes techniques : EDX, IRTF, ainsi que par la mesure du point isoélectrique des matériaux. Il ressort de ces investigations que la composition réelle des matériaux est proche de la composition théorique obtenue par calcul, ce qui traduit la justesse de notre protocole de synthèse.

Les spectres IRTF de nos échantillons sont comparables aux spectres des HDL rencontrés dans la littérature, avec la présence de bandes caractéristiques à ce type de matériaux.

Par ailleurs la mesure des point isoélectriques de nos matériaux (calcinés) a permis de déterminer les point de zéro charge pour nos HDL. Ces points se situent au pH de $7,5 \pm 0,1$ pour les trois HDL synthétisés.

L'effet de plusieurs paramètres tels que : la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la température et la concentration initiale du

photosensibilisateur sur l'adsorption du Roze Bengale sur les trois HDL est examiné. Comme résultat, il ressort que le matériau $R_{(III)}$ est celui qui montre le plus d'affinité au Roze Bengale (par comparaison avec les deux autres : $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$), la masse optimale de l'adsorbant $R_{(III)}$ est déterminée et est égale à 3 g/L. Les isothermes d'adsorption du RB sur les HDL sont de type L (selon la classification de Gilles et al), elles indiquent une adsorption avec formation de multicouches de RB sur la surface du matériau. Le matériau $R_{(III)}$ est celui qui adsorbe le plus de Roze Bengale. L'adsorption du RB sur les trois matériaux est modélisée par les équations de Langmuir I et II et par l'équation de Freundlich. Il semble que nos adsorptions suivent le modèle de Langmuir I plus que celui de Langmuir II. Le calcul du paramètre «n» à partir du modèle de Freundlich indique quant à lui une adsorption plus favorable sur le matériau $R_{(III)}$ par comparaison avec les matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$. Ce résultat est corroboré par les valeurs du facteur de séparation R_L qui sont comprises entre 0 et 1 indiquant de ce fait que l'adsorption du RB sur les matériaux est favorable. Les valeurs de R_L pour le matériau $R_{(III)}$ sont inférieures à celles des matériaux $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$ confirmant ainsi la meilleure affinité du RB pour le matériau $R_{(III)}$ (par comparaison avec les matrices $R_{(II)}$ et $R_{(IV)}$).

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du photosensibilisateur sur les matériaux montre que le processus est endothermique, le matériau $R_{(III)}$ est celui qui donne les résultats les plus cohérents.

En plus de la température ambiante (18°C), les cinétiques d'adsorption du RB sur les trois matériaux sont étudiées aux températures de 10 et 30°C. Les résultats sont modélisés en utilisant les équations du pseudo 1^{er} et 2nd ordre. Il apparaît alors que pour les trois températures considérées, les cinétiques soient du 2nd ordre et que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante du processus. L'équilibre cinétique est obtenu à partir de 60 minutes d'interaction pour une valeur maximale de RB fixé sur la matrice $R_{(III)}$.

Les matériaux photosensibilisateurs HDL-PSA «One step» et «Two steps» sont impliqués dans les processus de dégradation photosensibilisée du colorant Orange II et donnent des résultats prometteurs. En effet, la décoloration de

l'Orange II est observée dès que le système colorant – matériaux est associé aux rayonnements UVA. La concentration du colorant Orange II décroît à un niveau inférieur à 5 mg/L (pour une concentration initiale de 35 mg/L) après 300 minutes de phototraitement. Alors que le matériau R_(III) est plus chargé en RB que les deux autres, les résultats de la décoloration photosensibilisée sont équivalents pour les trois matériaux R_(II), R_(III) et R_(IV), ce qui laisse penser que la concentration minimale de RB sur les matériaux R_(II) et R_(IV) peut déjà représenter une valeur optimale.

La décoloration photosensibilisée de l'orange II semble suivre une cinétique d'ordre 2 et les matériaux «Two steps» apparaissent comme plus efficaces par comparaison avec les matériaux «One step». Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que dans les premiers matériaux la molécule de photosensibilisateur se localiserait à la surface du matériau et se trouve, par conséquent, directement en contact avec les rayonnements utilisés, facilitant, de ce fait, la génération d'espèces réactives de l'oxygène qui se trouveraient à leur tour à proximité de la molécule à dégrader.

Ce schéma serait différent des matériaux «One step» où le photosensibilisateur se trouverait encapsulé dans la matrice, donc plus isolé des rayonnements UVA.

En conclusion, les matériaux photosensibilisateurs HDL-PSA semblent être des candidats sérieux pour l'application de procédés photosensibilisés destinés à dépolluer l'eau par dégradation des espèces contenues dans ce liquide. Ces matériaux peuvent également constituer une alternative sérieuse à TiO₂ dont l'application reste tributaire des rayonnements UVA.

Résumé :

Ce travail sera axé sur la synthèse de photosensibilisateurs aromatique (PSA) supportés. Ces molécules sont de plus en plus impliquées dans la dégradation de composés organiques polluants, mais présentent l'inconvénient d'être difficilement récupérable en fin de procédé de dépollution.

Contrairement à TiO_2 ces molécules sont capables de s'activer dans le visible, ce qui rend leur utilisation en association avec le soleil possible.

Plusieurs types de matrices minérales ont été utilisés pour supporté ces molécules mais le succès d'une telle démarche dépend de plusieurs facteurs (charge de la molécule, état de charge de la surface de la matrice minérale, présence de sels, condition de pH...).

Nous envisageons d'utiliser, comme support minéral, des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) à base de fer et de zinc avec deux formes finale des matériaux: carbonaté et nitraté.

L'étude de l'interaction photosensibilisateur – HDL sera par la suite menée. Nous essayerons, grâce aux méthodes physico-chimiques d'analyse, de déterminer les structures des matériaux obtenus ainsi que le type de liaison qui s'établie entre la molécule organique et la matrice minérale.

Le matériau mixte PSA-HDL sera par la suite associé à des rayonnements UV- Visibles et impliqué dans la photodégradation de composés organiques. La minéralisation de ces composés sera suivie par différentes méthodes dont la spectroscopie UV-Vis.

Mots clés : HDL, Photosensibilisateur, Adsorption, Décoloration