

SYNTHÈSE, CHARACTERIZATION ET APPLICATION DES ALLIAGES À BASE DE MN- X_Y (X=AL; Y= FE,CO) ET CA-AL DANS LA DÉGRADATION D'UN COLORANT AZOÏQUE "BLACK 5" UTILISÉ DANS L'INDUSTRIE DE TEXTILE

Wael Ben Mbarek

Per citar o enllaçar aquest document:

Para citar o enlazar este documento:

Use this url to cite or link to this publication:

<http://hdl.handle.net/10803/666563>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Université de Sfax



Universitat de Girona

THÈSE DOCTORALE EN CO-TUTELLE

**Synthèse, caractérisation et Application des alliages
à base de Mn-X-Y (X = Al ; Y= Fe, Co) et Ca-Al
dans la dégradation d'un colorant azoïque
"Black 5" utilisé dans l'industrie de textile.**

Wael Ben Mbarek

2018



Université de Sfax



Universitat de Girona

THÈSE DOCTORALE EN CO-TUTELLE

Synthèse, caractérisation et Application des alliages à base de Mn-X-Y (X = Al ; Y= Fe, Co) et Ca-Al dans la dégradation d'un colorant azoïque "Black 5" utilisé dans l'industrie de textile.

Wael Ben Mbarek

2018

**Doctorat en Chimie: Université de Sfax
Doctorat Medi ambient: Universitat de Girona**

Supervised by:

Pr. Juan José Suñol

Pr. Mohamed Khitouni

Memòria presentada per optar al títol de doctor per la Universitat de Girona i per la Universitat de Sfax

Dédicaces

De plus profond du mon cœur et avec le plaisir de ce monde, je dédie ce travail

A

Mes parents

Pour leur amour, leur soutien moral et leur encouragement ... Avec toutes mes tendresses et mes affections.

A

Mes frères et mes sœurs en leur souhaitant bonheur et succès dans leurs vies.

A

Tous ceux qui me sont chers et plus proches du cœur.

wael

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de Sfax de l'université de Sfax sous la direction de Monsieur **Mohamed KHITOUNI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, en collaboration avec le Laboratoire de Matériaux et Thermodynamique de l'Ecole Polytechnique Supérieure de l'université de Girona, sous la direction de Monsieur **Juan José SUÑOL**, Professeur à l'université de Girona (Espagne).

Mes premiers remerciements seront destinés à mes directeurs de thèse, Monsieur **Mohamed KHITOUNI** et Monsieur **Juan José SUÑOL** pour avoir accepté d'assurer la direction et le suivi de cette thèse. J'exprime ma plus profonde gratitude à Monsieur **Mohamed KHITOUNI** et Monsieur **Juan José SUÑOL**. Je souhaite également les remercier pour leurs précieux conseils, ainsi que pour avoir partagé leurs connaissances dans le domaine des alliages à mémoire de forme.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **Mohamed DAMMAK** Professeur à la Faculté des Sciences de Sfax, d'avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et tout mon respect.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **Nizar BELAKHAL** Professeur à l'INSAT, pour l'intérêt particulier accordé à cette thèse et d'en être son rapporteur. Je le prie d'agréer l'hommage de mon profond respect.

Je tiens à remercier Monsieur **Joan SAURINA** Professeur à l'Université de Girona, pour l'intérêt qu'il a donné à ce travail en acceptant de le juger et de le rapporter, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Pere Bruna** Professeur à l'université polytechnique de Catalogne, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être examinateur. Je tiens à le remercier pour son aide et sa collaboration précieuse.

Je remercie également tous services techniques de recherche à l'Université de Girona et le Groupe de caractérisation des matériaux de l'Université Polytechnique de Catalogne pour son accueil.

J'adresse toute ma gratitude à Monsieur **Eloi PINEDA** Professeur à l'université polytechnique de Catalogne, pour m'avoir accueilli dans le groupe GMC et pour avoir Codirigé très judicieusement ce travail. Je tiens à exprimer mon entière reconnaissance pour cet enrichissement scientifique et humain, ainsi que son soutien tout au long de ce travail. Qu'il trouve dans ces deux d'expressions tout mon respect.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **Lluisa ESCODA** Professeur à l'université de Girona, pour son aide, sa collaboration et ses remarques précieuses au cours de la préparation de ce travail.

Je remercie également tous mes collègues de recherche pour leurs aides quotidiennes. C'est grâce à eux que ce travail a pu se dérouler dans d'excellentes conditions, nos nombreuses discussions ayant été enrichissantes à tous points de vue.

Je ne pourrais pas clôturer cette session de remerciements sans remercier tous mes professeurs de chimie et de physique et tous mes enseignants qui, sans eux, j'aurais jamais su acquérir un certain niveau de formation pédagogique et un bagage d'information me permettant d'atteindre ce modeste niveau de chercheur. Qu'ils trouvent ici toute ma grande reconnaissance.

RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de synthèse et de caractérisation des alliages à base de Mn et Ca qu'on les a appliqué par la suite dans la dégradation du colorant azoïque utilisé dans les industries de textile. Les alliages ont été produits essentiellement par trois techniques : la fusion à l'arc (arc-melting), la trempe sur roue tournante (melt-spinning) pour la production des rubans et le broyage mécanique par Mécano-synthèse pour la production des poudres.

Nous avons, tout d'abord, élaboré des alliages par la technique de fusion à l'arc en subissant un ou plusieurs traitements thermiques pour aider à l'homogénéisation de l'alliage. Après nous avons utilisé la technique de melt-spinning pour transformer ces massifs en des rubans. Par la suite, nous avons broyées les rubans par mécano-synthèse pour avoir à la fin de la poudre.

Après la caractérisation de ces alliages synthétisés, on passe à l'application de ces alliages dans la dégradation du colorant qui contient des groupements azoïques dans l'industrie de textile

Dans le premier volet de ce travail, la poudre métallique Mn-Al présente une excellente efficacité de dégradation. Elle peut complètement décomposer la liaisons "-N=N-" dans la molécule RB5. L'efficacité supérieure de la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ broyée était associée à sa grande surface spécifique qui présente de nombreuses ondulations nanométriques. De plus, la barrière d'énergie d'activation thermique ΔE est assez faible ($14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) comparée à la bibliographie et l'efficacité maximale de dégradation a été observée à $\text{pH} = 3$ (~ 99% en 20 min). La faible énergie d'activation et la cinétique de dégradation rapide observées avec ce système métallique le rendent un candidat prometteur en tant que matériau efficace et peu coûteux pour les traitements de décoloration des eaux usées provenant de l'industrie textile.

Dans le deuxième volet de ce travail, nous avons étudié la différence de Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co sur la vitesse de dégradation de réactive black 5. Au cours du processus de dégradation, La faible résistance à la corrosion de fer par rapport au cobalt augmente la vitesse de la réaction de dégradation. Cela signifie que les atomes d'aluminium et du Fer perdent des électrons qui réduisent H_2O en donnant de l'hydrogène gazeux et des ions hydroxyle, OH^- . L'hydrogène gazeux, obtenu dans le procédé de réduction de l'eau, attaque les liaisons "-N=N" en deux étapes pour obtenir des amines aromatiques. Les données ont montré qu'il y avait en moyenne 2,2 et 1,7 trou dans la bande d pour l'atome de Fe et l'atome de Co

respectivement. Plus il y a de trous dans les bandes, plus il y a d'électrons non appariés. Les électrons non appariés peuvent former une liaison d'adsorption localisée avec les molécules d'adsorbat, de sorte que plus d'électrons non appariés signifie une capacité d'adsorption plus forte. Cependant, le zéro-valent du fer est utilisé comme un acteur de la réaction pour promouvoir la production d'hydrogène à partir de l'eau et pour dégrader les liaisons azoïques.

Dans le troisième volet de ce travail, nous avons étudié la vitesse de la réaction de dégradation. On substitue le manganèse par le calcium qui nous donne un résultat très encourageant. Les résultats trouvés par la spectrophotométrie UV /Visible du composé Ca-Al qui montrent une vitesse de dégradation très rapide environ 1 min avec dégradation totale de groupement azoïque présent dans la solution par rapport au composé Mn-Al à cause du caractère réducteur de Ca et Al et de la libération instantanée des bulles de gaz d'hydrogène. La réactivité initiale du calcium forme des ions calcium, Ca^{2+} , qui conduisent au processus de formation de l'hydrogène gazeux, à l'hydrogénation et à la rupture subséquente des groupements azoïques. Les résultats obtenus dans ce travail indiquent que les poudres de Ca-Al sont des agents réducteurs efficaces comme RB5, dans des conditions de pH neutre. Ce matériau est plus approprié que d'autres matériaux pour la dégradation de la solution RB5. Cela procure une signification pratique, car il n'y aura pas besoin d'ajouter de l'acide dans les eaux usées industrielles textiles réels avant le traitement. Le processus de décoloration utilisant des poudres de Ca-Al montre, fondamentalement, les mêmes avantages que les autres particules métalliques, une application et une élimination facile des particules par des méthodes simples de séparation physique. En outre, les particules de Ca-Al ont un coût faible avec une préparation relativement simple et ils sont complètement non nocif pour la santé et l'environnement.

On a obtenu aussi des matériaux nanoporeux. Le délestage chimique des alliages Cu-Mg-Ca dans des conditions de corrosion libre a été étudié pour différentes compositions d'alliages et différentes solutions de lixiviation. La dissolution rapide de Mg et Ca fait du système Cu-Mg-Ca un candidat idéal pour obtenir des structures de cuivre nanoporeuses avec des propriétés différentes en fonction de la composition de l'alliage, du processus de trempe et des conditions de lixiviation. Nos résultats ne sont pas seulement pertinents pour comprendre le mécanisme de délestage des verres métalliques, mais fournissent également des matériaux prometteurs pour des applications multiples.

RESUM

Aquest treball s'emmarca en el context general de la síntesi i caracterització d'aliatges de base Mn i Ca que son utilitzats posteriorment en processos de degradació de colorants azo habitualment emprats en les indústries tèxtils. Els aliatges van ser produïts essencialment per tres tècniques: fusió per arc (arc melting), refredament ràpid en una roda giratòria (melt spinning) per a la producció de cintes i mòlta mecànica (per mecano-síntesi) per a la producció de pols.

En primer lloc, hem produït aliatges mitjançant la tècnica de fusió d'arc, fonent varies vegades, per ajudar a homogeneïtzar l'aliatge. Després d'això, hem utilitzat la tècnica de solidificació ràpida per transformar el material massiu en cintes. Posteriorment, es van molturar les mostres per a obtenir-ne pólvores.

Després de la caracterització de l'aliatge sintetitzat, s'ha procedit a l'aplicació d'aquests aliatges en la degradació d'un colorant habitualment emprat a la indústria tèxtil que conté grups azo.

A la primera part d'aquest treball, s'ha constatat l'alta eficàcia dels aliatges Mn-Al en la degradació. Faciliten el trencament dels enllaços $-N=N-$ de la molècula del colorant Black 5. La millor eficàcia de l'aliatge $Mn_{85}Al_{15}$ està associada a la gran superfície específica originada per la presència de corrugacions nanomètriques. A més, l'energia d'activació, ΔE , de la barrera energètica és petita ($14,5 \text{ kJ/mol}^{-1}$), comparable amb els valors de la literatura científica. La eficàcia màxima es troba a $\text{pH} = 3$ (~99% en 20 min.). El baix valor de l'energia d'activació i la ràpida cinètica de la degradació fa que els aliatges del sistema Mn-Al siguin candidats a ser utilitzats en el tractament de decoloració d'aigües residuals de la indústria tèxtil.

A la segona part d'aquest treball, es va estudiar la diferència en emprar Mn-Al-Fe o Mn-Al-Co sobre la velocitat de degradació del reactiu Black 5 (RB5). En el procés de degradació, la baixa resistència a la corrosió del ferro en comparació amb el cobalt augmenta la velocitat de la reacció de degradació. Això significa que els àtoms de ferro i alumini perden electrons que redueixen l' H_2O en hidrogen gas i ions hidroxil, OH^- . L'hidrogen gasós obtingut en el procés de reducció d'aigua, ataca els enllaços " $-N = N$ " en dues etapes per obtenir amines aromàtiques. Les dades indiquen que hi ha una mitjana de 2,2 i 1,7 vacants a l'orbital d per a l'àtom de Fe i per a l'àtom de Co, respectivament. Com més vacants als orbitals, més electrons no aparellats existeixen. Els electrons

desaparellats poden formar un enllaç d'adsorció localitzat amb molècules de l'adsorbat, de manera que més electrons no aparellats comporta una capacitat d'adsorció més forta. No obstant això, el ferro zero-valent s'utilitza a la reacció per a promoure la producció d'hidrogen a partir de l'aigua i trencar els enllaços azo.

A la tercera part d'aquest treball, hem estudiat la velocitat de la reacció de degradació. Substituint el manganès per calci els resultats són força significatius. Els resultats obtinguts pel aliatge de Ca-Al per espectrofotometria UV / Visible mostren una velocitat de degradació molt ràpida (al voltant d'1 min) amb la degradació total del grup azo present en la solució; en comparació amb els aliatges Mn-Al a causa del caràcter reductor de Ca i Al i l'alliberament instantani de bombolles de gas hidrogen. La reactivitat inicial del calci forma ions de calci, Ca^{2+} , el que porta al procés de formació de gas hidrogen, a la hidrogenació i la posterior ruptura dels grups azo. Els resultats obtinguts en aquest treball indiquen que les pòlvores de Ca-Al són agents reductors efectius del RB5 en condicions de pH neutre. Aquest material és més adequat que altres materials per a la degradació de les solucions amb RB5. Aquest fet té la seva transcendència a la pràctica, ja que no és necessari afegir àcid a les aigües residuals tèxtils reals abans del tractament. El procés de decoloració que utilitza pols Ca-Al mostra, bàsicament, els mateixos avantatges que altres partícules metàl·liques, fàcil aplicació i eliminació de partícules mitjançant mètodes simples de separació física. A més, les partícules de Ca-Al són de baix cost amb una preparació relativament senzilla i són inofensives per a la salut i el medi ambient.

El desaliatge químic dels aliatges Cu-Mg-Ca en condicions de corrosió lliure es va investigar per a diferents composicions i diferents solucions de lixiviació. La ràpida dissolució de Mg i Ca fa que el sistema Cu-Mg-Ca sigui un candidat ideal per obtenir estructures nanoporoses de coure amb propietats diferents en funció de: la composició de l'aliatge, el procés de solidificació ràpida i les condicions de lixiviació. Els resultats obtinguts no només són rellevants per a comprendre el mecanisme de desaliatge en vidres metàl·lics, sinó que també proporcionen materials prometedors per a múltiples aplicacions.

RESUMEN

Este trabajo se enmarca en el contexto general de la síntesis y caracterización de aleaciones de base Mn y Ca, que son utilizadas posteriormente en procesos de degradación de colorantes azo habitualmente empleados en las industrias textiles. Las aleaciones fueron producidas esencialmente por tres técnicas: fusión por arco (arc melting), enfriamiento rápido en una rueda giratoria (melt spinning) para la producción de cintas y molienda mecánica (por mecano-síntesis) para la producción de polvo. En primer lugar, hemos producido aleaciones mediante la técnica de fusión de arco, fundiendo varias veces, para ayudar a homogeneizar la aleación. Después de esto, hemos utilizado la técnica de solidificación rápida para transformar el material masivo en cintas. Posteriormente, se molturan las muestras para obtener el material en forma de polvo. Tras la caracterización de las aleaciones sintetizadas, se ha procedido a la aplicación de estas aleaciones en la degradación de un colorante habitualmente empleado en la industria textil y que contiene grupos azo.

En la primera parte de este trabajo, se ha constatado la alta eficacia de aleaciones Mn-Al. Facilitan la rotura de los enlaces $-N=N-$ de la molécula del colorante RB5. La alta eficacia de la aleación $Mn_{85}Al_{15}$ está asociada a la alta superficie específica originada por la presencia de corrugaciones nanométricas. Además, el valor de la energía de activación, ΔE , de la barrera energética es bajo ($14,5 \text{ kJ/mol}^{-1}$), valor comparable con los de la literatura científica. La eficacia máxima se obtiene a $\text{pH} = 3$ (~99% en 20 min.). el bajo valor de la energía de activación y la rápida cinética de la degradación hacen de las aleaciones de este sistema, Mn-Al, candidatas a ser utilizadas en el tratamiento de la decolorización de aguas residuales de la industria textil.

En la segunda parte de este trabajo, se estudió la diferencia al utilizar Mn-Al-Fe o Mn-Al-Co sobre la velocidad de degradación del reactivo Black 5 (RB5). En el proceso de degradación, la baja resistencia a la corrosión del hierro en comparación con el cobalto aumenta la velocidad de la reacción de degradación. Esto significa que los átomos de hierro y aluminio pierden electrones que reducen el H_2O en hidrógeno gas y iones hidroxilo, OH^- .

El hidrógeno gaseoso obtenido en el proceso de reducción de agua ataca los enlaces $-N=N-$ en dos etapas para obtener aminas aromáticas. Habiendo una media de 2,2 y 1,7 vacantes en el orbital d para el átomo de Fe y el átomo de Co, respectivamente. Cuantas

más vacantes en los orbitales, más electrones no apareados hay. Los electrones desapareados pueden formar un enlace de adsorción localizado con moléculas del adsorbado, de manera que más electrones no apareados comporta una capacidad de adsorción más fuerte. Por otra parte, el hierro cero-valente se utiliza en la reacción para promover la producción de hidrógeno a partir del agua y romper los enlaces azo.

En la tercera parte de este trabajo, hemos estudiado la velocidad de la reacción de la degradación. Sustituyendo el manganeso por calcio los resultados son bastante significativos. Los resultados obtenidos en una aleación de Ca-Al por espectrofotometría UV / Visible muestran una velocidad de degradación muy rápida (alrededor de 1 min) con la degradación total de grupo azo presente en la solución; en comparación con las aleaciones Mn-Al. Todo ello debido al carácter reductor de Ca y Al y a la liberación instantánea de burbujas de gas hidrógeno. La reactividad inicial del calcio forma iones de calcio, Ca^{2+} , lo que lleva al proceso de formación de gas hidrógeno, la hidrogenación y la posterior ruptura de los grupos azo. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que los polvos de Ca-Al son agentes reductores efectivos del RB5 en condiciones de pH neutro. Este material es más adecuado que otros materiales para la degradación de las soluciones con RB5. Este hecho tiene su trascendencia en la práctica, ya que no es necesario añadir ácido a las aguas residuales textiles reales antes del tratamiento. El proceso de decoloración que utiliza Ca-Al en forma de polvo muestra, básicamente, las mismas ventajas que otras partículas de metálicas: fácil aplicación y eliminación de partículas mediante métodos simples de separación física. Además, las partículas de Ca-Al son de bajo costo con una preparación relativamente sencilla y son inofensivas para la salud y el medio ambiente.

También se ha estudiado el desaleado químico de diversas composiciones en aleaciones Cu-Mg-Ca en condiciones de corrosión libre y en diferentes soluciones de lixiviación. La rápida disolución de Mg y Ca hace que el sistema Cu-Mg-Ca sea un candidato ideal para obtener estructuras nanoporosas de cobre con propiedades diferentes en función de: la composición de la aleación, el proceso de solidificación rápida y las condiciones de lixiviación. Los resultados obtenidos no sólo son relevantes para comprender el mecanismo de desaleado en vidrios metálicos, sino que también proporcionan materiales prometedores para múltiples aplicaciones.

SUMMARY

This work is framed in the general context of the synthesis and characterization of Mn and Ca based alloys, which are subsequently applied in degradation processes of azo dyes used in the textile industries. The alloys were produced essentially by three techniques: arc melting, rapid solidification (on a spinning wheel for the production of ribbons) and mechanical milling (by mechanosynthesis) for the production of powders. First, we have produced bulk alloys using the arc melting technique, by melting several times to improve the homogeneity of the alloy. After this, we used the technique of rapid solidification to transform the bulk material into ribbons. Subsequently, the samples are ball milled to obtain the material as powders. After the characterization of the synthesized alloys, these alloys were applied to the degradation of a dye (usually used in the textile industry) containing azo groups.

In the first part of this work, the effectiveness of Mn-Al alloys on the degradation process has been analyzed. The -N=N- bonds of the Black 5 dye were broken. The best effectiveness of the $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ alloy is associated to the high specific surface originated by the existence of nanometric corrugations. Furthermore, the high value of the activation energy, ΔE , of the energetic barrier has a low value ($14,5 \text{ kJ/mol}^{-1}$); comparable with the values found in the scientific literature. The maximum effectiveness is found at $\text{pH} = 3$ ($\sim 99\%$ in 20 min.). The low value of the activation energy and the fast kinetics of degradation makes the alloys of the Mn-Al system candidates for use in the treatment of decolorization of wastewater of the textile industry.

In the second part of this work, the difference of Mn-Al-Fe and Mn-Al-Co on the degradation rate of the Black 5 dye (RB5) was studied. In the degradation process, the low corrosion resistance of iron compared to cobalt increases the rate of the degradation reaction. This means that iron and aluminum atoms lose electrons that reduce H_2O in hydrogen gas and hydroxyl ions, OH^- . The gaseous hydrogen obtained in the water reduction process attacks the bonds " -N = N " in two stages to obtain aromatic amines. Having an average of 2.2 and 1.7 vacancies in the d orbital for the Fe and Co atoms, respectively. The more vacancies in the orbitals, the more unpaired electrons there are. The unpaired electrons can form a localized adsorption bond with adsorbed molecules, so that more unpaired electrons carry a stronger adsorption capacity. On the other hand, zero-valent iron is used in the reaction to promote the production of hydrogen from water and break azo bonds.

In the third part of this work, we have studied the speed of the degradation reaction. Substituting the manganese for calcium the results are quite significant. The results obtained in a Ca-Al alloy by UV / Visible spectrophotometry show a very fast degradation rate (around 1 min) with the total degradation of azo group present in the solution; in comparison with Mn-Al alloys. This effect is due to the reducing character of Ca and Al and the instantaneous release of hydrogen gas bubbles. The initial reactivity of calcium forms calcium ions, Ca^{2+} , which leads to the process of hydrogen gas formation, hydrogenation and subsequent breakdown of azo groups.

The results obtained in this work indicate that Ca-Al powders are effective reducing agents of RB5 under neutral pH conditions. This material is more suitable than other materials for the degradation of solutions with RB5. This fact has its transcendence in practice, since it is not necessary to add acid to the real textile wastewater before treatment. The decolorization process using Ca-Al in powder form shows, basically, the same advantages as other metal particles: easy application and elimination of particles by simple methods of physical separation. In addition, the particles of Ca-Al are inexpensive with a relatively simple preparation and are harmless to health and the environment.

Likewise, nanoporous samples have been produced. The chemical dealloying of Cu-Mg-Ca alloys in free corrosion conditions was investigated for different alloy compositions and different leaching solutions. The fast dissolution of Mg and Ca makes the Cu-Mg-Ca system an ideal candidate for obtaining nanoporous copper structures with different properties as function of: the alloy composition, quenching process and leaching conditions. Our findings are not only relevant to understand the dealloying mechanism of metallic glasses, but also provide promising materials for multiple applications.

Abréviations

B2 : Structure cubique de type Cs-Cl

COV : Composés Organiques Volatiles

CLHP : Chromatographie liquide à haute performance

COT : Carbone Organique Total

DCO : Demande chimique en oxygène

Ds : Diffusivité de surface

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Spectrométrie par la dispersion d'énergie des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscopie électronique à balayage

np-Cu : Nanoporeux cuivre

OMS : L'organisation mondiale de la santé

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

RB5 : Réactive Black 5

SEM : Scanning Electron Microscope

TFC : Tétraogonale Face centrée

UV : Ultraviolet

Liste des figures

Figure I. 1	Représentation de l'échelle nanométrique	4
Figure I. 2	Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes	6
Figure I.3	Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques	8
Figure I. 4	Approche ascendante et approche descendante	11
Figure I.5	Groupements azoïques	21
Figure I.6	Les colorants anthraquinoniques	21
Figure I.7	Les colorants indigoïdes	22
Figure I.8	Les colorants xanthène	22
Figure I.9	Les colorants phtalocyanines	22
Figure I.10	Les colorants nitrés et nitrosés	23
Figure I.11	Les colorants triphénylméthanés	23
Figure I.12	Structure moléculaire du Réactive Black 5 (RB5, $\lambda_{\max} = 599 \text{ nm}$)	24
Figure I.13	Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [52].	25
Figure I.14	Principe de la coagulation-floculation [67].	28
Figure I.15	Photo-excitation d'un semi-conducteur de type TiO_2 [76]	31
Figure I.16	Schéma simplifié de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'espèces fer solubles dans l'eau [87].	38
Figure I.17	Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée [66]	42
Figure I.18	Diagrammes de zones de prédominance pour les espèces chimiques Fe (III) en solution aqueuse [94]	43
Figure I.19	Diagrammes de zones de prédominance pour les espèces chimiques Fe (III) en solution aqueuse [95].	44
Figure I.20	Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau	44
Figure I.21	Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium [99].	46
Figure I.22	Diagramme de Pourbaix de cobalt dans l'eau [100]	47
Figure II.1	(a) Four à arc, (b) Moule en cuivre, (c) Alliage élaboré	50
Figure II.2	(a) Schématisation du dispositif de coulée sur une roue tournante avec de creuset de melt-spinning (b) Edmund Bühler Melt Spinner SC	51
Figure II.3	Aspect visuel des faces des rubans	52
Figure II.4	(a) Broyeur Planétaire utilisé, (b) Principe de mise en rotation des jarres	55
Figure II.5	Microscopie électronique à balayage utilisé, type ZEISS DSM 960A	56
Figure II.6	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [4]	57
Figure II.7	Schéma des signaux provoqués par les interactions électron matière	58
Figure II.8	Schéma représentatif d'un diffractomètre	60
Figure II.9	Diffractomètre de poudre Bruker 08	60
Figure II.10	Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier	62

Figure II.11	Appareil FlowSorb II 2300 Micromeritics (Méthode BET monopoint)	64
Figure II.12	Spectrophotométrie UV-Visible 2600	66
Figure II.13	La chaîne chromatographique liquide	67
Figure II.14	ICP-MS de type Agilent 7500c	68
Figure III.1	(a) Morphologie des rubans (b-f) Morphologies des particules de la poudre MnAl broyée pendant 15h à différents grossissements	74
Figure III.2	(a) Distribution des tailles de particules de la poudre MnAl broyée pendant 15 heures. (b) L'analyse par EDX correspondant	70
Figure III.3	Diagramme de diffraction des rayons X pour la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅	71
Figure III.4	Photos typiques d'échantillons, traités par la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ , pris à des temps variés allant jusqu'à 30 min à 25 °C	72
Figure III.5	Les changements de spectres d'absorption UV de la solution aqueuse RB5 avant et après des temps variés de traitement par la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ aux différentes températures : (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C et (d) 50 °C	74
Figure III.6	(a) Evolution de l'intensité d'absorption UV normalisée à 597 nm de la solution aqueuse RB5 avant et après des temps variés de traitement par la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ aux différentes températures. (b) Tracé du temps de dégradation (t ₀) en fonction de la température	76
Figure III.7	L'efficacité de dégradation d'une solution aqueuse RB5 par la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ en fonction du temps de la réaction à des valeurs de pH différentes	76
Figure III.8	(a-e) morphologies de surface des particules de poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ obtenues après la réaction de dégradation du réactif Black 5 et (f) les compositions nominales déterminées par EDX	79
Figure III.9	Diagramme de diffraction des rayons X pour l'alliage Mn ₈₅ Al ₁₅	81
Figure III.10	Spectres FTIR de la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ utilisée pour la dégradation du colorant RB5 : (a) avant la réaction de dégradation et (b) après la réaction de dégradation	82
Figure III.11	(a) Profil d'élution obtenu après une analyse par HPLC du colorant RB5 et les spectres de masse du pic à 12,5 min obtenus aux longueurs d'onde (b) λ= 311 nm et (c) λ=220 nm	83
Figure III.12	(a) Profil d'élution HPLC obtenu pour un filtrat pris après dégradation du RB5 et (b) spectres de masse des pics de 8,8 à 17,2 min	84
Figure III.13	Mécanisme de décoloration du Réactive black 5 avec la poudre Mn ₈₅ Al ₁₅ par clivage des liaisons azoïques	85
Figure IV.1	(a-b) Morphologies de particules de poudre Mn ₆₀ Al ₃₀ Fe ₁₀ broyée pendant 15h. (c) Analyse par EDX correspondant. (d) Distribution de la taille de particules de poudre broyée	88

Figure IV.2	(a-b) Morphologies de particules de poudre $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ broyée pendant 15h. (c) Analyse par EDX correspondant. (d) Distribution de la taille de particules de poudre broyée	89
Figure IV.3	Diagrammes de diffraction des rayons X pour les poudres métalliques d'alliages ternaires (a) $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ et (b) $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ obtenus avant et après la dégradation du colorant organique RB5	90
Figure IV.4	Image des solutions Black 5 traitées par la poudre BM (a) avant les temps de dégradation (b) après les temps de dégradation à 25 ° C	91
Figure IV.5	Les changements de spectres d'absorption UV-visible avec le traitement de la solution aqueuse RB5 par les poudres métalliques d'alliages ternaires (a) $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ et (b) $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ à la température ambiante (T= 25 °C)	92
Figure IV.6	La cinétique de décoloration de la solution aqueuse du colorant RB5 par les poudres d'alliages ternaires Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co	93
Figure IV.7	(a-d) Morphologies de surfaces des particules de la poudre Mn-Al-Fe obtenue après dégradation du réactif Black 5	97
Figure IV.8	(a-d) Morphologies de surfaces des particules de poudre Mn-Al-Co après dégradation du réactif Black 5	97
Figure IV.9	Distribution des tailles de particules des poudres et analyses par EDX correspondant des poudres (a, b) Mn-Al-Fe et (c, d) Mn-Al-Co obtenues après dégradation du colorant RB5	98
Figure IV.10	(a,c) Spectres FTIR des poudres de RB5 avant la réaction de dégradation et (b,d) Spectres FTIR des poudres de Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co respectivement après la dégradation du Réactive Black 5	99
Figure IV.11	(a) Profil d'éluion obtenu par HPLC du colorant RB5 et des spectres de masse du pic à 12,5 min récoltés aux longueurs d'ondes $\lambda= 311$ et 20 nm	100
Figure IV.12	Profils d'éluion HPLC et spectres de masse des pics après dégradation du Réactive black 5 par les poudres d'alliages ternaires (a) Mn-Al-Fe et (b) Mn-Al-Co	101
Figure V.1	Morphologies des particules de la poudre $Ca_{65}Al_{35}$ broyée jusqu'à 15h aux différents grossissements	105
Figure V.2	(a) Distribution de taille de particules de la poudre Ca-Al broyées jusqu'à 15h. (b) L'analyse par EDX correspondant	105
Figure V.3	(a-c) Les changements de spectres d'absorption UV après traitement par la poudre binaire $Ca_{65}Al_{35}$ à 25 °C pour différentes compositions de la poudre dans 100 ml. (d) Image typiques des solutions de RB5 traitées par la poudre de $Ca_{65}Al_{35}$ en fonction du temps de dégradation.	106
Figure V.4	La Cinétique de décoloration de la solution du RB5 en utilisant différents rapports poids /masse volumique de la poudre $Ca_{65}Al_{35}$: 0,01 g/100 ml, 0,05g/ ml et 0,1g/100 ml de particules dans 40 mg de solution	108
Figure V.5	(a-d) Morphologies à différents grossissements des particules de la poudre $Ca_{65}Al_{35}$ obtenue après dégradation du colorant RB5	109

Figure V.6	(a) Distribution de taille des particules de poudre CaAl. (b) L'analyse par EDX correspondant.	110
Figure V.7	Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage Ca ₆₅ Al ₃₅ : (a) rubans Ca ₆₅ Al ₃₅ , (b) rubans broyés et (c) rubans broyés après la dégradation de RB5	111
Figure V.8	(a) Spectre FTIR de la poudre de RB5 avant la réaction de dégradation et (b) Spectre FTIR de la poudre de Ca ₆₅ Al ₃₅ après dégradation de RB5	112
Figure V.9	(a) Analyse par HPLC Profil d'élution du colorant RB5 natif et (b) spectres de masse du pic à partir de 2,9 min à $\lambda = 597$ nm	113
Figure V.10	(a) chromatogramme du colorant HPLC du colorant RB5 obtenu après sa dégradation par des particules Ca-Al et (b) spectre de masse du pic à 2,7 min	114
Figure V.11	Le mécanisme proposé de dégradation du colorant RB5 utilisant les particules de la poudre Ca ₆₅ Al ₃₅ broyée	117
FigureVI.1	Diagrammes de diffraction des rayons X des rubans Cu-Mg-Ca	121
FigureVI.2	Etats cristallins d'alliages Cu-Mg-Ca en fonction de la composition	123
FigureVI.3	Image de l'aspect externe des rubans Cu-Mg-Ca avant et après le processus de dealloying	124
FigureVI.4	Images MEB de l'intérieur des surfaces des coupes des rubans de la série 2 : (a) : Cu ₄₅ Mg ₂₅ Ca ₃₀ , b) :Cu ₄₀ Mg ₂₅ Ca ₃₅ , (c) :Cu ₃₅ Mg ₂₅ Ca ₄₀ et (d) : Cu ₃₀ Mg ₂₅ Ca ₄₅ dans une solution de 0,04 M H ₂ SO ₄ pendant 30 min	125
FigureVI.5	Analyse par EDX des rubans Cu ₄₀ et Cu ₃₅ : (a) les concentrations obtenues le long des lignes jaunes dans les échantillons Cu ₄₀ et Cu ₃₅ . (b)les concentrations des taches jaunes dans les échantillons Cu ₄₅ et Cu ₃₀ . (Voir la figure 4)	126
FigureVI.6	Comparaison des diagrammes de XRD de Cu ₃₀ Mg ₂₅ Ca ₄₅ , Cu ₃₅ Mg ₂₅ Ca ₄₀ , Cu ₄₀ Mg ₂₅ Ca ₃₅ et Cu ₄₅ Mg ₂₅ Ca ₃₀ trempés et dealloyés	127
FigureVI.7	Images MEB et distributions des ligaments et des tailles de pores calculées à partir des images MEB de la structure nanoporeuse des rubans (a) : Cu ₄₅ Mg ₂₅ Ca ₃₀ et (b) : Cu ₄₀ Mg ₂₅ Ca ₃₅	128
FigureVI.8	Image MEB et distributions des ligaments et des tailles de pores calculées à partir des images MEB de la structure nanoporeuse des rubans (a): Cu ₃₅ Mg ₂₅ Ca ₄₀ et (b) :Cu ₃₀ Mg ₂₅ Ca ₄₅	128
FigureVI.9	Tailles moyennes des ligaments et des pores en fonction de la teneur en cuivre pour les rubans Cu ₃₀ Mg ₂₅ Ca ₄₅ , Cu ₃₅ Mg ₂₅ Ca ₄₀ , Cu ₄₀ Mg ₂₅ Ca ₃₅ , Cu ₄₅ Mg ₂₅ Ca ₃₀ obtenues dans la solution du H ₂ SO ₄ 0,04M	129
FigureVI.10	Images MEB de coupes transversales de Cu ₄₀ Mg ₂₅ Ca ₃₅ (a) à l'état initial (b) immersion dans une solution de pH= 10 pendant 24 heures (c) pH= 3 pendant 24 heures (d) pH= 10 pendant 7 jours	130

FigureVI.11	<p>Images MEB sélectionnées de la Surface (en haut à gauche) et des coupes transversales (reste d'images) de (a) :Cu55Mg5Ca40 obtenue par immersion dans de l'eau pure pendant 24 heures, (b) :Cu60Mg10Ca30 obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de pH=10 pendant 3 jours, (c) : Cu55Mg5Ca40 obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de pH=10 pendant 3 jours ,(d) :Cu54.5Mg18.2Ca27.3 obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de pH=10 pendant 24 heures</p>	132
-------------	--	-----

Liste des tableaux

Tableau I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	21
Tableau I.2	Les principales installations de taille industrielle des Procédés d'Oxydation Avancée	33
Tableau I.3	Performance des POA pour la dégradation des polluants organiques	34
Tableau I.4	Les principales réactions en procédé Fenton en phase homogène	36
Tableau II.1	Les caractéristiques des éléments de base des alliages élaborés	49

Sommaire

Introduction Générale.....	1
Objectifs et méthodologie.....	2
1. Objectifs.....	2
2. Méthodologie.....	2
Chapitre I : Etude bibliographique	4
I. INTRODUCTION.....	4
II. DEFINITIONS.....	4
II.1. Le nano monde.....	4
II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?.....	4
II.3. Nanosciences.....	5
II.4. Nanotechnologies.....	5
II.5. Nanomatériaux.....	5
II.6. Matériaux nanoporeux.....	5
II.7. Matériaux nano structurés.....	6
II.7.1. Nanocristallins.....	6
II.7.2. Nano-composites.....	7
II.8. Nano-systèmes.....	7
II.9. Nano-objets.....	7
II.10. Nanoparticules.....	8
II.11. Différents types de nanoparticules.....	8
II.11.1. Liposomes.....	8
II.11.2. Agrégats.....	8

II.11.3. Micelles.....	9
II.11.4. Nanoparticules polymériques.....	9
II.11.5. Nanoparticules lipidiques.....	9
II.11.6. Nanoparticules inorganiques.....	9
II.12. Films.....	10
II.13. Les films de Langmuir.....	10
III. DIFFERENTS TYPES DE NANOMATERIAUX.....	10
III.1. Matériaux nano chargés ou nano renforcés.....	10
III.2. Les matériaux nano structurés en surface.....	10
III.3. Les matériaux nano structurés en volume.....	11
IV. PROCEDES D'ELABORATION DES NANO MATERIAUX.....	11
IV.1. La voie physique.....	12
IV.1.1. Méthode de laser pulsé.....	12
IV.1.2. Ablation laser.....	12
IV.1.3. Implantation ionique.....	13
IV.1.4. Pyrolyse laser.....	13
IV.1.5. Le broyage mécanique.....	13
IV.2. La voie chimique.....	14
IV.2.1. Sol gel.....	14
IV.2.2. Systèmes micellaires.....	15
IV.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur.....	15
V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS.....	15
V.1. Application en catalyse.....	16
V.2. Application en optique non linéaire.....	16
V.3. Application de la nano- biologie.....	16
V.4. Applications de la nano-médecine.....	17
V.4.1. Administration ciblée des médicaments.....	17
V.4.2. Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical.....	17

V.5. Application dans des réactions d'oxydation.....	18
V.6. Application en spintronique.....	18
VI. HISTORIQUE DES COLORANTS.....	20
VI.1. Classification des colorants.....	20
VI.1.1. Classification selon la constitution chimique.....	21
VI.1.1.1. Les colorants azoïques.....	21
VI.1.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	22
VI.1.1.3. Les colorants indigoïdes.....	22
VI.1.1.4. Les colorants xanthène.....	22
VI.1.1.5. Les phtalocyanines.....	23
VI.1.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	23
VI.2. Propriétés physico-chimiques du colorant étudié.....	24
VI.3. Les colorants et leurs impact environnementaux.....	24
VI.3.1. Bio-accumulation.....	25
VI.3.2. Toxicité des colorants.....	25
VI.4. Les procédés classiques de traitement des eaux.....	26
VI.4.1. Adsorption sur charbon actif.....	27
VI.4.2. Traitements chimiques.....	27
VI.4.3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation.....	28
VI.4.4. Conclusion sur les procédés classiques.....	29
VI.5. Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux.....	29
VI.5.1. Généralités sur les POA.....	29
VI.5.2. Classification des POA.....	30
VI.5.2.1. Procédés basés sur l'ozonation.....	30
VI.5.2.2. Procédés basés sur le réactif de Fenton.....	30
VI.5.2.3. Procédés basés sur un semi-conducteur.....	31
VI.5.2.4. Procédés basés sur l'électro-oxydation.....	32
VI.6. Performances des différents POA.....	32
VI.7. Conclusion sur les POA.....	35
VI.8. Procédés Fenton en phase homogène.....	35
VI.8.1. Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	35
VI.8.1.1. Principales réactions en l'absence de polluants organiques.....	35
VI.8.1.2. Principales réactions en présence de polluants organiques.....	38

VI.9. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	39
VI.9.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur.....	39
VI.9.2. Effet de la concentration initiale en H ₂ O ₂	40
VI.9.3. Effet de la température.....	40
VI.9.4. Effet des ions inorganiques.....	40
VI.9.5. Effet des sous-produits de dégradation.....	40
VI.9.6. Effet du ph.....	41
VI.9.6.1. Diagramme de Pourbaix du fer.....	41
VI.9.6.2. Diagramme de Pourbaix d'aluminium.....	43
VI.9.6.3. Diagramme de Pourbaix de Cobalt.....	46
VI.10. Utilisation et application des colorants.....	47
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales.....	48
I. MATERIAUX ET METHODES DE PREPARATION.....	48
I.1. Caractérisation des éléments de départ.....	48
I.2. Elaboration des massifs.....	49
I.3. Préparation des rubans par trempe sur roue (Melt-Spinning).....	50
I.3.1. Constituants principaux de la machine de refroidissement rapide.....	52
I.3. 2. Influence des conditions expérimentales.....	53
I.3.2.1. Influence de l'état de surface de la roue.....	53
I.3.2.2. Influence de la distance buse-roue.....	53
I.3.2.3. Influence de la longueur de contact.....	54
I.3.2.4. Pression de gaz inerte.....	54
I.3.2.5. Epaisseur du ruban.....	54
I.3- Broyage des rubans.....	55
II. TECHNIQUE DE CARACTERISATION.....	55
II.1. Microscopie électronique à balayage.....	56
II.1.1. Caractéristiques.....	57
II.1.2. Principe de microscopie électronique à balayage.....	57
II.1.3. Les possibilités analytiques de la microscopie électronique à balayage.....	58
II.1.4. Spectroscopie de rayons x dispersive en énergie (EDX).....	59

II.2. Diffraction des rayons X.....	59
II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR.....	61
II.3.1. Principe.....	61
II.3.2. Appareillage et mesure.....	62
II.4. Mesure de surface spécifique (méthode BET).....	62
II.4.1. Principe.....	62
II.4.2. Appareillage et mesure.....	64
II.5. Mesure de l'absorbance (spectrophotométrie UV /Visible).....	65
II.5.1. Principe.....	65
II.6. Analyse qualitative et quantitative par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	66
II.7. Mesure de la composition chimique par Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif Multi-Collection (MC-ICPMS).....	68
 Chapitre III : Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de poudres Mn-Al produites par broyage à mécanique.....	69
I. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	69
II. DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES POUDRES.....	70
III. ETUDE STRUCTURALE DE LA POUFRE MnAl.....	71
IV. APPLICATION DE Mn ₈₅ Al ₁₅ DANS LA DEGRADATION DE RACTIF BLACK 5.....	72
 Résumé du chapitre :.....	86
 CHAPITRE IV : Effets de l'addition de Fe, Co sur les propriétés de décoloration de l'alliage Mn-Al.....	87
I. ELABORATION ET DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES POUDRES ELABOREES.....	87
II. ETUDE STRUCTURALE DES POUDRES D'ALLIAGES TERNAIRES Mn-Al-Fe ET Mn-Al-Co ELABOREES.....	89
III. APPLICATION DES POUDRES D'ALLIAGES TERNAIRES Mn-Al-Fe ET Mn-Al-Co POUR LA DEGRADATION DE RB5	90
 Résumé du chapitre.....	103

CHAPITRE V : Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de la poudre Ca-Al produites par broyage mécanique.....	104
I. MORPHOLOGIES DES POUDRES ELABOREES.....	104
Résumé du chapitre.....	117
 CHAPITRE VI : Fabrication de cuivre nano-poreux à partir de précurseurs Cu-Mg-Ca candidat pour la dépollution des eaux usées industrielles.....	118
I. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	120
II. CAPACITE DE FORMATION DE VERRE METALLIQUE DES ALLIAGES Cu-Mg-Ca.....	121
III. DEALLOYING DES ALLIAGES $Cu_{30}Mg_{25}Ca_{45}$, $Cu_{35}Mg_{25}Ca_{40}$, $Cu_{40}Mg_{25}Ca_{35}$ DE LA SERIE 2 DANS UNE SOLUTION H_2SO_4 0,04 M.....	123
IV. DEALLOYING DANS L'EAU DISTILLEE, DES SOLUTIONS DE HCl 1 M ET DE NaOH 0,1 M.....	130
Résumé du chapitre.....	133
Conclusion générale.....	143

Introduction générale

Introduction Générale

Depuis toujours et quel que soit le degré de développement de la société, l'eau a été la clé de tous les processus socio-économiques. Cependant, l'augmentation des activités industrielles a engendré une menace grandissante sur la qualité de l'eau. En effet, les activités en question, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui adhèrent le cycle de l'eau, mettant en péril notre fragile équilibre naturel.

Souvent, les substances chimiques, contenues dans les eaux usées, sont difficiles à biodégrader et le manque, ou l'insuffisance de systèmes de traitement, mènent à leur accumulation dans l'écosystème.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1].

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce.

Le traitement des eaux usées s'est effectué, généralement, par procédés biologiques, se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés ont été construits. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables.

Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches se sont intéressées aux nouvelles méthodes de décontamination, notamment l'adsorption et des méthodes d'oxydation.

Le présent travail, est une modeste contribution à l'étude de l'élimination d'un polluant organique colorant azoïque en milieu aqueux. La progression de cette étude s'étale sur trois chapitres : Les travaux de recherche abordés lors de cette thèse ont des applications potentielles dans le secteur de l'environnement. Ils ont pour objet le développement et la caractérisation des poudres nanocristallines pour l'extraction de polluants dans les eaux. Les matériaux auxquels nous sommes intéressés sont des nanoparticules à base de Mn, Al, Ca, Fe et Co possédant des propriétés adsorbantes permettant d'éliminer des polluants présents dans les eaux. Nous nous sommes concentrés sur l'extraction de polluants organiques en choisissant des molécules modèles.

Objectifs et méthodologie

1. Objectifs :

La principale activité et objectif général de ce travail est de développer un matériau original qui pourrait être intégré dans une filière de traitement des eaux est l'étude de la dégradation des polluants organiques (colorant azoïque) de formule générale $RN = NR'$ radicaux, R et R' sont généralement des molécules organiques et sont l'une des familles les plus courantes de colorants utilisés dans le textile et les traitements de cuir. Une étape importante lors du traitement de l'eau polluée par ces composés, est la dégradation des composés par décomposition des liaisons $-N = N-$, entraînant la dé-colorisation de l'eau. L'hypothèse principale est que les particules nano-structurées des alliages produits dans ce travail sont de bons candidats pour dé-coloriser les eaux avec des colorants azoïques en réduisant le temps et les coûts de traitement.

L'objectif spécifique est d'étudier la relation entre la réaction de corrosion et le mécanisme de dégradation en profondeur en fonction de changement morphologique de l'alliage cristallin et sa capacité à dégrader les colorants azoïques à partir de solution aqueuse, fournissent également une stratégie efficace et simple pour le prétraitement de colorant azoïque dans les eaux usées.

2. Méthodologie

La recherche de méthodes alternatives pour le traitement des eaux usées dans les industries de textile comme le réactive black 5 a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. La corrosion par piqûres avec le processus électrochimique dans des milieux liquides spécifiques, qui est considéré comme l'un des principaux processus de génération de radicaux actifs [2].

Une Procédé de dé-colorisation dans un colorant commercial comme le réactive black 5. Nous avons testé les poudres produites dans la dégradation des polluants organiques de formule $RN = NR$ existant dans les déchets textiles (colorants utilisés dans les traitements de tissus et de cuirs).

Les caractéristiques morphologiques et les comportements de corrosion des particules des alliages ont été étudiés par la caractérisation de particules métalliques de phases métastables (amorphes ou nanocristallines) élaborées par solidification rapide et broyage mécanique en microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse EDX et également par diffraction des rayons X ,Nous vérifions également la réutilisation des alliages en poudre avec un bon résultat du processus de dé-colorisation .

Les produits de l'eau après dé-colorisation et la génération de nouvelles molécules plus courtes après la décomposition des composés azoïque ont été identifiés en détail par spectre d'absorption UV-vis, FTIR et techniques HPLC-MS. Une voie de dégradation possible et un mécanisme ont également été proposés.

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

Le chapitre I présentera le contexte de l'étude.

Les différentes familles de polluants seront décrites ainsi que les procédés actuels utilisés dans le traitement des eaux usées et potables. Nous ferons un point sur la réglementation en vigueur concernant les rejets dans le milieu naturel. Et enfin, nous présenterons une liste non exhaustive des principaux matériaux adsorbants, en mettant l'accent sur ceux qui sont déjà utilisés dans le traitement des eaux.

Dans le chapitre II, les polluants modèles et les matériaux seront présentés et caractérisés. Les méthodes de dosage, les techniques de caractérisation et les modèles théoriques utilisés pour décrire nos résultats expérimentaux seront également présentés.

Le chapitre III sera consacré à la synthèse et à la caractérisation de Mn-Al avant et après le processus de la dégradation.

Dans le chapitre IV, nous étudierons l'effet de l'ajout de Fe et Co dans le Mn-Al sur le processus de la dégradation.

Dans le chapitre V nous avons comparé l'efficacité entre les trois alliages $Mn_{85}Al_{15}$, $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$, et $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ sur le processus de dégradation de réactive black 5.

Dans le chapitre VI, la synthèse, caractérisation et application d'un composé à base de Ca-Al sur la dégradation de polluants organique (black 5).

Dans le chapitre VII, synthèse et caractérisation d'un composé nano poreux Cu-Mg-Ca amorphe.

Enfin, la conclusion remarque les résultats de ce travail. Nous proposerons ensuite quelques pistes pour le développement futur de cette étude en présentant nos premiers essais concernant la synthèse d'un composé nano poreux

Chapitre I

Données bibliographiques

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I. INTRODUCTION

Les matériaux de taille nanométrique ou (nanostructurés) ont particulièrement attiré l'attention grâce à leurs propriétés thermiques, électriques, magnétiques et optiques qui diffèrent de celles du matériau solide massif correspondant. Depuis plusieurs années, grâce à ces propriétés singulières, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

II. DEFINITIONS

II.1. Le nano monde

Le monde des nanosciences et des nanotechnologies - le « nano monde » - recouvre les objets de taille nanométrique dont certains phénomènes et effets sont inattendus. Ces spécificités leur ouvrent un large éventail d'applications et même si certaines sont déjà autour de nous, leur potentiel de développement est considérable.

II.2. Qu'est-ce que le nanomètre ?

Le préfixe « nano », d'origine grecque, signifie « très petit ». Un nano mètre est une unité de mesure qui correspond au milliardième de mètre ou à un millionième de millimètre. C'est environ 30 000 fois plus fin que l'épaisseur d'un cheveu et 100 fois plus petit que la molécule d'ADN. Par comparaison de taille, la Terre est à une pomme ce que cette pomme est à une nanoparticule de 1nm. Aborder « l'échelle nanométrique », revient à évoquer soit des objets dont la taille évolue entre le nanomètre et quelques centaines de nanomètres, ou des effets spécifiques aux dimensions nanométriques (Figure I.1).

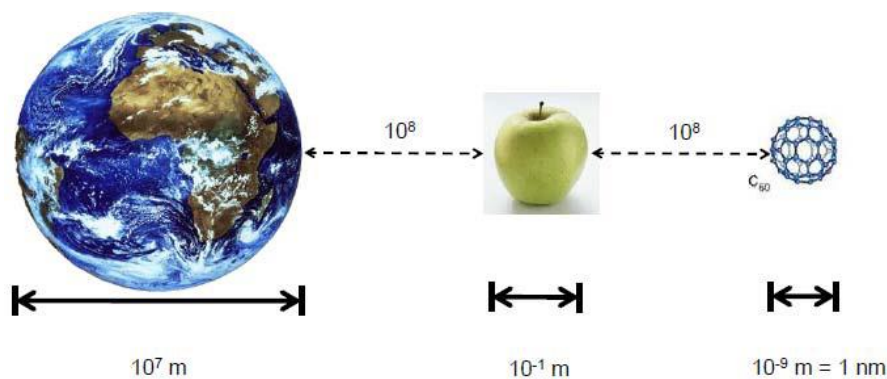


Figure I. 1 : Représentation de l'échelle nanométrique.

II.3. Nanosciences

Elles concernent l'étude des phénomènes observés dans des objets, des structures, des systèmes dont la taille est de quelques nanomètres (inférieur à 100 nm) dans au moins une des dimensions de l'espace et dont les propriétés découlent spécifiquement de cette taille nanométrique (elles sont différentes de celles d'un objet, système ou d'une structure similaire de taille plus importante).

II.4. Nanotechnologies

Les nanotechnologies sont un ensemble d'outils, d'instruments, de techniques qui permettent aux nanosciences de progresser en offrant des moyens d'étudier, de manipuler, de fabriquer et de mesurer les objets nanométriques. Ce sont aussi les applications issues des nanosciences, comme par exemple les nanomatériaux ou les nano composants.

II.5. Nanomatériaux

Les nanomatériaux sont des matériaux composés ou constitués complètement ou en partie de nano-objets qui leur confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique :

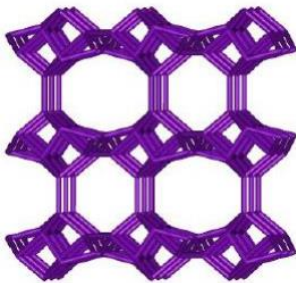
- 1- une dimension nanométrique : nano feuillet.
- 2- deux dimensions nanométriques : nanotube.
- 3- trois dimensions nanométriques : nanoparticule.

II.6. Matériaux nanoporeux

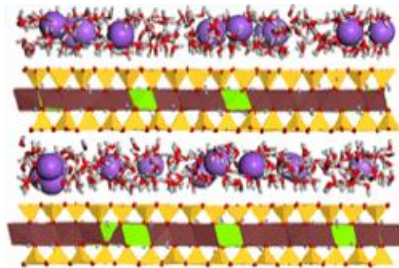
Les matériaux poreux sont des matériaux présentant un grand nombre de cavités. L'existence de ces cavités crée une surface interne importante, il en résulte une grande surface par unité de volume. Ces matériaux sont de ce fait métastables. Les matériaux sont classés en différentes catégories, en fonction de la taille de leurs pores [3]. On distingue ainsi les matériaux microporeux qui possèdent des pores de taille inférieure à 2 nm, les solides macroporeux dont les pores mesurent plus de 50 nm et la catégorie intermédiaire est appelée matériau mésoporeux. Les zéolithes font partie des matériaux microporeux. On regroupe les matériaux microporeux et mésoporeux dans la famille des matériaux nanoporeux (taille de pores inférieure à 50 nm). Trois exemples de matériaux poreux sont représentés sur la Figure I.2. Les trois cas présentés sur cette figure sont des matériaux ordonnés. Ce n'est pas toujours le cas. On peut distinguer trois types de matériaux poreux (Figure I.2) :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOF (Metal Organic Framework) dont la taille et la forme des pores sont contrôlées.

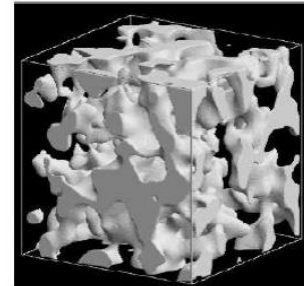
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone.
- les matériaux amorphes (les plus nombreux), comme les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées, les verres de vycor, les aérogels et les xérogels dont la distribution des tailles des pores est très large, et la forme des pores est très irrégulière.



(a) Un matériau cristallin



(b) Un matériau régulier



(c) Un matériau amorphe

Figure I. 2 : Exemple de trois matériaux ayant des formes de pores très différentes.

Les matériaux nanoporeux ont un champ d'application extrêmement large, car la présence de pores dans leur structure leur procure des propriétés d'adsorption importantes. Nous pouvons citer quelques-unes des applications les plus courantes :

- les zéolithes peuvent agir comme agents déshydratants, adsorbants sélectifs, échangeurs d'ions, et surtout comme catalyseurs de nombreuses réactions. Elles servent aussi pour sécher les gaz réfrigérants, retenir les gaz polluants de l'atmosphère comme le SO_2 , séparer des hydrocarbures, récupérer les ions radioactifs des eaux polluées. Les zéolithes chimiquement activées présentent une forte acidité de Brönsted.
- les matériaux mésoporeux ont des applications en catalyse, revêtements diélectriques, et en tant que tamis moléculaires. Ces matériaux possèdent donc tous des propriétés d'adsorption aux applications multiples dans de nombreux domaines industriels.

II.7. Matériaux nano structurés

II.7.1. Nanocristallins

Les matériaux nanocristallins sont constitués de poly cristaux qui peuvent être monophasés ou polyphasés, ayant la dimension de cristallites dans le domaine 1 – 100 nm ou même dans une seule dimension [4, 5]. Ces matériaux contiennent une fraction importante des atomes situés aux limites des grains, fraction qui peut leur donner des propriétés intéressantes qui ne se retrouvent pas dans l'équivalent massif [6]. La structure des nanomatériaux peut être considérée comme formée de deux parties : un noyau cristallin (avec structure, paramètre de maille, etc.) et une partie extérieure formée par l'interface (une zone avec lacunes, défauts,

peut-être des impuretés) [4, 7]. Le comportement des amas de nanoparticules peut être vu comme résultant de l'interaction de ces deux types de structures : le noyau préserve des propriétés spécifiques pour les matériaux massifs, mais ces propriétés sont transmises seulement à courte distance, généralement les nanoparticules sont monos domaines. Par l'intermédiaire des interfaces, certaines interactions (par exemple l'interaction d'échange dans les particules magnétiques) sont transmises aux grains voisins qui deviennent plus ou moins corrélés dans leur comportement. Macroscopiquement nous mesurons donc une réponse (comportement) collective de ces matériaux avec des grains orientés aléatoirement. Selon leur dimension, il est possible de reprendre la classification suivante des matériaux nanocristallins faite dans les références suivantes [4 - 6] :

- a) dimension zéro – clusters d'atomes ;
- b) 1 dimension – structures de fil, nano fil de carbone ;
- c) 2 dimensions - couches minces superposées ;
- d) 3 dimensions – particules nanocristallines. Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer : la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés magnétiques douces meilleures [4].

II.7.2. Nano-composites

Un nano-composite est constitué de nano-objets incorporés dans une matrice d'oxyde ou de polymère. Selon leur nature, l'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau: résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques....

II.8. Nano-systèmes

Il s'agit d'atomes, molécules, nano-objets qui peuvent être utilisés comme briques élémentaires pour des réalisations plus complexes. On parle alors de nano-systèmes.

II.9. Nano-objets

Le terme ne possède pas une définition unique. Pour certains, un nano-objet est un objet dont toutes les dimensions dans l'espace sont de l'ordre du nanomètre (comprises entre 1 et 100 nanomètres). Pour d'autres, il s'agit d'un corps dont au moins une des dimensions (longueur, diamètre, épaisseur) est de cet ordre. Nous adopterons ici l'acception large, à cause des

nanotubes de carbone qui, bien qu'ayant un diamètre de quelques nanomètres, peuvent désormais atteindre une longueur de l'ordre du centimètre.

II.10. Nanoparticules

Une nanoparticule est un assemblage de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. Cette définition exclut donc les objets dont la plus petite dimension est comprise entre 100 et 1000 nm. A titre de comparaison avec les structures organiques naturelles, les nanoparticules se situent principalement dans la gamme de taille correspondant aux protéines (Figure I. 3). La plupart des nanoparticules sont des agrégats de petites molécules ou d'atomes.

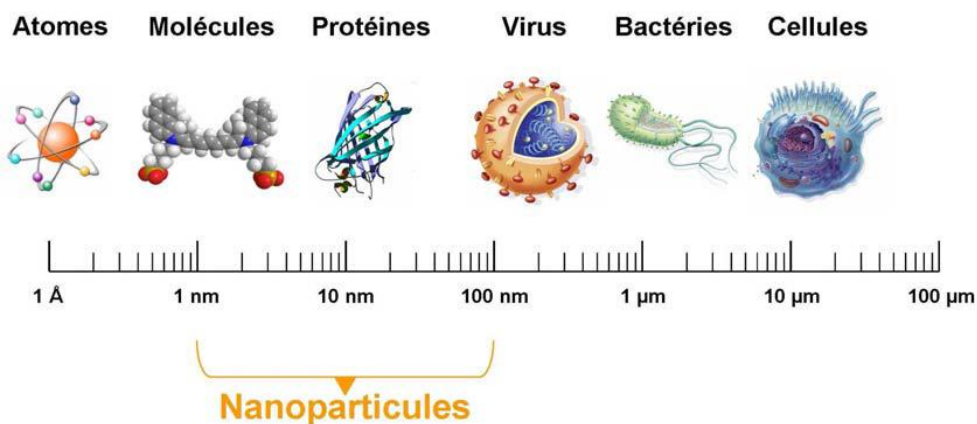


Figure I.3: Gamme de tailles des nanoparticules comparées à celles des principales structures chimiques et biologiques.

II.11. Différents types de nanoparticules

La composition du cœur des nanoparticules est très variée : il peut s'agir d'assemblages organiques ou inorganiques [8]. Nous allons décrire ici les nanoparticules les plus courantes.

II.11.1. Liposomes

Les liposomes [9] sont des vésicules constituées d'une ou plusieurs doubles couches concentriques de phospholipides et de molécules de cholestérol encapsulant un réservoir aqueux. La taille des liposomes varie entre 30 nm et plusieurs micromètres.

II.11.2. Agrégats

Un agrégat est un objet résultant de la réunion d'un ensemble d'éléments distincts de même nature. En physique les agrégats, plus souvent désignés par l'anglicisme clusters, sont des ensembles de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes ou de molécules

(~1 à quelques 100 nanomètres de diamètre). Les agrégats constituent un état intermédiaire entre l'atome isolé et le cristal pour lequel toutes les propriétés de la matière changent.

II.11.3. Micelles

Une micelle est un agrégat de molécules d'agent tensioactif dispersées dans un colloïde liquide. Une micelle typique dans le soluté forme un agrégat avec les régions « principales » hydrophiles en contact avec le dissolvant environnant, séquestrant les régions hydrophobes de queue au centre de micelle. La forme des micelles est généralement sphérique, et peut être ellipsoïdale ou cylindrique.

II.11.4. Nanoparticules polymériques

Les premières nanoparticules polymériques, ont été développées par Couvreur et al dans les années 1980 [10]. Différents polymères ont ensuite été utilisés avec succès pour former des nanoparticules. Les plus couramment utilisés actuellement étant le poly (acide lactique), le poly (acide glycolique) et leur copolymère le poly (lactide-coglycolide), respectivement abrégés.

II.11.5. Nanoparticules lipidiques

Ces nanoparticules sont constituées d'un cœur lipidique, généralement à base de triglycérides biodégradables, bio assimilables et non toxiques. Parmi les particules entrant dans cette catégorie, les nanoparticules lipidiques solides ou SLN pour « Solid Lipid Nanoparticles » sont les plus étudiées [11-12]. Le cœur de ces particules, développées au cours des années 1990, est constitué d'une matrice de lipides qui est solide à température ambiante mais également à la température du corps humain. Cette matrice plus ou moins cristallisée est stabilisée par une couche de surfactant. De telles particules ont une stabilité et une capacité à encapsuler les molécules lipophiles supérieure à celle des liposomes. Elles peuvent de plus être synthétisées en l'absence de solvant organique.

II.11.6. Nanoparticules inorganiques

Outre les nanoparticules organiques, des nanoparticules inorganiques ont également été développées. Les plus courantes sont les nanoparticules métalliques d'or [13-14] ou d'argent (qui font l'objectif de travail), les nanoparticules magnétiques [15], les nanoparticules en silice [16] et les nano cristaux semi-conducteurs [17-18].

II.12. Films

En réalisant des dépôts d'atomes ou de molécules, y compris des nanotubes, sur des surfaces, on parvient à réaliser des films d'épaisseur nanométrique. Ceux-ci peuvent hériter des propriétés de leurs composants ou développer des propriétés de surface nouvelles liées à la simple structuration apportée par le dépôt à l'échelle nanométrique

II.13. Les films de Langmuir

Les films de Langmuir représentent l'un des rares systèmes bidimensionnels permettant de tester les prédictions de la physique en deux dimensions. Ils sont constitués de molécules amphiphiles, ancrées à la surface de l'eau, car elles possèdent une partie hydrophile (un groupement ionique ou polaire, appelé "tête") et une partie hydrophobe, suffisamment longue pour que la molécule soit insoluble dans l'eau (une ou deux chaînes aliphatiques, appelées "queue").

III. DIFFERENTS TYPES DE NANOMATERIAUX

Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets dont la taille est comprise entre (1 et 10 nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique. Ces matériaux peuvent être regroupés selon trois familles de produits [19] :

- 1- Matériaux nano chargés ou nano renforcés.
- 2- Matériaux nano structurés en surface.
- 3- Matériaux nano structurés en volume

III.1. Matériaux nano chargés ou nano renforcés

Les nano-objets sont incorporés ou produits au sein d'une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple [20].

III.2. Les matériaux nano structurés en surface

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nano-couches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, etc.) [21].

III.3. Les matériaux nano structurés en volume

Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

III.3. Les matériaux nanocristallins

Les matériaux nanocristallins sont constitués de grains mono ou polyphasés dont la taille est inférieure à ~ 50 nm. Ces matériaux sont composés essentiellement de deux grandes parties, une phase cristallisée et une phase inter faciale avec un arrangement désordonné communément appelée joint de grain [22-24]. A cause de la taille des grains une large fraction diatomes dans ces matériaux est localisée à l'interface. Cette fraction volumique diatome influençable est de l'ordre de $V_g = 3e/\langle d \rangle$, ou e est l'épaisseur effective moyenne de la zone d'influence du joint de grain et est la taille moyenne des grains. Pour une épaisseur $e \sim 1$ nm et une taille de 10 nm, V_g est ainsi d'environ 30%. On distingue généralement une Épaisseur de zone inter granulaire variable. Le matériau présente alors une amélioration simultanée des propriétés physiques et mécaniques, par comparaison à celles du matériau massif.

IV. PROCEDES D'ELABORATION DES NANO MATERIAUX

De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : particulièrement la taille et la forme.

Deux grandes approches coexistent dans le domaine des nanomatériaux. La première qualifiée de « Top-Down » c'est-à-dire de haut en bas consiste à miniaturiser par les moyens de réduction de taille des dispositifs existants. Une approche inverse qualifiée de « Botton-up » ou du bas vers le haut consiste à assembler des motifs atomiques ou moléculaires afin de constituer des objets nanométriques [25-26] (Figure I. 4).

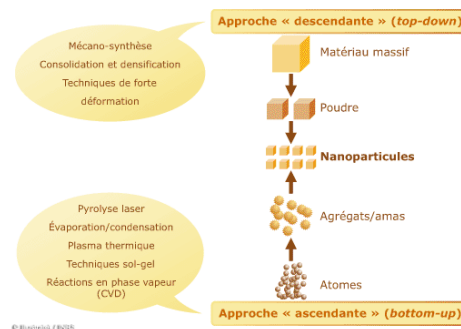


Figure I. 4 : Approche ascendante et approche descendante

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en deux grandes catégories :

- Élaboration par voie physique.
- Élaboration par voie chimique.

IV.1. La voie physique

L'élaboration de nanoparticules peut être réalisée par l'action de micro-ondes ou à partir d'une phase vapeur extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset, pyrolyse laser) ou par bombardement.

L'ablation laser, la décharge plasma ou la décomposition catalytique sont des techniques plus spécifiquement utilisées dans la fabrication de nanotubes de carbone.

Enfin, des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent être réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition).

IV.1.1. Méthode de laser pulsé

Cette méthode a été utilisée dans la synthèse des nanoparticules d'argent. Une solution AgNO_3 et un agent réducteur sont mélangés à l'aide d'un dispositif mélangeur « blenderlike », dans lequel y a un disque solide en rotation dans la solution. Ce disque est soumis aux impulsions d'un faisceau laser. Sous l'effet de ces impulsions, le nitrate d'argent et l'agent réducteur réagissent dans les zones de surfaces du disque irradiées donnant des particules d'argent qui peuvent être séparées de la solution par centrifugation. La taille des particules est contrôlée par l'énergie du laser et la vitesse de rotation du disque. Cette méthode peut donner de 2 à 3 g/mn [27].

IV.1.2. Ablation laser

La technique PLD (Pulsed Laser Deposition) a permis d'obtenir des films minces de bonne qualité dans divers matériaux. L'énergie utilisée pour l'ablation est apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, généralement un laser UV impulsional (laser excimère ou laser YAG). L'interaction laser-cible se traduit par une éjection brutale de la matière sous forme d'un panache de plasma de différentes espèces qui se condensent et se déposent sur un substrat chauffé placé face à la cible. Il se forme alors sur le substrat un film amorphe, poly cristallin ou épitaxie selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Les mécanismes mis en jeu lors de l'ablation des matériaux ont été largement

étudiés et discutés de manière détaillée dans la littérature [13,14]. Cette technique présente l'inconvénient d'être très directive, ce qui impose de travailler avec des échantillons de petites dimensions.

IV.1.3. Implantation ionique

L'implantation ionique est largement utilisée pour élaborer des nanoparticules piégées dans une matrice. Elle consiste à bombarder un matériau avec des ions accélérés à une certaine énergie (10-100 keV). Ces ions sont projetés sur une cible dont la température peut être contrôlée. Une forte fluence d'implantation permet de provoquer la nucléation de particules dans une région proche de la surface. Plusieurs éléments ont été implantés dans une matrice de silice ou de verre tels que (Si, Co, Ni, Zn) [28].

IV.1.4. Pyrolyse laser

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire. Son principe repose sur l'interaction en jet croisé entre l'émission d'un laser IR (CO₂) et un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée. Le transfert d'énergie résonant provoque une élévation rapide de température dans la zone de réaction, les précurseurs sont dissociés et une flamme apparaît dans laquelle se forment les nanoparticules qui subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme.

Les poudres sont entraînées par un flux gazeux dans une zone où elles seront collectées selon les mélanges de précurseurs introduits dans le réacteur une grande variété de poudre a été synthétisée (Si, TiO₂). Les applications potentielles de ces nanopoudres sont très diverses citons par exemple la catalyse [29].

IV.1.5. Le broyage mécanique

La mécano synthèse permet d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, des poudres métalliques résultant de déformation plastiques sévères.

La déformation des particules de poudre est répétée jusqu'à ce que la composition désirée soit réalisée. Les grains nanométriques sont obtenus après un temps de broyage suffisant. La mécano synthèse utilise plusieurs types de broyeurs qui contiennent tous des billes de carbure de tungstène ou d'acier dur. Plusieurs techniques permettent le mouvement de ces billes. Contrairement aux autres procédés d'élaboration des nanomatériaux, la mécano synthèse permet d'obtenir de très grandes quantités. Elle est maintenant reconnue comme l'un

des moyens de fabrication d'une large gamme de matériaux à grains fins. La mécano synthèse ou broyage à haute énergie est une méthode mécanique qui permet la fabrication de poudres à grains nanométrique. Par cette technique, il peut également y avoir des réactions chimiques entre des poudres Co-broyées ou entre poudre et atmosphère de broyage, il en résulte des transformations chimiques ou structurales [30]. Durant le broyage haute énergie, les particules de poudres sont prises au piège entre bille et bille ou entre bille et parois des jarres. Par conséquent, il se produit une déformation plastique et une élévation locale de la température. Les particules sont alors aplaties, fracturées puis soudées (collage - décollage). Lorsqu'un certain équilibre s'installe entre le taux de rupture et le taux de soudage, on parle d'état d'équilibre. Le collage (soudage) tend à augmenter la taille moyenne des particules. Par contre, la rupture tend à diminuer leur taille moyenne. Les petites particules résistent à la déformation sans être fracturées et tendent à être soudées sous forme d'agglomérat. Ces agglomérats tendent à atteindre une taille intermédiaire. A ce stade, Chaque particule contient presque tous les éléments, avec la même proportion de départ [31].

IV.2. La voie chimique

Les techniques de fabrication par voie chimique les plus couramment utilisées sont : La méthode sol-gel, les réactions en milieu liquide et les réactions en phase vapeur CVD.

IV.2.1. Sol gel

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Cette méthode est un procédé de « chimie douce » en solution liquide permettant l'élaboration de nombreux composés inorganiques ou hybrides organique/inorganique dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nano poudres calibrées, nanoparticules [32].

IV.2.2. Systèmes micellaires

Les micelles inverses sont des gouttelettes d'eau dans l'huile stabilisées par un tensioactif (exemple AOT). On caractérise ces systèmes ternaires par le paramètre $w = [H_2O] / [AOT]$ qui est le rapport entre la concentration en eau et en tensioactif. Au laboratoire le

système ternaire eau/AOT/isooctane est le plus utilisé, un tel système est capable de solubiliser de grandes quantités d'eau (jusqu'à quelques % en volume).

Les micelles inverses sont des microréacteurs dont on peut contrôler la taille en modifiant le rapport w . Grâce à la faculté des micelles d'échanger leur cœur aqueux, on peut les utiliser pour effectuer des réactions chimiques. Leur cœur aqueux de taille réduite, une dizaine de nanomètres maximum, permet de contrôler la croissance des cristaux, et ainsi de synthétiser des nanoparticules calibrées de taille nanométrique. Des nanoparticules métalliques peuvent être préparées par la réduction des sels métalliques dans les micelles qui favorisent la nucléation et limitent la croissance des particules métalliques telles que Pt, Pd, Ag, Au, Co [33-34].

IV.2.3. Dépôt chimique en phase vapeur

Le dépôt-vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition) est une méthode de dépôt de films minces, à partir de précurseurs gazeux. La CVD est un procédé utilisé pour produire des matériaux solides de haute performance, et de grande pureté. Ce procédé est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur pour produire des couches minces. Dans un procédé CVD typique, le substrat est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Les expériences effectuées par cette technique ont permis la synthèse d'un grand nombre de nano-objets de diverses formes, tels que les nano fils de Si [35], GeO_2 [36], Ga_2O_3 [37] et de bâtonnets de ZnO [38].

V. APPLICATIONS DES NANO-OBJETS

La structuration des matériaux à l'échelle nano métrique constitue un domaine de recherche et développement très prometteur dont le succès permettra de réaliser le saut technologique tant attendu dans les différents domaines. Dans cette section nous présenterons leurs avantages ainsi que les applications envisagées pour la catalyse, la biologie, la physique, la médecine, et L'industrie....

V.1. Application en catalyse

La catalyse a été très longtemps un domaine où l'empirisme était roi. En effet, de leur très grande complexité, les mécanismes des réactions catalytiques hétérogènes ne pouvaient être approchés que très qualitativement.

Les modèles réactionnels tirés des études sur monocristaux ne peuvent pas toujours s'appliquer à la catalyse réelle. Les catalyseurs réels sont constitués de particules métalliques d'un à quelques nanomètres supportées (le plus souvent) sur des oxydes : il faut alors tenir compte de l'hétérogénéité intrinsèque des catalyseurs réels.

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, des études fondamentales ont montré l'activité remarquable des nanoparticules d'or dispersées sur supports oxydes. Les propriétés de ces particules sont étudiées le plus souvent sur des supports habituels en catalyse tels que l'alumine (Al_2O_3), la zircone (ZrO_2) et aussi la cérine (CeO_2).

Ces particules sont très utilisées à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que la pétrochimie, le raffinage, la chimie...

V.2. Application en optique non linéaire

Un besoin croissant de nouveaux matériaux, permettant de protéger les utilisateurs contre l'irradiation ou une réflexion accidentelle d'un faisceau laser, se fait sentir. Ces nouveaux matériaux, appelés limiteurs optiques, ont pour but, tout en restant transparent à faible fluence, de diminuer brusquement l'énergie lumineuse transmise au-dessous d'une valeur où elle ne présente plus de danger pour l'utilisateur, dès que celui-ci est touché par un faisceau puissant [39].

V.3. Application de la nano- biologie

L'analyse des molécules biologiques telles que l'ADN est basé sur le procédé de séparation et de détection. La méthode de dépistage pour les molécules séparées détermine toute la sensibilité du système d'analyse. Jusqu'ici, plusieurs méthodes ont été présentées pour que la détection améliore la sensibilité [40]. Des sondes basées par nanoparticule- d'or ont été employées dans l'identification des bactéries pathogènes en technologie d'ADN.

V.4. Applications de la nano-médecine

Ainsi, l'utilisation des nanotechnologies, et notamment de nanoparticules, dans le cadre plus spécifique de la médecine (ce que l'on appelle désormais nano médecine) connaît actuellement de grands progrès et devrait permettre d'améliorer la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies (cancers, maladies auto-immunes ou infectieuses par exemple). Le développement de ce type de technologie constitue donc un enjeu majeur de santé publique.

V.4.1. Administration ciblée des médicaments

L'un des secteurs les plus médiatisés de la recherche nano médicale est l'utilisation de nano-billes d'or pour la détection et le traitement des tumeurs cancéreuses. Il illustre bien le chevauchement entre détection et thérapie : les nano-billes sont à la fois agents d'imagerie et agents thérapeutiques. Le concept de nano-billes remonte au début des années 1950, mais elles ont été créées des décennies plus tard, quand il est devenu possible de fabriquer des particules à l'échelle nanométrique.

Les nano-panacée sont des produits médicaux contenant des nanoparticules d'argent. Les propriétés antimicrobiennes de l'argent sont connues depuis des millénaires, mais la surface accrue des nanoparticules synthétiques d'argent (1-100 nm) accroît la réactivité chimique et améliore les propriétés thérapeutiques.

L'argent détruit les bactéries et les virus en empêchant la migration des électrons dans les microbes et en affaiblissant la réplication des cellules quand il entre en contact avec l'ADN. Les ions d'argent (des atomes ayant une charge électrique en raison d'un changement du nombre d'électrons) perturbent aussi les structures et fonctions microbiennes [41].

Cependant ils ne sont pas sans danger. En effet, si on libère un niveau élevé d'ions d'argent pendant une période prolongée, on risque de tuer aussi les cellules, il faut donc contrôler l'exposition avec le plus grand soin [40].

V.4.2. Nanoparticules pour l'imagerie et le diagnostic biomédical

Les points quantiques sont des nanoparticules semi-conductrices dotées de propriétés optiques et électriques particulières. Exposées à la lumière, ces nanoparticules émettent des rayonnements de couleur différente en fonction de leur taille. Depuis plusieurs dizaines d'années des colorants fluorescents sont introduit dans le corps pour l'imagerie médicale (pour suivre les effets de médicaments anticancéreux, par exemple). Cependant, ils sont souvent flous et deviennent très vite invisibles. La recherche biomédicale espère que les points quantiques fluorescents seront plus précis, de couleur plus vive et de durée de vie beaucoup plus longue.

Pour la recherche biomédicale, l'avantage potentiel des points quantiques dans l'imagerie du corps humain est leur sensibilité extrême à la détection. Il est possible de détecter une protéine distincte marquée d'un point quantique dans une cellule vivante [42].

Des points quantiques sont déjà utilisés synthétiques en électronique (panneaux d'affichage et télévisions à écran plat), mais leur utilisation aux fins thérapeutiques ou

diagnostiques, n'a pas encore été approuvée à cause de préoccupations relatives à leur toxicité éventuelle. La recherche actuelle laisse croire que, dans certaines conditions, les points quantiques peuvent poser des risques pour l'environnement et la santé des personnes [43].

V.5. Application dans des réactions d'oxydation

Les catalyseurs à base d'or sont actifs dans plusieurs réactions telles que l'oxydation de CO, l'oxydation préférentielle de CO en présence d'un excès d'hydrogène (PROX), la réaction de déplacement du gaz à l'eau (water Gas shift), l'oxydation sélective des hydrocarbures et des molécules contenant de l'oxygène (aldéhydes, alcools, sucres), et l'hydrogénation sélective [44].

V.6. Application en spintronique

La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnéto-résistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 à Orsay par l'équipe de A. Fert.

La magnéto-résistance géante est un outil de choix pour détecter des champs magnétiques de très faible amplitude. L'application principale développée dans les années 90 concerne les têtes de lecture pour disques durs d'ordinateurs. Un petit élément magnéto-résistif détecte la variation de champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e. g. disque dur, disquette, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme d'impulsions électriques images du changement de résistance. Aujourd'hui, la totalité de la production mondiale des têtes de lecture/écriture pour disques durs (environ 1 milliard de têtes par an) est constituée de têtes magnéto-résistives de type vanes de spin. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

L'électronique de spin est encore une science en pleine expansion dont nous n'entrevoions qu'une partie du potentiel. La possibilité de combiner la fonction de stockage et de reconfiguration (à travers l'élément magnétique) à la fonction de manipulation et d'amplification (à travers l'élément semi-conducteur) devrait ouvrir la voie à une génération de composants électroniques ou optoélectroniques « intelligents », combinant des fonctions de mémoire, de traitement logique et de communication sur une même puce. L'avènement des

MRAM en substitution des mémoires Flash telles qu'utilisée aujourd'hui, par exemple, dans les applications nomades (téléphones portables, assistants personnels, appareils photo numériques, etc.), n'est que le premier pas d'une révolution annoncée [45].

La faible taille des nanoparticules leur confère des propriétés intéressantes : elle offre en effet une importante surface spécifique et une grande stabilité. Ces particules ont effectivement l'avantage dans différents domaines industriels par exemple :

- ❖ **L'automobile** : peintures extérieures anti-rayures et antisalissures, additifs pour diesel permettant une meilleure combustion, pneumatiques plus durables et recyclables...
- ❖ **L'aéronautique et l'espace** : matériaux renforcés et plus légers...
- ❖ **L'électronique et les communications** : processeurs miniaturisés, écrans plats...
- ❖ **Les cosmétiques** : L'industrie des cosmétiques est la deuxième industrie utilisant le plus de nanoparticules de dioxyde de titane TiO_2 après l'industrie de la peinture dont nous reparlerons un peu plus loin.

Les nanoparticules sont utilisées dans pratiquement tous les types de produits de soins corporels que l'on trouve sur le marché (crèmes solaires, anti-âges, dentifrices...).

- ❖ **Les matériaux et la chimie** : verres et ciments autonettoyants, textiles antibactériens.
- ❖ **La pharmacie, le biomédical et les biotechnologies** : médicaments délivrés uniquement à des organes précis, surfaces biocompatibles pour implants...
- ❖ **L'énergie** : entreposage sécuritaire de l'hydrogène pour utilisation comme combustible propre...
- ❖ **L'environnement** : traitement des effluents par photocatalyse...
- ❖ **La défense** : détectrice d'agents chimiques et biologiques...
- ❖ **L'alimentaire** : emballages, compléments alimentaires, durcisseur, nano capsules contenant des vitamines, antibactérien, anti-fluidisant ...

VI. HISTORIQUE DES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les, de la pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier Par ailleurs, des peaux et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Les colorants ont été appliqués dans colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de

synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [46]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à plus de 800 000 t/an et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [47].

La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2646 t/an ; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³ /jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³ /jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [48] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : réactive Black 5).

VI.1. Classification des colorants

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [49]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [50].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo(-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino(-NHCH ₃)
Carbonyl(=C=O)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl(-C=C-)	Hydroxyl(-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy(-OR)
Sulphure(>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.)

VI.1.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [50] (tableau I-1).

VI.1.1.1. Les colorants azoïques

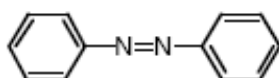


Figure I.5: groupements azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

VI.1.1.2. Les colorants anthraquinoniques

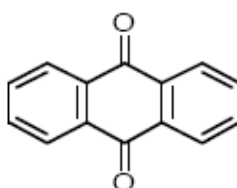


Figure I.6: Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

VI.1.1.3. Les colorants indigoïdes

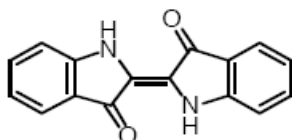


Figure I.7: Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

VI.1.1.4. Les colorants xanthène

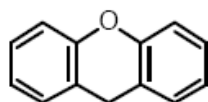


Figure I.8: Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

VI.1.1.5. Les phtalocyanines

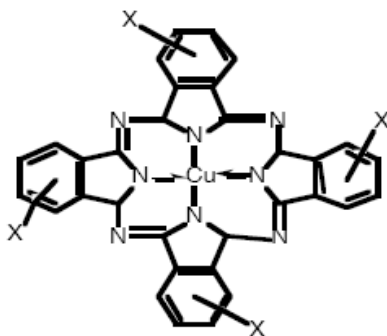


Figure I.9: Les colorants phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

VI.1.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

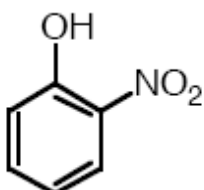


Figure I.10: Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

VI.1.1.7. Les colorants triphénylméthanés

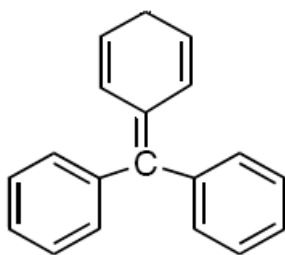


Figure I.11: Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

VI.2. Propriétés physico -chimiques du colorant étudié

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de colorant azoïque nommée :

- Réactive Black 5 (RB5)

La formule brute de ce colorant est $C_{26}H_{25}N_5O_{19}S_6, 4Na$ ($M = 991,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Soluble dans l'eau, il donne une coloration bleu sombre.

Sa structure moléculaire se présente comme suit

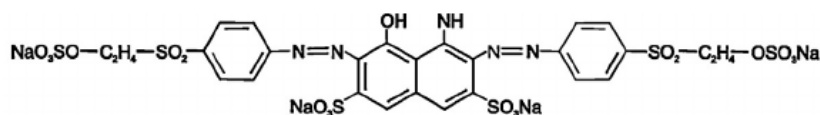


Figure I.12: Structure moléculaire du Réactive Black 5 (RB5, $\lambda_{\text{max}} = 599 \text{ nm}$)

Le Réactive Black 5 que nous avons utilisé est de Sigma Aldrich et la pureté est de 55%.

❖ Toxicité

Le Reactive Black 5 ou le Remazol 5 est aussi un colorant de synthèse de type azoïque (diazotique). Une étude a été réalisée par Nilsson dans 15 industries suédoises chez 1142 salariés dont 162 étaient exposés aux colorants, 6% se plaignaient des symptômes respiratoires et ou nasaux, apparus 9 fois sur 10 moins d'un an après le début de l'exposition. L'allergie aux colorants réactifs a été confirmée pour 3% d'entre eux. Particulièrement le Reactive Black 5 a donné tous les tests positifs

VI.3. Les colorants et leurs impact environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [51]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire

VI.3.1. Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette

substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-13).

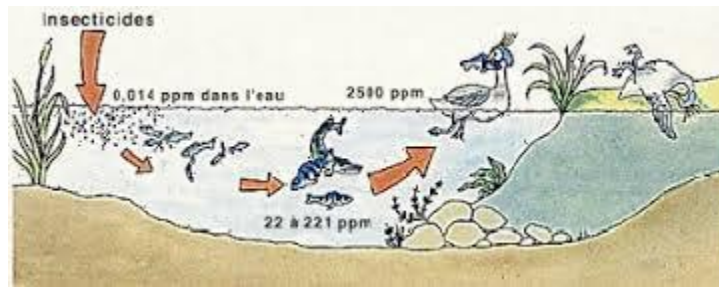


Figure I-13 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [52].

VI.3.2. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [53,54]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [55]. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [56]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des

ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [57]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues muta géniques et cancérigènes [58-61].

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [62]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [63].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet muta génique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [64]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale. Tout ça ont fait appel au développement de différentes technologies de traitement afin de permettre le respect des normes de plus en plus exigeantes.

VI.4. Les procédés classiques de traitement des eaux

Traditionnellement, différents traitements ont été mis en œuvre dans le but d'éliminer des polluants organiques. Parmi ces procédés, nous pouvons citer : l'adsorption sur charbon actif, les traitements chimiques (l'oxydation thermique, la chloration et l'ozonation), les traitements physico-chimiques (coagulation-floculation) et les traitements biologiques.

VI.4.1. Adsorption sur charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus utilisés industriellement pour le traitement des micropolluants organiques et minéraux [65]. Ils sont composés de

microcristallites élémentaires de graphite assemblées avec une orientation aléatoire. La surface de charbon actif est essentiellement non polaire. Dans ce sens, il est utilisé, de préférence, pour piéger les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Cependant, un caractère acide ou basique de la surface d'un charbon actif peut être obtenu par différents traitements physico-chimiques. Les charbons actifs présentent d'excellentes propriétés texturales (grande diversité de la porosité (microporeux, mésoporeux et macroporeux), grande surface spécifique (500 à 1500 m²/g), large gamme de granulométrie), qui permettent d'expliquer leur grand pouvoir d'adsorption et leur application pour le traitement des effluents colorants textiles. Cependant, le charbon actif pose des problèmes d'élimination après usage et de saturation rapide ce qui demande des étapes de régénération très coûteuses en énergie.

Afin d'éviter ces problèmes, de nombreuses études ont été menées pour remplacer le charbon actif par d'autres adsorbants tels que : les alumines activées, les gels de silice et les résines commerciales.

VI.4.2. Traitements chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques classiques utilisent des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium (KMnO₄), l'hypochlorite de sodium (HClO), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), l'ozone (O₃) et le chlore (Cl₂). L'application de ce procédé sur le traitement des eaux polluées permet d'augmenter la biodégradabilité du polluant sans affecter la teneur en Carbone Organique Total (COT). En effet, il a été démontré, que la décomposition de produits organiques est partielle dans certains cas, et que les nouveaux composés obtenus peuvent être plus toxiques que le polluant parent. En particulier, l'utilisation du chlore comme oxydant chimique, peut conduire à la formation de substances cancérigènes, notamment des dérivés organo-halogénés qui font l'objet de nombreux débats. Contrairement au peroxyde d'hydrogène, l'ozone moléculaire dissout est capable d'oxyder directement de nombreux composés organiques. Cependant, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide en dioxygène. Par conséquent, l'oxydation chimique par O₃ ou H₂O₂, est de préférence mise en œuvre dans les conditions qui favorisent les mécanismes radicalaires (décomposition en radicaux OH•) [66].

VI.4.3. Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

Ce traitement permet d'éliminer les matières en suspension et les particules colloïdales qui n'ont pas tendance à s'agglomérer naturellement à cause de la répulsion entre les particules portant la même charge. Ce procédé est divisé en deux étapes : la coagulation et la floculation (Figure I-14).

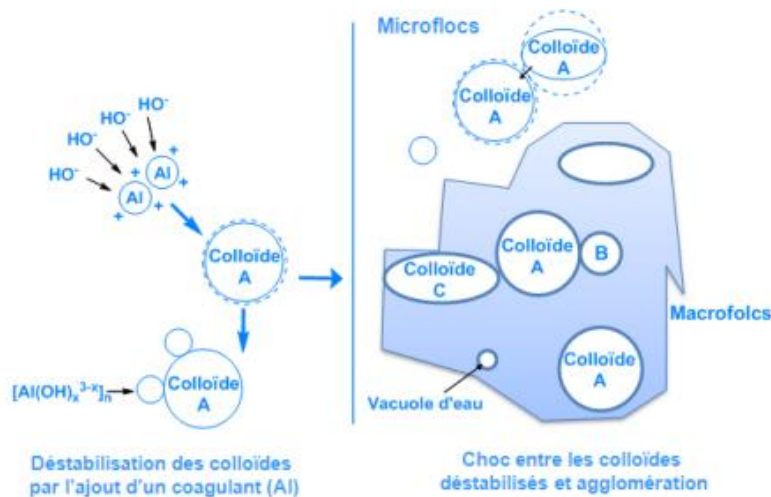


Figure I-14. Principe de la coagulation-floculation [67].

La coagulation est basée sur la destabilisation des particules colloïdales après l'ajout d'un ou plusieurs produits chimiques nommés coagulants. Les coagulants à base de fer ou d'aluminium ($FeClSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$), réagissent avec les ions hydroxydes, formant ainsi des floccs d'hydroxydes métalliques. Ces derniers s'adsorbent à la surface des colloïdes grâce à des interactions électrostatiques entraînant leur destabilisation et leur agglomération sous forme de microflocs. Le pontage de ces microflocs, grâce à un adjuvant de floculation (polymères naturels, minéraux ou de synthèse), conduit à la formation de floccs plus denses, volumineux et surtout facilement séparables par flottation ou décantation. Il est généralement recommandé de contrôler la concentration de flocculant dans la solution. Une surdose du flocculant ionique peut provoquer une inversion de charge et une réstabilisation des particules colloïdales [68]. Bien qu'elle soit bien adaptée au traitement des effluents industriels chargés en colorants textiles, la coagulation-floculation est limitée par la formation des boues et le couplage obligatoire au traitement chimique.

VI.4.4. Conclusion sur les procédés classiques

La facilité de mise en œuvre des procédés classiques et leur contribution à améliorer significativement la qualité de l'eau justifient leur large application au niveau industriel. Cependant, ces procédés ont leurs limites techniques et/ou économiques, en particulier pour les eaux fortement chargées en matières organiques, d'où la formation d'importantes quantités de boues toxiques. Pour éliminer efficacement les polluants organiques, il apparaît important de trouver des techniques complémentaires ou alternatives aux traitements classiques. Une voie possible est la mise en œuvre des Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

VI.5. Les procédés d'oxydation avancée (POA) de traitement des eaux

VI.5.1. Généralités sur les POA

En 1987, Glaze a donné la définition suivante : « Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [69]. Ces procédés sont particulièrement appropriés pour le traitement d'effluents chargés en produits bio-récalcitrants, toxiques et/ou non-biodégradables. Ils peuvent être utilisés également en prétraitement pour augmenter la biodégradabilité de certains composés [70].

Les POA présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques tels que [71] :

- ❖ La génération dans le milieu d'espèces très réactives et très oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ces radicaux présentent l'avantage d'être peu sélectifs et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques ;
- ❖ La minéralisation totale du polluant organique en CO_2 , H_2O et ions inorganiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO ($\text{DCO} > 10 \text{ g/L}$) contrairement aux technologies conventionnelles ;
- ❖ Ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel ;
- ❖ Ils sont faciles à mettre en œuvre et moins coûteux ;
- ❖ Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables, pouvant ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques ;
- ❖ Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants toxiques comme le chlore ;

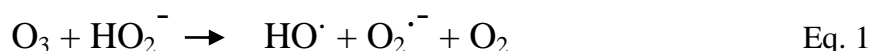
VI.5.2. Classification des POA

Les POA peuvent être classés en quatre types : les procédés basés sur l'ozonation (i.e. O₃/ H₂O₂, O₃/ UV, O₃/ H₂O₂/UV), les procédés basés sur le réactif de Fenton (i.e. Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV), les procédés basés sur un semi-conducteur tel que la photocatalyse (ex. TiO₂/UV) et les procédés basés sur l'électro-oxydation. Dans un premier temps, nous allons présenter les mécanismes généraux intervenants dans chaque procédé, afin de montrer leurs avantages et inconvénients.

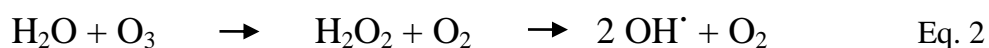
VI.5.2.1. Procédés basés sur l'ozonation

Dans le but d'accélérer la décomposition de l'ozone et de produire une quantité plus grande de radicaux hydroxyles, l'ozonation est souvent couplée soit à l'H₂O₂ dans le procédé dit "peroxonation" (O₃/H₂O₂) ; soit à l'irradiation UV (O₃/UV) ou les deux ensemble (O₃/H₂O₂/UV). Le dernier procédé est le plus efficace puisqu'il combine plusieurs voies de formation des radicaux OH[•], et offre de ce fait de plus larges applications. Les radicaux hydroxyles peuvent être formés selon deux voies :

- A partir du système (O₃/ H₂O₂), dont l'H₂O₂ réagit, sous sa forme ionisée HO₂⁻, avec l'ozone pour générer des radicaux libres (OH[•] et O₂^{-•}) selon la réaction suivante [72] :



- A partir du système (O₃/ UV), dont l'ozone présent dans l'eau absorbe les irradiations UV à une longueur d'onde maximale de 253 nm ce qui conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation suivante [73] :



VI.5.2.2. Procédés basés sur le réactif de Fenton

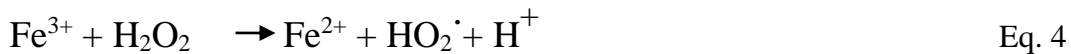
Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin de 19^{ème} siècle, son application en POA pour dégrader les polluants organiques n'a été expérimentée qu'à la fin des années 1960 [72]. Le système de Fenton classique est un mélange de deux réactifs, le fer ferreux (Fe²⁺) et le peroxyde d'hydrogène.

La réaction principale du procédé Fenton est basé sur la décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) en présence de sels métalliques (en particulier du fer) pour générer des espèces

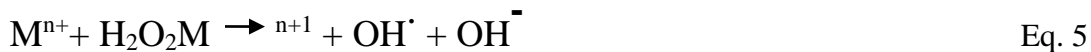
radicalaires très réactives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis des polluants organiques (Eq. 3) [74].



Les ions ferriques ainsi formés peuvent ensuite réagir avec H_2O_2 pour régénérer les ions Fe^{2+} selon la réaction suivante :



D'autres métaux possédant deux états d'oxydation ou plus (généralement les métaux de transition) sont susceptibles d'initier la réaction de décomposition d' H_2O_2 tels que Cr, Ti, Al, Cu, Co et Mn (Eq. 5). Dans certains cas, un effet de synergie a pu être mis en évidence, en particulier pour le cuivre et le manganèse [75].



VI.5.2.3. Procédés basés sur un semi-conducteur

Suite à l'irradiation d'un semi-conducteur (ex. TiO_2), dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, une excitation d'un électron (noté e_{CB}^-) vers la bande de conduction aura lieu laissant ainsi un trou (noté h_{VB}^+) dans la bande de valence (Fig. 3). Les entités formées peuvent ensuite se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du catalyseur et, ainsi réagir avec un accepteur (O_2) ou un donneur (H_2O) d'électrons pour générer des radicaux libres. Les entités e_{CB}^- et h_{VB}^+ , peuvent contribuer directement à la dégradation des produits organiques à la surface du semi-conducteur.

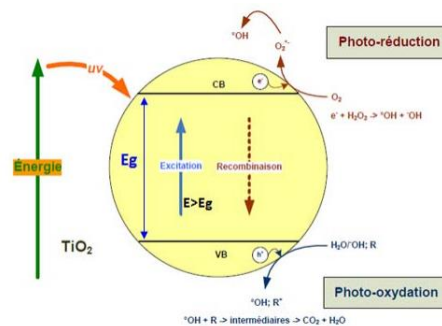


Figure I-15. Photo-excitation d'un semi-conducteur de type TiO_2 [76].

En outre, les trous peuvent réagir avec l'eau ou les ions hydroxydes pour générer les radicaux OH[•], tandis que, les électrons réagissent avec l'O₂ pour générer des radicaux O₂^{-•} ou du peroxyde d'hydrogène. Le TiO₂ est largement utilisé en photocatalyse parce qu'il est stable dans un large domaine de pH, moins toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs (ZnO, CdS ou ZnS) [18].

VI.5.2.4. Procédés basés sur l'électro-oxydation

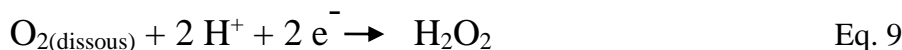
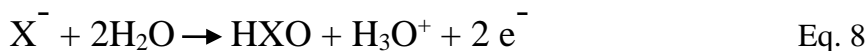
Les eaux polluées peuvent être traitées par action directe ou indirecte d'un courant électrique au cours de l'électrolyse. Plusieurs électrodes anodiques sont couramment utilisées telles que SnO₂, Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂, Ti/SnO₂, PbO₂ et BDD (Boron Doped Diamond) [77]. Le mécanisme d'oxydation électrochimique s'effectue généralement en deux étapes : 1 ère étape : la production de radicaux hydroxydes sur l'électrode métallique notée M :



2 ème étape : l'oxydation de produits organiques (R) par les radicaux OH[•] :



Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente ce qui nécessite de générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite avec les molécules organiques. L'action indirecte est obtenue par l'oxydation des halogénures (X = I⁻, Cl⁻, Br⁻), ou encore par la réduction de l'oxygène dissout, ce qui permet de générer différents oxydants chimiques comme HClO, HBrO, IOH ou H₂O₂ selon les équations suivantes [78]:



VI.6. Performances des différents POA

Pour chaque cible, l'efficacité de chaque système d'oxydation avancée dépend de nombreux facteurs tels que :

- ❖ La qualité d'eau à traiter, laquelle est fonction de son origine, de sa composition et de la concentration en polluants ;
- ❖ L'intensité et la pénétration des rayonnements UV dans le cas des procédés

photochimiques ;

- ❖ La dose de réactif (catalyseur solide, oxydant chimique) qui agit sur les vitesses des différentes réactions et sur le transfert de matière ;
- ❖ La géométrie et le dimensionnement du réacteur qui influent sur la qualité de la mise en contact et le temps de réaction.

Depuis leur introduction sur le marché dès les années 1970, plus de 150 installations des Procédés d'Oxydation Avancée ont été mises en œuvre à l'échelle industrielle.

Le domaine d'application de ces procédés est ainsi multiple et cible une large gamme de polluants tels que les pesticides, les colorants textiles, les Composés Organiques Volatiles (COV), les solvants, les explosifs, les cyanures et etc. (Tableau 1) [79,80]. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés.

Tableau I.2. Les principales installations de taille industrielle des Procédés d'Oxydation Avancée.

Procédé	Applications	Cible à éliminer
Procédé basé sur l'ozonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Eau potable Industrie électronique	Pesticides, Goûts, Composés organiques traces
Procède Fenton (Fe/H ₂ O ₂)	Raffineries Métallurgie Industrie Agroalimentaire Industrie textile Industrie du papier Eaux souterraines Ixiviats de décharge Eaux industrielles	Phénols Huiles Cyanures Colorants textiles
Procède basé sur un Semi-conducteur (TiO ₂ /UV)	Industrie chimique Industrie électronique Armement Eaux industrielles	Composés Organique Volatiles (COV), Explosifs aromatiques
Procède base sur L'électro-oxydation	Application limitée Pour le traitement des eaux usées municipales ou industrielles	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) Hydrocarbures Aromatiques Pesticides Explosifs : trinitrotoluène (TNT), Royal Démolition Explosive (RDX)

Les conditions générales d'application, ainsi que les principaux avantages et inconvénients des POA présentés pour le traitement des eaux polluées, sont récapitulés dans le tableau 2 [76]. Une dégradation efficace et une minéralisation presque totale peuvent être obtenues particulièrement par le procédé Fenton qui couvre une large gamme de concentrations en polluants ($1 \text{ mg/L}^{-10} \text{ g/L}$). En comparaison, les autres procédés (O_3/UV et TiO_2/UV) sont souvent limités par le transfert de matière, alors que l'électro-oxydation est assez coûteuse du point de vue de la consommation énergétique. Cependant, le procédé Fenton requiert l'ajout de réactifs (Fe^{2+} et $\text{l'H}_2\text{O}_2$) et l'élimination du fer résiduel (limitation par le pH), ce qui rend le procédé assez coûteux. Actuellement, les recherches s'orientent sur l'optimisation de la quantité de réactifs ajoutés et sur le choix des catalyseurs pour une application du procédé Fenton satisfaisante

Tableau I.3 : Performance des POA pour la dégradation des polluants organiques

Procédé	Conditions d'applications	Avantages	Inconvénients
Procédé basé sur l'ozonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	pH neutre $[\text{R}]_0 = 1 \mu\text{g/L} - 20 \text{ mg/L}$ $t = 10 \text{ min}$ $\text{O}_3 = 2 - 10 \text{ mg/L}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3 = 0,5 \text{ mol/mol}$	Oxydant puissant Production relativement simple des radicaux libre Minéralisation élevée Temps de contact court Biodégradabilité améliorée	Traitement onéreux Vitesse de réaction limitée entre O_3 et H_2O_2 Faible solubilité de O_3 dans l'eau Forte consommation énergétique
Procédè Fenton ($\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$)	pH acide $[\text{R}]_0 = 2 \text{ mg/L} - 10 \text{ g/L}$ $t = 30 - 60 \text{ min}$ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{R} = 6 - 20 \text{ mol/mol}$	Mise en œuvre facile Oxydant puissant Décoloration rapide de la solution Minéralisation du colorant organique	Requiert un apport constant en H_2O_2 Régénération limitée du catalyseur Très sensible au pH Transport, stockage et manipulation d' H_2O_2
Procédé basé sur un Semi-conducteur (TiO_2/UV)	pH acide à basique $\text{TiO}_2 = 1 - 30 \text{ g/L}$ $[\text{R}]_0 = 50 - 100 \text{ mg/L}$ $T = 25 - 140 \text{ min}$	Installation simple Dégradation efficace des polluants organique	Limiter par le Transfert de masse Nécessite de récupération de catalyseur après réaction Efficacité et durée de vie limitée des lampes UV Applique en polluant organique
Procédé basé sur L'électro-oxydation	$[\text{R}]_0 = 50 - 1000 \text{ mg/L}$	Elimination efficace des polluants organiques Pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques	Efficacité du courant diminue au cours du traitement Réaction parasite (formation d' O_2)
R : composé organique. $[\text{R}]_0$: concentration initial en R. t : temps de réaction.			

VI.7. Conclusion sur les POA

Les POA sont efficaces pour l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. Ils peuvent être mis en œuvre comme traitement unique (minéralisation totale, formation de produits moins ou non toxiques), ou être combinés avec d'autres procédés classiques (ex. coagulation-floculation), et ce, afin de pallier à certaines contraintes spécifiques des POA et faciliter ainsi leur insertion dans les filières de traitement des eaux et des effluents industriels.

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à la dégradation de tout type de matière organique n'existe pas. C'est pourquoi, il convient de choisir le procédé le mieux adapté à une application donnée. Ainsi par exemple, le réactif de Fenton semble prometteur pour la dégradation des effluents chargés en colorants textiles puisque les autres procédés photochimiques ne sont pas directement applicables (limitation par la turbidité de l'eau). Dans ce qui suit, nous allons détailler l'état de l'art relatif au procédé Fenton en phase homogène, tout en expliquant les différentes réactions mises en jeu, ainsi que l'effet de certains paramètres sur l'efficacité du procédé.

VI.8. Procédés Fenton en phase homogène

VI.8.1. Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

En 1876, H. Fenton a décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Des expériences réalisées en 1894 ont démontré que cette coloration était due à l'oxydation de l'acide tartrique [81]. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont montré que l'espèce oxydante à $\text{pH} < 3$ était le radical hydroxyle OH^\bullet [82]. En 1979, la présence du radical hydroxyle a été observée par spectroscopie de résonance de spin électronique [83]. En milieu neutre, d'autres études ont proposé la formation du radical superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet -}$) ou de l'ion ferryle (FeO_2^+) comme espèces oxydantes [84]. Les nombreux travaux menés sur l'oxydation par le réactif Fenton en phase aqueuse, ont permis d'établir l'ensemble des réactions mises en jeu. Ces réactions peuvent être divisées en deux grandes catégories selon l'absence ou la présence d'un polluant organique.

VI.8.1.1. Principales réactions en l'absence de polluants organiques

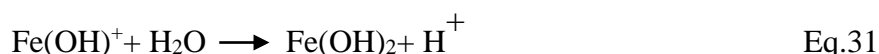
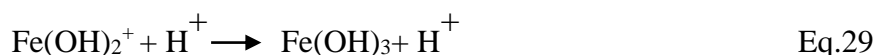
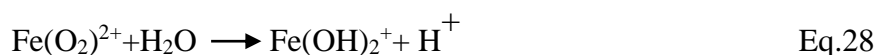
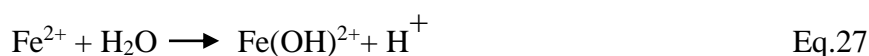
Les principales réactions impliquées dans la décomposition de l' H_2O_2 en présence de fer (Tableau I.4) peuvent être divisées en trois étapes : l'initiation, la propagation de chaîne et les réactions de terminaison.

Tableau I.4: Les principales réactions en procédé Fenton en phase homogène [85,86]

La réaction	La constante de vitesse correspondante	
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\cdot$	$K = 6,3 \times 10^1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.10
$\text{OH}^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	$K = 3,3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.11
$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{OH}^\cdot$	--	Eq.12
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$K = 3,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.13
$\text{HO}_2^\cdot \rightleftharpoons \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\text{pKa} = 4,8$	Eq.14
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$K < 2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.15
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot$	$K = 2,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.16
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} + \text{H}^+$	$K = 3,1 \times 10^3$	Eq.17
$\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot$	$K = 2,7 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.18
$\text{OH}^\cdot + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$K = 5,3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.19
$\text{HO}_2^\cdot + \cdot\text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}$	$K = 8,3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.20
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_2^{\cdot-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$K < 0,35$	Eq.21
$\text{OH}^\cdot + \text{HO}_2^\cdot \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K = 0,71 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.22
$\text{OH}^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} \longrightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^-$	$K = 1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.23
$\text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$K = 9,7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	Eq.24
$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$K = 0,5$	Eq.25
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH}^\cdot + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	$K = 0,13-2,25$	Eq.26

- ❖ L'étape d'initiation : c'est l'ensemble des réactions qui impliquent la formation des radicaux libres à partir d'un réactif non-radicalaire (Eq. 10, 16 et 17-18). Il est à noter que le fer est susceptible de changer son état d'oxydation d'une façon réversible entre les formes Fe(II) et Fe(III).
- ❖ L'étape de propagation de chaîne : c'est la réaction d'un réactif radical avec un autre composé pour produire différents radicaux tels que OH[•] et HO₂[•] (Eq. 11 et 12).
- ❖ L'étape de terminaison : c'est la réaction d'un radical avec un autre composé sans produire des espèces réactives. Ces réactions sont dites « désirables » si elles impliquent la régénération de Fe(II) (Eq. 15) ou « indésirables » si elles conduisent à la recombinaison des radicaux entre eux (réactions de scavenging ; Eq. 19-24).

D'autres part, la prépondérance des différentes réactions élémentaires (Eq. 10-26) du procédé Fenton dépend fortement des conditions utilisées. En particulier, le pH a une influence importante sur les constantes de vitesse de certaines réactions du fait de la protonation ou de la dissociation de certaines espèces. Comme tous les métaux dissous dans l'eau, le fer ferrique est susceptible de s'hydrolyser en milieu aqueux selon les équations (27-31) [87].



Un schéma simplifié décrivant le procédé Fenton en présence du fer a été proposé (Figure I-16). Ces réactions sont plus ou moins applicables aux différents métaux de transition solubles dans l'eau, en particulier à ceux qui peuvent subir un changement de valence d'une unité (ex. Cu(I) en Cu(II)) [87].

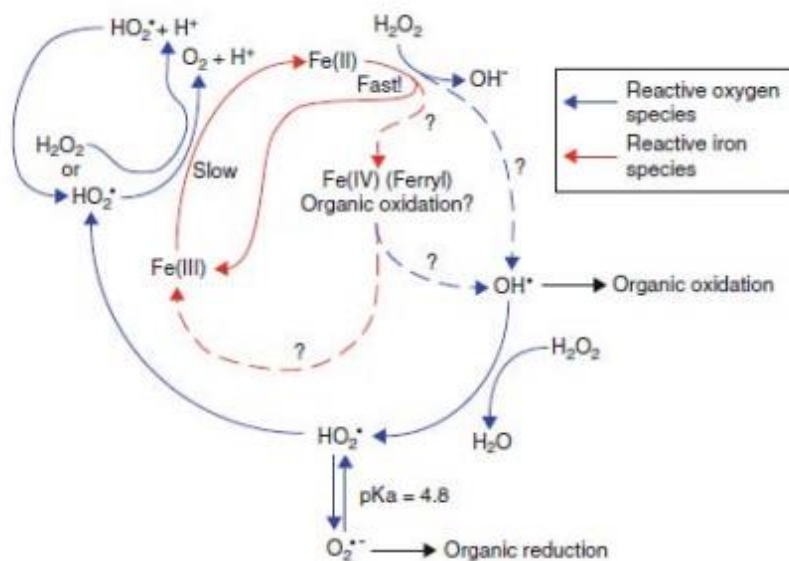
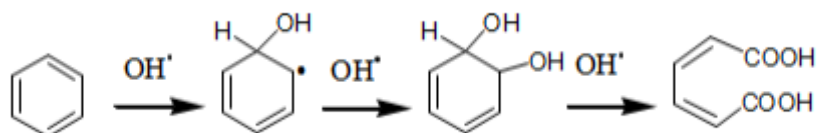


Figure I-16. Schéma simplifié de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'espèces fer solubles dans l'eau [87].

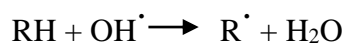
VI.8.1.2. Principales réactions en présence de polluants organiques

Les radicaux hydroxyles générés en solution par la réaction Fenton sont extrêmement réactifs et non sélectifs vis-à-vis des produits organiques, contrairement aux radicaux HO_2^* et O_2^{*-} qui présentent une faible réactivité et une sélectivité plus élevée. En revanche, l'oxydation de nombreux composés organiques par le peroxyde est très lente. Ainsi, l'attaque directe d'un substrat organique par H_2O_2 n'est souvent pas considérée. En présence d'un composé organique, les radicaux hydroxyles réagissent,

- Soit par un mécanisme d'addition sur une liaison insaturée (cycle aromatique, composé hétérocyclique, alcène ou alcyne) (Eq. 32) ;
- Soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène labile présent dans le substrat initial (RH) pour former les intermédiaires réactionnels radicalaires (R^*) (Eq. 33) [88].

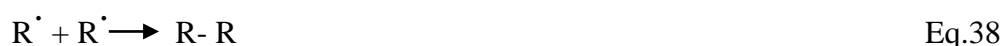
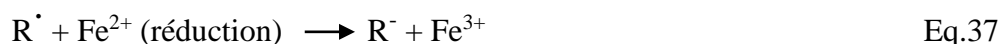
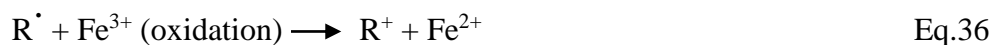


Eq.32



Eq.33

Les radicaux organiques intermédiaires (R^\cdot), peuvent ensuite être oxydés par H_2O_2 , O_2 et Fe^{3+} , ou réduits par Fe^{2+} , ou encore dimérisés (Eq. 34-38) [88].



Deux processus chimiques peuvent contribuer à l'élimination d'un polluant organique par le procédé Fenton : l'oxydation et la coagulation. La coagulation chimique est associée à la formation des complexes hydroxo-ferriques [89]. L'importance relative de l'oxydation et de la coagulation chimique est fonction du rapport Fe^{2+}/H_2O_2 . Selon Neyens et Baeyens [88], l'oxydation chimique prédomine pour des faibles rapports Fe^{2+}/H_2O_2 , tandis que la coagulation prédomine pour des rapports élevés. Ainsi, des relations stœchiométriques entre Fe^{2+} , H_2O_2 et RH doivent être établies pour maximiser l'efficacité de la dégradation

VI.9. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du procédé Fenton est fonction de nombreuses conditions opératoires telles que les concentrations initiales en réactifs (ions ferreux et H_2O_2), la température, l'effet des ions inorganiques et l'effet du pH [90].

VI.9.1. Effet de la concentration initiale en catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études [91], qu'une augmentation de la concentration en ions ferreux (Fe^{2+}) entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la décomposition d' H_2O_2 en radicaux OH^\cdot . Cependant, cet effet n'est observable que pour les faibles doses en ions ferreux. Pour des doses plus élevées en Fe^{2+} , l'efficacité de la dégradation diminue à cause de la consommation des radicaux OH^\cdot par les ions ferreux. En plus, la turbidité de la solution augmente en présence d'une grande quantité d'ions ferreux dissous dans l'eau, ce qui diminue l'efficacité du procédé photo-Fenton [88].

VI.9.2. Effet de la concentration initiale en H₂O₂

La concentration initiale en peroxyde d'hydrogène influence significativement sur le rendement de la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en H₂O₂ entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation puisqu'elle est liée au nombre des radicaux hydroxyles pouvant être générés. Toutefois, un excès important en peroxyde d'hydrogène peut devenir un facteur limitant dans le procédé Fenton en jouant le rôle de scavenger pour les radicaux (Eq. 11-25 et 26). Cet effet, peut diminuer l'efficacité de la dégradation surtout aux faibles temps de réaction, c'est-à-dire quand le niveau maximum de la dégradation n'a pas été déjà atteint [88] Par conséquent, la dose optimale de l'H₂O₂ peut être calculée à partir de la stœchiométrie théorique qui implique l'oxydation totale du polluant organique (i.e. CO₂ et H₂O) en présence de l'H₂O₂ [71]. Cependant, la quantité optimale en H₂O₂ est toujours supérieure à celle déterminée théoriquement, ce qui signifie qu'un excès en H₂O₂ est nécessaire dans la réaction Fenton afin d'obtenir une dégradation efficace tout en gardant à l'esprit « l'aspect économique »

VI.9.3. Effet de la température

Il a été montré que les faibles températures opératoires (T < 5°C) ralentissent la cinétique de dégradation des polluants organiques. Selon la loi d'Arrhenius (Eq. 39), une augmentation de la température peut accélérer la cinétique de la réaction Fenton [92].

Cependant, les températures relativement élevées (T > 50 °C) ont un impact négatif sur la réaction en favorisant la décomposition d'H₂O₂ en O₂ et H₂O. Ainsi, une température proche de l'ambiante (T = 25-30 °C) semble-t-elle la plus appropriée, la plupart des études expérimentales sont d'ailleurs menées dans ces conditions [71]

$$K = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 39}$$

Avec : k la constante de vitesse, A le facteur de fréquence tenant compte de la fréquence des collisions entre les réactifs, E_a l'énergie d'activation (J/mol), R la constante de gaz parfait (R = 8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹) et T la température (Kelvin). Toutefois, la présence simultanée de plusieurs réactions chimiques et physiques avec différentes énergies d'activation (l'oxydation des polluants organiques, la décomposition du peroxyde d'hydrogène, les réactions de propagation, la recombinaison des radicaux, la solubilité, la coagulation, etc.) rend difficile, voire impossible, d'extrapoler l'effet de la température sur une réaction donnée. Il est à noter

que, l'augmentation de la température provoquée par la décomposition exothermique d' H_2O_2 en présence d'un métal de transition, peut légèrement affecter la cinétique d'oxydation d'un polluant organique [87].

VI.9.4. Effet des ions inorganiques

La présence dans la solution aqueuse de divers ions inorganiques (Cl^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} ou PO_4^{3-}) peut modifier la quantité des radicaux hydroxyles présents dans le milieu et donc avoir un effet direct sur l'oxydation des polluants organiques. Ces composés peuvent agir selon deux modes, par piégeage de radicaux, ou par complexation des espèces libres Fe(II) et Fe(III) .

VI.9.5. Effet des sous-produits de dégradation

L'objectif poursuivi est souvent d'accomplir la minéralisation totale d'un polluant organique en CO_2 , H_2O et sels inorganiques (nitrates, chlorures, bromures et sulfates). Durant les étapes d'oxydation, de nombreux produits intermédiaires apparaissent dans le milieu. Si la réaction est suffisamment efficace et que les intermédiaires sont dégradables par les radicaux hydroxyles, une minéralisation totale peut être obtenue. Cependant, il a été montré que certains sous-produits peuvent également avoir un effet inhibiteur sur la réaction de Fenton. C'est notamment le cas des acides carboxyliques de faible poids moléculaires (acide acétique, acide formique, acide oxalique..) et/ou des produits organiques avec un hétéroatome (ex. Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-}) qui sont non-toxiques ou biodégradables [93]. L'accumulation de ces produits dans le milieu réactionnel peut affecter les conditions opératoires du système Fenton, en particulier le pH qui peut devenir plus acide [87]. D'autre part, certains sous-produits (malonates, citrates, etc) peuvent jouer le rôle d'agent stabilisant pour le peroxyde d'hydrogène. Ces composés peuvent complexer le fer soluble dans l'eau afin de diminuer la vitesse de décomposition d' H_2O_2 et minimiser la précipitation du Fe(III) [87].

VI.9.6. Effet du pH

VI.9.6.1. Diagramme de Pourbaix du fer

Le pH du milieu réactionnel est le paramètre le plus important dans le procédé Fenton. Pour le fer, le pH optimal de la réaction Fenton est souvent compris entre 2,8 et 3,2 [88]. Pour comprendre ces observations, il faut examiner le diagramme de Pourbaix du fer en fonction du pH (Figure I-17). En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux

$[\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})^{6-x}]^n (3-x)^{n+} (2 < n < 15)$ dont la concentration relative dépend du pH. Pour simplifier, ces complexes seront représentés sans les molécules d'eau associées. Concernant les différentes espèces en solution aqueuse, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme des ions Fe(II) libres jusqu'à un pH compris entre 8 et 9 (Figure I-17).

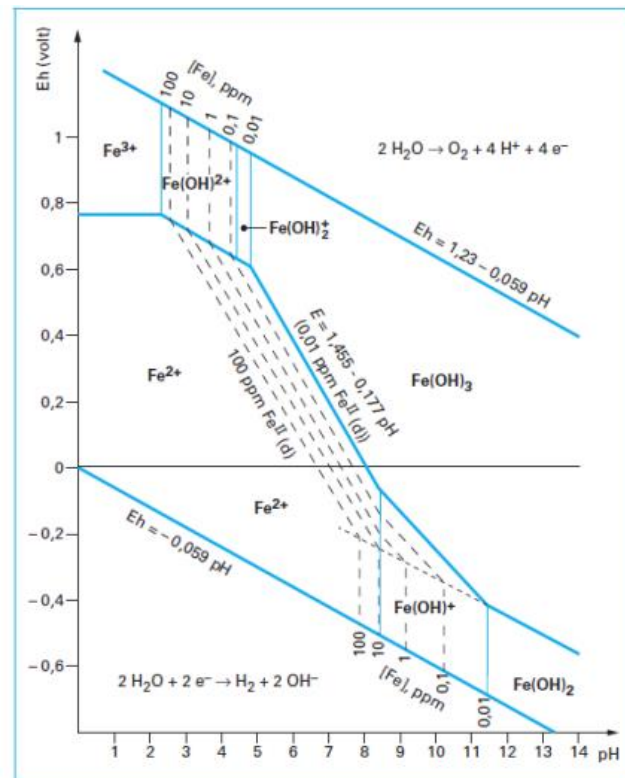


Figure I-17. Diagramme de Pourbaix de Fer dans l'eau [66].

Pour des valeurs plus élevées du pH, l'ion $\text{Fe}(\text{OH})^+$ devient prédominant, jusqu'à sa précipitation sous forme d'hydroxyde ferreux ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)_s à $\text{pH} = 11,35$. En ce qui concerne les ions Fe(III), on trouve de même les domaines de prédominance et de stabilité suivants (Figure I-18) :

- les ions Fe(III) libres à $\text{pH} < 2,3$;
- la forme FeOH^{2+} à $2,3 < \text{pH} < 4,5$;
- les complexes ferriques hydroxylés ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) à $4,5 < \text{pH} < 5$;
- le précipité $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} > 5$.

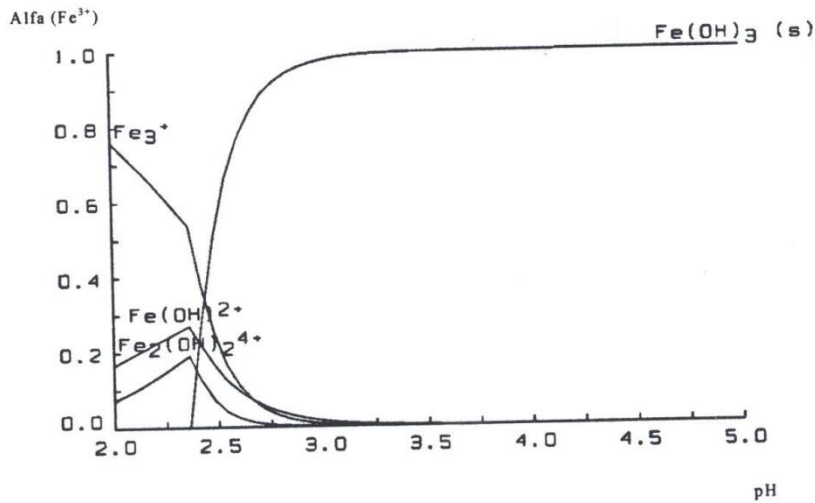
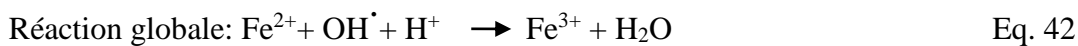


Figure I.18 : Diagrammes de zones de prédominance pour les espèces chimiques Fe (III) en solution aqueuse [94].

En milieu très acide ($\text{pH} < 2,8$), la consommation des radicaux hydroxyles par les ions H^+ , avec une constante de vitesse relativement élevée ($k = 7 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) (Eq. 42), peut diminuer l'efficacité de la réaction de Fenton [88] :



A des pH supérieurs à 4,5, les complexes ferriques hydroxylés ($\text{Fe}(\text{OH})_2^+$) et la forme précipitée ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) sont prédominants (Figure I-18). Ces complexes sont très stables et ne peuvent pas réagir avec le peroxyde d'hydrogène. Ainsi, la réduction de Fe(III) en Fe(II) devient très lente et la régénération des ions Fe(II), comme initiateur de production des radicaux hydroxyles, devient encore plus limitante. De plus, la cinétique de décomposition du peroxyde d'hydrogène en H_2O et O_2 est accélérée en milieu neutre et basique, ce qui peut également diminuer l'efficacité des réactions de Fenton [87].

La figure I-19 montre que deux espèces solubles $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ sont produits à un faible pH qui se transforment en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans une solution aqueuse à un pH entre 6 et 9,5. Pour un pH supérieure à 9,5 des anions monomères $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ sont les espèces

dominantes qui sont formées par la dissolution de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

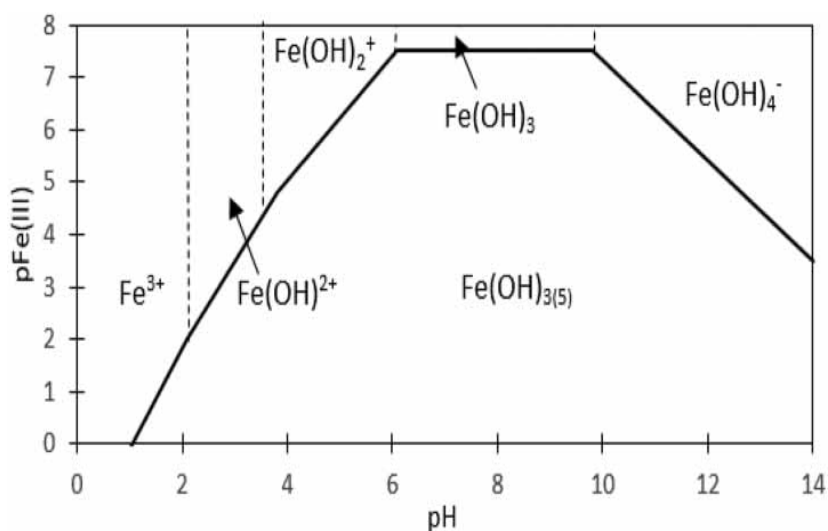


Figure I.19 : Diagrammes de zones de prédominance pour les espèces chimiques Fe (III) en solution aqueuse [95].

VI.9.6.2. Diagramme de Pourbaix d'aluminium :

Nous avons considéré jusqu'au ici l'équilibre Al- ions Al (aluminate). On va considérer maintenant que la solution aqueuse contient d'autres ions. La stabilité de la surface de l'aluminium, en fonction du pH, peut être extraite du diagramme E-pH, également nommé diagramme de Pourbaix (Figure I-20) [96].

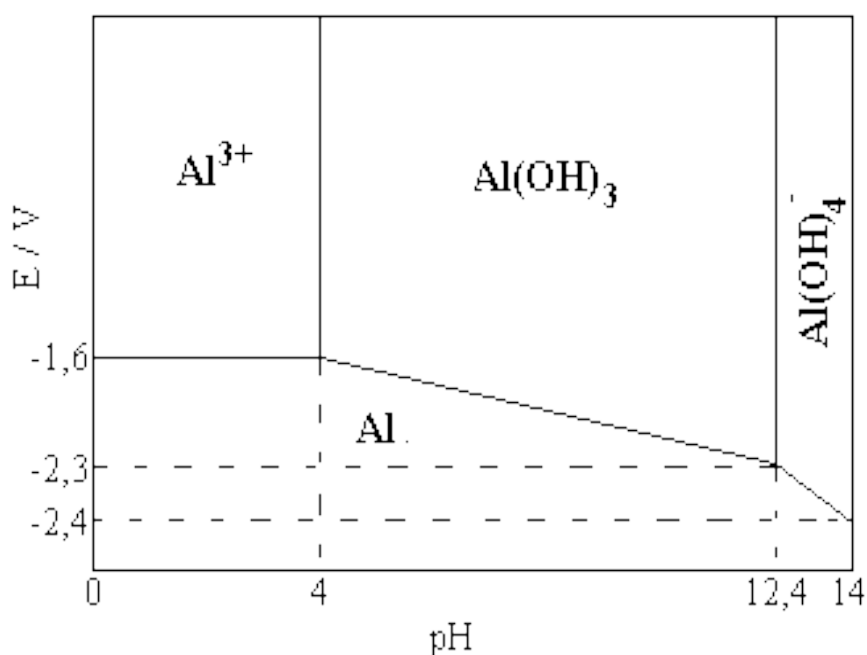


Figure I.20 : Diagramme de Pourbaix d'aluminium dans l'eau

Le diagramme E-pH de l'aluminium illustre bien la propriété amphotère du métal : il est attaqué en milieu acide et en milieu alcalin. Le diagramme de Pourbaix de l'aluminium est constitué de 4 domaines correspondant à trois états distincts :

- Corrosion, s'il existe un produit de corrosion soluble,
- Passivation, si le métal peut se recouvrir d'un oxyde ou hydroxyde insoluble,
- Immunité, s'il est dans des conditions pour lesquelles il ne peut pas être corrodé (la concentration des ions Mn^+ est $< 10^{-6}$ M).

Dans les solutions aqueuses ($4 < pH < 9$) un film d'oxyde d'une épaisseur de 50Å protège le métal (passivation).

L'aluminium n'est corrodé de manière homogène que dans une solution très acide, avec formation d' Al^{3+} , ou dans une solution alcaline, avec formation d'aluminates (AlO_2). La résistance et la stabilité de la couche d'oxyde dépendent du milieu ambiant, de la composition de l'alliage et de la structure microscopique du métal (en fonction des traitements thermiques appliqués).

Le comportement électrochimique de l'aluminium n'est influencé que par le film d'oxyde naturel qui régit la tenue à la corrosion de l'aluminium [97].

La corrosion par piqûres, en revanche, se développe dans tous les milieux naturels, sous forme de cavités de profondeurs variables. Les conditions d'initiation et de propagation de la piqûration sont bien connues, même s'il s'agit d'un phénomène très complexe, dont le mécanisme n'est pas totalement déterminé. Un mécanisme en dix étapes a toutefois été proposé pour expliquer son développement [98] :

- Adsorption des ions chlorures dans les micro défauts du film d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , assistée par un fort champ électrique à travers cette couche passive ;
- Réduction lente du dioxygène sur la surface cathodique ;
- Rupture diélectrique du film d'alumine aux micro défauts ;
- Oxydation rapide de l'aluminium exposé à l'électrolyte ;
- Re passivation de la majorité des piqûres : à ce stade, la densité de micro piqûres (0,1-1 μm) est forte (106/cm²) ;
- Propagation de quelques micro piqûres.
- Acidification de la solution ($pH < 3$) dans les piqûres propagées ;
- Précipitation sous forme de dôme de l'hydroxyde d'aluminium au-dessus des piqûres
- Corrosion de l'aluminium dans les piqûres, sous l'action agressive de la solution ;

production de dihydrogène gazeux et dégagement sous forme de bulles ;

- Re passivation des piqûres, reformation du film d'alumine en surface et dilution de la solution dans les piqûres jusqu'à la composition de l'électrolyte.

La figure I-21, schématise ce mécanisme. Les réactions électrochimiques, intervenant dans les processus de corrosion galvanique et piqûration, sont identiques et nécessitent une zone cathodique et une zone anodique pour se produire. Le mécanisme proposé pour la corrosion par piqûres servira donc de base pour expliquer la corrosion galvanique.

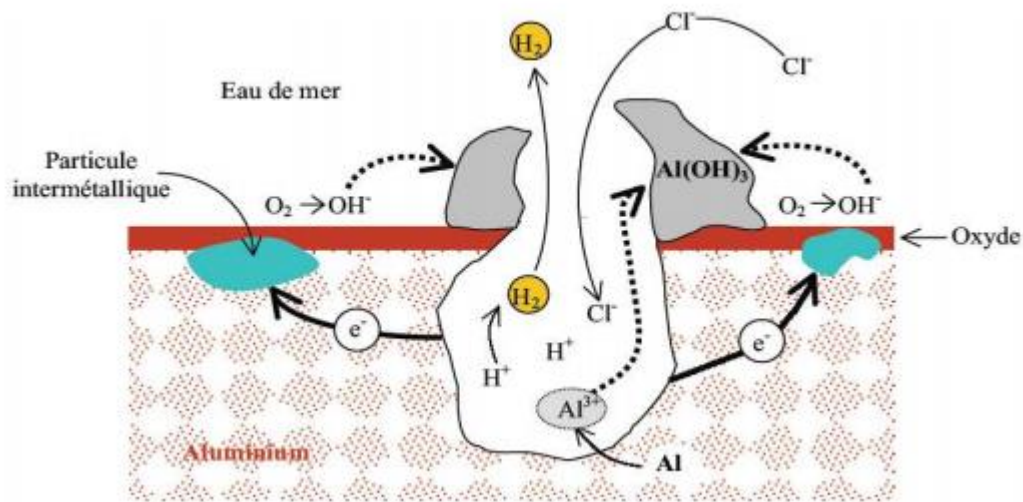


Figure I.21 : Proposition de mécanisme de la piqûration de l'aluminium [99].

VI.9.6.3. Diagramme de Pourbaix de Cobalt :

Le diagramme de Pourbaix montre l'électrodéposition de cobalt à $pH < 4.00$ se produit avec une réaction de détachement d'hydrogène. Pour le $pH > 4.00$, l'électrodéposition du cobalt se fait par l'intermédiaire de $Co(OH)_2$ formant dans la solution d'électrode d'interface. Dans le procédé d'électrodéposition au cobalt la solution d'électrode d'interface devient alcaline en raison de la réduction de l'eau. L'alcalinisation locale qui se produit dans la solution d'électrode d'interface peut provoquer la précipitation du $Co(OH)_2$ comme montré dans la (Figure I-22).

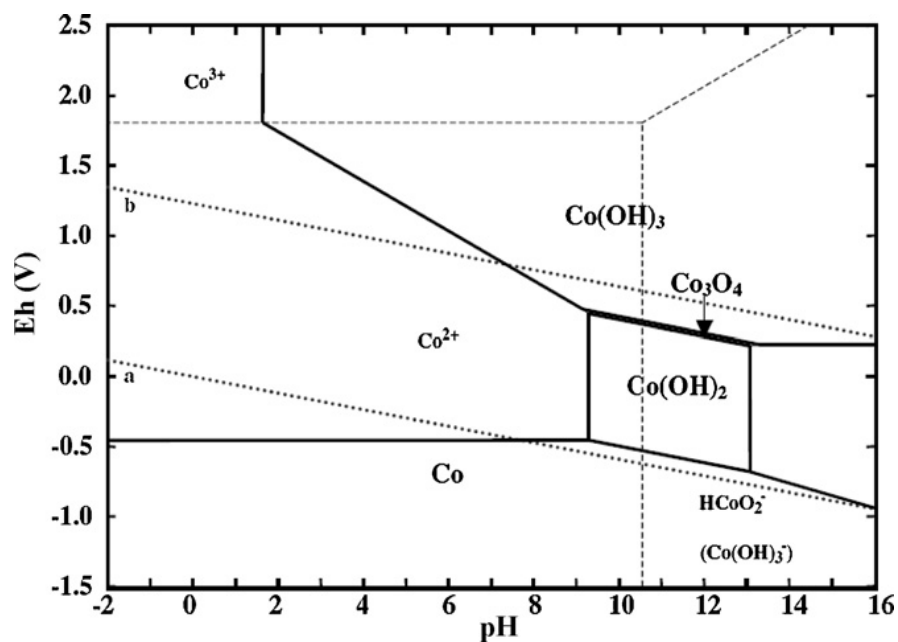


Figure I.22 : Diagramme de Pourbaix de cobalt dans l'eau [100].

VI.2. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [101] :

1. Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
2. Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
3. Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
4. Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
5. Dans l'industrie des cosmétiques.
6. Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
7. Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
8. Dans l'imprimerie (encre, papier).

Matériaux et méthodes expérimentales

CHAPITRE II

Matériaux et méthodes expérimentales

Dans ce chapitre nous présentons en première partie les matériaux (alliages) utilisés pour la dégradation du polluant et les méthodes de préparation. La synthèse de ces alliages comporte trois étapes d'élaboration : par four à arc Edmund Bühler Arc melter MAM 1, par trempe rapide sur roue Edmund Bühler Melt Spinner SC et par broyage mécanique de haute énergie. L'échantillon massif de départ obtenu par 'arc melting' est appelé échantillon « mère ». La fabrication des rubans s'effectue aux laboratoires de " Grupe de Caracterisation des Matériaux à l'Université Politècnica de Catalunya " par la méthode de trempe rapide sur roue. Finalement, la poudre métallique est synthétisée à partir de ces rubans par broyage mécanique dans un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 7. Dans une deuxième partie, nous définissons la molécule organique Black 5 utilisé comme agent de pollution d'une eau de textile. La troisième partie est consacrée à la présentation des diverses techniques utilisées pour la caractérisation des poudres élaborées avant et après dégradation (Diffraction des rayons X (DRX) ; Microscopie électronique à balayage (MEB) ; Mesure de la surface spécifique par l'adsorption d'un gaz (BET) ; Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)) et pour la caractérisation de liquide après la dégradation du réactive black 5 (RB5) (Spectrophotométrie UV ; Spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et Spectrométrie de masse (LC-MS)). Tous les essais réalisés à Girona dans les " Services de recherche technique de l'Université de Girona ".

I. MATERIAUX ET METHODES DE PREPARATION

I.1. Caractérisation des éléments de départ

Dans notre travail, nous avons choisi des alliages à base de Mn, Al ,Fe ,Co ,Ca ,Mg et Cu avec des compositions bien déterminées. Les caractéristiques des éléments de base des alliages élaborés sont rassemblées au tableau II.1.

Tableau II.1 : Les caractéristiques des éléments de base des alliages élaborés.

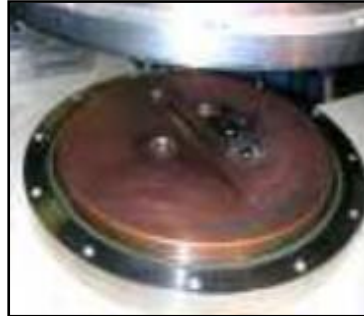
Eléments	Pureté %	Forme	Point de fusion
Mn	99,999	Morceaux	1453 °C
Al	99.999	Morceaux	660 °C
Ca	99.979	Morceaux	842 °C
Fe	99.98	Morceaux	1538 °C
Co	99.999	Morceaux	1495 °C
Mg	99.99	Morceaux	650 °C
Cu	99.99	Morceaux	1085 °C

I.2. Elaboration des massifs

L'élaboration des alliages a été réalisée en trois étapes à partir des métaux commerciaux avec une pureté élevée, 99,8% au minimum (tableau II-1). Au cours de chaque étape de l'élaboration de fusion ou d'hypertrempe, une attention toute particulière sera portée à la propriété du matériel. Les morceaux de différents alliages étudiés sont pesés par une balance électrique (OHAUS, précision 0,0001g), pour atteindre la composition stœchiométrique recherchée. La première étape de l'élaboration des alliages implique la co-fusion des différents métaux purs, comme le manganèse ($T_f=1246$ °C), l'aluminium ($T_f=660$ °C), le calcium ($T_f=842$ °C), le Fer ($T_f=1538$ °C), le Cobalt ($T_f=1495$ °C), le Magnésium ($T_f=650$ °C) et le Cuivre ($T_f=1085$ °C). Des alliages massifs sous forme de boules (Fig. II.1c) sont préparés dans un Edmund Bühler Arc melter MAM 1 (Fig.II.1a). Les morceaux de métal sont placés sur une moule en cuivre refroidie (Fig. II.1b). La fusion sous atmosphère d'argon s'effectue grâce à un arc électrique qui s'établit entre le matériau et l'électrode en tungstène. Chaque lingot est fondu quatre fois à haute température. On applique une forte tension électrique entre l'électrode et le matériau. Cette tension fait jaillir un arc électrique pouvant engendrer une température allant de 1800 à 3600 °C et qui fait ainsi fondre le métal. Entre chaque fusion, l'échantillon est retourné de manière à minimiser l'hétérogénéité générée par le fort gradient thermique entre le point d'impact de l'arc et la sole en cuivre et ainsi assurer une bonne homogénéisation au sein de l'alliage élaboré.



(a)



(b)



(c)

Figure II.1: (a) Four à arc, (b) Moule en cuivre, (c) Alliage élaboré.

L'affinité du titane pour l'oxygène (à cause de son caractère très réducteur) oblige l'expérimentateur à prendre des précautions très particulières comme le travail sous atmosphère contrôlée ou sous vide secondaire. Une entrée pour le gaz Ar (argon pur 99,999% a été utilisé) pour éliminer l'oxygène de la pièce fondante avec plusieurs fois de nettoyage. La préparation de l'alliage de départ nécessite l'utilisation :

- Un système à vide composé d'un rotatif et une turbopompe moléculaire, capable d'atteindre un vide jusqu'à 10^{-4} mbar ;
- Une pièce cylindrique, équipée de tenailles dans déplacer les échantillons quand le vide est atteint ;
- Une électrode d'un alliage à base de tungstène soutenu par un appui de Cu, électriquement isolé ;
- Un générateur actuel pour la production d'arc électrique jusqu'à 20-400 A ;
- Un plat de cuivre, rafraîchi par un flux d'eau avec les creusets de forme et la taille différente, où les éléments sont fondus.

Un second procédé, différent du four à arc, a été utilisé pour préparer des rubans. Dans cette méthode, les composés obtenus sont préparés par la méthode trempe ultra-rapide (melt-spinning).

I.3. Préparation des rubans par trempe sur roue (Melt-Spinning)

En pratique, au moins trois conceptions différentes sont possibles pour obtenir de la solidification rapide :

- Imposer une forte surfusion avant la solidification (Atomisation)
- Imposer une grande vitesse de déplacement de l'interface solide-liquide lors de la solidification (Refusions par laser)

- Imposer une grande vitesse de refroidissement lors de la solidification (Melt spinning).

La technique pratiquée est appelée Planar Flow Melt Spinning (en français « flot planaire »), et permet de produire des rubans minces de 15 à 80 micromètres d'épaisseur. C'est la méthode de trempe rapide la plus utilisée dans les laboratoires du fait de la simplicité de mise en œuvre. L'élaboration des rubans est effectuée en utilisant un procédé de jet libre (melt spinning). Cette technique consiste à projeter le métal liquide sur une roue en mouvement pour réaliser une hypertrempe (Fig. II.2 a-b).

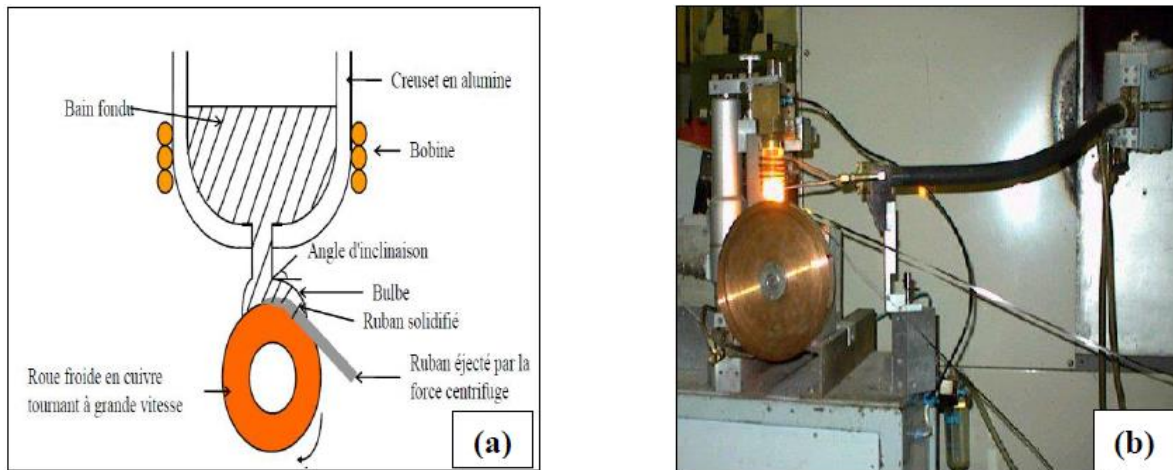


Figure II.2 : (a) Schématisation du dispositif de coulée sur une roue tournante avec de creuset de melt-spinning (b) Edmund Bühler Melt Spinner SC.

L'alliage mère est fondu dans la buse par induction. Il faut avoir une température suffisamment importante afin de diminuer la viscosité de l'alliage. Par conséquent, la température doit être ajustée pour que le mélange ne soit pas trop visqueux, ce qui entraînerait un figeage au moment de l'élaboration. Quand l'alliage est à cette température, une surpression d'argon expulse le métal liquide à travers la buse sur une roue tournant à grande vitesse à environ 750 trs/min. Le métal liquide se solidifie très rapidement au contact de la roue et un ruban se forme par entraînement de la couche solidifiée. En général, les rubans hyper-trempés présentent deux faces distinctes. La face en contact avec la roue subissant la plus grande vitesse de refroidissement présente une surface plus mate alors que la face en contact avec l'air est brillante. Les rubans ainsi obtenus ont une épaisseur de l'ordre de 25 μm et une largeur à plusieurs centimètres de l'ordre de 2 mm (Fig. II.3).



Figure II.3 : Aspect visuel des faces des rubans.

I.3.1. Constituants principaux de la machine de refroidissement rapide

- La roue (substrat)

Il faut choisir un matériau qui absorbera la chaleur du ruban aussi rapidement que possible, c'est-à-dire haute conductivité thermique, en permettant la flaque à humide de la roue et forme le ruban. Elle est choisie en cuivre. Son diamètre est de 200 mm suffisamment grand pour avoir des vitesses de refroidissement assez importantes, son épaisseur est de 10 mm. La surface de la roue servant de substrat au liquide est polie jusqu'au grain 500, puis, nettoyée par l'acétone.

- Le moteur électrique

Le rôle de moteur électrique est d'entraîner la roue servant de substrat au jet du liquide. Celui-ci a été choisi avec une puissance de 1,5W assez suffisant et une vitesse initiale de rotation de 1400 trs/min qui est relativement faible pour nos expériences. L'interposition d'un variateur de vitesse et d'un multiplicateur de vitesse permet d'atteindre une vitesse maximum de 4500 trs/min.

- Une bouteille d'argon

La bouteille d'argon est reliée au tube à quartz à l'aide d'un tube élastique et d'un accessoire bien adapté à la fixation des deux éléments. Cette bouteille est équipée d'un manomètre de réglage de pression afin d'éjecter le métal fondu à travers la buse tombant sur le substrat avec une pression voulue.

- Tube à quartz

Le tube à quartz est choisi comme un creuset pour la fusion de l'alliage, car sa longueur s'adapte mieux au four et il résiste à la température élevée et ne réagit pas avec nos alliages. Pour nos expériences, sa longueur est de 300 mm, et son diamètre est de 10 mm, et son épaisseur est d'environ 1 mm. A son extrémité nous avons élaborés un orifice (buse) de diamètre (1–1,5 mm) servant de sortie du métal fondu.

- Système d'induction magnétique

Le four est composé d'une chambre en brique réfractaire servant à la fois de support et d'isolant aux fils à résistance chauffante. Cette brique est taillée à la meule et percée d'un trou de diamètre légèrement supérieur à celui du tube en quartz dans lequel s'effectue la fusion du métal préalable à la solidification rapide.

I.3.2. Influence des conditions expérimentales

Les rubans élaborés par la technique du melt-spinning se montrent différents microscopiquement et macroscopiquement suivant les conditions techniques d'élaboration : état de surface de la roue, diamètre de la buse, distance buse-roue, longueur de contact, pression d'éjection du gaz, vitesse de la roue. Il est par conséquent important de les préciser.

I.3.2.1. Influence de l'état de surface de la roue

L'effet de surface de la roue sur les deux faces de ruban, dont l'une est en contact directe avec la roue, peut conduire à des surfaces plus ou moins rugueuses suivant le degré de polissage de cette roue. Une roue à surface convenablement préparée (à rugosité moyenne) conduit à un ruban dont la face en contact avec la roue comporte des aspérités uniformément réparties et non profondes. Ce phénomène s'explique par la formation de bulles de gaz sur des sites situés sur les stries de rugosité du substrat. Les défauts créés par les bulles de gaz emprisonnées sont d'autant plus importants que les sites de nucléation sont nombreux. Au contraire, si la roue est parfaitement polie, les sites de nucléation sont moins nombreux mais, les cupules sont alors plus grosses. Dans les cas extrêmes, quand le ruban est de faible épaisseur, les cupules peuvent déboucher sur la face atmosphère des rubans et on obtient un ruban poreux. L'emprisonnement des bulles de gaz entre la roue et le ruban limite le coefficient du transfert thermique. Pour notre cas, la roue en cuivre de diamètre 20 cm et de largeur 12 mm, a été polie au papier Emery jusqu'au grain 500 microns.

I.3.2.2. Influence de la distance buse-roue

Lors de l'écoulement de l'alliage fondu sur le substrat, On distingue deux cas :

- 1) Si l'on place la buse trop près de la roue, l'écoulement sera lent et le liquide risque d'être alors refroidi avant la trempe à cause de la formation d'une flaque. Pour limiter ce risque, on peut augmenter la pression du liquide fondu et la distance buse-roue.
- 2) Si l'on place trop loin de la roue, on risque de refroidir l'alliage avant son contact avec la roue, ou au plus, il aura le temps de cristalliser même partiellement. Pour y remédier, il faut élever la température au-dessus de T_f . Pour notre cas nous avons pris une distance variante entre 1,5 et 3mm.

I.3.2.3. Influence de la longueur de contact

Lors de son contact avec la roue, l'alliage fondu se solidifie. La longueur de ce contact est en relation avec le diamètre de la roue : plus le diamètre de la roue est grand, plus la longueur de contact augmente et plus le refroidissement du liquide est plus rapide. Dans ces conditions les rubans obtenus ont des longueurs relativement plus grandes.

I.3.2.4. Pression de gaz inerte

Pour faire éjecter le liquide, une pression est souvent indispensable, on choisit généralement un gaz inerte dans les conditions de productions (N, Ar,...) pour ne pas entraîner une éventuelle oxydation des métaux présents. La nature du gaz inerte est choisie en fonction de la composition chimique de l'alliage et la pression varie en général entre 0.3 et 2 bars pour l'argon qui est en général largement utilisé. Il y a une pression dans la chambre et une surpression pour l'injection. La pression dans cette thèse est d'un gaz inerte Ar.

I.3.2.5. Epaisseur du ruban

L'épaisseur du ruban dépend directement de la vitesse de trempe et de la pression d'injection : plus la vitesse est grande, plus l'épaisseur du ruban est faible, et plus la pression est grande, plus l'épaisseur est grande, et est en général de l'ordre de quelques dizaines de micromètre. La largeur du ruban est directement liée à celle de la largeur de la buse. Lors de la trempe rapide, la goutte de liquide se présente sur la roue tournant à grande vitesse comme présenté dans la figure suivante pour différentes vitesses de rotation. La face en contact avec la surface de la roue est appelée « face roue » l'autre surface est appelée « face libre ». Plus la vitesse de rotation est élevée moins la surface de contact entre le jet et la roue est large.

La vitesse de refroidissement dépend des échanges thermiques au sein de la chambre au moment de l'éjection du liquide en fusion, i.e. des phénomènes de conduction et de convection. La vitesse de refroidissement peut atteindre 10^5 à 10^6 K.s⁻¹[102-104] ce qui permet de maintenir une phase hors équilibre et d'éviter la cristallisation. La vitesse de la roue influence le temps de contact entre le liquide et la surface de la roue, i.e. la cinétique des échanges thermiques par conduction, et l'épaisseur finale du ruban.

Signalons que le matériau qui constitue la roue à une grande importance, explique qu'une roue idéale posséderait une capacité calorifique est une conductivité thermique infinies. Le cuivre est le matériau le plus utilisé car il présente une bonne capacité calorifique et permet un refroidissement rapide.

I.3- Broyage des rubans

L'élaboration de poudres a été réalisée par un broyage mécanique de haute énergie des rubans en utilisant un broyeur de type planétaire Fritsch (Pulverisette 7) (Fig. II.4 a-b). Les rubans et les cinq billes de 12 mm de diamètre sont placés dans les jarres en acier (Cr-Ni) qui sont ensuite fermées hermétiquement. Des robinets se trouvant sur le couvercle permettent alors de réaliser un balayage d'argon pour éviter la contamination de la poudre par l'oxygène de l'air. Une fois ces opérations sont terminées, les jarres sont solidement fixées sur le plateau du broyeur. Tous les broyages ont été effectués avec une vitesse de rotation 500 tours par minute jusqu'à 3h de broyage. Afin d'éviter des phénomènes d'échauffement au sein des jarres, il est obligatoire de programmer des périodes de broyage alternées avec des périodes de pause. Dans notre travail nous avons programmé des cycles de 10 minutes de broyage alternées avec 5 minutes de pause. Le sens de rotation des jarres est opposé à celui du plateau solaire, ce qui crée des forces centrifuges et concurrentes, sous l'effet de ces forces, les billes se mettent en mouvement dans les jarres et les rubans se trouvent broyés lors des collisions bille-bille et bille-paroi. La vitesse de rotation des jarres étant identique à celle du plateau.

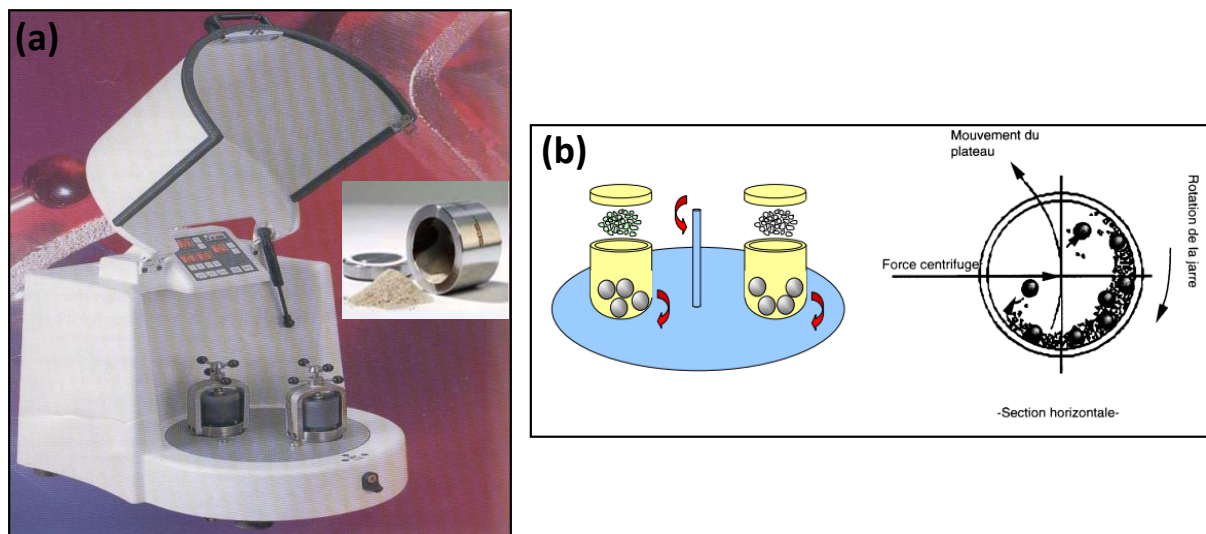


Figure II.4 : (a) Broyeur Planétaire utilisé, (b) Principe de mise en rotation des jarres.

II. TECHNIQUE DE CARACTERISATION

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes :

- Microscopie électronique à balayage (MEB).
- Analyse par diffraction des rayons X (DRX).
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

- Mesure de surface spécifique (méthode BET)
- Spectrophotométrie UV /Visible

II.1. Microscopie électronique à balayage

II.1.1. Caractéristiques

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. Pour mener notre étude, le microscope électronique à balayage utilisé est de type Zeiss, A, model DSM 960 (aux services techniques de recherche de l'université de girona) de tension qui varie entre 0,49 et 30 kv avec une pointe d'émission en tungstène. La résolution de ce microscope étant de 25 à 4 nm. Ce microscope est représenté dans la figure II-5. Le microscope est équipé d'une microsonde pour les analyses chimiques des échantillons le logiciel Idfix est ainsi utilisé.

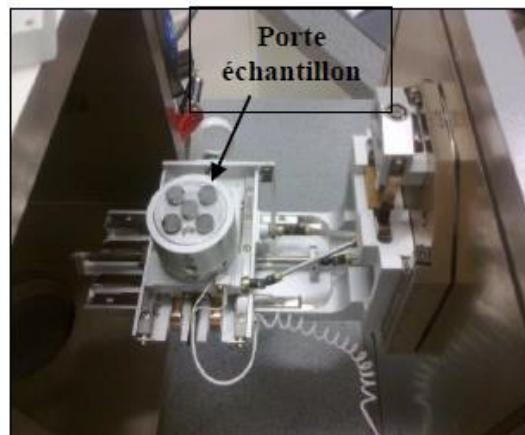


Figure II.5: Microscopie électronique à balayage utilisé, type ZEISS DSM 960A.

II.1.2. Principe de microscopie électronique à balayage

Par émission thermoélectronique, un filament métallique émet des électrons. Le chauffage sous vide secondaire d'un filament de tungstène, par effet joule, est suffisant pour arracher des électrons de conduction. Le système source focalise les électrons émis en un « cross-over » qui joue le rôle d'une source primaire. Les électrons sont ensuite accélérés par la tension d'utilisation variant de quelques kv à 50 kv comme tension maximale (Fig. II.6). Le faisceau est réduit et focalisé par le condenseur constitué par deux ou cinq lentilles qui focalisent cette source avec précision sur l'échantillon ou étalent l'illumination sur celui-ci. Pour repérer les régions désirées, un déplacement de la surface irradiée est possible suivant deux axes perpendiculaires. L'image de cette surface est enfin visualisée sur l'écran d'un ordinateur.

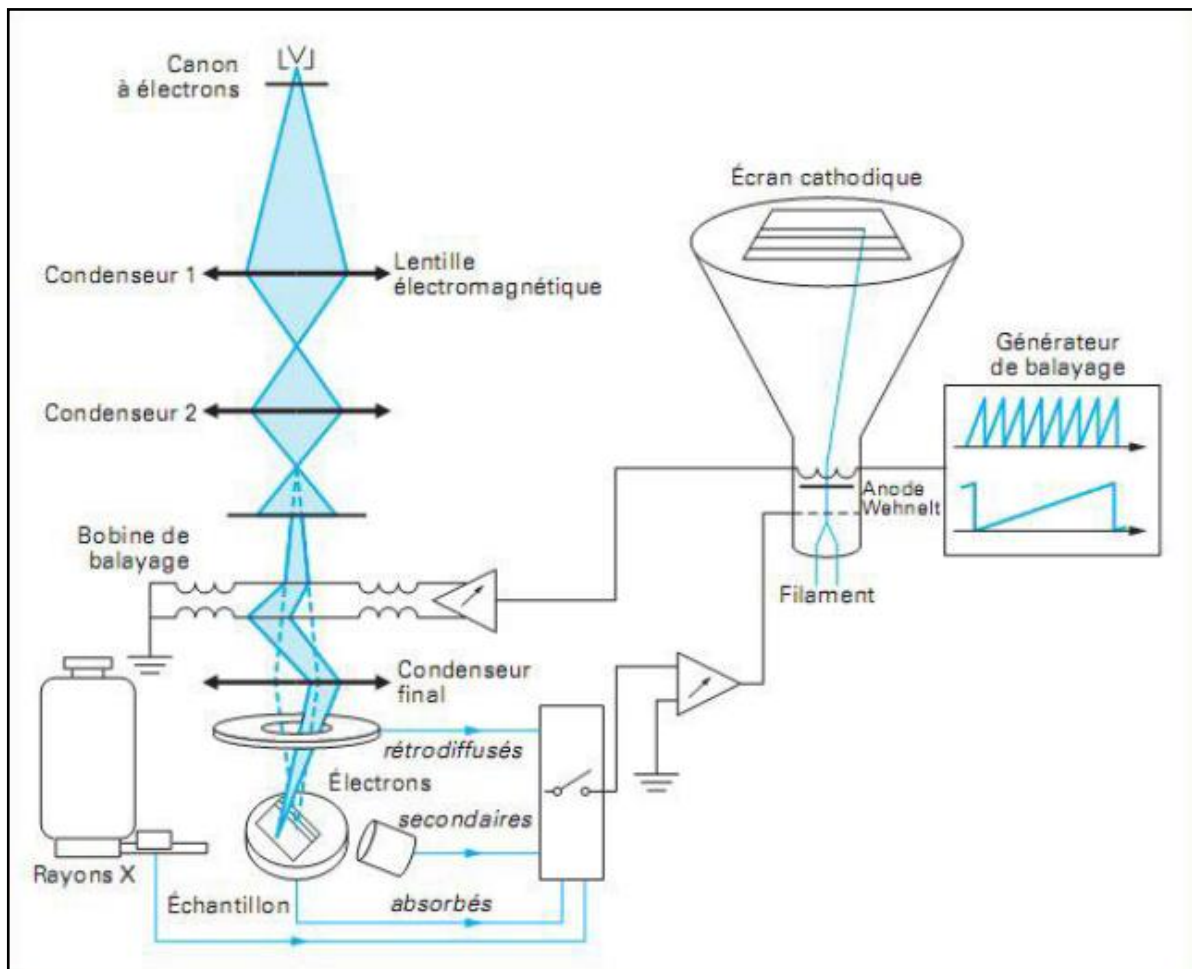


Figure II.6: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [105].

II.1.3. Les possibilités analytiques de la microscopie électronique à balayage

Pour des interactions de nature inélastique, il y a transfert d'énergie entre le faisceau électronique et l'échantillon. Une partie de cette énergie transférée à l'échantillon conduit à des excitations individuelles des atomes. Ces pertes d'énergies des électrons sont caractéristiques des éléments qui composent la structure. L'analyse spectroscopique par perte d'énergie des électrons permet de remonter à l'analyse chimique du matériau et la technique des images filtrées nous permet de localiser directement ces éléments dans l'échantillon dès que leur concentration locale est suffisante. D'autre part, les atomes excités, quand ils désexcitent, émettent des rayonnements caractéristiques dont l'analyse permet également de remonter à la composition chimique des échantillons. C'est la technique de microanalyse qui permet d'identifier les spectres caractéristiques de tous les éléments du tableau de Mendeleïev à partir de $Z = 5$ (Fig. II.7). Les électrons incidents peuvent être également rétrodiffusés. De même, les atomes peuvent émettre des électrons (des électrons secondaires ou des électrons Auger). Ces derniers, faiblement énergétiques, permettent de caractériser l'état de surface des échantillons étudiés ce qui permet d'obtenir des nouvelles images. Par collisions élastiques entre les noyaux des atomes et les électrons incidents, les électrons primaires sont rétro diffusés. Leur nombre augmente avec le numéro atomique Z : plus ce nombre est important (grand) plus l'image est claire/e.

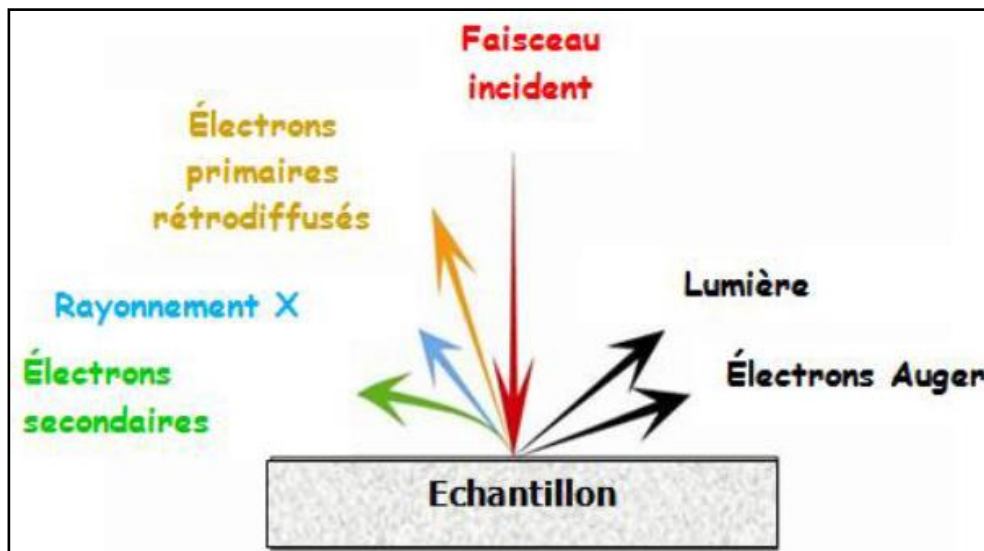


Figure II.7: Schéma des signaux provoqués par les interactions électron matière.

II.1.4. Spectroscopie de rayons x dispersive en énergie (EDX)

La spectroscopie dispersive des rayons X en énergie est une technique de microanalyse qui utilise les rayons X émis par l'échantillon sous l'impact du faisceau d'électrons et permet de déterminer la composition élémentaire du volume irradié. Le microscope électronique à balayage est équipé d'un analyseur EDX IMIX-PC de marque PGT, à diode de Germanium, les conditions d'utilisation sont en général, une tension d'accélération de 15 kV pour 1,6 mA de courant de sonde, avec une distance de travail fixé à 19 mm.

II.2. Diffraction des rayons X

Les changements de phase et la variation des paramètres du réseau après solidification rapide ont été suivis par diffraction des rayons X. L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation non destructive qui permet de déterminer, d'une part, la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure. Plusieurs informations peuvent être extraites d'un diffractogramme de RX :

1- de la position des pics :

- Analyse qualitative : identification de phases cristallines connues
- Indexation et détermination possible du groupe d'espace.

2- de la position et d'aire des pics :

- Analyse quantitative (phases cristallisées, proportion de phase amorphe)
- Etude des transitions de phases : cinétique en conditions non ambiantes : température, pression, ...

3- de la position et intensité des pics :

- Analyse structurale : structures cristallines (diffraction neutronique nécessaire pour les structures magnétiques)

4- de la position et élargissement des pics :

- Analyse microstructurale : taille et forme des cristallites, distorsions réticulaires...

Principe :

D'une manière générale, le principe de l'analyse de diffraction de rayons X est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, il émet alors des ondes diffractées dont la distribution spatiale d'intensité renseigne sur la structure du matériau étudié [106] (Fig. II.8).

Les valeurs de θ ainsi déterminées sont liées aux paramètres de la maille par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Eq.1}$$

Avec d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, θ appelé angle de Bragg est l'angle correspondant à la

position du pic et λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée.

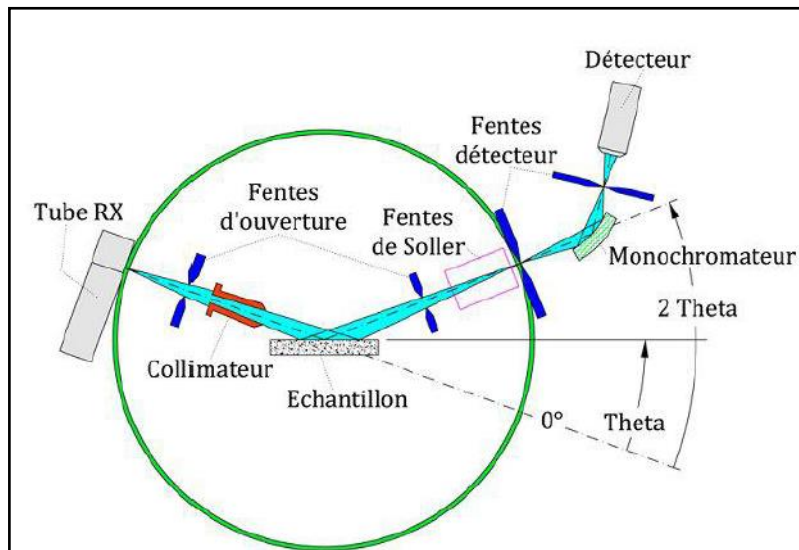


Figure II.8: Schéma représentatif d'un diffractomètre.

- ***Appareillage et conditions d'enregistrement***

Les phases cristallisées sont identifiées par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre de poudre de type D8 AXS (DRX-Bruker D8) qui utilise un tube scellé à 1,6 kW, de source de rayons X (λ Cu = 0.154 nm) et un cercle vertical θ : un goniomètre θ avec un diamètre du cercle de 500 mm pour une résolution angulaire optimale (Fig. II.8). Dans cette conception, l'échantillon est placé horizontalement permettant l'utilisation d'un certain nombre de porte-échantillons différents.

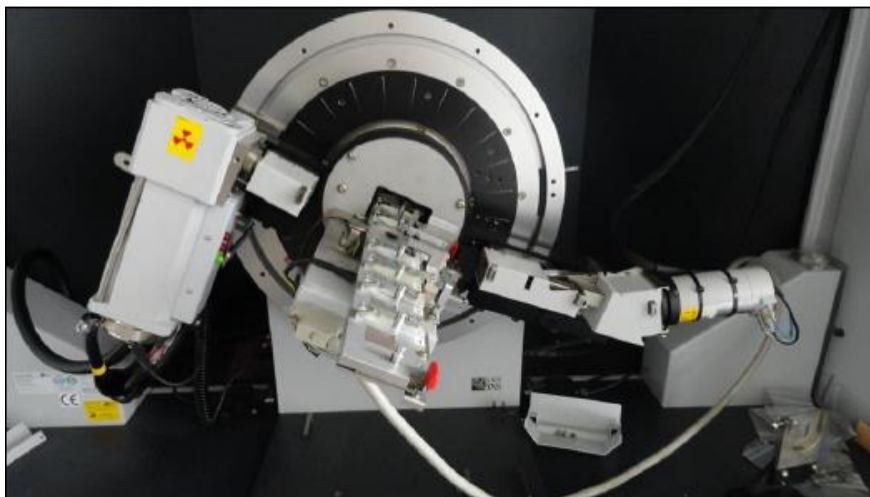


Figure II.9: Diffractomètre de poudre Bruker 08.

Ce système comporte :

Un miroir de 60 mm, étanche « Göbel » qui crée un faisceau incident hautement parallèle et supprime le rayonnement $K\beta$. Une optique de faisceau parallèle pour minimiser les erreurs de position et de forme, en raison du déplacement de l'échantillon, délocalisation de l'échantillon plat et sa transparence...

Un détecteur de position linéaire sensible qui permet des mesures de DRX assez rapides.

Affinement des diffractogrammes

La détermination de structure sur poudre polycristalline se base sur la modélisation d'un diagramme RX : cette opération consiste à donner une fonction mathématique pour chaque raie de diagramme. Le tracé obtenu à partir de ces fonctions s'appelle courbe calculée et la comparaison entre la courbe calculée et celle obtenue expérimentalement (diffractogramme obtenu par appareil RX) donne une courbe différence. Cette dernière doit être aplatie pour prouver la bonne modélisation. La méthode d'affinement c'est celle de Rietveld : une méthode d'analyse en diffractomètre de rayons X sur poudre polycristalline. Elle fût développée en 1969 par le cristallographe néerlandais Hugo Rietveld. Les logiciels utilisés pour la simulation entre la courbe calculée et celle expérimentale sont le programme MAUD : Material Analysis Using Diffraction [107].

En effet, le programme MAUD présente l'analyse matérielle en utilisant la diffraction. C'est un programme général d'analyse de réflectivité principalement basé sur la méthode de Rietveld. Cette méthode d'affinement de structure (et non de détermination de structure) nécessite l'introduction d'une proposition de structure pour débiter la simulation. L'expérimentateur doit donc donner dès le départ une symétrie cristalline avec les paramètres de maille ainsi qu'un groupe d'espace avec la position et la nature de chacun des atomes.

II.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

II.3.1. Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques et peut être employée pour l'identification de composés. En effet, cette technique, sensible aux vibrations des liaisons présentant un moment dipolaire, produit des spectres comportant des bandes d'absorption dont la position est caractéristique des liaisons mises en jeu car dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence.

Cette absorption n'est pas systématique ; elle dépend de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge peuvent être déterminés pour une géométrie donnée en utilisant les relations décrites par la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité des atomes (force de la liaison) et de leur masse. Par conséquent, un matériau donné présentera un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant de l'identifier.

II.3.2. Appareillage et mesure

Afin d'éviter une sursaturation du signal, les poudres sont diluées dans du KBr anhydre, transparent au rayonnement IR, sous forme de pastilles constituées de 200 mg de KBr et 2 mg de poudre. Les spectres sont enregistrés entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type Nicolet 380 FT-IR de la marque Thermo Electron Corporation (Figure II-10), et traités à l'aide du logiciel OMNIC.



Figure II.10 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

II.4. Mesure de surface spécifique (méthode BET)

II.4.1. Principe

Dans de nombreux domaines des sciences chimiques (catalyse hétérogène, frittage, interactions gaz-solide), la connaissance des caractéristiques d'une poudre s'avère particulièrement importante. Pour fritter une pièce, par exemple, il est nécessaire de disposer d'une poudre présentant les caractéristiques suivantes :

- une pureté chimique connue et contrôlée,
- une réactivité élevée,
- des homogénéités (ou inhomogénéités) physique et chimique connues et contrôlées.

La réactivité d'une poudre est une propriété que l'on caractérise par la surface spécifique, surface exprimée en m² des grains contenus dans un gramme de poudre. On estime qu'une réactivité élevée est obtenue pour des particules de dimensions microniques et de surfaces spécifiques d'environ 5 à 15 m².g⁻¹ [108]. Thermodynamiquement, les énergies de surface ont un rôle primordial. La force motrice de frittage relative à l'énergie de surface des grains de poudre est d'autant plus importante que les particules sont plus petites ou que la surface spécifique est plus grande. La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celle-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser (gaz en dessous de sa température critique). La quantité de vapeur adsorbée dépend de trois facteurs : la température T, la pression P du gaz et le potentiel d'interaction E entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface). Pour une interface vapeur-solide donnée, à une température définie, le volume de gaz adsorbé V par unité de masse d'adsorbant n'est fonction que de la pression. La courbe ainsi déterminée V = f(P) est appelée isotherme d'adsorption.

La surface spécifique peut être mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption (d'azote, généralement). La partie initiale de l'isotherme, pression relative (P/P₀) de 0,05 à 0,3, peut être utilisée pour calculer la "capacité" de la monocouche, comme décrit par le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller). L'équation BET sous sa forme linéaire est donnée par :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq.2}$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, V_m est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une simple couche de molécules adsorbées sur la surface, C est une constante, P est la pression d'équilibre du gaz, P₀ est la pression de vapeur saturante du gaz, P/P₀ est la pression relative. A partir de V_m (cm³/g) et en considérant une aire d'occupation (A_N) pour la molécule d'azote (généralement 16,2 10⁻²⁰ m² à 77 K), une surface spécifique, S_{BET} (m².g⁻¹), peut être calculée suivant la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_N}{V_0} \quad \text{Eq.3}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro (mol⁻¹), V₀ est le volume molaire du gaz à température et pression normale (cm³.mol⁻¹).

En pratique, la plupart des instruments mesurent l'adsorption en cinq points dans la zone de 0,05 à 0,3 (P/P₀) de l'isotherme et utilisent ces points pour calculer la "capacité" de la monocouche. On détermine V_m à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite BET. On peut réduire la procédure expérimentale à 1 point seulement en admettant en première approximation que la

droite BET passe par l'origine. Dans ces conditions, il suffit d'un seul point expérimental pour calculer la pente de l'équation BET et en déduire V_m (méthode du point unique).

II.4.2. Appareillage et mesure

L'appareil utilisé, le FlowSorb II 2300 de Micromeritics (Figure II-11), détermine la surface spécifique par la méthode du point unique (single point method). Cette méthode du point unique offre les avantages de la simplicité et de la vitesse de mesure, sans perte excessive de précision. L'adsorbat est un mélange hélium-azote ayant une teneur de 30% en azote. Les échantillons sont préalablement dégazés à 250°C sous flux gazeux dynamique. Lors de la mesure, la cellule contenant l'échantillon est immergée dans l'azote liquide ; l'échantillon ainsi refroidi adsorbe l'azote ce qui diminue la concentration d'azote dans le gaz effluent. Après réchauffement de l'échantillon à température ambiante, l'azote adsorbé est libéré, augmentant alors la concentration en azote dans l'effluent. Les processus d'adsorption et de désorption sont représentés par des pics sur l'enregistreur. Les surfaces de ces pics sont directement proportionnelles à la quantité d'azote adsorbé ou désorbé par l'échantillon. En vue de la détermination de la surface spécifique, le pic de désorption est généralement utilisé. En effet, celui-ci est beaucoup plus étroit et plus symétrique que celui correspondant au phénomène d'adsorption. Un circuit électronique calcule, suivant l'équation BET, le volume adsorbé de gaz puis la surface totale développée par l'échantillon. La surface spécifique est alors obtenue en divisant la surface totale par la masse de l'échantillon.



Figure II.11 : Appareil FlowSorb II 2300 Micromeritics (Méthode BET monopoint)

II.5. Mesure de l'absorbance (spectrophotométrie UV /Visible)

II.5.1. Principe

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution (figure.II.12). Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par La loi de Beer-Lambert :

❖ Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

❖ Un milieu homogène traversé par de la lumière absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

❖ Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l . Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad \text{Eq.4}$$

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

Rapport I_0/I est la transmission

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption de l'espèce chimique.

❖ Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimée en mol. L^{-1}), absorbant dans un solvant transparent on a alors k est le coefficient d'absorption :

$$K = \epsilon \cdot c \quad \text{Eq.5}$$

❖ L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer - Lambert :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.6}$$

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde

C : (mol. l^{-1}) est la concentration de l'espèce absorbante

L : (cm) est le trajet optique : ($\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé.



Figure II.12: Spectrophotométrie UV-Visible 2600.

II.6. Analyse qualitative et quantitative par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation et d'analyse des constituants d'un mélange à la fois qualitative et quantitative. Les séparations sont fondées sur la distribution des solutés entre deux phases non miscibles, l'une fixe dite phase stationnaire, l'autre en mouvement dite phase mobile. De la sorte, l'opération de partage des espèces à séparer entre les deux phases se trouve répétée automatiquement un très grand nombre de fois pour chaque espèce de manière continue permettant ainsi l'exploitation de différences minimales du coefficient de distribution des espèces entre les deux phases. Alors que la phase mobile tend à entraîner les espèces à séparer dans son mouvement, la phase stationnaire tend à les retarder, d'autant plus fortement que les interactions mises en jeu sont plus intenses, nombreuses et plus énergétiques ; il en résulte que les analystes ont, pour la plupart, des vitesses de déplacement différentes et inférieures à celle de la phase mobile, d'où la notion de rétention et la possibilité de séparations. Couplé à un système d'injection des échantillons à analyser et à un système de détection en continu au sein d'un chromatographe, (figure.II.13) un tel système de séparation permet des analyses fines d'une grande qualité dans la mesure où les différents constituants des mélanges sont séparés avant d'être déterminés quantitativement. De plus, des développements technologiques récents ont mené à des appareils entièrement automatiques pilotés par microprocesseur [109-113].

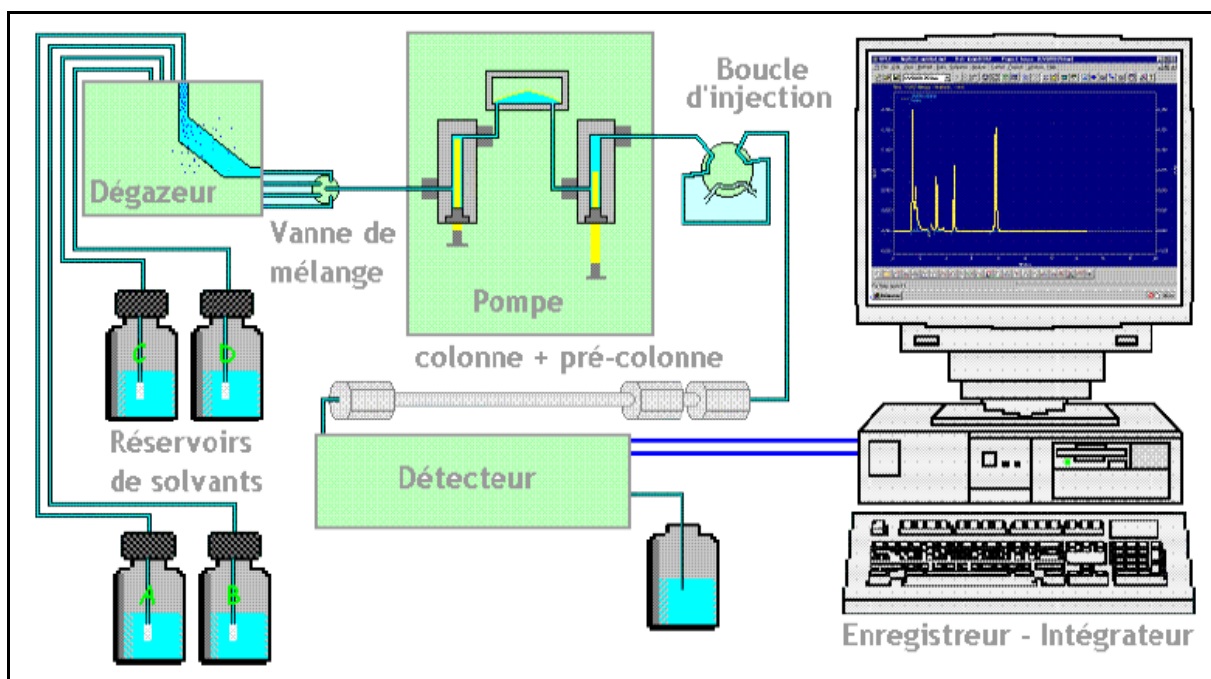


Figure II.13: La chaîne chromatographique liquide.

Les analyses HPLC ont été effectuées aux services techniques de recherche de l'université de Girona-Espagne.

– La chaîne chromatographique SPECTRASYSYSTEM SCM1000 composée de :

- Dégazeur
- Pompe d'injection équipée d'une boucle d'injection de 0.2 cm³.
- Pré colonne chromatographique pour préserver et protéger la colonne.
- Chromatographe en or équipé d'un Proshell 120 Pheny Hexyl (4,6 x 150 mm x 2,7 μm) colonne à température ambiante.
- Détecteur (barrette de diode) UV-visible réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximale de 597 nm. Ce système est relié à une unité d'acquisition et traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse « Bruker Compass ».

Une solution aqueuse à 90 :10 (v/v) du mélange acétate d'ammonium/méthanol comme phase mobile avec un débit de 0,5 cm³min⁻¹.

II.7. Mesure de la composition chimique par Spectrométrie de Masse à source Plasma à Couplage Inductif Multi-Collection (MC-ICPMS)

Le spectromètre de masse de l'ICP-MS mesure la composition chimique du matériel arraché à l'échantillon lors de l'ablation laser. Nous avons utilisé durant cette thèse un ICP-MS de type Agilent 7500c (figure II.14), cette machine possède une cellule de collision permettant la mesure des éléments chimiques avec de bien meilleures précisions. L'Agilent bénéficie par contre de meilleurs bruits de fonds sur les éléments lourds, et d'une intensité accrue sur les légers. La durée d'enregistrement de 15 ms par masse, mais le nombre de masse étudiées n'a, lui, pas changé, afin d'optimiser au mieux l'enregistrement du signal.



Figure II.14: ICP-MS de type Agilent 7500c

Chapitre III

Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de poudres Mn-Al produites par broyage à mécanique

CHAPITRE III

Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de poudres Mn-Al produites par broyage à mécanique

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques et dans l'industrie textile. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants (Réactive Black 5, Orange 2, Direct Blue...). Mais, la demande croissante des procédés de protection de l'environnement plus économiques et moins cher a poussé plusieurs chercheurs de mettre en valeur plusieurs types de matériaux et les rendre plus performants dans le traitement des eaux usées et dans l'élimination des colorants textiles de synthèse. Dans cette optique, nous présenterons les résultats obtenus pour l'application d'un alliage Mn-Al, préparé sous forme de rubans puis broyé dans un broyeur de haute énergie, sur une molécule organique modèle appelée Réactive Black 5 (RB5) ; un colorant très utilisé dans le domaine de textile. Ainsi, nous venons d'étudier l'effet de la composition de la poudre, de la température et du pH de la solution sur la vitesse de la réaction de dégradation du groupement azoïque de cette molécule. Les analyses ont été réalisées par différentes techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), la mesure de la surface spécifique (méthode BET), et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectrophotométrie (UV/Visible), la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-MS) avant et après la dégradation du polluant RB5.

I. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Des éléments de haute pureté de Mn, et Al (> 99,98%) ont été utilisés pour préparer un massif d'alliage Mn-Al de composition 70/30 en utilisant un four à arc, sous atmosphère d'argon. Les massifs ont été fondus à quatre reprises pour assurer une bonne homogénéité. Par la suite, l'alliage fondu a été éjecté, dans un environnement d'hélium, sur la surface d'une roue en cuivre tournant à une vitesse linéaire (30 m/s). Le jet forme, au contact de la surface de refroidissement, un ruban métallique solidifié. Les échantillons de ruban ont ensuite été placés

dans un broyeur à billes de type pulverisette7 sous atmosphère d'Ar. Après 15 h de broyage, une poudre de fines particules a été élaborée pour l'utilisation dans le procès de dégradation.

II. DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES POUDRES

La figure III.1 montre la micrographie des rubans Mn-Al élaborés dans le présent travail. La taille moyenne mesurée est de l'ordre $17\ \mu\text{m}$. Au cours du broyage, les rubans à l'intérieur des jarres sont aplatis suite aux collisions billes-rubans-billes et billes-rubans-paroi de la jarre par un processus de micro-forgeage de façon continue [114]. Cependant, la morphologie des poudres Mn-Al élaborés par broyage des rubans est observée par microscopie électronique à balayage. Les micrographies obtenues nous renseignent sur les processus qui régissent le broyage, la forme des particules, leurs tailles et leurs homogénéisations. Les figures III.1(b-f) illustrent la morphologie de la poudre MnAl obtenue après un broyage mécanique de 15 h, amis à différents grossissements. C'est clair que les tailles de particules montrent une distribution relativement uniforme et une certaine agrégation peut également être vue. En plus, on peut observer que leurs surfaces montrent de nombreuses ondulations.

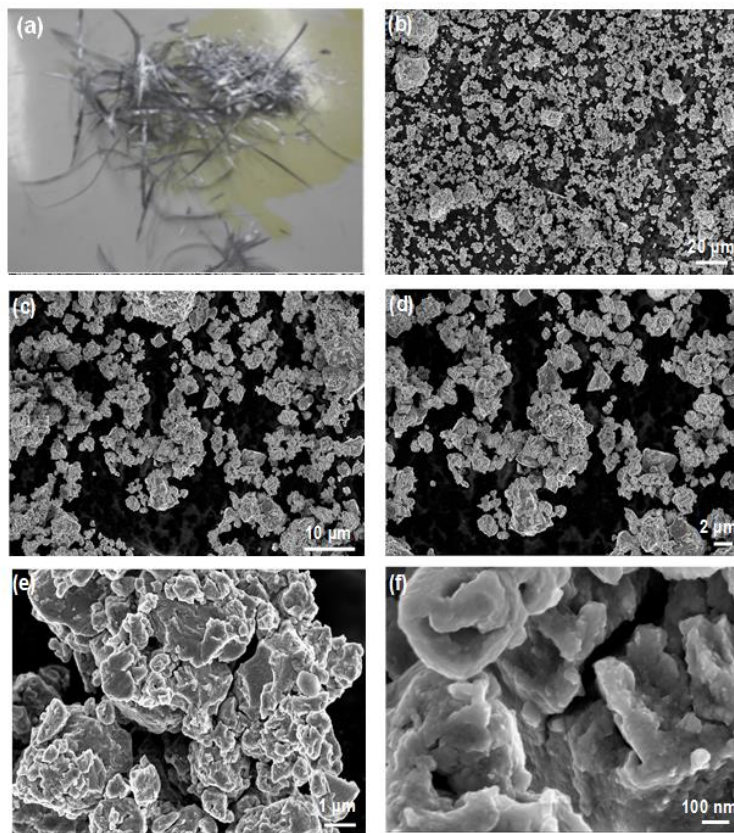


Figure III.1:(a) Morphologie des rubans (b-f) Morphologies des particules de la poudre MnAl broyée pendant 15h à différents grossissements.

La figure III.2a montre la distribution de tailles des particules de la poudre Mn-Al synthétisée. Le diamètre moyen est de 4,15 μm . Le résultat de l'analyse EDX donné dans la Figure III.2 b révèle que les particules de poudre sont composées uniquement de Mn et Al comme éléments chimiques, sans traces indicatives d'autres éléments. Le rapport Mn/Al était approximativement égal à 85/15. Cette composition ne coïncide pas avec celle nominale du mélange $\text{Mn}_{70}\text{Al}_{30}$ à cause de perte au cours de processus de synthèse, donc dans la suite du chapitre on va utiliser la formule par EDX $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$

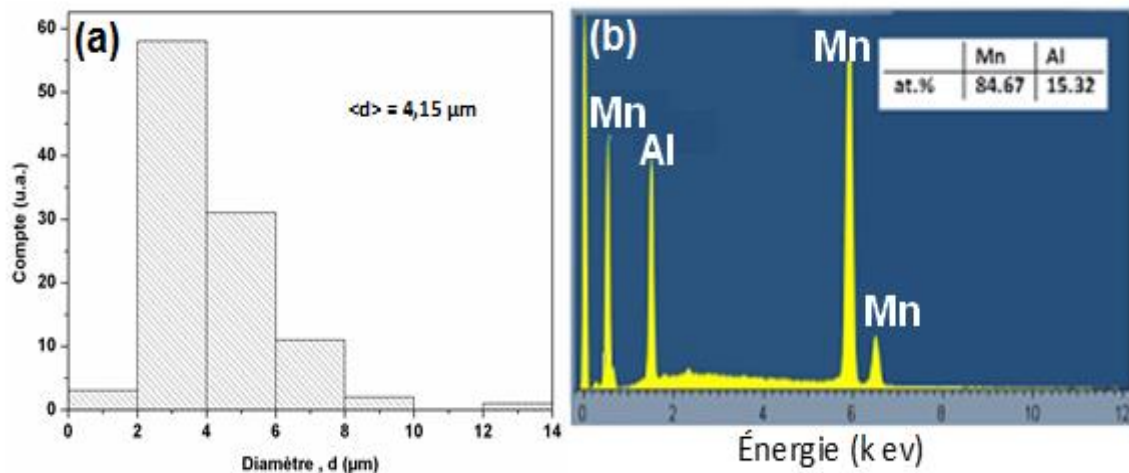


Figure III.2: (a) Distribution des tailles de particules de la poudre MnAl broyée pendant 15 heures. (b) L'analyse par EDX correspondant.

III. ETUDE STRUCTURALE DE LA POUDRE MnAl

La structure cristalline de la poudre $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ broyée a été évaluée par la technique DRX. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.3. Le diffractogramme de la poudre montre des pics de diffraction clairs correspondant à la structure de la solution solide de β -MnAl (JCPD 01-089-4086) avec un groupe d'espace $P4_132$ [115,116]. Pour le calcul de la taille moyenne des cristallites à partir des largeurs des pics de diffraction, nous avons utilisé la méthode simple de Scherrer [117] :

$$D_{hkl} = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta} \quad \text{Eq.1}$$

Où D_{hkl} est la taille des cristallites, β_{hkl} est la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction, θ est l'angle de Bragg, et λ est la longueur d'onde de rayons X.

La taille moyenne calculée est de l'ordre de 15 nm. Cette structure nanocristalline peut être caractérisée par une fraction volumique élevée de joint des grains qui favorise par la suite

un effet ultérieur d'amélioration de la diffusivité et de la réactivité du composé MnAl à l'état solide avec les autres composés inorganiques et organiques.

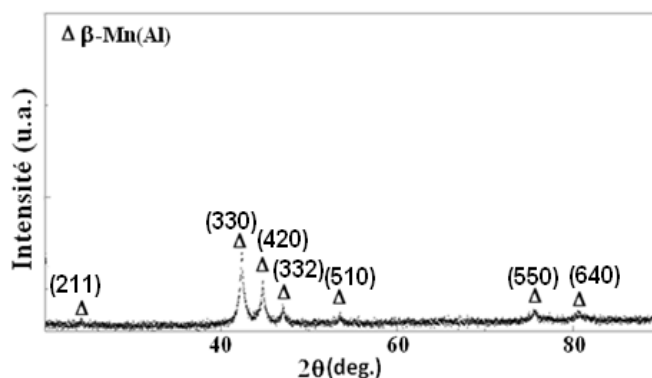


Figure III.3: Diagramme de diffraction des rayons X pour la poudre Mn₈₅Al₁₅.

IV. APPLICATION DE Mn₈₅Al₁₅ DANS LA DEGRADATION DE RACTIF BLACK 5

Pour évaluer l'impact de composé Mn₈₅Al₁₅ dans la réaction de dégradation des colorants organiques utilisés dans l'industrie textile, une solution aqueuse de Réactive Black 5 (nommé RB5) de formule chimique C₂₆H₂₁N₅Na₄O₁₉S₆ est utilisée pour la dépolluer. Cette molécule est caractérisée par le groupement fonctionnel azo : (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Cette structure qui repose généralement sur le squelette de l'azobenzène, est en fait composé de systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupement chromophore azo.

La solution utilisée dans la présente étude est caractérisée par une concentration 40 mg/L et un pH initial égale à 6. Pour chaque expérience de dégradation, on ajoute une masse de 0,25 g de la poudre broyée dans 100 ml de cette solution en utilisant un agitateur magnétique. Trois paramètres sont mis en considérations dans cette dégradation : le pH de la solution, la température de dégradation et le temps de prise d'essai. Des solutions à différents pH ont été préparées pour étudier l'effet de pH de la solution sur la réaction de dégradation. La solution aqueuse de RB5 est de pH égal à 6. Pour préparer des solutions aqueuses de pH=3 et 6, deux solutions d'acide acétique CH₃COOH de concentration 1M et de la soude NaOH de concentration 0,1 M sont respectivement utilisées. Les solutions sont centrifugées à 3000 tr/min pendant 15 minutes en utilisant une centrifugeuse à 460 r. L'effet de la température est aussi pris en considération en choisissant dégrader des solutions de RB5 par la poudre Mn₈₅Al₁₅ aux températures 25, 30, 40 et 50 °C. En plus, pour étudier l'effet du temps sur la réaction de dégradation, des échantillons de la solution ont été étirés aux différents temps de

travail. La figure III.4 montre des photos typiques d'échantillons traités par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ prises à des temps variés. On remarque bien que l'intensité de la couleur bleue du colorant organique RB5 diminue progressivement jusqu'à la disparition complète après un temps de 30 min à 25 °C.

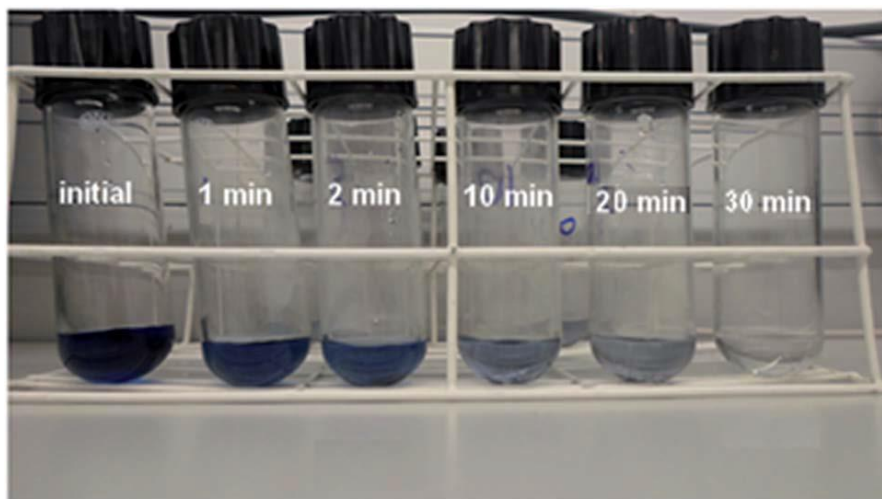


Figure III.4: Photos typiques d'échantillons, traités par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$, pris à des temps variés allant jusqu'à 30 min à 25 °C.

Les surnageants sont ensuite séparés à des intervalles de temps régulier pour mesurer l'absorbance de chaque solution colorée en fonction de la longueur au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption ultraviolet-visible, UV-Vis. La figure III.5 montre les changements de spectres d'absorption UV des solutions traités par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ en fonction du temps de la réaction aux températures $T=25^{\circ}C$ (Fig. III.5.a), $T=30^{\circ}C$ (Fig. III.5.b), $T=40^{\circ}C$ (Fig. III.5.c) et $T=50^{\circ}C$ (Fig. III.5.d). Avant le traitement par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$, il est clair que la solution est complètement décolorée dans 30 min. L'absorbance maximale correspondant est situé à $\lambda_{max}=597$ nm dans la région de visible provenant de la présence du groupement azo"-N=N-". Comme il a été signalé par Cao et al. [118] et Nam et Tratnyek, [119], l'intensité de ce pic renseigne sur la concentration en colorant azoïque dans la solution. Les deux autres bandes à 230 et 310nm sont dans la région ultraviolette. Elles peuvent être attribués respectivement aux groupements benzène et du naphthalène du colorant RB5 [120,121]. En plus, on peut observer que l'absorbance à $\lambda_{max}=597$ nm décroît en fonction de temps de dégradation. Cette diminution peut être expliquée par le clivage des bandes azoïques dans la solution aqueuse, et la formation des groupements ($-NH_2$) et, par conséquent, la décomposition de la molécule organique RB5. Ce clivage peut être aussi confirmé par

l'augmentation de l'intensité du pic d'absorption à $\lambda=246$ nm. Les mêmes résultats ont été rapportés par Zhang et al. [122] dans le cas de la dégradation réductrice de la solution aqueuse du colorant Acid orange II traitée par le composé $\text{Fe}_{78}(\text{Si},\text{B})$ utilisé sous forme de rubans amorphes [123].

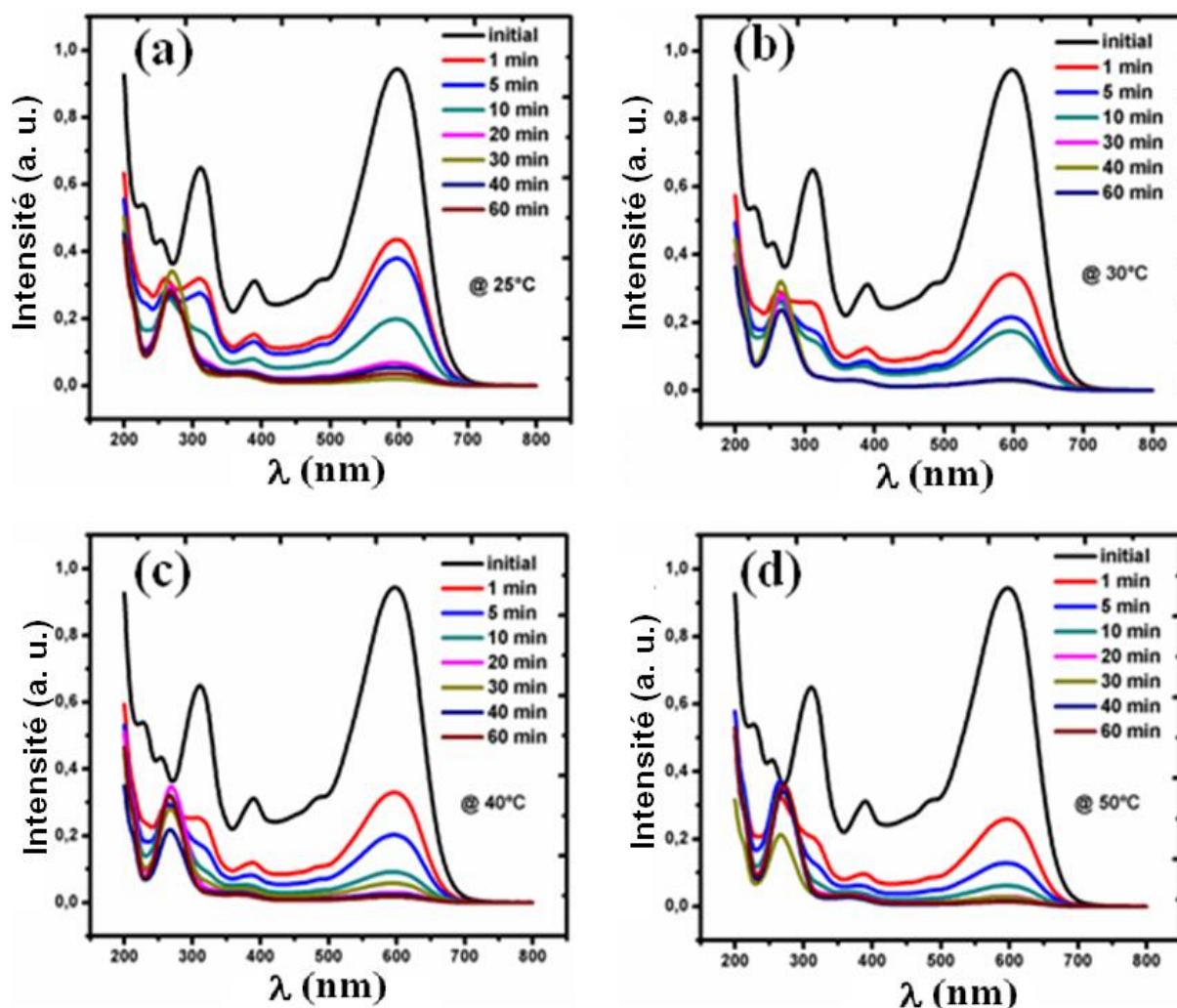


Figure III.5 : Les changements de spectres d'absorption UV de la solution aqueuse RB5 avant et après des temps variés de traitement par la poudre $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ aux différentes températures : (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C et (d) 50 °C.

Les évaluations de l'efficacité de la réaction aux différentes températures, situant entre 25 et 50 °C, sont illustrées à la figure III.6. On peut montrer que la température 50°C est favorable à une très haute efficacité de la poudre $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ dans la réaction de dégradation de RB5 (Fig. III.6. a). La courbe décroissance de l'intensité de l'absorbance en fonction du temps de dégradation est ajusté par la fonction exponentielle suivante précédemment introduite par Shu et al. [124] :

$$I=I_0+I_1e^{\frac{-t}{t_0}} \quad \text{Eq.2}$$

Où I est l'intensité normalisée du pic d'absorption, I_0 et I_1 sont des constantes d'ajustement, t est le temps de dégradation, et t_0 est l'heure à laquelle l'intensité est diminuée à e^{-1} de l'état initial.

En considérant que le processus de la réaction est activé thermiquement, nous pouvons évaluer l'énergie d'activation ΔE en utilisant l'équation de type Arrhenius suivante :

$$t_0 = \tau_0 e^{(\Delta E/RT)} \quad \text{Eq.3}$$

où τ_0 est un pré-facteur de temps et R la constante de gaz parfait.

La figure III.6.b présente la représentation d'Arrhenius de $\ln(t_0)$ en fonction de $1/T$ correspondant au processus de la réaction de dégradation de RB5 (dégradation du groupement -N=N-) par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ dans l'intervalle de température qui s'étale de 25 à 50°C. La valeur estimée de l'énergie d'activation ΔE de la présente réaction de dégradation est de l'ordre $14 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$. A savoir que les énergies d'activation correspondant aux réactions thermiques ordinaires sont généralement comprises entre 60 et 250 kJ mol^{-1} [116]. La valeur de l'énergie trouvée dans le présent travail implique que la réaction de dégradation de la molécule RB5 (du groupement -N=N-) par la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ nécessite alors une énergie relativement faible. Cette faible énergie d'activation combinée à la rapidité de la déscoloration (30 min) fait de notre composé $Mn_{85}Al_{15}$ le candidat le plus efficace parmi d'autres qui ont été reportés dans la bibliographie dans la dégradation du colorant RB5 à température ambiante malgré que la comparaison ne soit pas facile [125-128]. En effet, d'autres paramètres tels que le rapport masse de particules/volume de la solution, type du colorant, la concentration initiale peuvent rendre cette comparaison plus difficile. Mais, considérant le même rapport masse de particules/volume de la solution, Samiee et al. [125] a révélé une décoloration du groupement azo par des particules micrométriques du fer zéro (degré d'oxydation zéro : Fe^0) moins efficace et assez lente même si cette réaction de dégradation est activée par une réduction du pH ou une élévation de la température ou par d'autres traitements comme la réduction photocatalytique [126]. D'autre part, Rahmani et al. [127] a utilisé 0,3g/150mL de particules du Fe^0 dans 50 mgL^{-1} de solution aqueuse de RB5 et il a révélé un temps de réaction $t_0=30$ min pour une efficacité finale de dégradation de 60%. Alors que Chompuchan et al. [128] ont abouti à un temps de réaction de dégradation $t_0 > 100$ min pour un ajout de 0,3g/150mL de nanoparticules du Fe^0 et 50 mgL^{-1} dans une solution aqueuse de RB5.

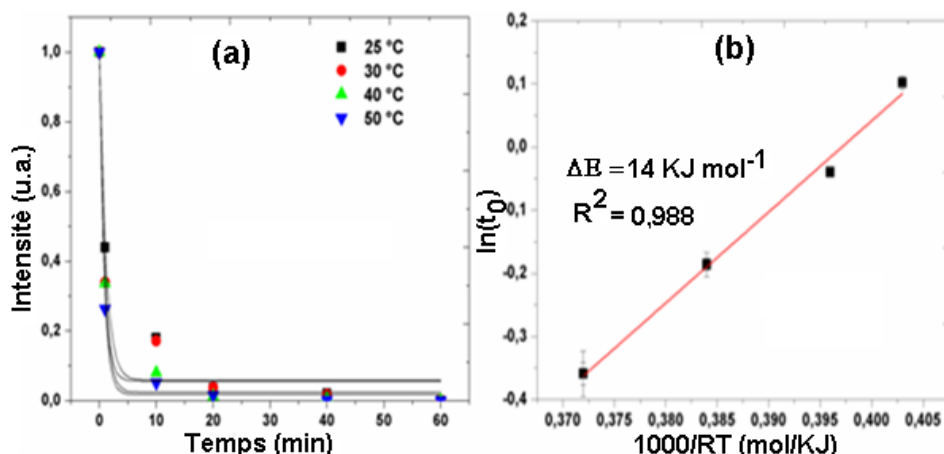


Figure III.6: a) Evolution de l'intensité d'absorption UV normalisée à 597 nm de la solution aqueuse RB5 avant et après des temps variés de traitement par la poudre Mn₈₅Al₁₅ aux différentes températures. (b) Tracé du temps de dégradation (t₀) en fonction de la température.

L'effet de pH sur la vitesse de dégradation du colorant azoïque par la poudre Mn₈₅Al₁₅ poudre est étudié à la fois pour le cas d'un pH acide (pH=3 et 6) et un pH alcalin (pH= 10). Les résultats obtenus sont donnés dans la figure III.7. On remarque qu'à un pH=3, la dégradation était la plus rapide au début de la réaction. Au moment de 20 min, l'efficacité de la réaction de dégradation pour les trois conditions de pH était différente. Enfin, après 40 min, les trois conditions de pH (pH acide et pH alcalin) aboutissent à la même intensité de dégradation. En outre, on peut conclure que l'efficacité de la réaction de dégradation augmente avec la diminution du pH. Ce phénomène de dégradation peut être attribué à la réaction d'oxydo-réduction dans une solution acide. En plus, on a observé au cours de l'expérience une effervescence associée à la libération des bulles de gaz hydrogène H₂.

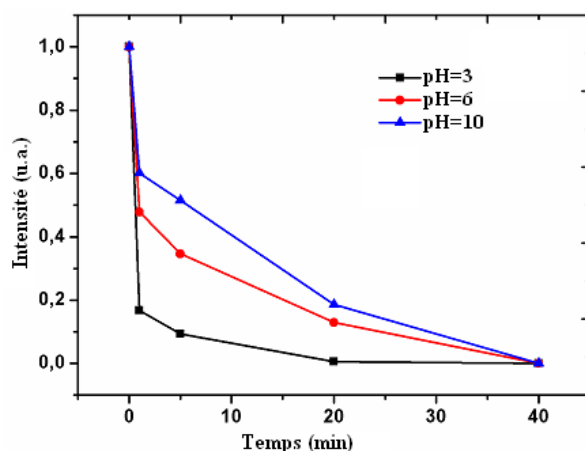


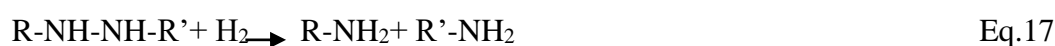
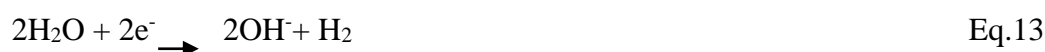
Figure III.7 : L'efficacité de dégradation d'une solution aqueuse RB5 par la poudre Mn₈₅Al₁₅ en fonction du temps de la réaction à des valeurs de pH différentes.

Suite à ces analyses, nous pouvons déduire que le mécanisme de la réaction en milieu acide peut être comme suivant :



En effet, l'augmentation de la concentration de H_3O^+ améliore de manière significative le processus de réduction anodique de l'Al, puis la production des molécules de H_2 actives (Observé sous forme des bulles gazeuses) permet l'attaque des molécules du colorant azoïque (briser la liaison azoïque) et augmenter ainsi l'efficacité de la réaction de dégradation. D'autres travaux ont montré cette influence de l'environnement acide sur le processus de réduction des liaisons "-N=N-" en utilisant différents alliages métalliques ou le métal Fe^0 comme agents réducteurs. Wang et al. [129] ont signalé une accélération de la vitesse de dégradation de la solution du colorant azoïque par des poudres amorphes à base de Mg-Zn en raison d'une augmentation de l'acidité de la solution. D'autre part, Zhang et al. [130] ont conclu que, bien que le pH initial faiblement acide favorise la dégradation, les effets secondaires sur le processus de décoloration de la solution d'acide orange II ont été causés par un pH initial fortement acide. De plus, Chompuchan et al. [128] ont également étudié l'effet du pH sur les décolorations des colorants RB5 et Red198 par le fer nanométrique à valence zéro (Fe^0). Ils ont rapporté qu'à pH = 5, les efficacités de décoloration des deux colorants étaient atteintes à 100% après traitement de 120 minutes. De même, Chang et al. [131] ont conclu que la réduction du pH de 2,1 à 3 puis à 4, au cours de l'élimination du colorant 'Acid Black 24' en utilisant des nanoparticules de Fe^0 synthétisées par addition d'acide chlorhydrique ($1,0 \text{ molL}^{-1}$), résulte dans une élévation significative de l'intensité de décoloration qui a été supérieure à 46,5% du pH initial de la solution.

Dans des conditions alcalines, la dégradation complète est observée lorsque le pH était égal à 10 avec une efficacité de 100% après un temps de 40 min. En effet, au cours du processus de dégradation, les atomes d'Al perdent des électrons qui réduisent les molécules de H₂O en donnant de l'hydrogène gazeux et des ions hydroxyle, OH⁻. L'hydrogène gazeux, obtenu suite à la réduction de l'eau, attaque la double liaison "-N=N-" en deux étapes en donnant naissance à des amines aromatiques. Cependant, un obstacle majeur peut retarder la production de l'hydrogène. Il concerne la surface de l'Al qui peut être facilement passivée. Mais, ce phénomène peut être minimisé par différents paramètres expérimentaux tels que la concentration alcaline de la solution [131]. En conséquence, un grand nombre de précipité Al(OH)₃s'adhèrent à la surface des particules d'alliage Mn-Al et ainsi empêcher la dégradation du RB5. Mais, avec l'augmentation du pH de la solution, et par conséquent une augmentation de la concentration des ions OH⁻ qui permettent aux précipités Al(OH)₃ de se solubiliser en formant des ions [Al(OH)₄]⁻ et par conséquent améliorer l'efficacité de la dégradation [131]. Le mécanisme de cette dégradation en milieu basique a été proposé par Soler et al. [132]:



En conclusion, un environnement alcalin semble favorable pour la dégradation de la solution RB5 en utilisant l'alliage Mn-Al. Après l'achèvement de la réaction de décoloration, toutes les solutions ont un pH supérieur à 7, même la solution qui vient d'avoir un pH initial acide égal à 3. Ce résultat a une signification très pratique car il n'est pas nécessaire d'ajouter un acide aux rejets provenant de l'industrie du textile initialement alcalins pour faire leurs traitements. Les Concentrations de métaux cationiques obtenus par spectrométrie d'absorption étaient, respectivement, de 2,30 mg de L⁻¹ et de <0,59 mg de L⁻¹ (limite de détection) pour les éléments Mn et Al. Ainsi, la précipitation de l'Al sous forme de Al(OH)₃ a été confirmée.

Afin de confirmer ces propositions, l'analyse de la surface des particules de poudres $Mn_{85}Al_{15}$ se trouve nécessaire pour savoir la morphologie et la composition des produits finaux collectés par les particules après dégradation. Pour ce faire, nous avons utilisé un microscope électronique de haute résolution pour observer la surface des particules de poudre. Les micrographies obtenues sont fournies dans la figure III.8 (différents grossissements Fig.III.8(a-e)). On observe des nanocristaux sous forme d'aiguilles uniformément réparti sur toute la surface des particules de poudre. Ces nano-aiguilles sont principalement composées de l'élément Al et de nombreuses piqûres de corrosion qui sont observées sur la surface des alliages, ce qui indique que la corrosion par piqûres a eu lieu au cours du processus de dégradation de RB5. Il a été reconnu que la corrosion de l'alliage à base d'Al dépend de l'endommagement du film passif Al_2O_3 . En outre, la corrosion par piqûres est considérée comme l'un des principaux mécanismes de dégradation du RB5.

On sait également que l'oxyde d'aluminium agit comme un acide ou un agent basique en fonction de l'environnement. Le résultat est la formation de $Al(OH)_3$ et $[Al(OH)_4]^-$, respectivement. En particulier, lorsque la valeur du pH local autour des particules Mn-Al augmente ($pH > 7$), la dissolution du film $Al(OH)_3$ est favorisée par l'excès de OH^- , par conséquent la surface métallique se trouve directement exposée à l'eau permettant la progression de la réaction. Zhang et al.[2] ont trouvé des résultats similaires.

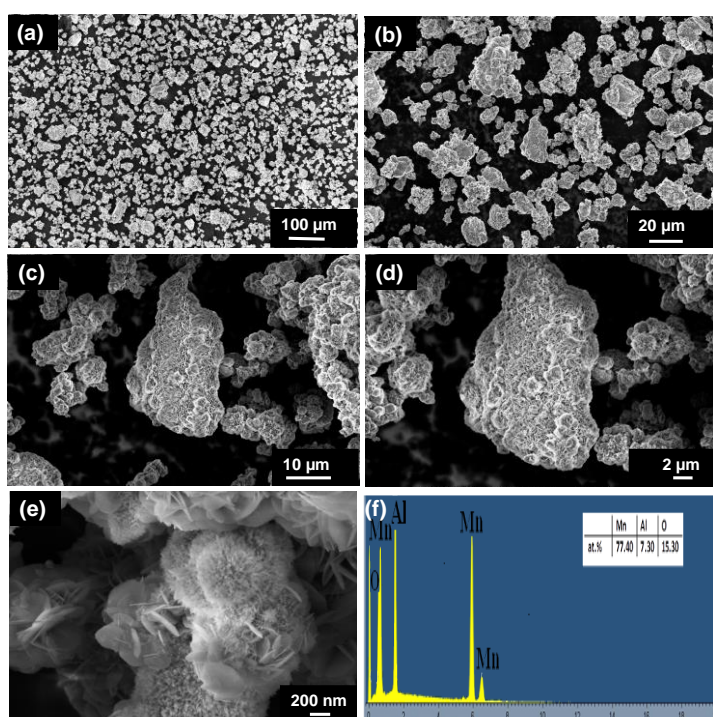


Figure III.8:(a-e) morphologies de surface des particules de poudre $Mn_{85}Al_{15}$ obtenues après la réaction de dégradation du réactif Black 5 et (f) les compositions nominales déterminées par EDX.

L'analyse de la composition chimique de la surface de poudre $Mn_{85}Al_{15}$ après la réaction de dégradation est donnée dans la Fig. III.8f. Il est clair que le ratio du Mn et de l'Al a diminuée de 85/15 à 77,4/7,3 sous l'effet de l'environnement corrosif caractérisé par la présence de 15,3 at. % d'oxygène. Les résultats mettent en évidence que la corrosion de l'alliage a été initiée par corrosion par piqûres, et au cours de la réaction de dégradation, l'Al anodique se dissout dans la solution. Cette dissolution peut être attribuée au fait que les caractéristiques de la surface des particules de poudre à l'échelle nanométrique peuvent donner une forte réactivité, et donc elles améliorent l'efficacité de la dégradation du colorant RB5. Dans le même contexte, LiouWeng et al.[133] ont trouvé les mêmes résultats pour la dégradation rapide du colorant azoïque par une poudre de structure amorphe de l'alliage $Fe_{73}Si_{17}B_{17}Nb_3$. Ils ont signalé que la réactivité des particules peut être également facilitée par la forte contrainte résiduelle et l'énergie stockée suite à la déformation plastique sévère introduite par broyage mécanique. Wang et al.[134] ont remarqué, pour le cas d'un amorphe $Mg_{73}Zn_{21.5}Ca_{5.5}$, des nano-soies sont réparties uniformément et librement sur la surface des particules. Alors que Luo et al.[114] ont observé, pour la réaction d'une poudre $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ broyée avec une solution de colorant azoïque, la présence des fleurs de produit de taille nanométrique sur la surface de particules. L'analyse par EDX (Fig. III.8f) indique que le produit final observé sur la surface des particules ressemble à des nano-soies et il est principalement composé des éléments Mn, Al et O avec un rapport de Mn/Al/O égal approximativement à 78/7/16.

L'inspection des phases obtenues après la réaction de dégradation est aussi réalisée par la technique de diffraction des rayons X. Le résultat obtenu est donné dans la figure 9. La comparaison de cette analyse à celle de la poudre avant dégradation révèle l'apparition de trois pics de diffraction supplémentaires caractéristiques de la phase hydroxyde d'Al : $Al(OH)_3$ (JCPD 00-003-0915). Par conséquent, le produit final de dégradation correspond à la phase $Al(OH)_3$ sous forme de nano-soies ou nano-aiguilles.

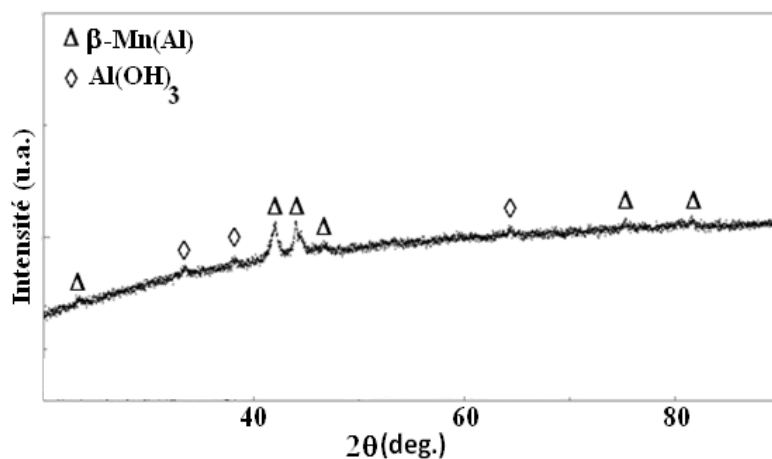


Figure III.9 : Diagramme de diffraction des rayons X pour l'alliage $Mn_{85}Al_{15}$.

Une analyse par IR de la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ avant et après la réaction de dégradation est donnée dans la figure III.10. On observe des changements considérables lorsque les régions entre $1800-1400\text{ cm}^{-1}$ et $1200-600\text{ cm}^{-1}$ sont comparées : Les bandes situées aux 3444 et 3421 cm^{-1} (élongations du groupement N-H), 1086 et 1042 cm^{-1} (élongations du groupement C-N) et 1584 cm^{-1} (vibrations du groupement N-H) indiquent la présence d'une amine primaire à la suite du clivage réducteur de la liaison "-N=N-". Dans des travaux récents de Yang et al. [135] sur la dégradation de la capacité des bio-sorbants dérivés biomasse fongique mortes utilisés pour éliminer le colorant RB5 de la solution aqueuse, ont montré que tous les bandes observées dans les spectres FTIR renseigne sur la présence des groupements -NH₂, C=O et OH comme des principaux groupements fonctionnels responsables de la liaison RB5. En outre, Poursaberi et al [136] Wang et al. [129] ont étudié la dégradation de la solution aqueuse RB5 en utilisant une liquide ionique chargée de nanoparticules magnétique greffées et des méthodes de réduction et d'oxydation électrochimiques. Ils ont trouvé pratiquement les mêmes groupements fonctionnels. D'autre part, les mêmes résultats ont été trouvés par Mendez-Martinez et al. [137] dans le cas d'un extrait solide obtenu après traitement électrochimique de la solution aqueuse RB5. De plus, en se basant sur les données de la figure 10b, on doit noter la disparition complète de la bande située à 1495 cm^{-1} (élongations du groupement "-N=N-"), initialement observée dans figure 10a. Ces observations confirment bien les résultats trouvés lors de l'analyse par UV-Vis (Fig. III.5) concernant le clivage de la liaison azoïque. De plus, l'extrait présente les mêmes bandes d'élongation et de vibration symétrique et antisymétrique C-H aux nombres d'onde 2928 et 2853 cm^{-1} , respectivement, pour les groupements -CH₂ présentes dans chaînes hydrocarbonées courtes des sous-produits et de la molécule RB5.

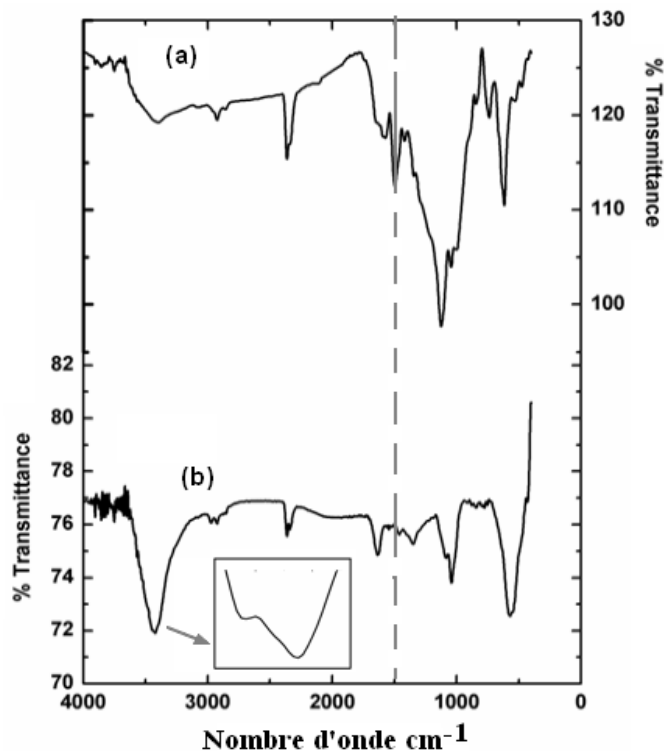


Figure III.10 : Spectres FTIR de la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ utilisée pour la dégradation du colorant RB5 : (a) avant la réaction de dégradation et (b) après la réaction de dégradation.

Afin de confirmer la dégradation du colorant et, par conséquent, déterminer le mécanisme de la réaction, nous avons réalisé des analyses complémentaires par HPLC et LC-MS du filtrat obtenu. Pour la comparaison des résultats avant et après dégradation, le chromatogramme HPLC du colorant RB5 en solution avant la dégradation est donné dans la figure III.11a renferme un pic assez large entre 12.3-12.5 min. De plus, les spectres de masse correspondants aux longueurs d'ondes $\lambda = 311$ et 220 nm sont présentés dans les figures III.11b et 11c, respectivement. Comme il est indiqué, on peut observer que les principaux pics du colorant RB5 correspondent aux poids moléculaire 822, 991 et 1061 (m/z). Le pic à 911 a été observé par Shilpa et al. [138] et Patel et al. [139]. Ces pics correspondent probablement à l'hydrolyse du colorant (991 m/z) et qui disparaissent après la réaction de décoloration (on peut le voir sur la figure III.12) en raison du clivage des liaisons dans les groupements azoïques.

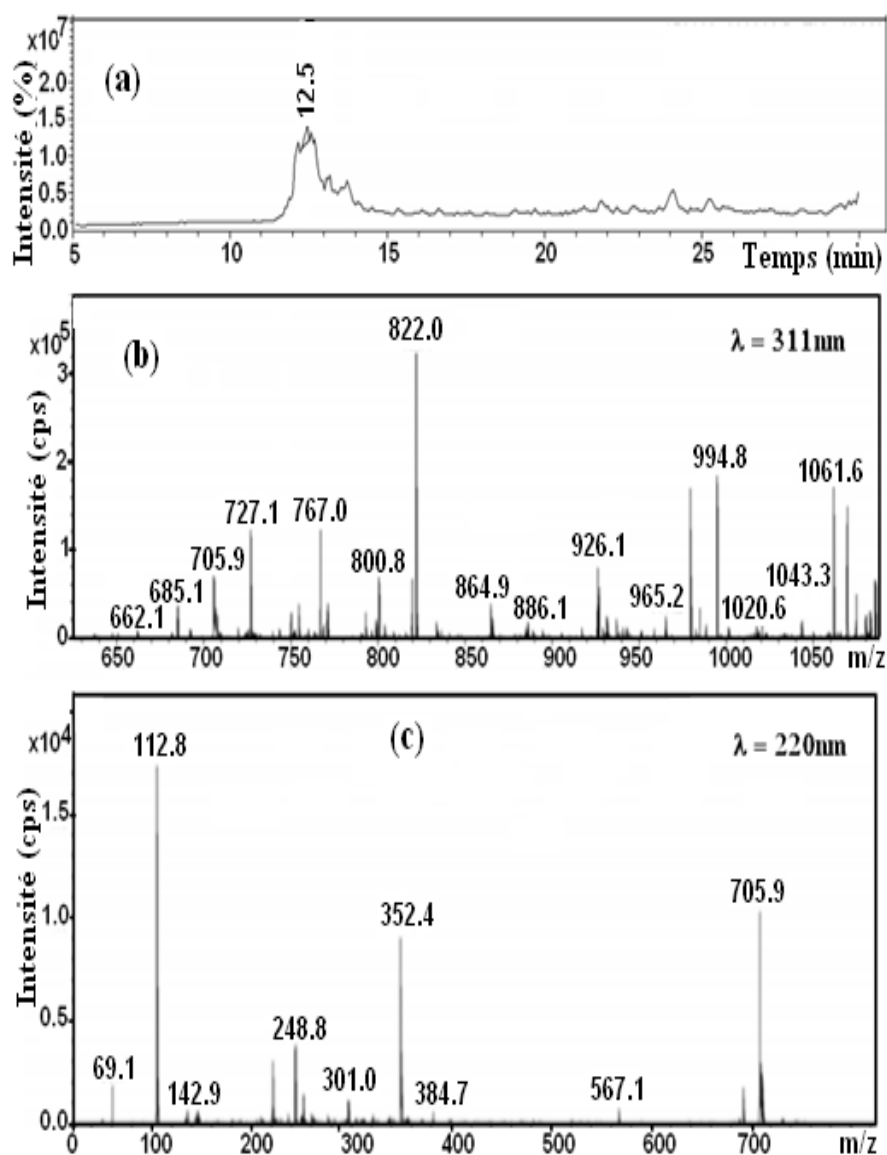


Figure III.11: (a) Profil d'élution obtenu après une analyse par HPLC du colorant RB5 et les spectres de masse du pic à 12,5 min obtenus aux longueurs d'onde (b) $\lambda = 311 \text{ nm}$ et (c) $\lambda = 220 \text{ nm}$.

La figure III.12 montre les analyses LC-MS de l'extrait de la solution obtenue après la réaction de dégradation du colorant RB5.

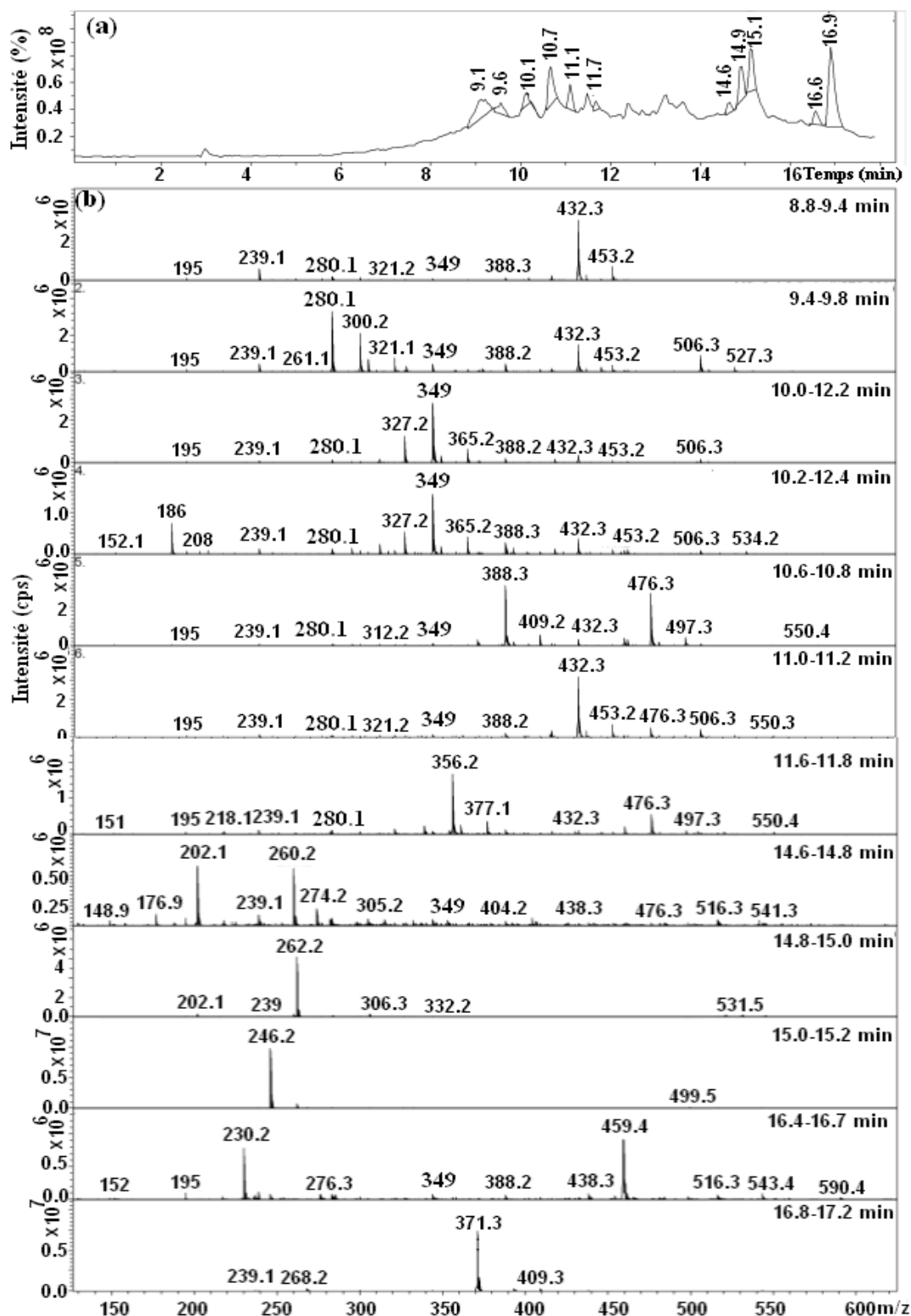


Figure III.12:(a) Profil d'élution HPLC obtenu pour un filtrat pris après dégradation du RB5et (b) spectres de masse des pics de 8,8 à 17,2 min.

On observe plusieurs pics aux temps de rétention de 9,1 ; 9,6 ; 10,1 ; 10,7 ; 11,1 ; 11,7 ; 14,6 ; 14,9 ; 15,1 ; 16,6 et 16,9 min. Le pic correspondant au temps de rétention correspondant à celui du composé colorant RB5 (12,5 min) est clairement absent. De plus, les analyses des principaux pics éluant entre 9.1-16.9 min montre la présence de deux signaux aux 349 et 280,1 m/z qui peuvent être en rapport avec les produits finaux aminés, à savoir 1-2-7-triamino-8-hydroxy, 3-6-naphtalinedisulfonate et 1-sulfonique, 2-(4-aminobenzènesulfonyl) éthanol, comme indiqué dans la figure III.13.

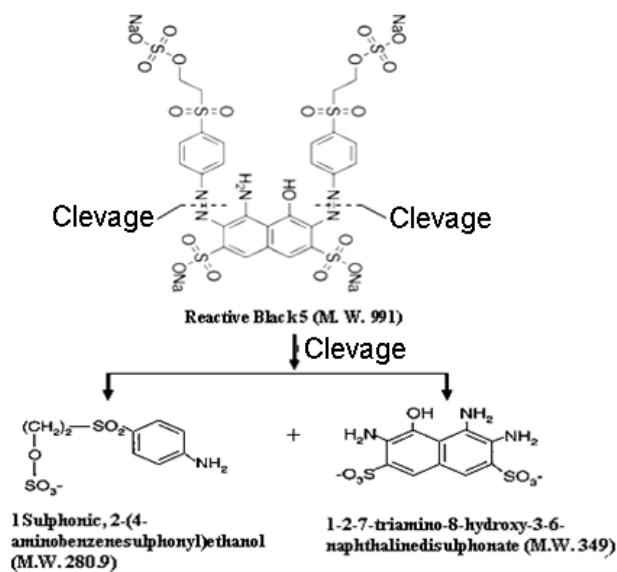


Figure III.13: Mécanisme de décoloration du Réactive black 5 avec la poudre Mn₈₅Al₁₅ par clivage des liaisons azoïques.

Ces résultats suggèrent que la formation de composés aromatiques les amines résultent du colorant de décoloration qui passe par le clivage réducteur des liaisons azoïques. Cela peut être détecté à partir de l'apparition de signaux à 246,2, 202,1 m / z, correspondant aux amines aromatiques produites après le partiel ou complet clivage des liaisons "-N= N-". Patel et al.[139] ont également confirmé le clivage réducteur des liaisons azoïques dans la molécule du colorant en utilisant le système Mg-Pd. Après une complète décoloration, ils ont trouvé deux signaux aux 349 et 280,9 m/z. Ils ont attribué ces signaux aux produits aminés finaux. En outre, Plum et al. [140] et Gosetti et al. [141] ont trouvé des résultats typiques, respectivement, pour les cas de la biodégradation anaérobie du colorant RB5 et la dégradation induite par l'acide ascorbique du jaune soleil FCF.

Résumé du chapitre :

En résumé, la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ broyée est synthétisée avec succès par solidification rapide et de broyage mécaniques de haute énergie. Son efficacité et sa cinétique de réaction dans la dégradation des produits chimiques organiques est systématiquement étudiées en évaluant leur capacité dans la réaction de décoloration d'une solution aqueuse de Réactive Black 5. La poudre métallique présente une excellente efficacité de dégradation. Elle peut complètement décomposer la liaisons "-N=N-" dans la molécule RB5. L'efficacité supérieure de la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ broyée était associée à sa grande surface spécifique qui présente de nombreuses ondulations nanométriques. De plus, la barrière d'énergie d'activation thermique ΔE est assez faible ($14,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) comparée à la bibliographie et l'efficacité maximale de dégradation a été observée à $\text{pH} = 3$ ($\sim 99\%$ en 20 min). La faible énergie d'activation et la cinétique de dégradation rapide observées avec ce système métallique le rendent un candidat prometteur en tant que matériau efficace et peu coûteux pour les traitements de décoloration des eaux usées provenant de l'industrie textile.

Chapitre IV

Effets de l'addition de Fe, Co sur les propriétés de décoloration de l'alliage Mn- Al

CHAPITRE IV

Effets de l'addition de Fe, Co sur les propriétés de décoloration de l'alliage Mn-Al

Ce chapitre est consacré à l'utilisation des alliages ternaires Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co pour la décoloration du polluant organique RB5. Entre autres, on va discuter, en se basant sur les résultats présentés au chapitre III, l'effet de l'addition de Fe et Co au binaire MnAl sur la vitesse de la réaction de la molécule organique RB5. De même différentes techniques de caractérisation sont utilisées telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), la surface spécifique (méthode BET), et la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). D'autres analyses supplémentaires sont faites sur la poudre collectée avant et après la réaction de dégradation en utilisant la spectrophotométrie (UV/Visible), la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et sur la solution après décoloration, la spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-MS) est utilisée.

I. ELABORATION ET DESCRIPTION MORPHOLOGIQUE DES POUDRES ELABOREES

Des éléments de haute pureté de Mn, Al, Fe et Co (> 99,98%) sont utilisés pour préparer des massifs d'alliage ternaires $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ et $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$, en procédant les mêmes étapes de synthèse précédemment expliquées dans les chapitres 2 et 3 précédents. Les échantillons de rubans ainsi synthétisés sont ensuite broyés pendant 15 heures. Les morphologies des poudres d'alliages ternaires Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co sont observées par microscopie électronique à balayage et données dans les figures IV.1a et 1b. La taille de particules montre une distribution relativement uniforme et une certaine agglomération de particules où des fines particules sont collées à la surface des grosses. Le résultat de l'analyse EDX, donné dans la figure VI.1c, montre que les particules de poudre sont composées uniquement des éléments Mn, Al et Fe, sans traces indicatives d'autres éléments, et le rapport Mn / Al / Fe était approximativement égal à 57 : 31 : 12. at % Ce rapport est en bon accord avec la composition nominale $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ du mélange des poudres de départ. La figure IV.1d montre la

distribution de la taille des particules de poudre, qui présente un diamètre moyen de 10,03 μm .

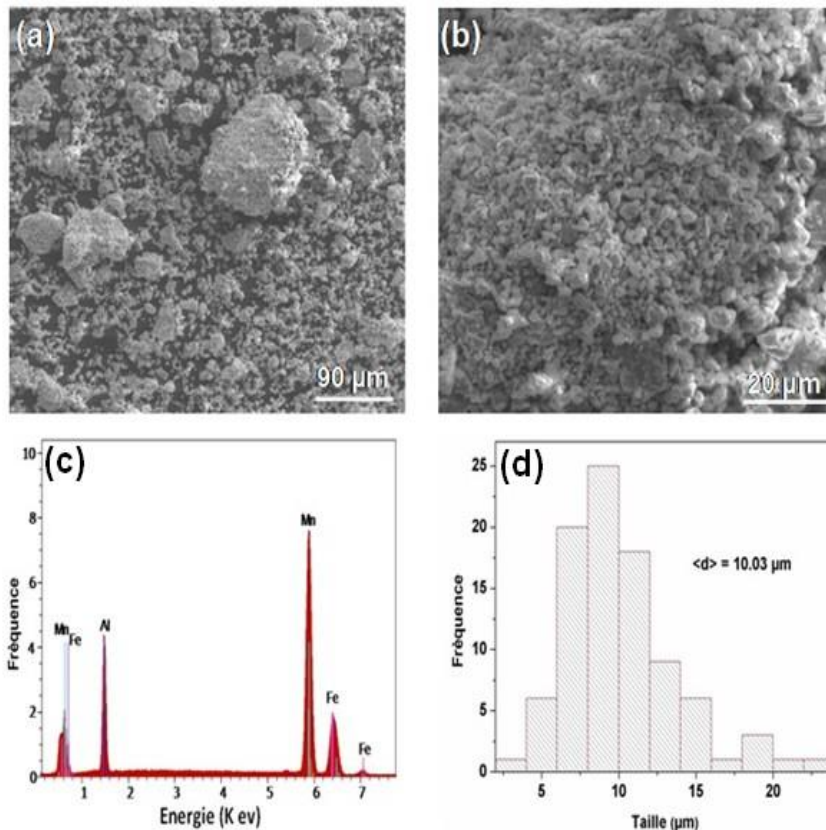


Figure IV.1 : (a-b) Morphologies de particules de poudre $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{10}$ broyée pendant 15h. (c) Analyse par EDX correspondant. (d) Distribution de la taille de particules de poudre broyée.

Pour le cas d'une poudre d'alliage $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{30}\text{Co}_{10}$, les morphologies sont plus au moins différentes. En effet, le phénomène de compactage de ces particules de poudre paraît plus accentué que pour le cas du ternaire $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{10}$. La distribution relativement est aussi uniforme et les agglomérats ainsi formés lors du broyage sont plus volumineux (Fig. VI.2a et 2b). Le résultat de l'analyse par EDX (Fig. VI.2c) montre la présence de l'élément Co uniquement avec les éléments Mn, Al et Co, et aucune trace de contamination. Le rapport Mn/Al/Co était approximativement égal à 55 : 34 : 11, qui est en bon accord avec la composition nominale du mélange de départ. La figure IV.2d montre la distribution de la taille de particules de la poudre $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{30}\text{Co}_{10}$ broyée pendant 15 h. Elle présente un diamètre moyen de 9.7 μm .

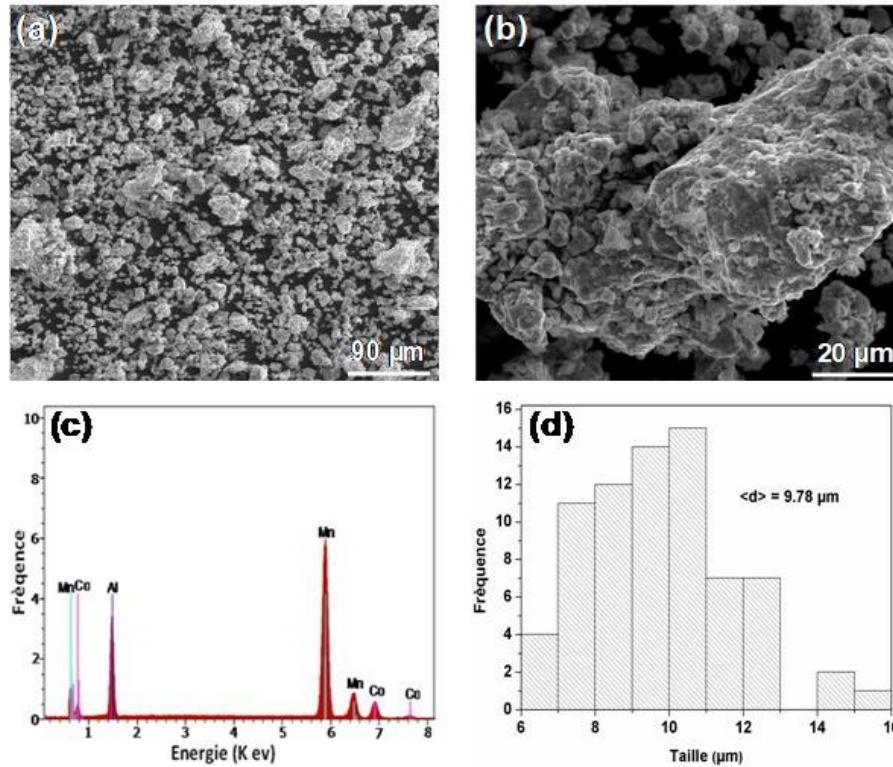


Figure IV.2 : (a-b) Morphologies de particules de poudre $\text{Mn}_{60}\text{Al}_{30}\text{Co}_{10}$ broyée pendant 15h. (c) Analyse par EDX correspondant. (d) Distribution de la taille de particules de poudre broyée.

II. ETUDE STRUCTURALE DES POUDRES D'ALLIAGES TERNAIRES Mn-Al-Fe ET Mn-Al-Co ELABOREES

L'étude microstructurale des poudres Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co broyées avant et après dégradation du colorant RB5 est évaluée par la technique DRX. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.3 a, b. Les diffractogrammes obtenus avant dégradation des deux poudres Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co montrent la coexistence des pics de diffraction caractéristiques de la solution solide de B2 [142], (Groupe d'espace Pm3m) avec des traces de très faibles proportions d'une phase η riche en Al de structure Tétraogonale Face centrée (TFC) [143]. Les tailles de cristallites moyennes calculées, par la méthode de Scherrer, pour les deux poudres ternaires sont très proches. La valeur de la taille moyenne de cristallite de la solution solide B2 est de l'ordre de 60 nm. Cette structure nanocristalline devrait augmenter la réactivité de ces poudres métalliques avec les solutions aqueuses du colorant organique RB5.

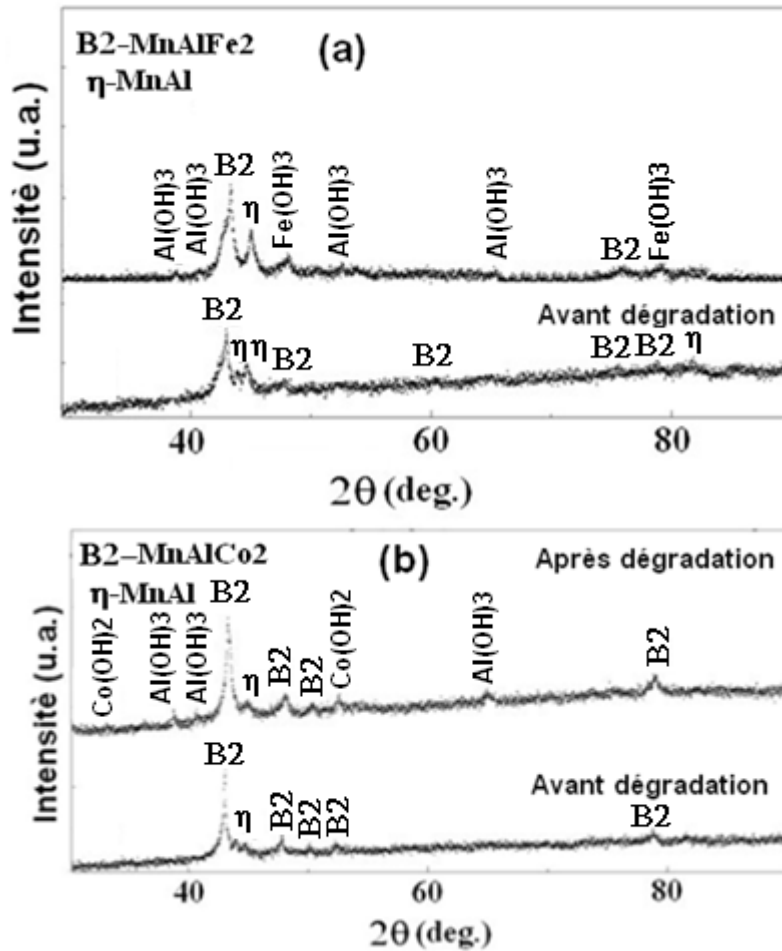


Figure IV.3: Diagrammes de diffraction des rayons X pour les poudres métalliques d'alliages ternaires (a) Mn₆₀Al₃₀Fe₁₀ et (b) Mn₆₀Al₃₀Co₁₀ obtenus avant et après la dégradation du colorant organique RB5.

III. APPLICATION DES POUDRES D'ALLIAGES TERNAIRES Mn-Al-Fe ET Mn-Al-Co POUR LA DEGRADATION DE RB5

Pour évaluer l'effet de l'addition de ces deux poudres ternaires sur la réaction de dégradation du colorant, et entre temps l'effet de l'addition des éléments Fe et Co sur le binaire MnAl, la même solution aqueuse de RB5 est utilisée comme échantillon test (concentration de 40 mg/L et un pH initial égal à 6). De même pour chaque expérience de dégradation, 0,25 g de poudre broyée est ajoutée dans 100 ml de la solution en utilisant un agitateur magnétique. Ensuite, différentes solutions à des pH variés sont préparées de la même façon pour vérifier l'effet de la nature du milieu sur la dégradation réaction. Aussi, on a choisi les mêmes intervalles du temps d'extraction des solutions échantillons de mesure. La figure

IV.4 représente une image typique de la réaction de décoloration dans laquelle on a utilisé le ternaire Mn-Al-Fe. Il est clair que la décoloration de la solution aqueuse RB5 est bien réussie.

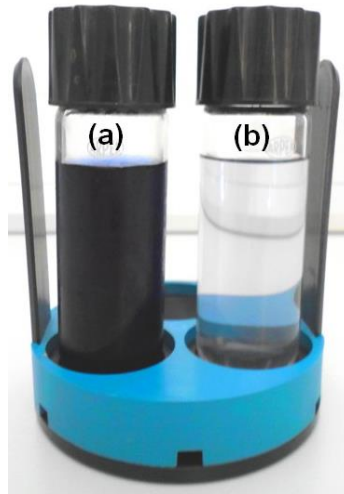


Figure IV.4 : Image des solutions Black 5 traitées par la poudre BM (a) avant les temps de dégradation (b) après les temps de dégradation à 25 ° C.

Les surnageant des solutions aqueuses de RB5 traités par les deux poudres ternaires Al-Mn-Fe et Al-Mn-Co sont séparés, respectivement, aux temps 0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 et 0 ; 1 ; 5 ; 10 ; 15 et 20. L'intensité de couleur des solutions est mesurée à la longueur d'onde d'absorption maximale pour le colorant RB5 au moyen d'un spectrophotomètre d'absorption ultraviolet-visible, UV-Vis. Les résultats trouvés sont donnés dans la figure IV.5. Pour le composé ternaire Mn-Al-Fe, la solution est complètement décolorée par la poudre dans 5 min (Fig. IV.5a), alors que la solution traitée par la poudre Mn-Al-Co est complètement décolorée dans 20 min (Fig. IV.5b). Avant le traitement par les poudres broyées, l'absorbance maximale situé à $\lambda_{\max}=597$ nm dans la région visible provient du "-N=N-" azoïque [118, 120]. Au cours de la réaction de décoloration, l'absorbance à λ_{\max} devient de plus en plus faible en fonction de temps de dégradation, indiquant le clivage des bandes azoïques [121, 122] et la formation de groupes (-NH₂) et, par conséquent, la décomposition de RB5 dans la solution. D'un autre côté, comme c'est indiqué précédemment, ce clivage était confirmé par l'augmentation de l'intensité du pic d'absorption à 246 nm [123].

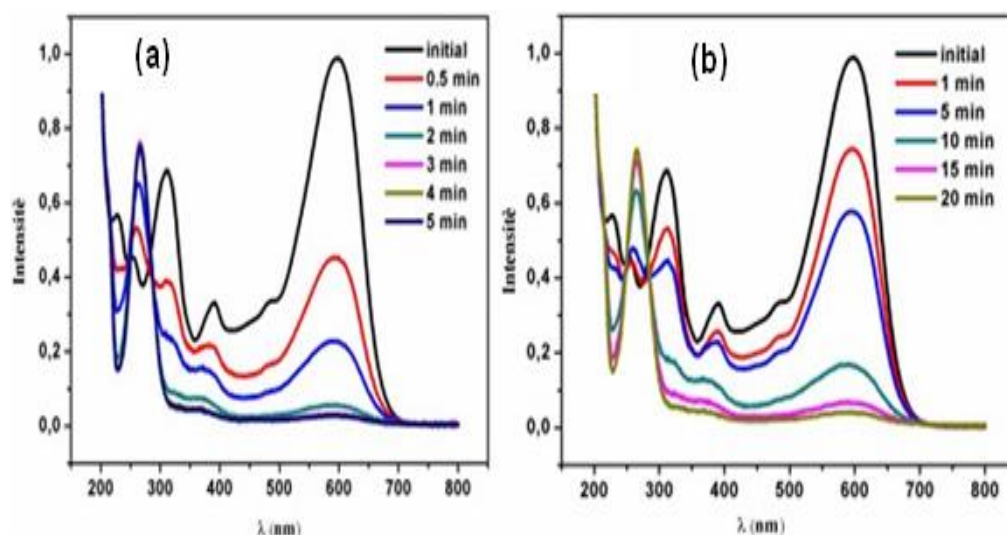


Figure IV.5 : Les changements de spectres d'absorption UV-visible avec le traitement de la solution aqueuse RB5 par les poudres métalliques d'alliages ternaires (a) $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ et (b) $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ à la température ambiante ($T= 25\text{ }^{\circ}C$).

Le mécanisme de la réaction est pratiquement le même que pour le cas du binaire Mn-Al, mais les vitesses de la réaction de décoloration de RB5 dans les mêmes conditions en utilisant les deux poudres Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co paraissent différentes. Cette différence peut être expliquée par la nature de constituants d'alliage. En effet, le Mn appartient aux métaux de transition et l'Al est un métal dit pauvre et les deux ont les mêmes pourcentages atomiques dans les deux alliages 60/30. Le Fe et le Co appartiennent tous les deux à des métaux de transition et ont une bande 3d presque pleine ou juste remplie et peuvent être considérés comme des constituants solutés d'alliages. Par conséquent, la différence dans les propriétés de décoloration peut être raisonnablement attribuée aux additions de Fe et Co. En d'autres termes, les différentes caractéristiques de Fe et Co déterminent les différentes propriétés de décoloration de RB5 par les deux poudres ternaires Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co [144]. En effet, lors de la réaction de décoloration, l'adsorbat dans la solution est la même pour les deux poudres, de sorte que l'adsorption des molécules du colorant dépend principalement de la structure électronique des ressources génétiques [145,146]. Considérant les propriétés physiques similaires de ces poudres, les forces de van der Waals, l'effet coulombien et l'échange des forces entre les alliages et les molécules du colorant sont similaires. Par conséquent, la discussion dans cette étude se concentre principalement sur les liaisons localisées ou les liaisons covalentes. Selon la théorie de bande d'énergie [147,148], les électrons de valence des atomes métalliques sont partagés par tous les atomes pour former un nuage d'électrons dans un statut hautement partagé. Comme pour le Fe et le Co, leurs configurations d'électrons de

valence sont, respectivement, $3d^64s^2$ et $3d^74s^2$. Les données magnétiques ont montré qu'il y avait en moyenne 2,2 et 1,7 trous dans la bande d, respectivement, pour l'atome de Fe et l'atome de Co [145,148]. Plus il y a de trous dans les bandes, plus il y a d'électrons non appariés. Les électrons non appariés peuvent former une liaison d'adsorption localisée avec les molécules d'adsorbat, de sorte que plus d'électrons non appariés signifient une capacité d'adsorption plus forte. Dans les deux composés Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co, puisque le Mn et l'Al ne peuvent pas fournir d'électrons ou des trous, leurs influences sur l'adsorption des alliages peuvent être ignorées ou peut être considérées être similaires pour les quatre alliages en raison de leurs pourcentages atomiques identiques dans les alliages. Ainsi, le composé Mn-Al-Fe présente le taux d'adsorption le plus élevé dans les cinq premières minutes de la réaction de décoloration, en raison qu'il possède la concentration la plus élevée en trous de bande d par unité d'atome, alors que le composé Mn-Al-Co montre le plus faible taux d'adsorption (Fig. VI.6). D'autre part, le potentiel d'oxydation standard de Fe/Fe²⁺ (-0,44 V) est plus négatif que celui de H⁺/H₂ alors que celui de Co/Co²⁺ (-0,29 V) est moins négatif, ce qui rend le transfert d'électrons entre Co et H⁺ plus lent qu'entre le Fe et H⁺ de point de vue thermodynamique [146]. Aussi, la dégradation réductrice de réactive black 5 peut dépendre de la teneur en Fe et en Co dans le composé Mn-Al vu la proportionnalité avec la densité des sites réductrices.

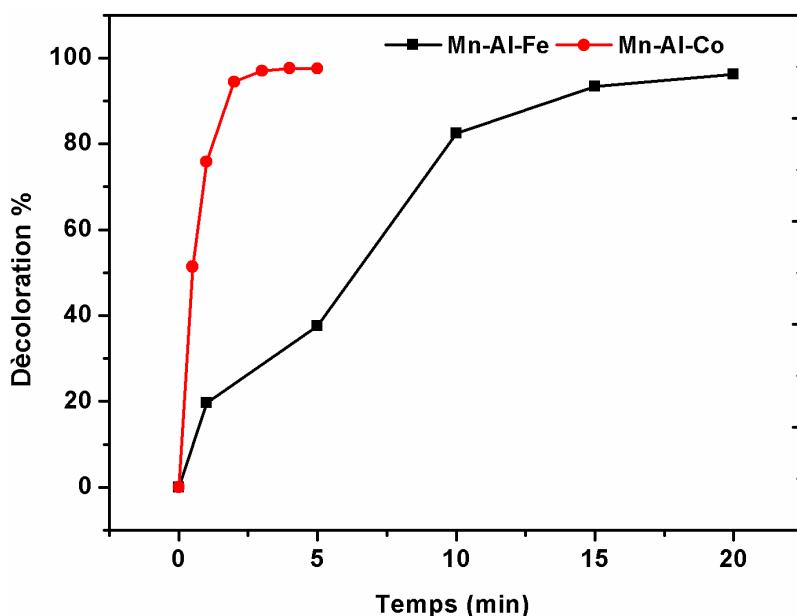
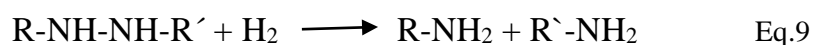
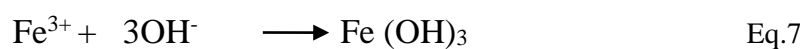
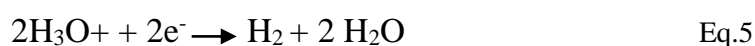
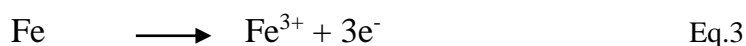
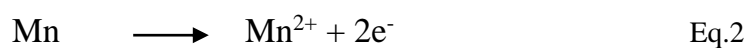
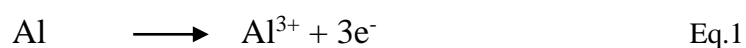


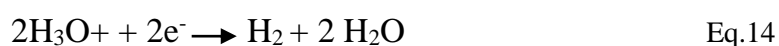
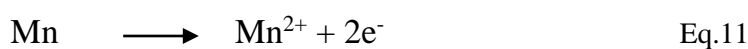
Figure IV.6 : La cinétique de décoloration de la solution aqueuse du colorant RB5 par les poudres d'alliages ternaires Mn-Al-Fe, Mn-Al-Co

Dans le processus de décoloration du colorant azoïque RB5 par le composé Mn-Al-Fe (ou le composé Mn-Al-Co), le zéro-valent fer (zéro-valent cobalt) est utilisé comme un acteur de la réaction pour promouvoir la production d'hydrogène à partir de l'eau pour l'activation de la réaction de dégradation des liaisons azoïques [119-150]. Sur la base de cette idée, on donne les mécanismes des réactions de dégradation :

Mécanisme de dégradation de composé Mn-Al-Fe au du début de la réaction [94-96] :

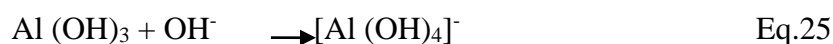
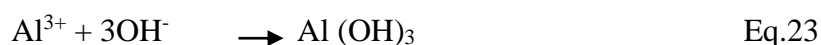
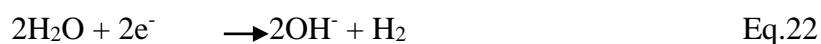
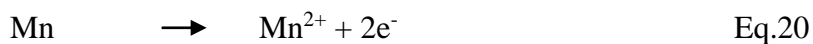


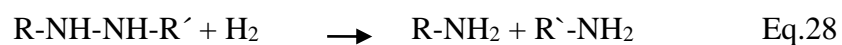
Mécanisme de dégradation de composé Mn-Al-Co [96,100] :



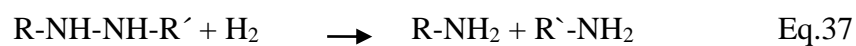
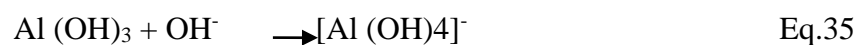
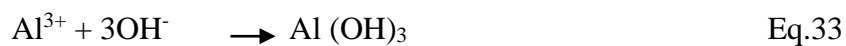
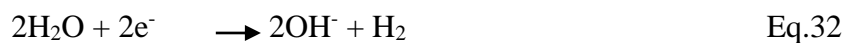
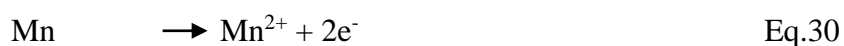
Pour confirmer le produit de la réaction de la décoloration par la poudre Mn-Al-Fe (ou Mn-Al-Co), nous avons observé la surface des particules par microscopie électronique à balayage de haute résolution. Les micrographies obtenues sont fournies dans les figure VI.7 et VI.8 et montrent que les produits de la réaction sont des nanocristaux uniformément répartis sur toute la surface des particules. Zhang et al. [20] ont trouvé des résultats similaires. Ces nanocristaux sont principalement composés de l'élément Al et d'oxygène. En plus, de nombreux des trous de corrosion sont observés sur la surface des alliages, indiquant que la corrosion des particules d'alliage pendant le processus de dégradation de RB5 est par piqûres. Il a été reconnu que la corrosion de l'alliage à base d'Al dépend de l'endommagement du film passif Al_2O_3 . De plus, on pense que la corrosion par piqûres est l'une des principaux mécanismes de dégradation du RB5. L'oxyde d'aluminium peut agir comme un acide ou un agent basique en fonction de l'environnement du milieu et le résultat se termine par la formation successive de l' $Al(OH)_3$ et l'ion $[Al(OH)_4]^-$. En particulier, lorsque la valeur du pH local autour des particules d'alliage Mn-Al-Fe (Mn-Al-Co) a augmenté ($pH > 7$), la dissolution de $Al(OH)_3$ est causé par l'excès de OH^- , et par conséquent la surface métallique est exposée directement à l'eau permettant la progression de la réaction suivante :

Mécanisme de dégradation de composé Mn-Al-Fe à la fin de la réaction [94-96] :





Mécanisme de dégradation de composé Mn-Al-Co à la fin de la réaction [96,100] :



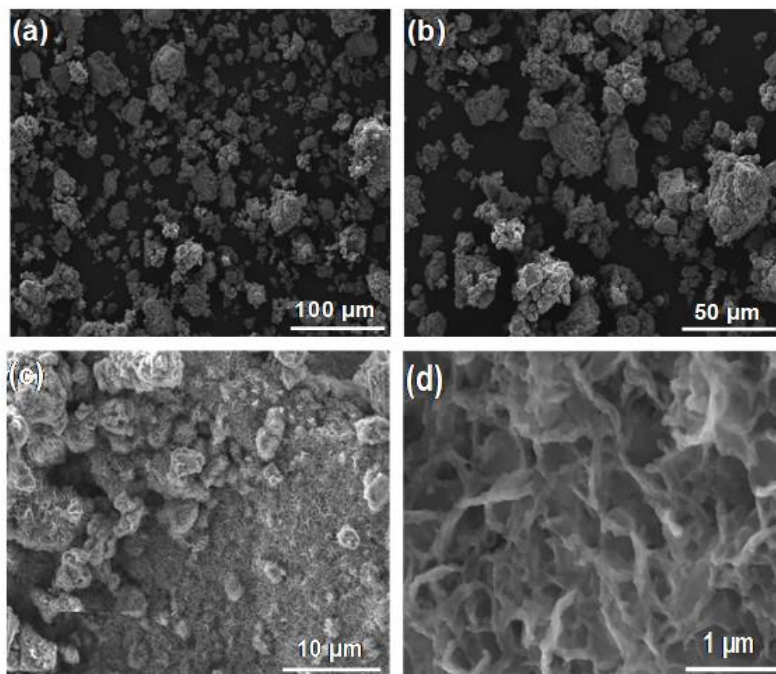


Figure IV.7 : (a-d) Morphologies de surfaces des particules de la poudre Mn-Al-Fe obtenue après dégradation du réactif Black 5.

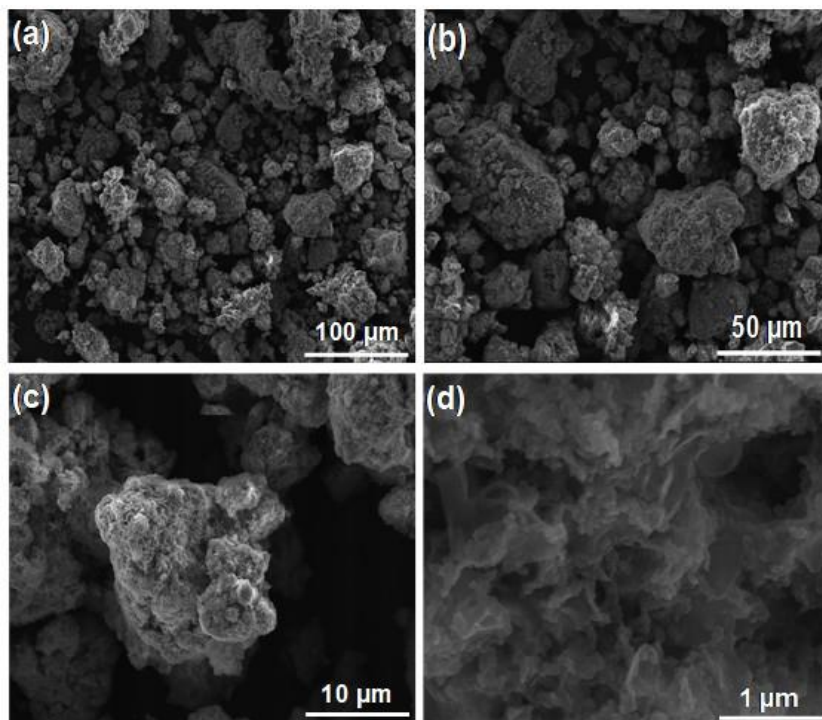


Figure IV.8 : (a-d) Morphologies de surfaces des particules de poudre Mn-Al-Co après dégradation du réactif Black 5

Après la réaction de dé-colorisation, les distributions de taille de l'alliage Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co représentés dans les figures VI.9a et VI.9c montre respectivement des tailles moyennes de l'ordre de 17 et 20 μm respectivement. Cette différence de taille peut être

attribuée à l'effet des précipités qui se développent sur la surface des particules. Les analyses EDX correspondant montrée dans les figures VI.9b et VI.9d indiquent des compositions approximativement égales des éléments aux Mn :50,0/ Al :15,0/ Fe :8,0/ O :27,0 pour la poudre Mn-Al-Fe et Mn :47,0/ Al :17,0/ Co :10,0 /O :26.0 pour l'alliage Mn-Al-Co.

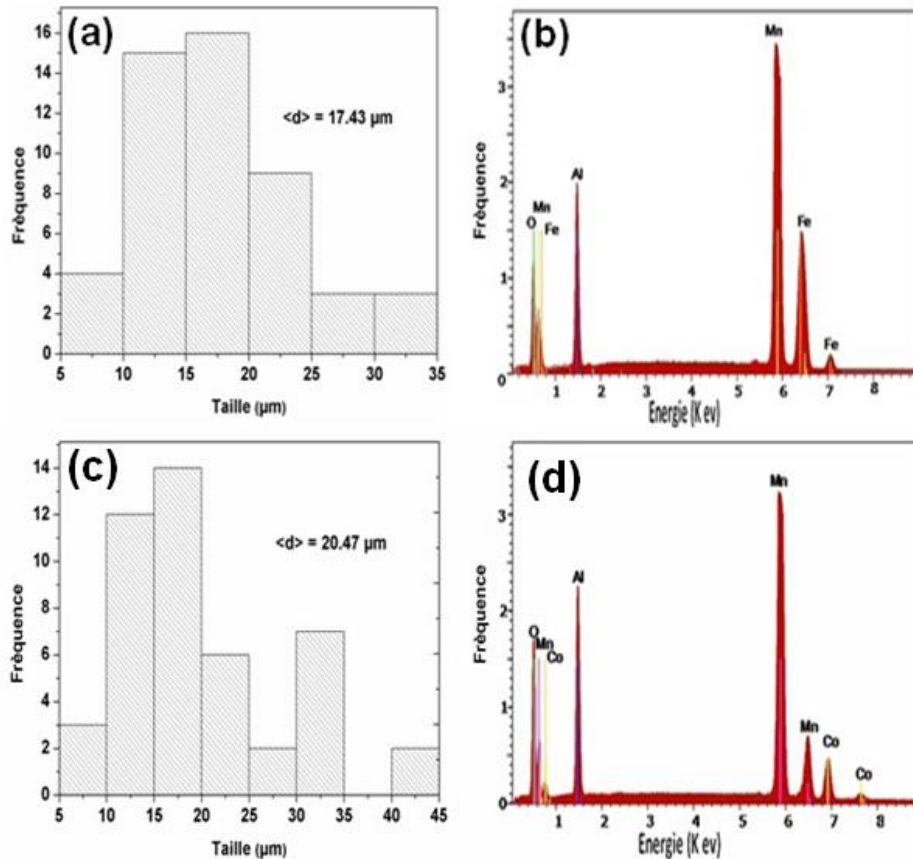


Figure IV.9 : Distribution des tailles de particules des poudres et analyses par EDX correspondant des poudres (a, b) Mn-Al-Fe et (c, d) Mn-Al-Co obtenues après dégradation du colorant RB5.

L'inspection des diagrammes de diffraction des RX des deux poudres Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co obtenues après la réaction de décoloration révèle l'apparition des nouveaux pics indexés par la phase $\text{Al}(\text{OH})_3$ (JCPD 00-003-0915), $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (JCPD 00-038-0032), et $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPD 00-051-173) à côté des phases $\text{B2-MnAl}(\text{Fe, Co})_2$ et $\eta\text{-MnAl}$ (Fig. VI.3a et 3b). Les produits ressemblent à des nano-fils proviennent des hydroxydes d'Al ($\text{Al}(\text{OH})_3$), des hydroxydes de Fe ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et des hydroxydes de Co ($\text{Co}(\text{OH})_2$), qui couvrent la surface des particules. Ce ci illustré dans la figure suivante

Les spectres FTIR des poudres obtenues avant et après la réaction de dégradation des ternaires Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co sont donnés sur les figures VI.10 (a-d). Des changements

considérables sont observés dans les spectres surtout dans les régions entre $1800-1400\text{ cm}^{-1}$ et $1200-600\text{ cm}^{-1}$. Les bandes élongations du groupement N-H sont identifiées aux 3444 et 3421 cm^{-1} , alors que celles du groupement C-N sont à 1086 . Les bandes de vibration du groupement N-H sont identifiées à 1042 cm^{-1} (Fig. VI.10b et 10d). Ces bandes d'élongation et de vibration des différents groupements indiquent la présence d'une amine primaire à la suite du clivage réducteur de la liaison "-N=N-". De plus, le résultat montre la disparition de la bande à 1495 cm^{-1} (élongation du groupement -N=N-) observée dans les figures IV.10a et 10c. Ceci confirme bien les résultats trouvés suite aux analyses par UV-Vis (voir Fig. VI.5) concernant le clivage des liaisons azoïques. De plus, l'extrait de la solution présente les mêmes bandes d'élongation et de vibration correspondant au groupement C-H antisymétrique et symétrique à environ 2928 et 2853 cm^{-1} des groupes $-\text{CH}_2$, respectivement, dans les courtes chaînes hydrocarbonées des sous-produits et la molécule RB5.

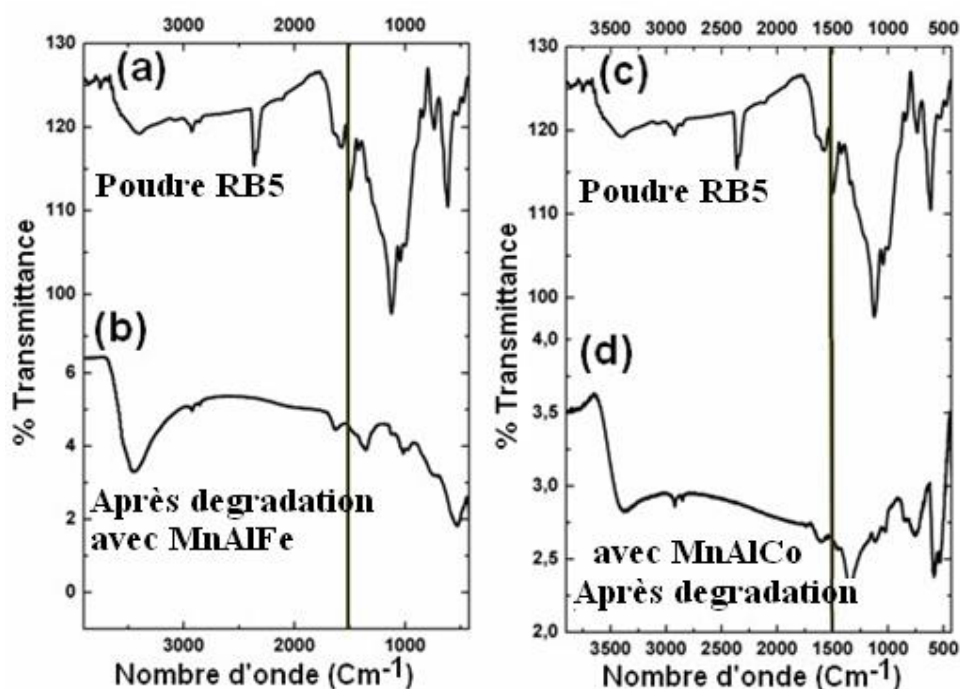


Figure IV.10 : (a,c) Spectres FTIR des poudres de RB5 avant la réaction de dégradation et (b,d) Spectres FTIR des poudres de Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co respectivement après la dégradation du Réactive Black 5.

La figure VI.11 montre le chromatogramme HPLC du colorant RB5 dans la solution avant la dégradation. Il consiste en un large pic d'éluion entre 12.3-12.5 min. Dans la même figure on donne les spectres de masse correspondants à $\lambda=311$ et 220 nm . On peut observer

que les principaux pics du colorant RB5 correspondent aux poids moléculaires de 822, 991 et 1061 m/z. Aussi, on détecte le pic de 911 m/z. Comme il est indiqué précédemment que ces pics correspondent probablement à l'hydrolyse du colorant (991 m/z). Ces pics disparaissent après la décoloration en raison du clivage de la liaison $-N=N-$.

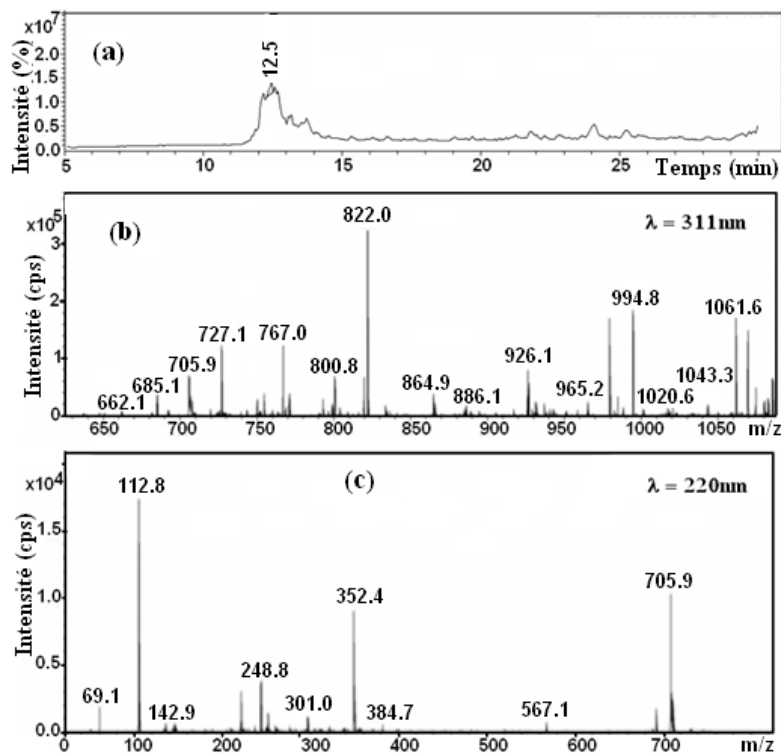


Figure IV.11 : (a) Profil d'élution obtenu par HPLC du colorant RB5 et des spectres de masse du pic à 12,5 min récoltés aux longueurs d'ondes $\lambda = 311$ et 20 nm.

La figure VI.12 montre les analyses LC-MS de l'extrait des deux solutions obtenues suite aux réactions de dégradation réalisées par les deux poudres ternaires Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co. Ces analyses montrent plusieurs pics à temps de rétention. De plus, les analyses des principaux pics éluant entre 10-15 min montrent la présence de deux signaux à 349 et 280,1 m/z en rapport avec les produits finaux aminés, à savoir 1-2-7-triamino-8-hydroxy,3-6-naphtalinedisulfonate et 1-sulfonique, 2-(4-aminobenzènesulfonyl) éthanol, comme indiqué dans la figure VI.12 (a, b).

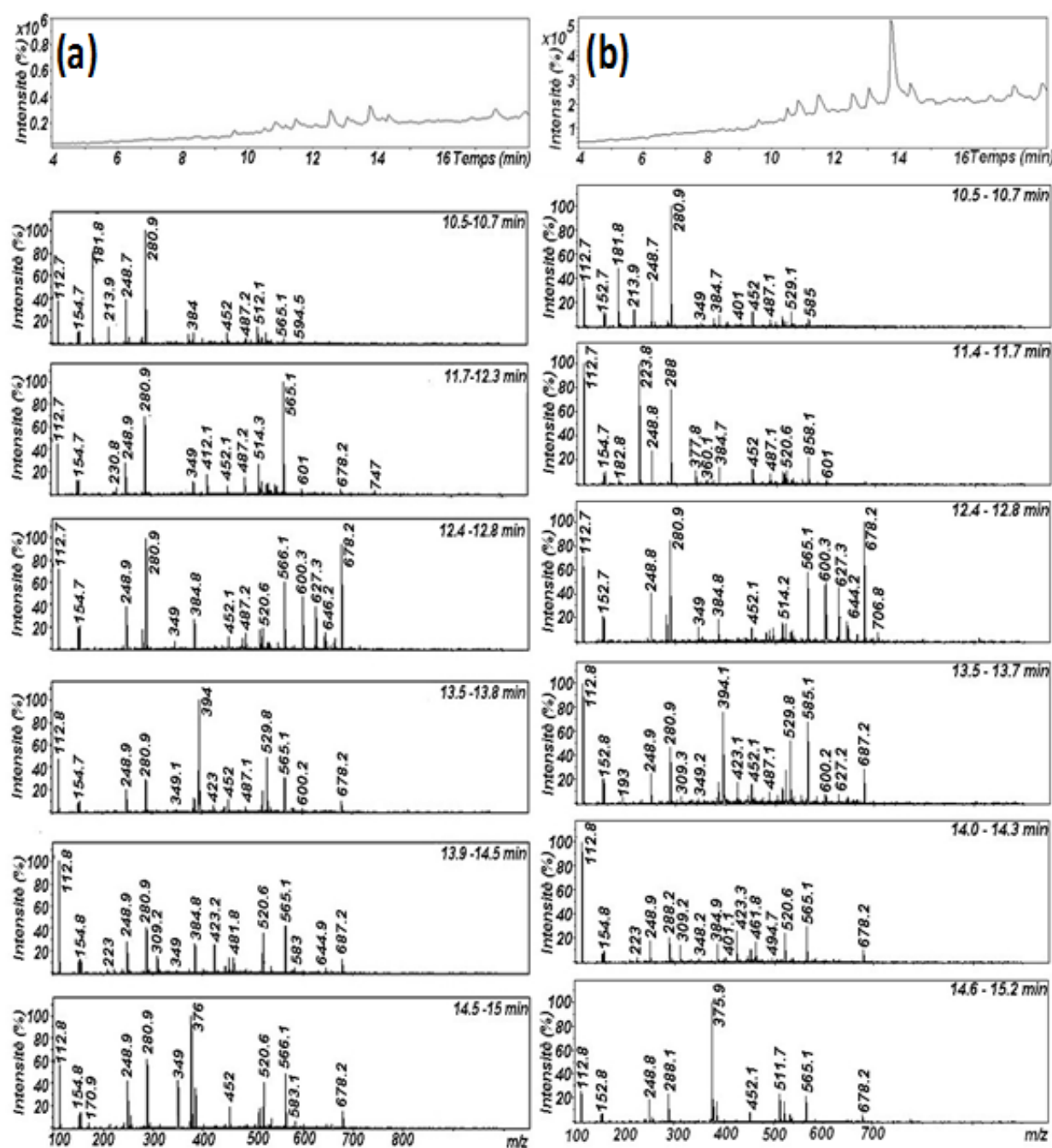


Figure IV.12 : Profils d'élution HPLC et spectres de masse des pics après dégradation du Réactive black 5 par les poudres d'alliages ternaires (a) Mn-Al-Fe et (b) Mn-Al-Co.

Ces résultats confirment la formation de composés aromatiques aminés résultant de la réaction de décomposition de la grande molécule organique du colorant RB5 par le clivage réducteur des liaisons azoïques $-N=N-$ en utilisant des poudres métalliques ternaires Mn-Al-Fe et Mn-Al-Co. Cela peut être détecté à partir de l'apparition de signaux à 248.9 m/z, correspondant à des amines aromatiques produites après le clivage partiel ou complet des

liaisons "-N= N-". Le mécanisme de décoloration du RB5 avec ces poudres métalliques ne peuvent être identiques qu'à celles identifiées pour le cas du binaire Mn-Al suite au clivage des liaisons azoïques.

Résumé du chapitre :

En résumé, les trois alliages à base de manganèse $Mn_{85}Al_{15}$, $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$, et $Mn_{60}Al_{30}Co_{10}$ sont produits par solidification rapide et broyage de haute énergie.

On a procédé à l'application de ces alliages à la décoloration d'une solution aqueuse contenant le réactif black 5 utilisé dans les industries de textile.

D'après les résultats trouvés après la décoloration, on note que l'ajout d'une poudre de $Mn_{85}Al_{15}$ à une solution contenant RB5 peut ramener à la décoloration de ce dernier à un temps de $t= 20min$.

L'analyse par UV-visible de l'ajout d'une poudre de Mn-Al à température ambiante à pH initial (pH=6) montre que le processus de décoloration s'atteint à $t=20min$ à cause du transfert direct d'électrons à la surface, et de l'augmentation de concentration de H_3O^+ qui améliore le processus de réduction de Al par la production de molécules de H_2 actifs observés sous forme de bulles gazeuses qui permet de briser la liaison azoïque. En plus, la synthèse du composé ternaire $Mn_{60}Al_{30}-X_{10}$ (X= Fe, Co) est produite avec les mêmes conditions du système binaire $Mn_{85}Al_{15}$. L'application à la dégradation du colorant azoïque RB5 montre que le temps de décoloration avec $Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ est plus rapide qu'avec le $Mn_{85}Al_{15}$ à des températures de 5 et 20 minutes, respectivement. Ceci est à cause de la différence de la configuration des électrons de valence de Fe ($3d^6 4s^2$) et de Co ($3d^7 4s^2$). De plus, le potentiel d'oxydation standard de Fe/ Fe^{2+} (-0,44 V) est plus négatif que celui de H^+/H_2 , alors que celui de Co/ Co^{2+} (-0,29 V) est moins négatif, ce qui rend le transfert d'électrons entre le Co et H^+ est plus lent qu'entre le Fe et le H^+ de point de vue thermodynamique.

Les données magnétiques ont montré qu'il y avait en moyenne 2,2 et 1,7 trous dans la bande d, respectivement pour l'atome de Fe et l'atome de Co. C'est-à-dire, plus il y'a la présence de trous dans la bande, plus les électrons sont non appariés. Ces derniers, peuvent former une liaison d'adsorption localisée avec des molécules de RB5, de sorte que, plus d'électrons non appariés signifient une capacité d'adsorption plus forte. Puisque le manganèse et l'aluminium ne peuvent pas fournir d'électrons ou de trous, leurs influences sur l'adsorption des alliages peuvent être ignorées. C'est pour cela, la décoloration avec le

$Mn_{60}Al_{30}Fe_{10}$ est plus rapide qu'avec le $Mn_{85}Al_{15}$. En outre, la présence de Fe et d'Al favorise le transfert direct des électrons à la surface en améliorant le processus de réduction. D'où, la destruction de la liaison du groupement azoïque, conduisant ainsi à la décoloration de l'eau.

Chapitre V

Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de la poudre Ca-Al produites par broyage mécanique

CHAPITRE V

Dégradation rapide des colorants azoïques à l'aide de la poudre Ca-Al produites par broyage mécanique

Dans ce chapitre nous avons étudié la cinétique de dégradation du polluant organique RB5 (colorants azoïques), et le devenir de cette molécule afin de voir la faisabilité et l'efficacité d'une poudre binaire Ca-Al dans le processus de traitement. Durant l'essai de dépollution, de nombreux paramètres physiques et chimiques tels que la composition chimique, le pH du milieu sont mis pour aboutir au degré de dégradation le plus efficace de la molécule de RB5. Les différentes analyses utilisées pour atteindre ce but sont la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction de rayons X (DRX), la surface spécifique (méthode BET), et la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur la poudres avant et après la dégradation aussi la spectrophotométrie (UV/Visible), chromatographie liquide à haute performance (CLHP) et Spectroscopie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-MS) sur l'eau après la dégradation.

I. MORPHOLOGIES DES POUDRES ELABOREES

Des éléments de haute pureté de Ca, et Al (> 99,98%) ont été utilisés pour préparer des massifs d'alliage $\text{Ca}_{70}\text{Al}_{30}$, en utilisant les mêmes procédures de synthèse que les composés binaire MnAl et ternaires MnAlFe et MnAlCo. La morphologie de la poudre Ca-Al élaborée après broyage des rubans est donnée dans la figure V.1 On observe une distribution relativement uniforme de la taille des particules. La surface des particules est caractérisée par des flux et des ondulations, et avec une inspection plus approfondie à fort grossissement on révèle que les plus grosses particules sont des agrégations de particules plus fines et arrondies. La méthode de broyage mécanique utilisée est donc, capable de générer une grande surface de contact.

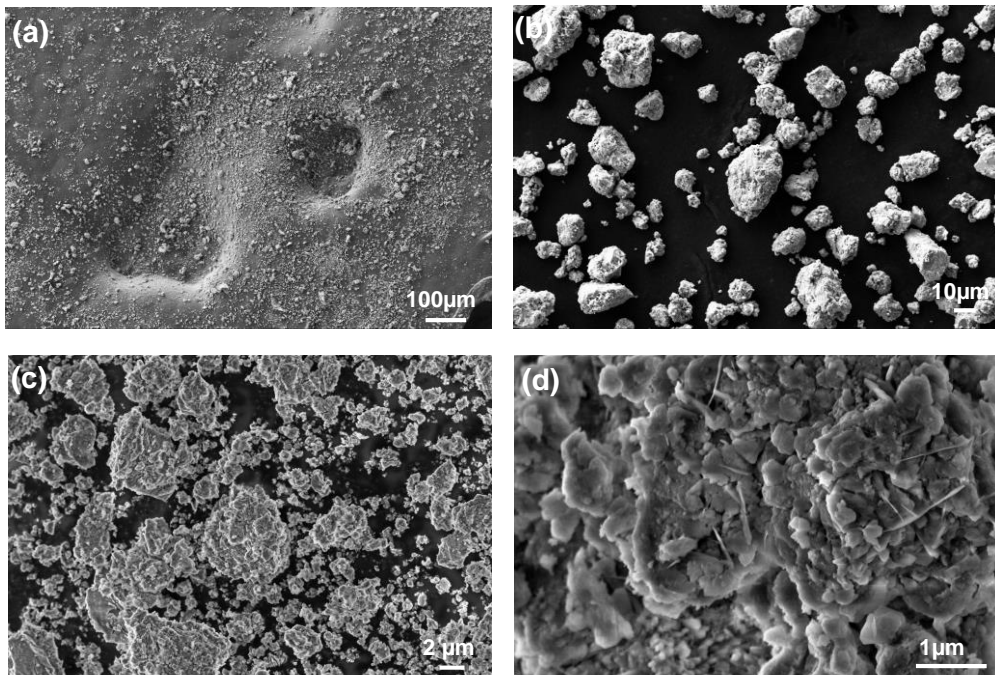


Figure V.1: Morphologies des particules de la poudre $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ broyée jusqu'à 15h aux différents grossissements.

La figure V.2 présente la distribution de taille de la poudre calculée à partir des images MEB et l'analyse par EDX correspondant. La taille moyenne des particules, d , et l'écart-type, σ , de la distribution des particules sont, respectivement, $d=16,3 \mu\text{m}$ et $\sigma= 6,6\mu\text{m}$ (Fig.V.2a). Le résultat de l'analyse EDX montre (Fig.V.2b) révèle que les particules de la poudre sont composées uniquement des éléments Ca et d'Al, sans traces indicatives d'autres éléments. Le rapport Ca/Al était approximativement égal à 65 : 35, ce qui est très proche de la composition nominale du mélange de la poudre (une différence $\pm 5 \text{ at. } \%$).

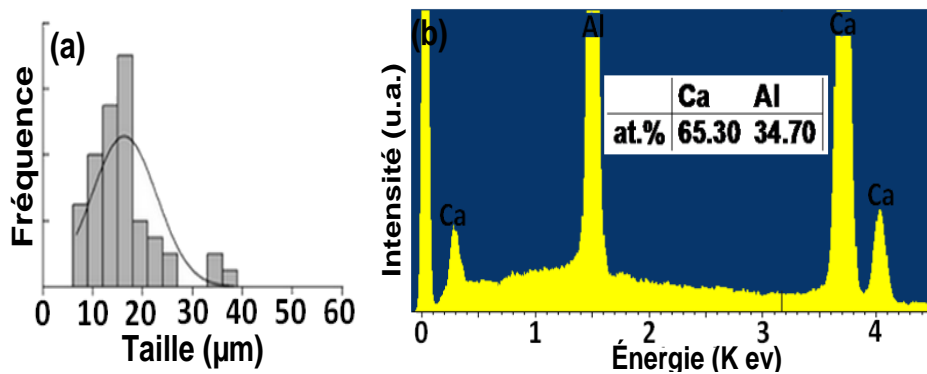


Figure V.2: (a) Distribution de taille de particules de la poudre Ca-Al broyées jusqu'à 15h. (b) L'analyse par EDX correspondant.

La figure V.3 montre l'évolution du spectre UV-vis des solutions aqueuses du colorant RB5 pour des rapports différents de masse de la poudre par le volume de la solution. Les proportions choisies sont 0,01, 0,05 et 0,1 g de particules de poudre de $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ pour 100 ml de solution.

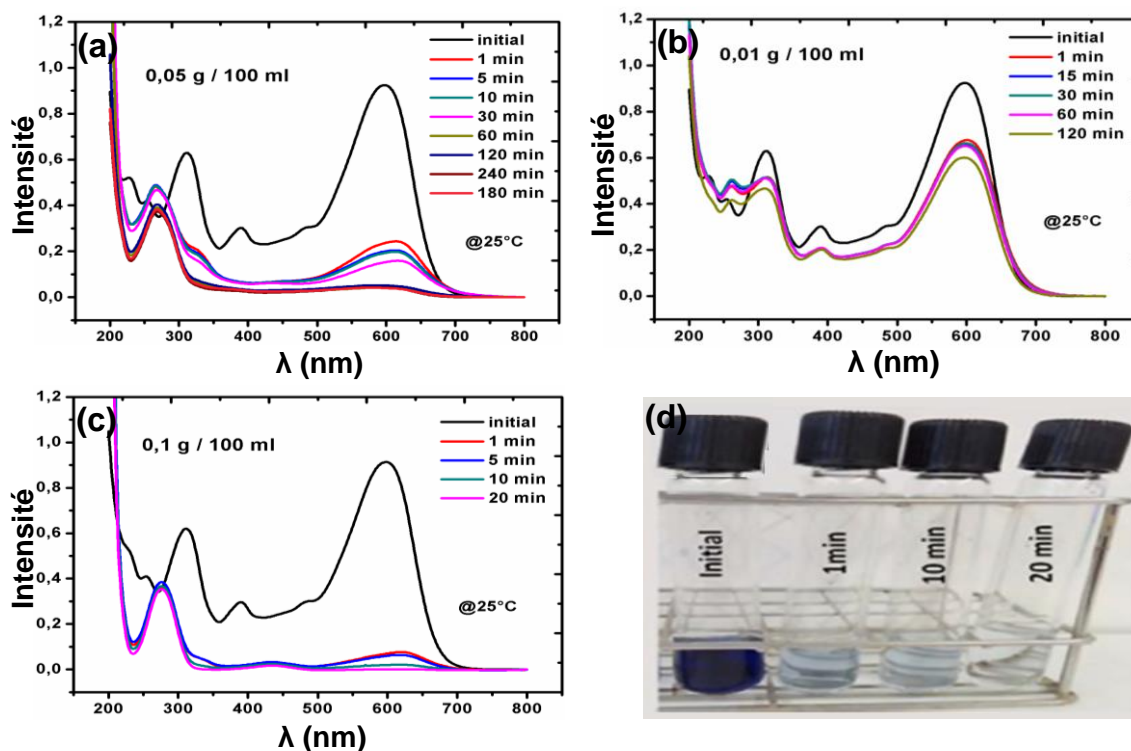


Figure V.3 : (a-c) Les changements de spectres d'absorption UV après traitement par la poudre binaire $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ à 25 °C pour différentes compositions de la poudre dans 100 ml. (d) Image typiques des solutions de RB5 traitées par la poudre de $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ en fonction du temps de dégradation.

Avant le traitement, le maximum d'absorbance situé à $\lambda_{\text{max}}=597$ nm dans la région visible provient de la liaison azoïques $-\text{N}=\text{N}-$. Le processus de décoloration est extrêmement rapide dans tous les cas, bien qu'il se sature si la quantité de particules ajoutées est inférieure à 0,05g/100 ml. L'évolution du spectre UV-vis des solutions aqueuses du colorant RB5 après l'addition de 0,1g/100 ml de particules de $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ révèle une décoloration rapide et complète comme le montre la figure V.3c. L'absorbance à 597 nm décroît progressivement et disparaît complètement après 1 min où la solution devient totalement transparente. Les deux autres bandes observées aux longueurs d'ondes $\lambda=230$ et 30 nm peuvent être attribuées aux cycles benzène et naphthalène du colorant [118]. Les changements dans l'absorbance reflètent bien

l'évolution de la molécule RB5 chromophore. Le pic à λ_{\max} devient de plus en plus faible en indiquant un clivage des liaisons azoïques $-N=N-$, et par conséquent la formation des groupements $-NH_2$. Cette constatation est confirmée par l'augmentation rapide du pic à 246 nm. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par Zhang et al. [130] utilisant le zérovalent fer amorphe (Fe^0) et Ben Mbarek et al. [151] en utilisant des particules de Mn-Al comme matériau candidat pour la décoloration de solution aqueuses de RB5. La figure V.3(d) présente des images typiques des solutions RB5 en fonction du temps de traitement. On remarque bien la décoloration complète après 20 mn.

L'évolution de l'efficacité de la décoloration (en %) au cours du processus de dégradation est calculée en utilisant l'équation (1) comme suit :

$$\text{Décoloration (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (1)$$

avec C_t est la concentration du colorant au temps t et C_0 la concentration initiale.

L'effet du dosage des particules de $Ca_{65}Al_{35}$ sur l'élimination de RB5 est étudié à des rapports de composition comprise entre 0,01 et 0,1 g/100 ml. La température du travail est choisie constante à 25 °C et la concentration initiale du colorant est de 40 mg L⁻¹. Les résultats obtenus sont donnés dans la figure V.4. On montre qu'en augmentant la dose de Ca-Al de 0,01 à 0,1 g/100 ml, le pourcentage d'élimination du colorant a augmenté de 25% à 100%. En outre, plus le calcium est disponible dans la solution pour l'oxydation, plus l'hydrogène est produit pour hydrogéner les liaisons azoïques du colorant RB5. En fait, la littérature montre que la décoloration des colorants azoïques par (Fe^0) est beaucoup moins efficace et plus lente [119], même en variant plusieurs paramètres tels que pH (réduction), la température (augmentation), la photo-oxydation ou d'autres traitements complémentaires [126]. Rahmani et al. [127] ont obtenu un temps de réaction de t=30 min pour une décoloration finale de 60% lorsqu'ils ont utilisé un rapport de composition de 0,3g/150 ml de particules de (Fe^0) dans un 50 mg/L⁻¹ de solution aqueuse de RB5. D'autre part, Chompuchan et al. [128] ont rapporté un temps supérieur 100 min lors de l'ajout de 0,25g/100 ml d'une poudre de Fe^0 prise à l'échelle nanométrique dans 100 mg/L⁻¹ de solution aqueuse de RB5. On peut conclure que la concentration initiale du colorant et la quantité de poudre ajoutée par volume influent largement sur la cinétique de la réaction de décoloration. En plus, le processus de décoloration qui utilise le présent composé binaire $Ca_{65}Al_{35}$ paraît plus efficace et plus rapide que tout autre processus rapporté dans la littérature.

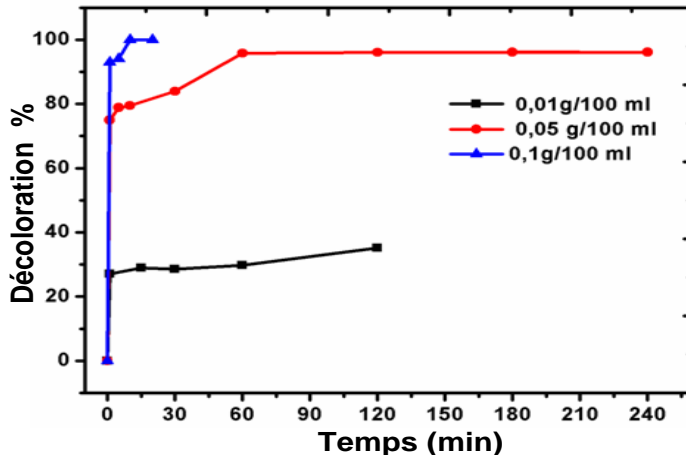


Figure V.4 : La Cinétique de décoloration de la solution du RB5 en utilisant différents rapports poids /masse volumique de la poudre Ca₆₅Al₃₅ : 0,01 g/100 ml, 0,05g/ml et 0,1g/100 ml de particules dans 40 mg de solution.

La figure V.5 (a-d) montre les morphologies de surface de la poudre broyée puis utilisée pour le traitement de dégradation de la solution aqueuse RB5. Après le processus de décoloration, la surface devient lisse et recouverte de bâtonnets de manière compacte. Des morphologies similaires ont été observées dans les cas des particules d'un alliage amorphe à base de Fe [152], d'un composé binaire Mg₇₃Zn_{21,5}Ca_{5,5} [153] et d'autre ternaire Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀[114].

Un facteur important origine de la bonne réactivité des particules de poudre avec la molécule organique RB5 est la surface spécifique. En effet, la surface spécifique d'une particule désigne le rapport de la superficie de la surface réelle (par opposition à sa surface apparente) et de la quantité de matière de particules (en général sa masse, parfois son volume apparent).

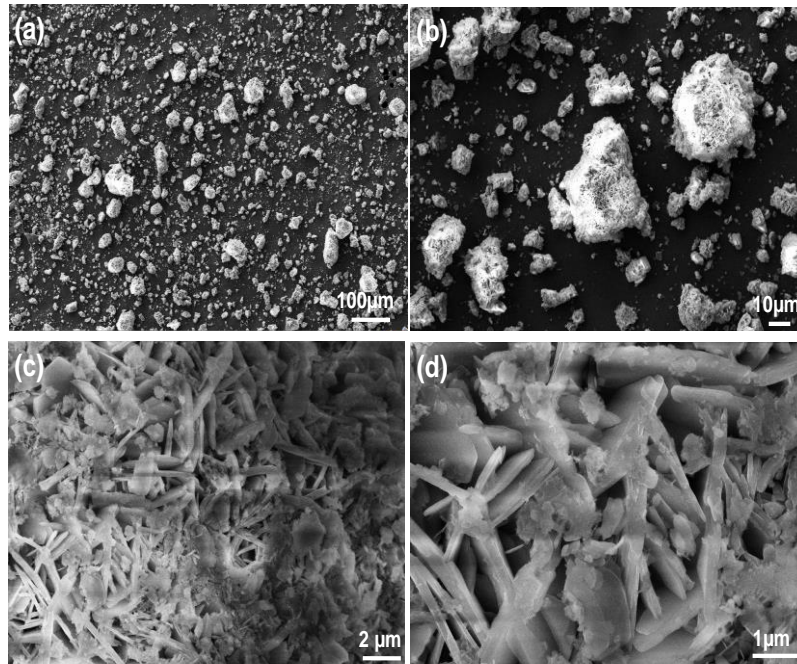


Figure V.5 : (a-d) Morphologies à différents grossissements des particules de la poudre $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ obtenue après dégradation du colorant RB5.

Il est connu que la surface spécifique croît en fonction de la finesse des particules de la poudre. La surface spécifique des particules de poudre Ca-Al est mesurée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La valeur mesurée est de $15,16 \pm 0,31 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Cette valeur de surface spécifique rend les particules de la poudre Ca-Al très efficace dans la réaction de dégradation des colorants azoïques par comparaison avec d'autres valeurs typiques comprises entre $0,343$ et $16,62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ données dans la littérature [151, 152-154]. Ainsi, le broyage mécanique de haute énergie améliore également la surface spécifique du mélange de poudres en raison de l'introduction d'ondulations ou de structures de type poreux à l'échelle nanométrique. La surface spécifique élevée fournit des sites actifs abondants pour l'adsorption et la dégradation de colorant RB5.

Dans la figure V.6 on présente la distribution de taille de particule de l'alliage $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ et l'analyse par EDX correspondant. Après la réaction de décolonisation, la taille des particules est déplacée vers des valeurs plus élevées, $d = 31,9 \text{ }\mu\text{m}$ et $a = 11,7 \text{ }\mu\text{m}$, en raison de l'effet des précipités se développant sur la surface des particules. L'analyse EDX correspondant est aussi montrée sur la même figure. Le rapport de Ca, Al et O est

approximativement égal à 34,3/16,8/49,0. Le pic intense pour l'oxygène confirme bien que les produits à l'aiguille sont constitués de précipités d'oxyde et d'hydroxyde cristallins.

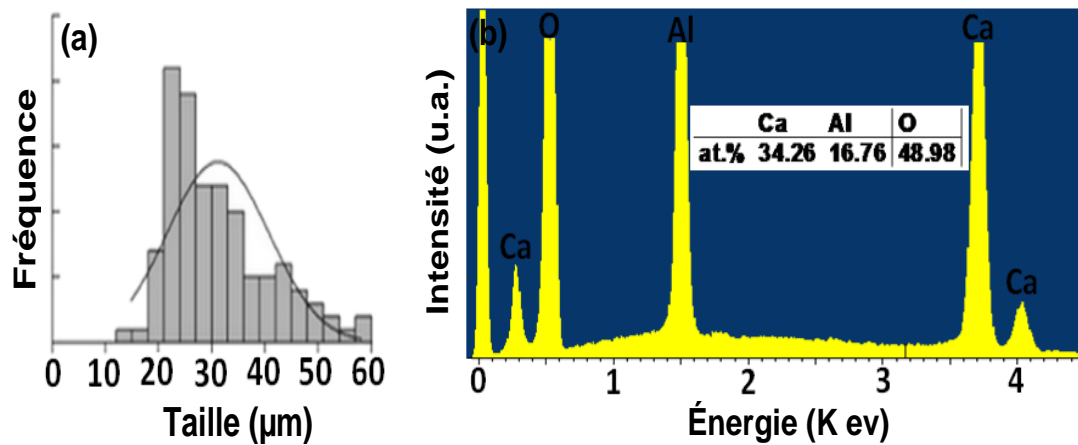


Figure V.6 : (a) Distribution de taille des particules de poudre CaAl. (b) L'analyse par EDX correspondant.

La figure V.7 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ pris sous formes de rubans produits par la solidification rapide, de poudres produites après le processus de broyage et après la dégradation du colorant RB5. Le diagramme de diffraction des rubans montre une proportion élevée de la phase amorphe de l'alliage, avec des pics cristallins faibles et assez larges qui ne pouvaient être attribués à aucune phase intermétallique intermédiaire de Ca-Al connue en équilibre d'après le diagramme de phase Al-Ca (Fig. V.7a). Différents lots de rubans ont montré différents degrés d'amorphicité, indiquant que la capacité vitreuse de cette composition est faible. Peu de reflets cristallins importants peuvent être observés dans le diagramme des rayons X de la poudre produite ; par conséquent, l'énergie introduit par le processus de broyage à billes déclenche la cristallisation du verre métallique. Le diagramme des rayons X des rubans broyée pendant 15 h révèle la présence d'une phase métastable Ca-Al tétragonale de paramètres cristallins $a = b = 3,0929 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $c = 8,2472 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ (Fig. V.7b).

La taille cristallite dans les particules est calculée nanométrique de l'ordre de 49 nm. Le taux des micro déformations est trouvé égal à 1,5 %. Comme il est connu, le broyage mécanique peut améliorer considérablement la réactivité des particules de poudre par l'obtention d'une surface spécifique élevée couplée à une structure nanocristallin caractérisée par une augmentation de joints de grains, un taux de micro déformations élevée et une densité de défauts cristallographiques importante. La figure V.7c montre également le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue après le processus de décoloration. Des

nouvelles réflexions cristallines apparaissent en plus de ceux associés à la phase Ca-Al métastable. Ces réflexions proviennent essentiellement de la structure de la phase hydroxyde qui couvre la surface des particules comme il est clairement suggéré par microscopie électronique à balayage (Fig. V.5). Ces réflexions peuvent être identifiées aux phases hydroxydes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (groupe d'espace P-3m1) et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (groupe spatial P-21/a).

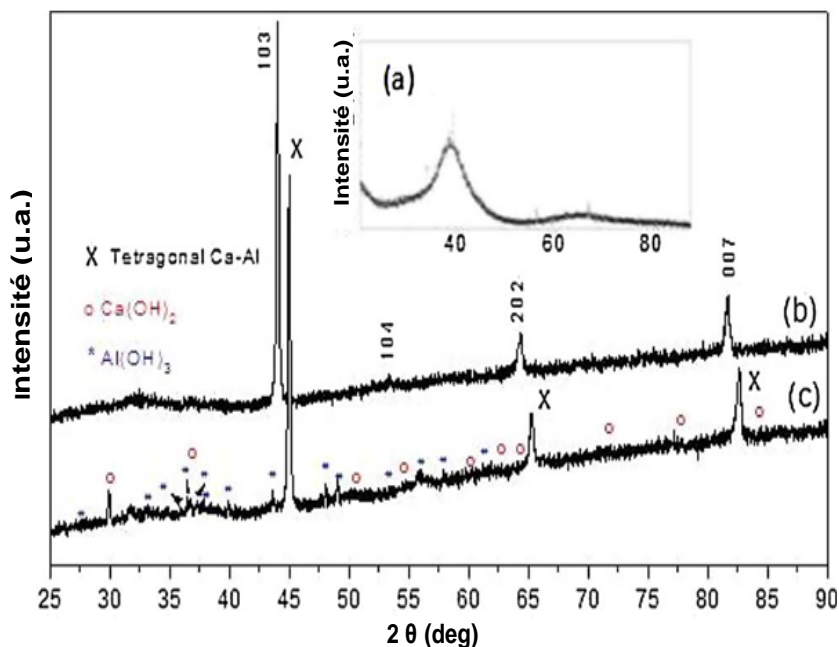


Figure V.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$: (a) ruban $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$, (b) ruban broyés et (c) ruban broyés après la dégradation de RB5.

La figure V.8 montre les spectres FTIR des poudres de RB5 avant et après la décoloration. Avant dégradation (Fig.V.8a), nous pouvons voir les bandes situées vers $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ (groupement-NH), $2888\text{-}2968\text{ cm}^{-1}$ (groupement- CH_2), $1626\text{-}1748\text{ cm}^{-1}$ (groupement C-C), $1387\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ (groupement N-H), $1078\text{-}1256\text{ cm}^{-1}$ (groupement O-C). La bande située vers environ 1145 cm^{-1} pourrait être attribuée au groupement sulfonique $-\text{SO}_3$, alors que la bande située à $1011\text{-}1078\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au groupement alcène. La bande la plus représentatif du colorant azoïque (groupement $-\text{N}=\text{N}-$) est située environ à 1495 cm^{-1} qui correspond à l'élongation du groupement N-N. Le spectre FTIR des produits organiques résiduels à la surface de la poudre $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ après le processus de dégradation est représenté sur la figure V.8b. En comparant les résultats avant et après dégradation, on peut observer que l'intensité de la bande correspondant à l'élongation -NH est augmenté et la bande située à $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ devient plus prononcée et large à cause de la disparition de la dissociation des groupements O-H aliphatique. En plus, l'intensité des bandes situées entre $800\text{ et }1500\text{ cm}^{-1}$

diminuent et l'apparition de nouvelles bandes autour de 1400 cm^{-1} propres aux groupements C-C Aryl. Aussi, la bande propre à la liaison C-N Aryl est observée vers 850 cm^{-1} . La bande à 1495 cm^{-1} propre au groupement N-N est disparue après le processus de dégradation. En résumé, les pics observés après dégradation étaient propres aux groupements N-H, O-H, C-H, C-C et C-N indiquant clairement la formation d'amines primaires à la suite du clivage de la liaison azoïque (-N=N-) qui est justifié par les résultats UV-vis mentionnés ci-dessus (Fig.V.3a-3c). Des résultats similaires ont été obtenus par Yang et al. [135] dans l'étude de la capacité du fer zérovalent (ZVI) dans de décoloration de RB5. Aussi, Ben Mbarek et al. [151] et Mendez et al. [137] ont étudié la dégradation de la solution RB5 en utilisant, respectivement, des alliages Mn-Al et des électrodes de nickel et ils ont démontré des résultats similaires.

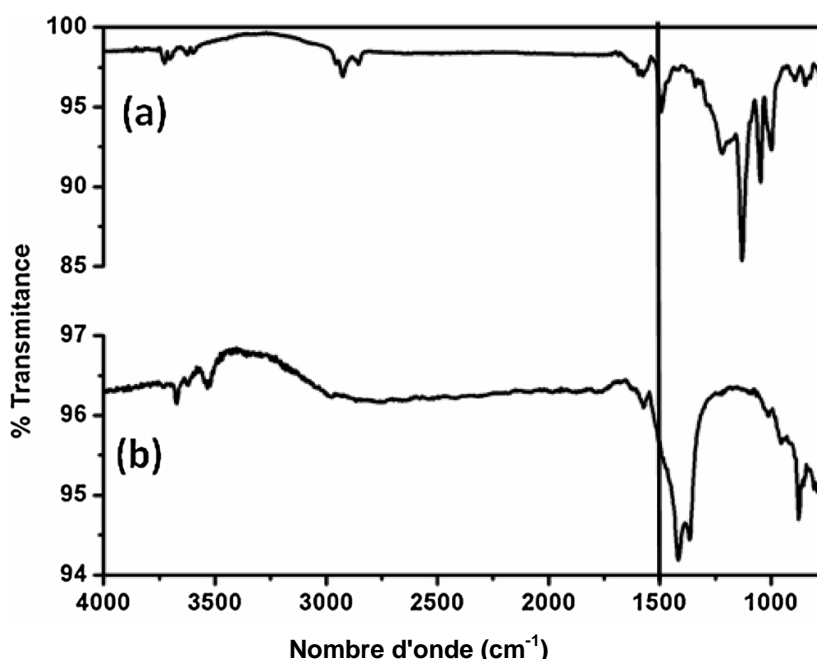


Figure V.8 : (a) Spectre FTIR de la poudre de RB5 avant la réaction de dégradation et (b) Spectre FTIR de la poudre de $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ après dégradation de RB5.

D'autre part, la réaction de dégradation du colorant RB5 est aussi confirmée par une analyse par la méthode HPCL. La figure V.9a montre le chromatogramme du colorant en solution avant la dégradation. On observe un large pic à un temps de rétention de 2,9 min.

Le spectre de masse du même pic est donné dans la figure V.9b. La complexité du spectre de masse provient de l'hydrolyse du colorant azoïque sulfaté (RB5, M.W = 903). Les informations sur les structures ont été obtenues à partir des ions négatifs détectés dans le spectre : $[\text{M}-2\text{H} + \text{Na}]^-$, $[\text{M}-2\text{H}-\text{SO}_3 + \text{Na}]^-$, $[\text{MH}-\text{SO}_3]^-$, $[\text{M}-2\text{HSO}_3]^-$, $[\text{MH}-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4]^-$,

$[\text{MH}-2\text{H}_2\text{SO}_4]^-$, $[\text{MH}-\text{SO}_2-\text{SO}_3-\text{H}_2\text{SO}_4]^-$, $[\text{M}-3\text{H}-\text{SO}_3 + \text{Na}]^-$ et plusieurs ions monovalents issus du processus d'hydrolyse et des ions divalents [155].

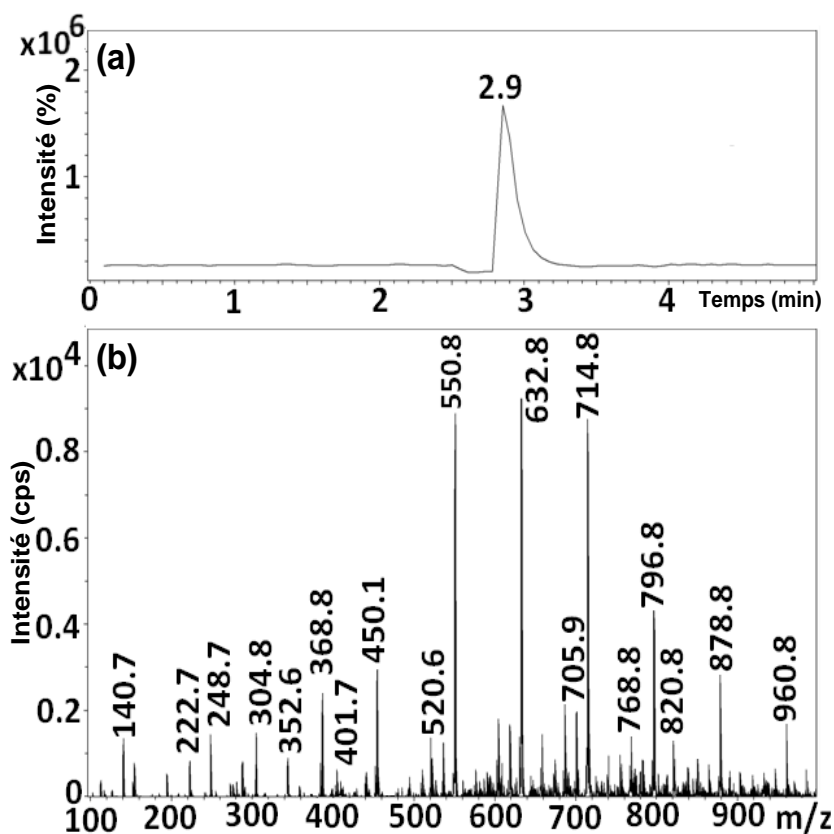


Figure V.9 : (a) Analyse par HPLC Profil d'élution du colorant RB5 natif et (b) spectres de masse du pic à partir de 2,9 min à $\lambda = 597$ nm.

La figure V.10 représente le chromatogramme du colorant en solution après la dégradation par les particules d'alliage de Ca-Al pendant 20 min. On peut voir qu'au lieu du pic du colorant parent, on détecte un nouveau pic à 2,7 min, suggérant ainsi la transformation du colorant hydroxy-3-6 naphthaline disulfonate (MW=349), le 1-sulfonique, le 2-(4- amino benzène sulfonyl) éthanol (MW = 281) et 1-sulfoné, 2-(4-hydroxibenzènesulfonyl) éthanol (MW=282) ainsi que des dérivés à la suite d'une substitution ou d'une interaction au cours des réactions avec le milieu aqueux.

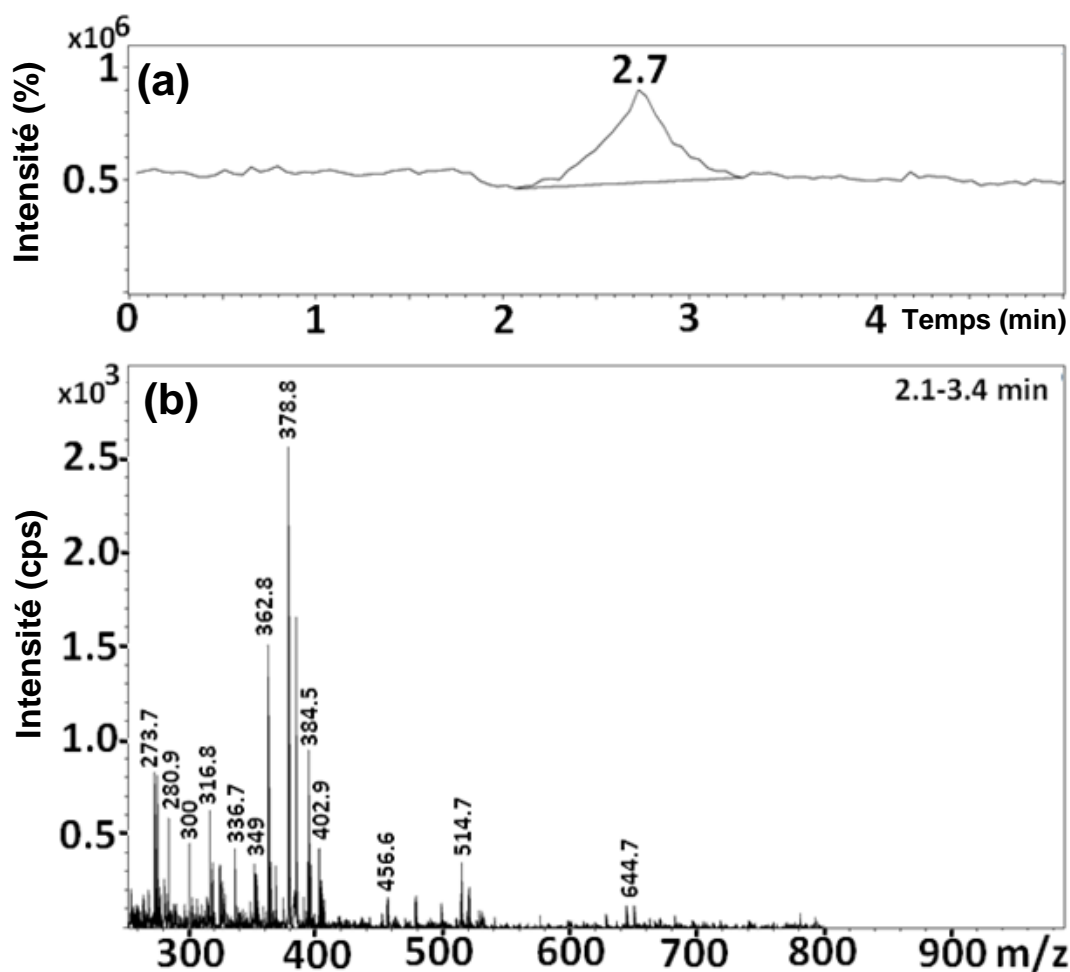
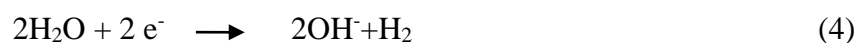


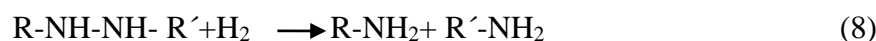
Figure V.10 :(a) chromatogramme du colorant HPLC du colorant RB5 obtenu après sa dégradation par des particules Ca-Al et (b) spectre de masse du pic à 2,7 min.

L'apparition des bulles gazeuses dans la solution suggère la formation d'hydrogène gazeux en tant que produit du processus de la réaction de la réduction. En se basant sur cette hypothèse, le mécanisme de la dégradation du colorant proposé est assuré par la libération de H_2 à partir de la réduction de l'eau et le clivage des liaisons $-N=N-$ donnent la formation des groupements $-NH_2$. L'enrichissement en ions OH^- résultant du processus de réduction de l'eau conduit à une augmentation de la valeur du pH dans la solution aqueuse du colorant RB5. Selon les mesures faites, la valeur du pH augmente d'environ de 6,3 à 9,8 après la dégradation par la poudre de l'alliage Ca-Al. Dans ces conditions de pH, il se forme un précipité d'hydroxyde de calcium et la passivation de l'aluminium a eu lieu. Cependant, la réactivité initiale du calcium pour former des ions calcium, Ca^{2+} , conduit au processus de formation de l'hydrogène gazeux et à l'hydrogénation et à la rupture subséquente des groupements

azoïques. L'existence de la corrosion de l'Al est supposé à partir de l'oxygène détecté par EDX (Fig.V.6b) et la formation d'Al(OH)₃ et de Ca(OH)₂ par analyse XRD (Fig.V.7c).

Un ancien travail de Cao et al. [118] a montré que les réactions de réduction provoquées par les particules métalliques de zéro valence sont caractérisées par une vitesse de réaction proportionnelle à la surface. Dans le présent travail, une réduction de la quantité de particules (moins de calcium initial disponible sur la surface de l'alliage) entraîne une diminution de la décoloration de la solution, mais la cinétique reste toujours extrêmement rapide. Cela indique que le processus est lié à la réactivité de la poudre binaire de Ca-Al dans l'eau, produisant la dégradation de la molécule du colorant azoïque en même temps où la surface des particules est recouverte avec le précipité de l'hydroxyde de calcium. L'efficacité finale de la décoloration est limitée par la surface, mais la vitesse de réaction est contrôlée par l'activité chimique élevée des particules dans l'eau. La réactivité des métaux dans les applications d'assainissement de l'environnement est attribuée à la porosité des couches d'oxyde formées au contact avec le milieu aqueux pollué. Par exemple, l'activité à long terme du fer zéro-valence est essentiellement en raison des écailles d'oxyde non-protecteur formé au cours de corrosion du fer [156]. En d'autres termes, la capacité de décoloration des particules du métal est favorisée si la corrosion est persistante et peut progresser à l'intérieure de matériau. Les particules d'aluminium pur ne montrent pas une excellente capacité pour la dégradation, car il est bien connu que l'aluminium génère une couche d'homogénéité d'alumine protectrice [2]. Cependant, dans le cas des particules de Mn-Al, Ben Mbarek et al. [151] ont proposé que la réaction de dégradation du colorant ait été entraînée par la libération initiale d'électrons par les deux atomes Al et Mn. En fait, le processus d'oxydation des atomes de Mn et leur dissolution dans le milieu aqueux ont causé des piqûres de corrosion sur le film d'oxyde d'aluminium exposé en favorisant les processus d'oxydation ultérieurs. Un mécanisme similaire est attendu dans les particules de l'alliage Ca-Al, la dissolution des ions Ca²⁺ dans la solution aqueuse génère des piqûres de corrosion dans la surface d'oxyde d'aluminium en favorisant le processus de corrosion. Cela suggère que les deux éléments Al et Ca contribuent à la réaction de dégradation. En conséquence, les deux hydroxydes sont très insolubles et précipitent à la surface des particules de Ca₆₅Al₃₅. Le mécanisme peut être alors décrit comme suivant :





Le caractère réducteur d'éléments Ca et Al et la libération instantanée des bulles de gaz d'hydrogène justifie le mécanisme proposé et décrit dans les équations 2, 3 et 4. La formation d'ions hydroxydes est accompagnée par l'augmentation du pH au-dessus de 7 (pH initial 5,6), bien que ce pH puisse être attribué à la présence des groupements amines. Cependant, la formation d'hydroxydes de calcium et d'aluminium insolubles (équations 5 et 6) est justifiée par les analyses micrographiques par MEB (produits ressemblant à des aiguilles en surface) et par les résultats obtenus par analyse par EDX (teneur en oxygène). Ces résultats sont aussi confirmés par les analyses par DRX (Formation d'hydroxydes) ou par FT-IR (avec une augmentation de l'intensité pic entre 3000 et 35000 cm^{-1} propre à la liaison O-H). Les résultats obtenus dans ce travail indiquent que les poudres de Ca-Al sont des agents réducteurs efficaces pour la dégradation du colorant RB5, dans des conditions de pH neutre. Ce matériau est plus approprié que d'autres matériaux dans la dégradation de la solution RB5. Cela donne une signification pratique, car dans ce cas l'industriel n'aurait pas besoin d'ajouter de l'acide dans les eaux usées industrielles textiles réels avant le traitement. Une vue schématique du mécanisme de la dégradation du colorant RB5 proposée, en utilisant le système Ca-Al, est donné à la figure V.11. Le processus de décoloration utilisant des poudres de Ca-Al broyées montre les mêmes avantages que les autres particules métalliques ; une application et une élimination faciles des particules par des méthodes simples de séparation physique. En outre, les particules de $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ ont un coût faible, une préparation relativement simple. Aussi, ils devraient être complètement non nocif à la fois pour la santé et l'environnement.

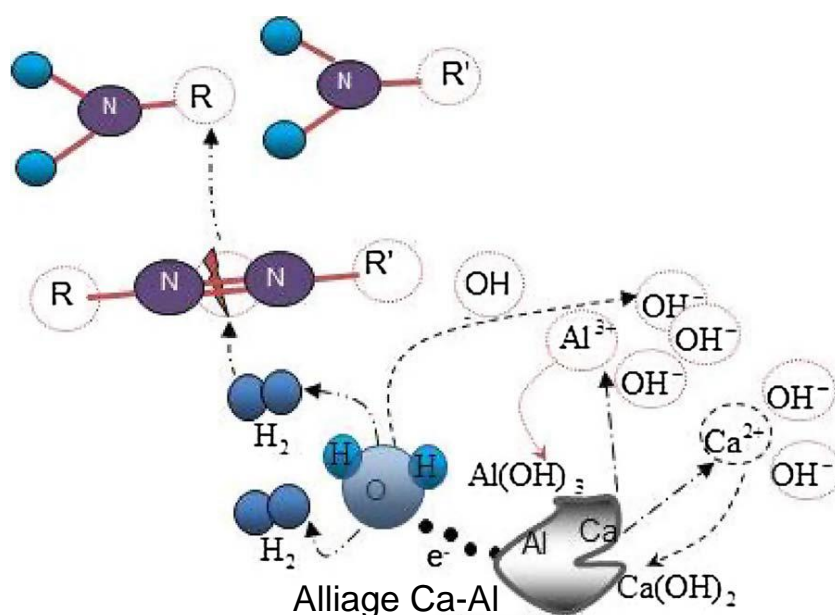


Figure V.11 : Le mécanisme proposé de dégradation du colorant RB5 utilisant les particules de la poudre Ca₆₅Al₃₅ broyée.

Résumé de chapitre

La poudre Ca₆₅Al₃₅ est fabriquée avec succès par solidification rapide et broyage mécanique. Son efficacité à dégrader les produits chimiques organiques est étudiée en évaluant le processus de décoloration des solutions aqueuses azoïques RB5. La poudre broyée jusqu'à 15h présente une excellente efficacité de dégradation et des vitesses de réaction élevées : L'élimination du colorant de plus de 90% de 40 mg de solutions de colorant L⁻¹ en moins d'une minute. Ce rendement élevé est associé à la grande surface spécifique et à l'activité chimique des particules de poudre Ca-Al. Ce qui suggère que ces matériaux peuvent être utilisés comme candidat pour la décoloration de faible coût et de haute performance pour les prétraitements de l'eau usée de textiles. Un mécanisme chimique en milieu basique aqueux est proposé, le mécanisme est basé sur le pouvoir réducteur du Ca.

Chapitre VI

Fabrication de cuivre nanoporeux à partir de précurseurs Cu-Mg-Ca candidat pour la dépollution des eaux usées industrielles

CHAPITRE VI

Fabrication de cuivre nanoporeux à partir de précurseurs Cu-Mg-Ca candidat pour la dépollution des eaux usées industrielles

Les métaux nanoporeux tels que l'or, l'argent, le platine, le palladium et le cuivre ont été synthétisés par une grande variété de méthodes chimiques et physiques [157, 158]. Parmi ces méthodes on peut citer la dissolution sélective chimique et électrochimique ou la « dealloying ». Cette méthode de synthèse est capable de produire des métaux nanoporeux tridimensionnels avec des pores ouverts. La taille des pores est contrôlée par la composition de l'alliage, le type et la concentration de l'électrolyte, le potentiel de la cellule électrochimique, la température et le temps de dealloying [159]. Tous ces paramètres ont été mis en œuvre avec succès dans la fabrication de métaux nanoporeux nobles à partir de différents types d'alliages précurseurs avec des compositions binaires et ternaires, comme Pt-Cu [160], Au-Ag [161] et Ag-Au-Pt [162]. L'évolution de la taille des pores est donnée par la relation (1) :

$$d^n(t) = KtD_s = KtD_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

où d est la taille moyenne des pores, K est une constante de réaction, D_s la diffusivité de surface de l'espèce non dissolvante, qui est contrôlée par une énergie d'activation E , R est la constante gazeuse, T est la température et t est le temps de gravure. L'exposant grossissant, n , prend habituellement des valeurs de 3-4 [161].

En comparaison avec des métaux plus nobles, le cuivre nanoporeux (np-Cu) est un matériau attrayant, plus économique avec des bonnes perspectives pour une large application dans les laboratoires et l'industrie [163, 164]. La synthèse de np-Cu a été obtenue à partir des composés cristallins intermétalliques comme les alliages Cu-Mn [163, 165], Cu-Al [166], Cu-Zr [167] et Cu-Mg [168]. Afin d'obtenir une polymérisation tridimensionnelle idéale, la structure bicontinue nécessite une solution solide monophasique en tant qu'alliage précurseur. Cependant, les concentrations des solutions solides homogènes sont limitées dans les phases cristallines selon leurs définitions dans les diagrammes de phase correspondants. D'autre part, les métaux amorphes ou les verres métalliques ont des plages de solubilité plus larges récoltées de la phase liquide. Par conséquent, les matériaux amorphes sont l'avantage d'une homogénéité chimique plus élevée jusqu'à l'échelle nanométrique dans une gamme de composition beaucoup

plus large que les alliages cristallins. Cette homogénéité facilite ainsi la production de structures nanoporeuses métalliques à porosité uniforme et réduit les effets des microstructures multi phases de ségrégations et de grains limites trouvées dans les composés intermétalliques cristallins. Actuellement, des milliers de verres métalliques ont été rapportés dans divers systèmes d'alliage, offrant ainsi des candidats abondants pour la fabrication de métaux nanoporeux. Certains exemples de fabrication de métaux nanoporeux à partir de précurseurs de verre métallique sont le dealloying électrochimique de $\text{Pd}_{30}\text{Ni}_{50}\text{P}_{20}$ dans 1M d'acide sulfurique pour obtenir des structures np-Pd(Ni) [169], np-Au et np-Au(Pd) obtenues par traitement électrochimique de $\text{Au}_{35}\text{Si}_{20}\text{Cu}_{28}\text{Ag}_7\text{Pd}_5\text{Co}_5$ et $\text{Au}_{30}\text{Si}_{20}\text{Cu}_{33}\text{Ag}_7\text{Pd}_{10}$ dans l'acide sulfurique 1 M [169, 170] et np-Cu obtenus par corrosion libre des verres $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ et $\text{Mg}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Y}_{10}$ dans des solutions de H_2SO_4 0,04 M [171, 172]. Même les structures nanoporeuses métalliques, où les ligaments sont constitués de phases métalliques non cristallines, ont été générées avec succès par la corrosion galvanique sélective des composites de deux phases vitreuses [173, 174].

La présence d'éléments à dissolution facile, avec des potentiels de corrosion importants et négatifs, combinés à des espèces plus nobles à potentiel positif devraient faciliter le processus de lixiviation. Dans certains cas, il n'est même pas nécessaire l'application d'un potentiel externe pour favoriser la formation de la structure np-métallique. Par conséquent, les verres métalliques avec des teneurs en Ca et Mg constituent de bons candidats pour les précurseurs np-métallique, car ces deux éléments sont facilement dissous dans des solutions aqueuses acides ou même lorsqu'ils sont immergés dans de l'eau simple. Heureusement, il existe une large gamme de compositions vitreuses binaires et ternaires (Mg, Ca)-(Ag, Al, Cu, Ni, Zn) [176-178]. En effet, la dissolution rapide de Mg dans des conditions de corrosion libre a été rapporté dans les travaux mentionnés ci-dessus en utilisant des précurseurs amorphes Cu-Mg-Y [171,172]. Des np-Ag pur ont été obtenu à partir d'alliages vitreux Ag-Mg-Ca par dégagement électrochimique utilisant le composé MgCl_2 [179], et des solutions aqueuses de HCl faiblement concentrées comme des électrolytes [180]. La taille des ligaments et des pores pourrait être ajustée en appliquant différentes conditions de concentration d'électrolyte et de température.

Dans ce travail, nous étudions le dealloying chimique des alliages Cu-Mg-Ca dans des conditions de corrosion libre pour différentes compositions d'alliages et différentes solutions de lixiviation. On peut obtenir du cuivre pur de structure cubique à phases centrée et de microstructure nanoporeuse en délayant en solution 0,04 M H_2SO_4 les phases amorphes obtenues par solidification rapide. La taille moyenne des pores et des ligaments est analysée en fonction de la composition de l'alliage précurseur. Des structures de cuivre nanoporeuses

superficielles avec une taille poreuse extrêmement fine ont également été obtenues par dealloying dans de l'eau pure et des solutions de NaOH 0,1M. Le dealloying d'alliages partiellement cristallins a également été étudié en obtenant des composites nanoporeux/cristallins biphasés avec des microstructures dépendant de l'état d'alliage précurseur. La dissolution rapide de Mg et Ca fait du système Cu-Mg-Ca un candidat idéal pour l'obtention de structures nanoporeuses avec des propriétés différentes en fonction de la composition de l'alliage, du processus de solidification rapide et des conditions de lixiviation. Nos résultats ne sont pas seulement pertinents pour comprendre le mécanisme de dealloying des verres métalliques, mais fournissent également des matériaux prometteurs pour des applications multiples comme le traitement des eaux usées dans les industries de textile.

I. ELABORATION DES ECHANTILLONS ETUDIÉS

Des éléments de haute pureté de Cu, Mg et Ca (> 99,99%) sont utilisés pour préparer des massifs d'alliage Cu-Mg-Ca en utilisant un four à arc, sous atmosphère d'argon. Par la suite, l'alliage fondu a été éjecté, dans un environnement d'hélium, sur la surface d'une roue en cuivre tournant à une vitesse linéaire. Les rubans obtenus ont une épaisseur de 20 à 40 μm et une largeur de 1 à 3 mm. Le délayage des rubans fondus par filage a été effectué par immersion directe de morceaux de rubans dans différentes solutions, à savoir de l'eau distillée pure (pH=7), du HCl 1M (pH=3), du NaOH 0,1M (pH=10) et du H₂SO₄ 0,04M à température ambiante. La réaction de corrosion libre du dealloying s'est poursuivie jusqu'à l'absence de bulle. Après le dealloying, les échantillons tels que désaffiliés ont été rincés avec de l'eau distillée et de l'alcool déshydraté, et conservés dans une chambre à vide pour éviter l'oxydation. La morphologie et la structure sont examinées en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB). La caractérisation de l'intérieur des rubans est réalisée en coupant une tranchée d'environ 15 μm de profondeur in situ, en arrivant ainsi au centre de l'épaisseur des rubans. La tranchée est creusée par des ions à faisceau d'ions focalisés, après dépôt d'un revêtement protecteur de Platine. L'analyse par diffraction des rayons X des rubans trempés et désaillés est réalisée un Siemens D500 en utilisant le rayonnement CuK α . L'identification de la phase est réalisée au moyen du logiciel X'pert High Score Plus (PANalytical). La distribution de la taille des pores est aussi obtenue à partir des images MEB par analyse de logiciel Image J ; des algorithmes d'érosion et de désynchronisation sont appliqués pour isoler les images de pores de l'arrière-plan et les particules touchantes restantes ont été retirées manuellement avant le calcul de la distribution de taille

II. CAPACITE DE FORMATION DE VERRE METALLIQUE DES ALLIAGES Cu-Mg-Ca

Le système ternaire Cu-Mg-Ca s'est avéré avoir une grande capacité de formation de verre ; diverses compositions sont obtenues à l'état vitreux au moyen de méthodes de solidification rapide [181]. Cependant, Ca et Mg peuvent facilement former des oxydes et des nitrures, qui sont hautement réactifs à l'état liquide et à haute température. Cela rend la formation de l'amorphe par solidification rapide un processus assez délicat, surtout dans le contrôle de l'atmosphère, du matériau des creusets et le choix du protocole thermique utilisé pendant la fusion et la solidification rapide. Dans ce travail, nous avons synthétisé des rubans rapidement solidifiés Cu-Mg-Ca par filage à l'état fondu. La figure VI.1 montre les diffractogrammes de diffraction des rayons X de toutes les compositions produites de l'alliage ternaire Cu-Mg-Ca.

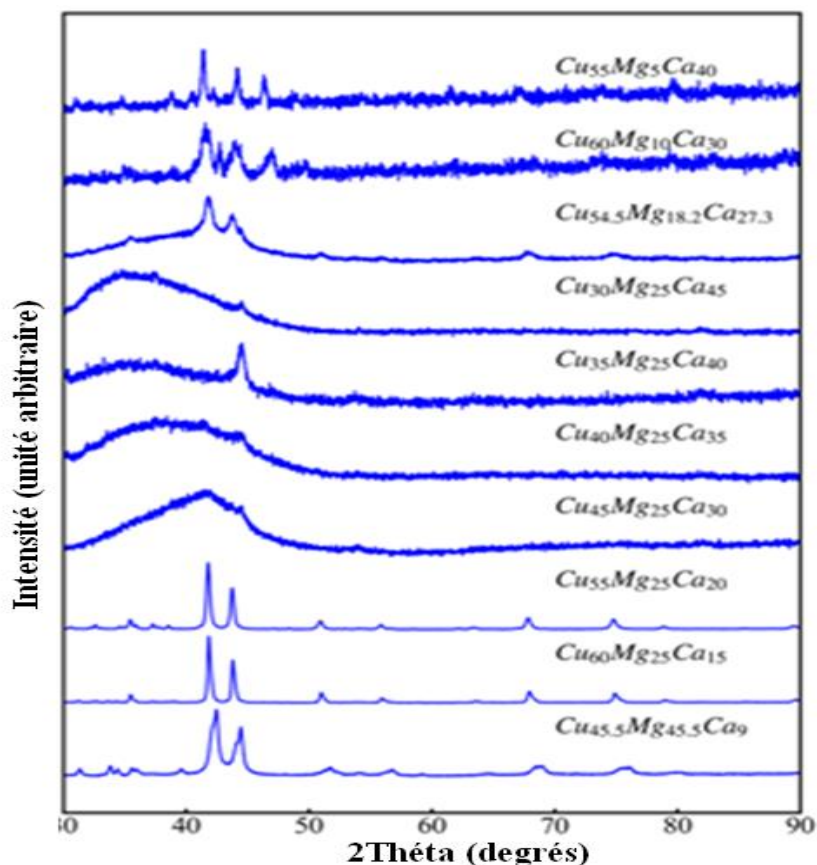


Figure VI.1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des rubans Cu-Mg-Ca.

Selon ces résultats, l'ensemble des matériaux produits peut être classé en trois séries :

- 1- La série 1 contient les alliages ayant la plus faible teneur en Mg tels que $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$, $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_{30}$, $\text{Cu}_{54.5}\text{Mg}_{18.2}\text{Ca}_{27.3}$. Les alliages trempés de cette série contiennent des cristallites

de CaCu_5 (Hexagonale $P6 / mmm$ [182]) avec une phase amorphe. La fraction de phase amorphe obtenue dans le matériau augmente avec la teneur en Mg.

2- Les séries 2 contiennent les alliages $\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45}$, $\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$, et $\text{Cu}_{45}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{30}$: sont principalement amorphes avec une petite fraction variable d'une phase cristalline CuMg_2 (Orthorhombique $Fddd$ [183]) caractérisée par la réflexion cristalline principale à $2\theta = 44,60^\circ$ observée dans tous les matériaux de cette série.

3- La série 3 contient les alliages ayant la plus faible teneur en Ca tels que $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{20}$, $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{15}$ et $\text{Cu}_{45.5}\text{Mg}_{45.5}\text{Ca}_9$. Ces alliages sont fondamentalement constitués par la phase cristalline MgCu_2 (Cubique $Fd-3m$ [184]), qui correspond aux neuf principales réflexions de Bragg clairement montrées dans le diagramme de l'alliage $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{15}$, avec les phases CaCu et Ca_2Cu qui peuvent expliquer les plus petits pics de diffraction. Donc, cette série est complètement cristalline.

La figure V.2 montre la variation de l'état de l'alliage Cu-Mg-Ca (cristallin, partiellement cristallin ou amorphe) en fonction de la composition chimique. On vient de noter sur la même figure les compositions produites dans ce travail ainsi que d'autres déjà rapportées dans une publication précédente [185].

Tous les alliages sont produits par fusion filage. Comme mentionné ci-dessus, la réactivité chimique du Ca et du Mg fondus fait dépendre de manière critique le processus de solidification rapide de divers paramètres de production. Par exemple, l'utilisation de différents creusets pendant la fusion (nitrure de bore dans les résultats rapportés dans [185] et silice fondue dans ce travail) a été observée pour produire quelques changements sur le degré de phase cristalline/amorphe obtenu.

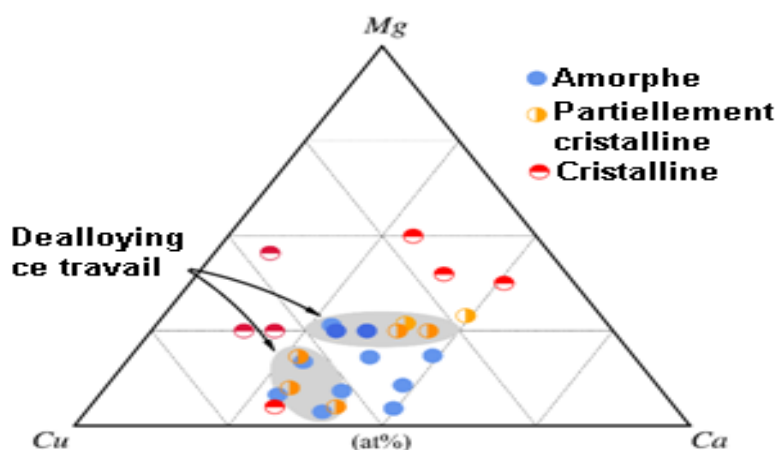


Figure VI.2 : Etats cristallins d'alliages Cu-Mg-Ca en fonction de la composition.

Malgré la non-prise en compte de l'effet d'autres paramètres et conditions expérimentales, la figure VI.1 montre la dépendance compositionnelle de la capacité vitreuse dans le système Cu-Mg-Cu. La région haute correspond aux teneurs en cuivre entre 25-60 at.% et des teneurs en magnésium inférieures à 30 at.%. Dans le cas des compositions verrières, les températures de transition vitreuse se situent entre 100 et 140°C, en augmentant au fur et à mesure la teneur en Mg [185].

III. DEALLOYING DES ALLIAGES $\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45}$, $\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$ DE LA SERIE 2 DANS UNE SOLUTION H_2SO_4 0,04 M

Les métaux Cu-Mg-Ca vitreux ou partiellement vitreux montrent une brillance métallique argentée/dorée (en fonction de la teneur en cuivre) après la production. Cependant, ils sont extrêmement affectés par la corrosion. Ils se corrodent presque complètement après quelques mois dans des conditions ambiantes devenant d'abord noirâtres et finalement s'effritant. Les basses températures de transition vitreuse impliquent également une faible stabilité structurale contre le vieillissement et la cristallisation à température ambiante. La faible stabilité chimique et physique de cette famille de verres métalliques les rend non appropriés pour des applications structurelles mais, d'autre part, la corrosion facile peut être avantageuse pour la génération de np-Cu par attaque chimique. La production de np-Cu par des alliages de Cu-Mg-Y amorphes dans une solution de H_2SO_4 avec 0.04M a été rapporté dans les références. [114, 171, 172].

Nous testons ici un protocole similaire dans le cas des alliages Cu-Mg-Ca de la série 2. La figure VI.3 montre l'aspect externe des rubans après dégazage chimique dans du H_2SO_4 0,04

M pendant 30 min jusqu'à l'absence de bulle dans la solution, la couleur et la brillance du cuivre suggère que les éléments Mg et Ca ont été préférentiellement dissous.



Figure VI.3 : Image de l'aspect externe des rubans Cu-Mg-Ca avant et après le processus de dealloying.

La figure VI.4 montre les micrographies MEB de la surface des coupes des rubans élaborés. Les échantillons $\text{Cu}_{45}(\text{Cu}_{45}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{30})$ et $\text{Cu}_{40}(\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35})$ montrent une structure nanoporeuse même dans les parties les plus intérieures des rubans. Cette microstructure implique que le processus de dealloying a pu atteindre l'ensemble de la masse des matériaux. D'autre part, dans les échantillons $\text{Cu}_{35}(\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40})$ et $\text{Cu}_{30}(\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45})$, la formation de la structure np-Cu est limitée aux quelques premiers microns sous la surface. Dans tous les échantillons, de nombreuses fissures apparaissent à la fois sur la surface et sur la masse en raison des contraintes générées lors du dealloying. L'aspect lisse de la surface externe des rubans que l'on voit sur la figure VI.4 est dû au dépôt de platine déposé afin de protéger les premières couches de l'échantillon pendant le creusement de la tranchée par faisceau d'ions de foyer.

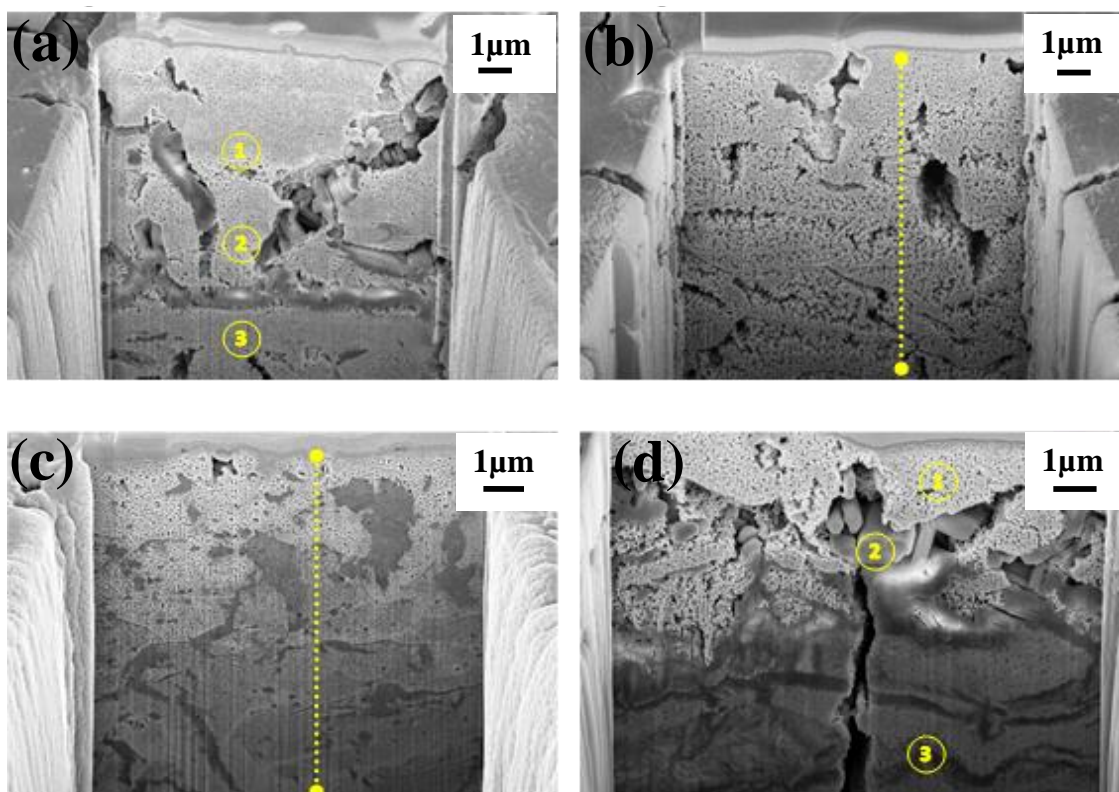


Figure VI.4 : Images MEB de l'intérieur des surfaces des coupes des rubans de la série 2 : (a) : $\text{Cu}_{45}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{30}$, b) : $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$, (c) : $\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40}$ et (d) : $\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45}$ dans une solution de 0,04 M H_2SO_4 pendant 30 min .

La figure VI.5 montre que la teneur normalisée de Cu, Mg, Ca et S est mesurée par analyse par EDX dans les taches et les lignes surlignées en jaune dans la figure VI.4. La concentration est proche de 100% cuivre dans Cu_{45} et Cu_{40} , même près du centre des rubans. La submersion dans la solution d'acide sulfurique élimine complètement le magnésium dans tous les cas, mais les teneurs en calcium et en soufre restent significatives dans les échantillons Cu_{35} et Cu_{30} . Dans ces deux échantillons, la présence de soufre peut être associée à une réaction avec les éléments d'alliage précurseur conduisant à la précipitation d'une phase contenant du Soufre. La formation de cette phase entre en compétition avec le processus de dealloying et entrave la progression de la structure np-Cu. La réaction conduisant à la phase contenant le soufre, semble être antérieure ou simultanée à la formation de la structure np-Cu, comme il est observé dans les régions inférieures des images correspondant aux échantillons Cu_{35} et Cu_{30} où les résultats des analyses EDX suggèrent la formation de certaines régions caractérisées par des concentrations significatives de soufre. Dans les zones les plus proches de la surface, où la structure nanoporeuse est enfin complétée, les cristallites contenant du soufre se détachent comme on le voit au point 2 de l'image en bas à droite (alliage Cu_{30}).

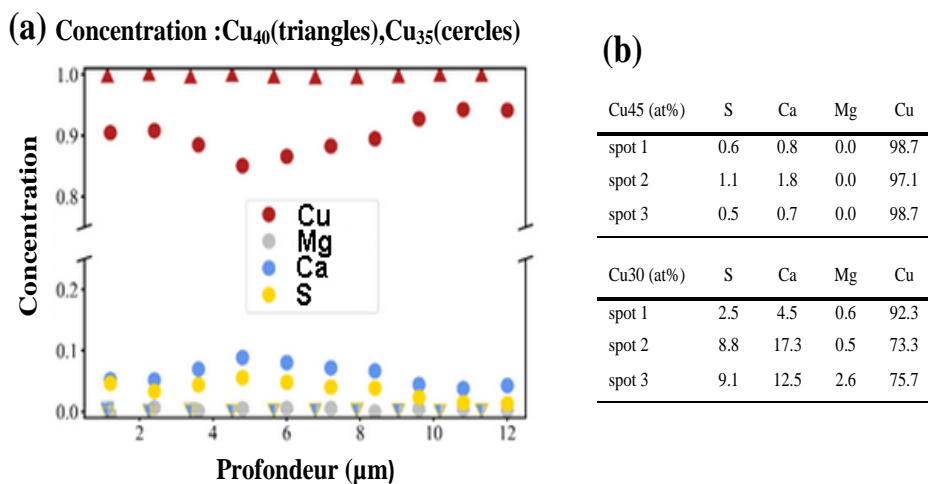


Figure VI.5 : Analyse par EDX des rubans Cu40 et Cu 35 : (a) les concentrations obtenues le long des lignes jaunes dans les échantillons Cu₄₀ et Cu₃₅. (b) les concentrations des taches jaunes dans les échantillons Cu₄₅ et Cu₃₀. (Voir la figure 4).

La figure VI.6 montre les diagrammes XRD des rubans filés et délavés après immersion dans la solution 0,04M de H₂SO₄. Les diagrammes des rubans Cu₄₅ et Cu₄₀ montrent la présence des pics caractéristiques de la structure c.f.c du cuivre avec de réflexions de faibles intensités aux angles inférieurs. La grande largeur des pics de cfc-Cu est attendue dans les structures nanoporeuses [114]. La contribution des phases supplémentaires augmente dans Cu₃₅ et Cu₃₀ en accord avec les images MEB ci-dessus. Les réflexions observées à $2\theta = 31,20$ et $34,10^\circ$ sont affinées caractéristiques de la phase cristalline Cu₇S₄ (phase monoclinique C2/m). Ce résultat d'affinement est cohérent avec la présence de cristallites contenant du soufre observé par analyse par MEB. L'énorme réflexion à $2\theta = 70^\circ$ observée dans le diagramme du ruban Cu₃₀ peut être d'origine le monocristal de Si utilisé comme porte-échantillon. Les autres pics sont difficiles à être correctement identifiés, mais peuvent être attribués aussi à des précipités formés seulement dans la surface des rubans et non observés dans la masse. Il convient de noter que la surface totale des pics de cfc-Cu est très importante par rapport à toutes les autres réflexions observées, confirmant la dissolution presque complète de Ca et Mg observée en MEB pour les échantillons Cu₄₅ et Cu₄₀.

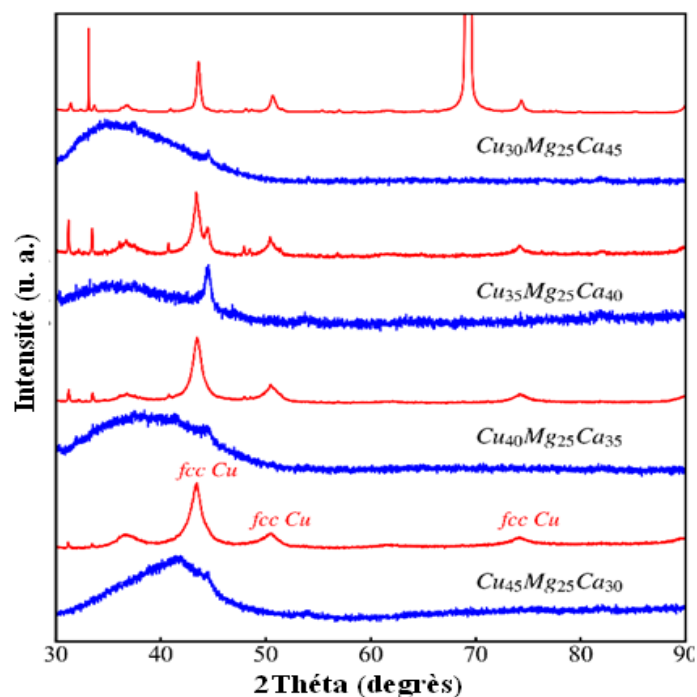


Figure VI.6 : Comparaison des diagrammes de XRD de $\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45}$, $\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40}$, $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$ et $\text{Cu}_{45}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{30}$ trempés et dealloyés.

Les figures VI.7 et VI.8 montrent les distributions des ligaments et les tailles de pores calculées à partir des images MEB de la structure nanoporeuse dans la région entre la surface d'environ 5 μm de profondeur. Les tailles moyennes des ligaments des échantillons Cu_{45} , Cu_{40} , Cu_{35} et Cu_{30} sont estimées être, respectivement, 195, 188, 155 et 56 nm, tandis que les tailles moyennes des pores correspondants sont 62, 66, 75 et 47 nm. Une étude des résultats trouvés dans la littérature montre que np-Cu a été obtenu avec des tailles de ligaments moyennes de 60-80 nm pour $\text{Mg}_{60}\text{Cu}_{30}\text{Y}_{10}$ et 80-100 nm pour $\text{Mg}_{50}\text{Cu}_{40}\text{Y}_{10}$, avec une taille de nanopores de 30-60 nm [172]. Des structures nanoporeuses similaires ont été également obtenues dans d'autres travaux en utilisant d'autres précurseurs [186, 187].

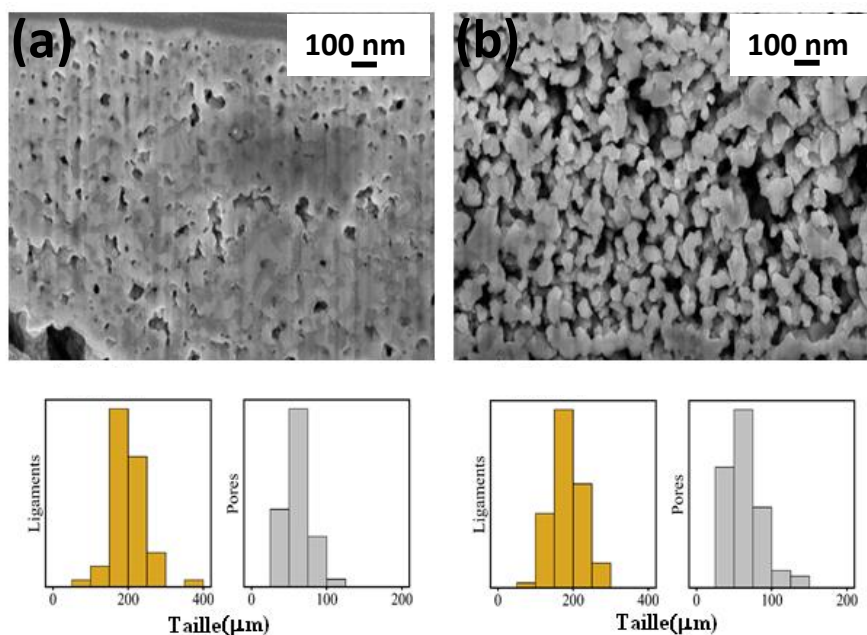


Figure VI.7 : Images MEB et distributions des ligaments et des tailles de pores calculées à partir des images MEB de la structure nanoporeuse des rubans (a) : $\text{Cu}_{45}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{30}$ et (b) : $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$.

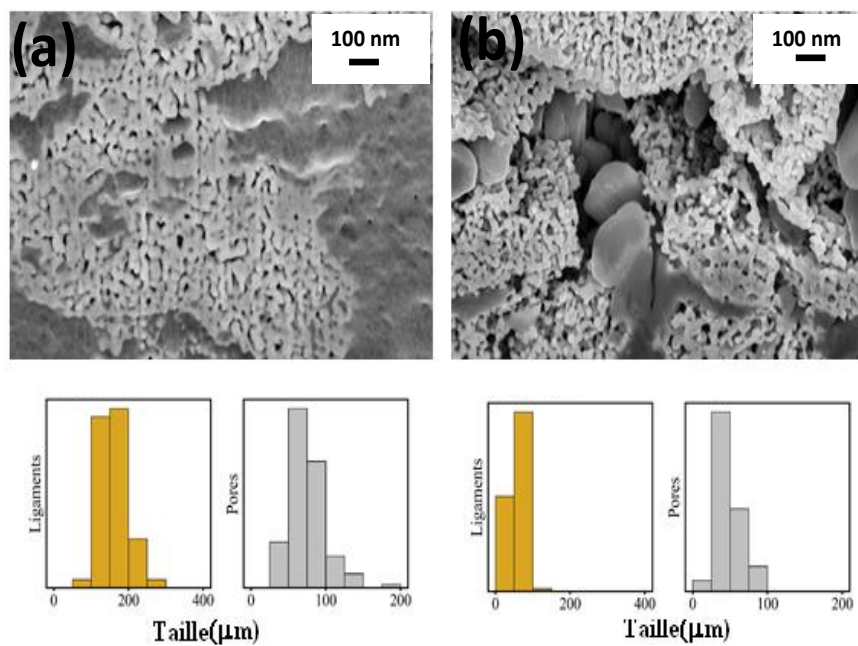


Figure VI.8 : Image MEB et distributions des ligaments et des tailles de pores calculées à partir des images MEB de la structure nanoporeuse des rubans (a) : $\text{Cu}_{35}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{40}$ et (b) : $\text{Cu}_{30}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{45}$.

La figure VI.9 présente la taille du ligament et des pores en fonction de la teneur en Cu des alliages de la série 2. On voit bien que la taille du ligament augmente avec l'augmentation de la teneur en Cu. La taille des pores augmente également au début avec la teneur en Cu, puis elle atteint sa valeur maximale à 35% en Cu et diminue ensuite. Ceci indique que, avec le même temps de dealoying, le degré de grossissement des ligaments de cuivre est plus élevé dans les alliages ayant des teneurs plus faibles en éléments Mg et Ca dissous, générant ainsi des structures np-Cu plus compactes.

Dans la présente étude, les différences de potentiel d'électrode remarquables entre Mg et Ca d'un côté (-2,37 V électrode à hydrogène standard pour Mg/Mg⁺, -2,86 V pour Ca/Ca²⁺) et Cu de l'autre côté (+0,34 V pour Cu/Cu²⁺) produit une force motrice élevée pour la dissolution des éléments les moins nobles dans des conditions de corrosion libre [188,169,189]. Cette force motrice conduit à la dissolution sélective des atomes de Mg et Ca au cours du processus de lixiviation quelle que soit la teneur en Cu. Dans cette étude, la dissolution du Cu peut être ignorée en raison de l'adoption de l'acide sulfurique dilué désoxygéné dans des conditions de corrosion libre [190, 191]. Par conséquent, la formation et la croissance des amas de Cu sont principalement contrôlées par la diffusion superficielle des atomes de Cu les plus nobles qui construisent la nano-porosité le long de l'interface précurseur/solution [159,161, 193-195].

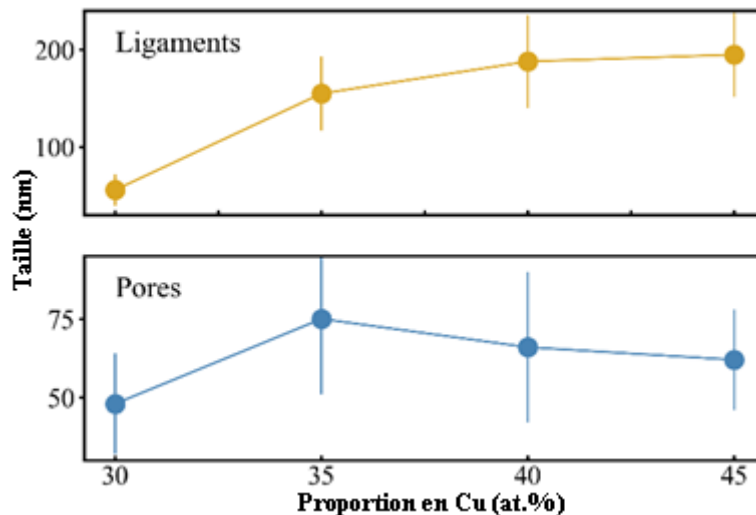


Figure VI.9 : Tailles moyennes des ligaments et des pores en fonction de la teneur en cuivre pour les rubans Cu₃₀Mg₂₅Ca₄₅, Cu₃₅Mg₂₅Ca₄₀, Cu₄₀Mg₂₅Ca₃₅, Cu₄₅Mg₂₅Ca₃₀ obtenues dans la solution du H₂SO₄ 0,04M.

IV. DEALLOYING DANS L'EAU DISTILLEE, DES SOLUTIONS DE HCl 1 M ET DE NaOH 0,1 M

La dissolution rapide de Mg et de Ca observée dans la solution d'acide sulfurique nous a permis d'étudier le processus d'extraction dans d'autres conditions de corrosion libre. La réactivité de Ca dans l'eau est très élevée, conduisant à une dissolution spontanée violente lorsqu'elle est immergée dans l'eau. Compte tenu de cela, nous avons étudié l'effet de submerger les alliages Cu-Mg-Ca dans de l'eau distillée pure (pH=7) ainsi que dans des solutions de HCl 1M (pH=3) et de NaOH 0,1M (pH=10). La figure VI.10 montre les résultats obtenus pour le cas de l'alliage $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$, totalement délésté par immersion dans la H_2SO_4 0,04 M. Elle montre aussi également l'état initial de l'alliage, qui contient une phase vitreuse métallique avec de petits précipités cristallins sphériques. Cet état initial est similaire dans tous les alliages de la série 2 qui, comme discuté précédemment, leurs diagrammes de RX montrent de petites réflexions cristallines en plus du halo-amorphe (Figure VI.1). Après 24h dans des milieux de pH=3 et pH=7, le processus de corrosion génère une couche poreuse extrêmement mince de moins de 50 nm de profondeur.

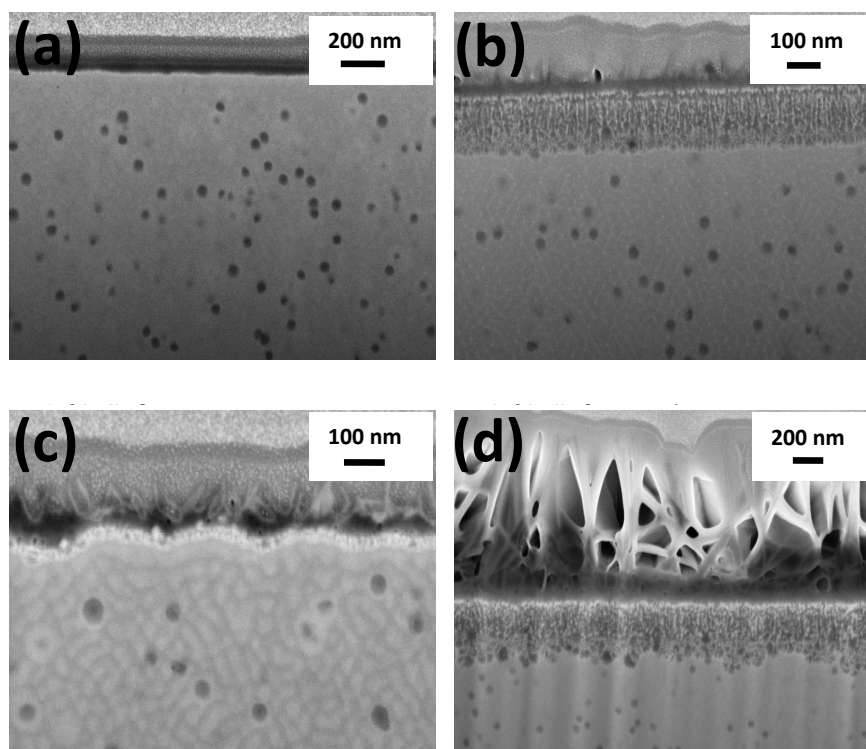


Figure VI.10 : Images MEB de coupes transversales de $\text{Cu}_{40}\text{Mg}_{25}\text{Ca}_{35}$ (a) à l'état initial (b) immersion dans une solution de pH= 10 pendant 24 heures (c) pH= 3 pendant 24 heures (d) pH= 10 pendant 7 jours.

D'autre part, l'immersion dans la solution pH=10 génère une couche poreuse de 200 nm. Dans tous les cas, la couche délavée a une structure extrêmement fine par rapport aux structures np-Cu obtenues dans la solution d'acide sulfurique, comme si le processus de dissolution était arrêté dans les premières étapes du processus de dealloying avant le grossissement des ligaments, ce qui devrait procéder avec le temps suivant l'équation 1. Comme on le voit sur la figure VI.10 (bas-droite), l'allongement du traitement pendant plusieurs jours augmente la couche de précipités extérieurs mais n'augmente pas la profondeur de la région délavée. Par conséquent, pour les alliages de la série 2 immergés dans des solutions de pH=3, 7 et 10, la formation de précipités sur la surface semble inhiber la dissolution ultérieure du Mg et du Ca situés dans la région interne du matériau.

Enfin, les alliages partiellement cristallins de la série 1 ($\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$, $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_{30}$, $\text{Cu}_{54.5}\text{Mg}_{18.2}\text{Ca}_{27.3}$) ont également été exposés au dealloying dans les milieux pH3, pH7 et pH10. Comme on le voit sur la figure VI.11, la phase cristalline CaCu_5 n'est pas dissoute tandis que la fraction amorphe est attaquée de manière significative. Par exemple, dans le cas de $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$, la phase amorphe cristalline inter-cristalline est complètement délestée à l'intérieur du matériau par immersion dans la solution de pH=10. Le même processus est observé dans l'eau pure, bien que l'extension en profondeur de la région corrodée n'ait pas été vérifiée. Un processus similaire est observé dans $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_{30}$ et $\text{Cu}_{54.5}\text{Mg}_{18.2}\text{Ca}_{27.3}$, avec une structure finale partiellement désaffectée dépendant de la microstructure initiale. Dans tous les cas, la solution pH=10 fournit le plus haut degré de dégagement par rapport à pH=3 et à l'eau pure.

Il convient de noter que bien que la phase cristalline inhibe la formation d'une structure continue de np-Cu, d'autre part diminue la probabilité de formation de fissures. Ceci est dû à la moindre quantité de matière totale dissoute qui réduit par conséquent la génération de contraintes dans le matériau. Il est également intéressant de noter que si la solution pH=10 est seulement capable de libérer la surface des alliages contenant une teneur plus élevée en Mg, elle est capable d'attaquer les régions internes dans le cas de $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$ et $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_{30}$, bien que seulement les domaines non cristallins.

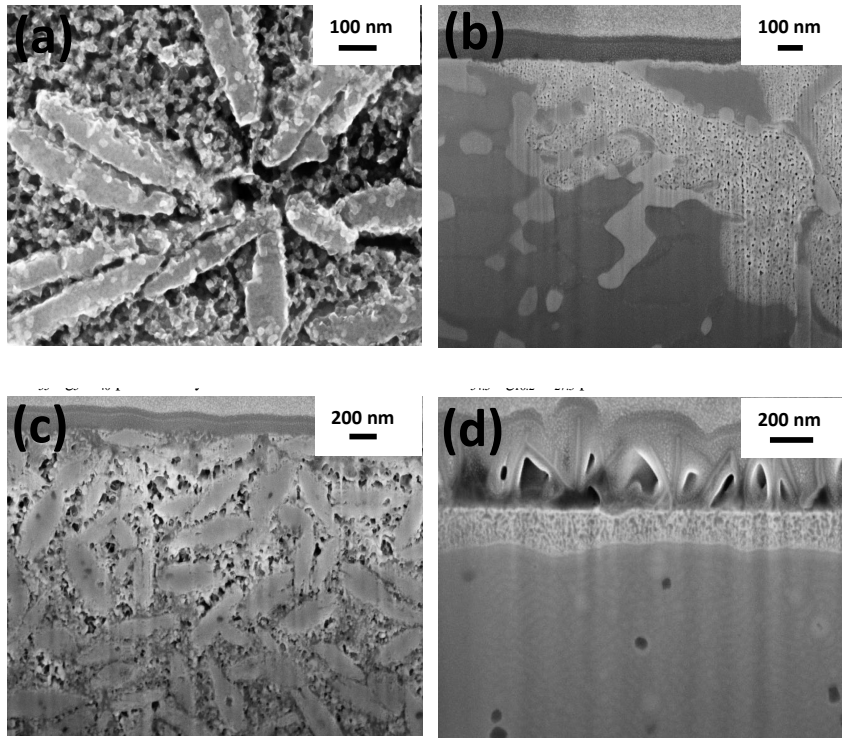


Figure VI.11 : Images MEB sélectionnées de la Surface (en haut à gauche) et des coupes transversales (reste d'images) de (a) : $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$ obtenue par immersion dans de l'eau pure pendant 24 heures, (b) : $\text{Cu}_{60}\text{Mg}_{10}\text{Ca}_{30}$ obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de $\text{pH}=10$ pendant 3 jours, (c) : $\text{Cu}_{55}\text{Mg}_5\text{Ca}_{40}$ obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de $\text{pH}=10$ pendant 3 jours, (d) : $\text{Cu}_{54.5}\text{Mg}_{18.2}\text{Ca}_{27.3}$ obtenues par immersion dans de l'eau pure et une solution de $\text{pH}=10$ pendant 24 heures.

Il semble que la dissolution plus lente du Ca fixé dans la phase cristalline évite la formation de la couche de précipité protectrice observée sur les surfaces des alliages à fraction moins cristalline. Ceci suggère que le dealloying des précurseurs de Cu-Mg-Ca dans une cellule électrochimique, avec des vitesses de dissolution contrôlées par le potentiel appliqué, permettrait un contrôle majeur du processus et il serait possible d'obtenir la formation de structures np-Cu dans solutions de très faible concentration ou même directement dans l'eau.

Résumé du chapitre :

Les alliages Cu-Mg-Ca ont été produits sous forme de ruban par solidification rapide. La capacité de formation de verre métallique du système de composition est évaluée en déterminant la région dans le diagramme ternaire où il est possible d'obtenir des alliages amorphes. La formation de structures de cuivre nanoporeuses est obtenue en traitant les matériaux avec une fraction plus élevée de phase amorphe dans une solution d'acide sulfurique. Pour certaines compositions, le Ca et le Mg sont totalement épuisés en obtenant une structure poreuse pure en cuivre. Le changement de la composition est observé comme l'un des facteurs contrôlant les tailles ligamentaires et poreuses et par conséquent, la compacité du réseau nanoporeux. Contrairement à la solution d'acide sulfurique, seul le dealloying est obtenu par immersion des métaux amorphes dans des solutions de HCl et de NaOH ainsi que dans de l'eau pure. Finalement, on vient d'observer que le dealloying des compositions avec une fraction cristalline élevée produisait des microstructures nanoporeuses/cristallines. Les résultats présentés dans ce travail suggèrent que les alliages Cu-Mg-Ca offrent d'immenses possibilités en tant que précurseurs pour la formation de cuivre nanoporeux, grâce à la dissolution facile de Mg et Ca ainsi que la large gamme de microstructures amorphes et partiellement cristallines en appliquant différents protocoles de solidification.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre général de synthèse et de caractérisation des alliages à base de Mn et Ca qu'on les a appliqué par la suite dans la dégradation du colorant azoïque utilisé dans les industries de textile. Les alliages ont été produits essentiellement par trois techniques : la fusion à l'arc (arc-melting), la trempe sur roue tournante (melt-spinning) pour la production des rubans et le broyage mécanique par Mécano-synthèse pour la production des poudres.

On a élaboré des alliages par la technique de fusion à l'arc en subissant un ou plusieurs traitements thermiques pour aider à l'homogénéisation de l'alliage. Après nous avons utilisé la technique de melt-spinning pour transformer ces massifs en des rubans. Par la suite, nous avons broyées les rubans par mécano-synthèse pour avoir à la fin de la poudre.

Puis pour la caractérisation de ces alliages synthétisés, on a passé à l'application de ces alliages dans la dégradation du colorant qui contient des groupements azoïques dans l'industrie de textile

Pour l'efficacité de la dégradation de Mn-Al: la poudre métallique Mn-Al présente une excellente efficacité de dégradation. Elle peut complètement décomposer les liaisons "-N=N-" dans la molécule RB5. L'efficacité supérieure de la poudre $Mn_{85}Al_{15}$ broyée était associée à sa grande surface spécifique qui présente de nombreuses ondulations nanométriques. De plus, la barrière d'énergie d'activation thermique ΔE est assez faible (14,5 kJ mol⁻¹) comparée à la bibliographie et l'efficacité maximale de dégradation a été observée à pH = 3 (~ 99% en 20 min). La faible énergie d'activation et la cinétique de dégradation rapide observées avec ce système métallique le rendent un candidat prometteur en tant que matériau efficace et peu coûteux pour les traitements de décoloration des eaux usées provenant de l'industrie textile.

En outre, l'efficacité des alliages à base de Mn-X-Y (X =, Al ; Y=Fe, Co) sur la dégradation du colorant black 5, ce manifeste à partir des résultats montrés par la spectrophotométrie UV /Visible. Au cours du processus de dégradation, La faible résistance à la corrosion de fer par rapport au cobalt augmente la vitesse de la réaction de dégradation. Cela signifie que les atomes d'aluminium et du Fer perdent des électrons qui réduisent H₂O en donnant de l'hydrogène gazeux et des ions hydroxyle, OH⁻. L'hydrogène gazeux, obtenu dans le procédé de réduction de l'eau, attaque les liaisons "-N=N" en deux étapes pour obtenir des amines aromatiques. Les données magnétiques ont montré qu'il y avait en moyenne 2,2 et 1,7

trou dans la bande d pour l'atome de Fe et l'atome de Co respectivement. Plus il y a de trous dans les bandes, plus il y a d'électrons non appariés. Les électrons non appariés peuvent former une liaison d'adsorption localisée avec les molécules d'adsorbat, de sorte que plus d'électrons non appariés signifie une capacité d'adsorption plus forte. Cependant, le zérovalent du fer est utilisé comme un acteur de la réaction pour promouvoir la production d'hydrogène à partir de l'eau et pour dégrader les liaisons azoïques.

L'étude de la vitesse de réaction de dégradation nous révèle que la substitution du manganèse par le calcium nous donne un résultat très encourageant ; les résultats trouvés par la spectrophotométrie UV /Visible du composé Ca-Al qui montrent une vitesse de dégradation très rapide environ 1 min avec dégradation totale du groupement azoïque présent dans la solution par rapport au composé Mn-Al à cause du caractère réducteur de Ca et Al et de la libération instantanée des bulles de gaz d'hydrogène. La réactivité initiale du calcium forme des ions calcium, Ca^{2+} , qui conduisent au processus de formation de l'hydrogène gazeux, à l'hydrogénation et à la rupture subséquente des groupements azoïques.

Les résultats obtenus dans ce travail indiquent que les poudres de Ca-Al sont des agents réducteurs efficaces comme RB5, dans des conditions de pH neutre. Ce matériau est plus approprié que d'autres matériaux pour la dégradation de Solution RB5. Cela procure une signification pratique, car il n'y aura pas besoin d'ajouter de l'acide dans les eaux usées industrielles textiles réels avant le traitement. Le processus de décoloration utilisant des poudres de Ca-Al montre, fondamentalement, les mêmes avantages que les autres particules métalliques, une application et une élimination facile des particules par des méthodes simples de séparation physique. En outre, les particules de Ca-Al ont un coût faible avec une préparation relativement simple et ils sont complètement non nocif pour la santé et l'environnement.

Egalement, nous avons produits des alliages Cu-Mg-Ca sous forme de rubans par solidification rapide. La capacité de formation de verre métallique du système de composition est évaluée en déterminant la région dans le diagramme ternaire où il est possible d'obtenir des alliages amorphes. La formation de structures de cuivre nanoporeuses est obtenue en traitant les matériaux avec une fraction plus élevée de phase amorphe dans une solution d'acide sulfurique. Pour certaines compositions, le Ca et le Mg sont totalement épuisés en obtenant une structure poreuse pure en cuivre. Le changement de la composition est observé comme l'un des facteurs contrôlant les tailles ligamentaires et poreuses et par conséquent, la compacité du réseau nanoporeux. Contrairement à la solution d'acide sulfurique, seul le

dealloying est obtenu par immersion des métaux amorphes dans des solutions de HCl et de NaOH ainsi que dans de l'eau pure. Finalement, on vient d'observer que le dealloying des compositions avec une fraction cristalline élevée produisait des microstructures nanoporeuses/cristallines.

Les résultats présentés dans ce travail suggèrent que les alliages Cu-Mg-Ca offrent d'immenses possibilités en tant que précurseurs pour la formation de cuivre nanoporeux, grâce à la dissolution facile de Mg et Ca ainsi que la large gamme de microstructures amorphes et partiellement cristallines en appliquant différents protocoles de solidification.

Comme perspectives de futures études ; on peut réutiliser ces poudres et, aussi encadrer ces matériaux dans un procédé intégral de dégradation des eaux industrielles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R.Desjardin, le traitement des eaux,2 éme Ed, Montreal : Ecole polytechnique de Montréal,1-10 (1997).
- [2] L. Zhang, X. Gao, Z. Zhang, M. Zhang, Y. Cheng, J. Su, A doping lattice of aluminum and copper with accelerated electron transfer process and enhanced reductive degradation performance, *Sci. Rep.* 6 31797 (2016).
- [3] J. Rouquerol,G.Baron,R.Denoye,H.Giesche,J.Groen,Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report),*Pure and Applied Chemistry*, 66(8),107-136 (2012).
- [4] C. Suryanarayana, Nanocrystalline materials, *International Mater.Reviews*,40,41-64(1995).
- [5] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R* 45, 1-88(2004).
- [6] K. Lu, Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids: nanocrystallization, structure, and properties, *Mater. Sci. Eng. R* 16,161-221 (1996).
- [7] H. Gleiter, Nanocrystalline materials, *Progress Mater. Sci.*,33,223-315(1989).
- [8] C. Kumar, Biological and Pharmaceutical Nanomaterials. *Nanotechnologies for life science*, 2,(2006).
- [9] V.P. Torchilin,MultifunctionalNancarriers,*Adv.DrugDeliv.Rev* ,58 (14), 1532-1555 (2006).
- [10] H.Saade,C.Barrera,R.Guerrero,E.Mendizabal,J.E.Puig,R.G.Lopez,Preparation and Loading with Rifampicin of Sub-50 nm Poly(ethyl cyanoacrylate) Nanoparticles by SemicontinuousHeterophase Polymerization,*J.Nanomater*,8384973(2016).
- [11] R.H.Muller,K.Mader, S.Gohla,Solid lipid nanoparticles (SLN) for controlled drug delivery - a review of the state of the art. *Eur.J.Pharm.Biopharm*, 50 (1),161 (2000).

- [12] H.L.Wong,A.D.Deliv,Chemotherapy with anticancer drugs encapsulated in solid lipid nanoparticles,Adv Drug Deliv Rev, 59 (6), 491-504 (2007).
- [13] Y.Liu, MK.Shipton,J.Ryan, ED.Kaufman, S.Franzen, DL.Feldheim.Synthesis, stability, and cellular internalization of gold nanoparticles containing mixed peptide-poly(ethylene glycol) monolayers, J. Anal. Chem., 79 (6), 2221 (2007).
- [14]M.Awad,A.Hendi,P.Virk,K.m.Ortashi,m.A.Elobeid,Nada.M.Merghani,M.I.Siddiqui,E,M. Ibrahim,Preparation,characterization and antibacterial effects of eco-friendly gold nanorods,Trop J Pharm Res,16(2),313-318(2017).
- [15] M.R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, A. Addou, Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic dye acid green 25 in solution with TiO₂,Appl.Catal B,72, 304 (2007).
- [16] J.L. Yan, M.C. Estqvez, J.E. Smith, K. Wang, L. Wang, W. Tan, Dye-doped nanoparticles for bioanalysis,Nano Today, 2 (3), 44-50 (2007).
- [17] X. Michalet, F.F. Pinaud, L.A. Bentolila, J.M. Tsay, Quantum dots for live cells, in vivo imaging, and diagnostics. Science, 307 (5709), 538-544 (2005).
- [18] W.B. Cai, X. Chen, Peptide-labeled near-infrared quantum dots for imaging tumor vasculature in living subjects,Nano Letters, 6 (4), 669 (2006).
- [19] D. Charlac'h, Y. Hemery «Etude prospective sur les nanomatériaux» DIGITIP synthèse, France (2004).
- [20] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun «Nanocomposite Science and Technology», Wiley – VCH (2003).
- [21] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l'homme et sur l'environnement» AFSSET, France (2010).
- [22] G. Le Caer , Characterization of nanostructured materials by Mössbauer spectrometry P. Delcroix, Nanostructured Materials, 7, 127-135 (1996).

- [23] Z.Tan,L.Wang,Q.Shi,Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials,Pure.Appl.Chem,81(10),1871-1880 (2009).
- [24] N.Rajamanickam,R.N.Mariammal,K.Ramachandran,ThermalStudies on SnO₂ Nanoparticles,Adv Mat Res,678,67-71(2013).
- [25] Les Nanomatériaux «Effet sur la santé de l’homme et sur l’environnement» AFSSET, France (2006).
- [26] G. Schmid «Nanoparticules: from theory to application » Wiley-VCH (2004).
- [27] P.C. Poole, F.J. Owens «Introduction to Nanotechnology» Wiley – Interscience Eds., New Jersey (2003).
- [28] C. D’orleans, thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur. Strasbourg 1 (2003).
- [29] I.W.Lenggoro,T.Hata,F.Iskandar,M.Lunden,An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor,J Mater Res,15(1),733-743(2011).
- [30] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov,Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses,Phys. Rev. B 57, 341 (1998).
- [31] S. Begin-Colin,F.Wolf, G.LeCaër,Mecanosynthesed’oxydesnanocristallins, J. Phys III. 7, 473(1997).
- [32] C. J. Brinker and G. W. Scherrer «Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel Processing» Academic press (1990).
- [33] C. Burda,X.Chen,R.Narayanan,M.A.El-Sayed,Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes.Elsayed, Chem. Rev.,105 (4),1025-1102 (2005).
- [34] K.J. Klabunde «Nanoscale Materials in Chemistry» Wiley – InterscienceEds,(2001).
- [35]D.P.Yu,X.S.Sun,C.S.Lee,I.Bello,X.S.Sun,Y.H.Tang,G.W.Zhou,Z.G.Bai,Z.Zhang,S.Q.Feng, Synthesis of nano-scale silicon wires by excimer laser ablation at high temperature, Sol. State Com.,105(6), 403-407 (1998).

- [36] Z.L.Wang, Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of semiconducting Oxides-From Materials to nanodevices, *J. Advanced Materials*, 15(5), 432-435 (1999).
- [37] Q.P.Kui, T.L.Shui, Silicon Nanowires for Photovoltaic Solar Energy Conversion, *J. Advanced Materials*, 23(2), 198-215 (2011).
- [38] P. X. Gao, Y. Ding, Z. L. Wang, Crystallographic Orientation-Aligned ZnO Nanorods Grown by a Tin Catalyst, *Nano Lett.*, 3, 1315 (2003).
- [39] L. François, thèse de Docteur en Science, Université de Paris Sud XI (2000).
- [40] S. Tanaka, Z. Aspanut, H. Kurita, C. Toriyabe, Y. Hatuskade, S. Katsura, Bio-application of high-Tc SQUID magnetic sensor, *J Magn Magn Mater.*, 300, 315-319 (2006).
- [41] B. Halford «A Silver Bullet for Infections?» *Chemical and Engineering News*, 35 (2006).
- [42] D. R. Larson, W.R. Zipfel, Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science*, 300(5624), 1434-1436 (2003).
- [43] R. Hardman, A toxicologic review of quantum dots: toxicity depends on physicochemical and environmental factors. *Environmental Health Perspectives*, 114(2) ,165-172 (2006).
- [44] E. Hechster, A. Shapiro, E. Lifshitz, G. Sarusi, Optical and electrical characterizations of a single step ion beam milling mesa devices of chloride passivated PbS colloidal quantum dots based film, *AIP Advances*, 6(7), 075117 (2016).
- [45] J.P. Nozières, *La spintronique*, Grenoble (2006).
- [46] A. Welham., *The theory of dyeing (and the secret of life)*. *J. Soc. Dyers Colour.* 116 ,140-143 (2000).
- [47] H. ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue Des Sciences De L'Eau* 24(3) (2011).
- [48] *Colour Index*, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.

- [49] L.Zhenwang, C.Zhenlu, L.Jiayan, The PT dye molecular structure and its chromophoricluminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000).
- [50] E.Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [51] H. Zollinger, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, Color Chemistry ,2nd Ed, VCH, (1991).
- [52] P. Servais, La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, 49 (1999).
- [53] J.C.Greene, G.L.Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 ,23-30 (1996).
- [54] L.W, Little, M.A.Chillingworth, in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, (1974).
- [55] A. Fridous,U.Hameed,The Synthesis and Characterization of Nano Composites of CdO and Its Applications for the Treatment of Simulated Dye Wastewater,13,2249-0205(2016).
- [56] K.Specht, T,Platzek., Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91, 352-359 (1995).
- [57] M.A.Brown, S.C.DeVito, Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23, 249-324 (1993).
- [58] H.Eckert,M.Bobeth,S.Teixeira,K.Kuhn,G.Cuniberti,Modeling of photocatalytic degradation of organic components in water by nanoparticle suspension,Chem Eng J,216,67-75(2015).
- [59] K.Mortelmans, E.Zeiger, The Ames Salmonella/microsome mutagenicity assay,Mutation Research,455,29-60(2000).

- [60] A.M.Richard, Application of SAR methods to non-congeneric data bases associated with carcinogenicity and mutagenicity: Issues and approaches, *Mutat Res-Fund Mol M*, 305, 73-97 (1994).
- [61] H.S.Rosenkranz, G.Klopman, Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis* 5 (2), 137-146 (1990).
- [62] C.M.Villanueva, M.Kogevinas, S.Cordier, M.R.Templeton, R.Vermeulen, J.R.Nuckols, M.J.Nieuwenhuijsen, P.Levallois, Assessing Exposure and Health Consequence of Chemicals in Drinking water: Current State of knowledge and Research Needs, 122, 213-221 (2014).
- [63] K.T. Chung, C.E. Cerniglia, Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277, 201-220 (1992).
- [64] R. Jung, D.Steinle, R .Anliker, A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30, 635-660 (1992).
- [65] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon material as adsorbents in aqueous solutions: chemistry and physics of carbon, L.R. Radovic & M. Dekker (eds.), New York, 27, 227 (2000).
- [66] G. Crini, P.M Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses Univ. Franche-Comté, 352 (2007).
- [67] www.fnsa-vanid.org consulté le 25 mai (2014).
- [68] J. Gregory, Coagulation and flocculation: with an emphasis on water and wastewater treatment. In J. Bratby (Ed.), Uplands Press, London, 80 (1981).
- [69] M.A.Hassaan, A.E.Nemr, Health and Environmental Impacts of dyes: Mini Review, *A.J.E.S.E*, 1(3), 64-67 (2017).
- [70] K.VanCraeynest, H. Van Langenhoves, R.M. Stuetz, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, S. Parsons. (Ed.), IWA Publishing, Alliance House, Londres,

Angleterre, p. 356 (2004).

[71] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared claybased catalysts for wastewater treatment: A review, *Applied catalysis B: Environmental* 98 ,10-26 (2010).

[72] J. Staehelin, J. Hoigné., Decomposition of ozone in water ; rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16, 676-681 (1982).

[73] C.P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment, *Waste Management* 13, 361-377 (1993).

[74] A.T.Pham, C.Lee, F.Doyle, D.Sedlak, A Silica-Supported Iron Oxide Catalyst Capable of Activating hydrogen Peroxide at neutral pHValues,*Env Sci Technol*,43(23),8930-8935(2009)

[75] L.Colobert, B. Montagnon, C. Nofre, Mécanisme de l'activité bactéricide du peroxyde d'hydrogène et de l'acide ascorbique, *Annales de l'Institut Pasteur*, 102, 278-291 (1962).

[76] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Journal of Water Science*, 22 ,535-564 (2009).

[77] C. Gandini, C. Comninellis, N.B. Tahar, A. Savall. Électrodépollution: Traitement électrochimique des eaux résiduaires chargées en matières organiques toxiques. *Actualité Chimique*, 10, 68-73 (1998).

[78]Canizares, C. Martinez, M. Diaz, J. Garciagomez, M. A. Rodrigo, Electrochemicaloxidation of aqueousphenolwastesusing active and nonactiveelectrodes. *J of Electrochemical Society*, 149 ,118-124 (2002).

[79] S. Baig, P. Mouchet, Oxydation et réduction appliquées au traitement de l'eau, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, *Technologies de l'eau, Environnement-Sécurité*, 6 pages (2010).

- [80] P. Roudier, Techniques de réhabilitation des sites et sols pollués, Les travaux souterrains et les dépollutions, Génie civil, Construction, 40 pages (2005).
- [81] A. Hossain, A. B. M. Sadique, Md. J. Raihan, A. Nargis, I. Ismail, A. Habib, A. J. Mahmoud, Kinetics of degradation of Eosin Y by one of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)-Fenton's Process, Am J Analyt Chem., 7(12) (2016)
- [82] M. Bahrami, X. Zhang, M. Ehsani, Y. Jahani, R. Laine, PhSiO₂ as nanoreactors for non-enzymatic introduction of ortho, meta or para-hydroxyl groups to aromatic molecules, Dalton Transactions, 27(2017).
- [83] C.S. Lai, L.H. Piette, Further evidence for OH radical production in Fenton's reagent, Tetrahedron Letter, 9, 775-778 (1997).
- [84] D. Russo, A. Siciliano, M. Guida, E. Galdiero, A. Amoresano, R. Andreozzi, N.M. Reis, G. LiPuma, R. Marotta, Photodegradation and ecotoxicology of acyclovir in water under UV₂₅₄ and UV₂₅₄/H₂O₂ processes, water Research, 122, (2017).
- [85] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution : Mechanism and kinetic modeling, Environmental Science & Technology, 33, 2726-2732 (1999).
- [86] B.H. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Aruda, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O²⁻ radicals in aqueous solution, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14 ,1041-1077 (1985).
- [87] B.G. Petri, R.J. Watts, A.L. Teel, S.G. Huling, R.A. Brown. Fundamentals of ISCO using hydrogen peroxide. In: R.L. Siegrist, M. Crimi, and T.J. Simpkin (Eds.), In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, Springer Science + Business Media, New York pp. 33-88 (2011).
- [88] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, Journal of Hazardous Materials B, 98 ,33-50 (2003).

- [89] M. Umar, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate, *Waste Management* 30,2113-2121(2010).
- [90] Z.Lin,G. Xue, Z.Zhixuan,Z.Mingbo, C.Yiqian ,S. Jixin , A Doping Lattice of Aluminum and Copper with Accelerated Electron Transfer Process and Enhanced Reductive Degradation Performance, *Sci Rep*,18(6),31797 (2016).
- [91] M.Bhaumik, A.Maity, V.K.Gupta, Synthesis and characterization of Fe₀/TiO₂ nanocomposites for ultrasound assisted enhanced catalytic degradation of Reactive Black 5 in aqueous solutions, *J Colloid Interface Sci*, S0021-9797(17),30783 (2017).
- [92] S. H.Xie, P.Huang, J. J Kruzic., X. R. Zeng., H. X.Qian , A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders,*Scientific Reports*,6,21947 (2016)
- [93] O. Koyama,Y.Kamagata, K. Nakamura, Degradation of chlorinated aromatics by Fenton oxidation and methanogenic digester sludge,*Water Research*, 28, 895–899 (1994).
- [94] V.Salvado,X.Ribas,M.Blanco,M.Valiente,On the chemistry of iron biosystems.IComplex formation between Fe(III) and tartaric :A 'core+link' mechanism,*Inorg.Chim.Acta*,137(3),155-159(1987).
- [95] W.T.Mook,M.K.Aroua,M.Szlachta,C.S.Lee,Optimisation of Reactive Black % dye removal by electrocoagulation process using response surface methodology,*Water.Sci Technol.*,75,952-962 (2017).
- [96] M.Pourbaix,Diagramme potentiel-pH de l'aluminium In : Atlas d'équilibres électrochimiques a 25 °C.169-172(1963).
- [97] J.O'M.Bockris ,Lj.V.Minevski. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*,349, 375-414 (1993).
- [98] M.C.Reboul,T.J.Warner,H.Mayer,B.Barouk,A Ten Step Mechanism for the Pitting Corrosion of Aluminium Alloys, *Corrosion Reviews*, 15, 471-496, (1997).

- [99] M.C.Reboul,P.Meyer.Intergranular and exfoliation corrosion study of Al-Li-CuMg-Zralloys.Journal de physique,Colloque C3,48(9),881-888 (1987).
- [100] E.M.Garcia,J.S.Santos,E.C.Pereira,M.B.J.G.Freitas,Electrodeposition of cobal from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique,J.Powder Sources,185,549-553 (2008).
- [101]M.N.Crepy,"Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [102] F. Dalle. Thèse, Université Paris VI - Pierre et Marie Curie, (2001).
- [103] F. Dalle, G. Despert, Ph. Vermaut, R. Portier, A. Dezellus, P. Plaindoux, P. Ochin, *Mat. Sci. Eng. A.* 346 ,320 (2003).
- [104] Y.V. Murty, R.P.I. Adler, *J. Mat. Sci.* 17,1945 (1982).
- [105] La microscopie Electronique à balayage [http:// :gnmeba.free.fr/tutorial-meb.htm](http://gnmeba.free.fr/tutorial-meb.htm)
- [106] R. Guinebertière, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins - Paris : Lavoisier, (2002).
- [107] L. Lutterotti, MAUD CPD Newsletter (IUCr) 24 (2000).
- [108] J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen and J. Barton, *Traité des matériaux 16, Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2005).
- [109] F.Rouessac,A.Rouessac. *Analyse chimique « Méthodes et techniques instrumentales modernes »* Éditions DUNOD. ChapI: Chromatographie, aspects généraux. 7-33 (2004).
- [110] G.Mauhizier, M.Hamon, D.Ferrier, P.Prognon. « *Abrégé de chimie analytique* ». Les éditions Masson. Tome 2 méthodes de séparation;. Chapitre VIII. Chromatographie: généralités. 125-170 (1999).
- [111] S.Kromidas, «*Practical Problem Solving in HPLC*» Wiley-vch GmbH. 0-69469 Weinheim Allemagne (2004)

- [112] J K.Swadesh « HPLC Practical and Industrial Applications» CRC Press Boca Raton London New York Washington, D.C. (2000).
- [113] Atechimie.univ-lille1.fr (Webmaster : Mark Martel).
- [114] X. Luo, R. Li, J. Zong, Y. Zhang, H. Li and T. Zhang, Enhanced degradation of azo dye by nanoporous-copper-decorated Mg-Cu-Y metallic glass powder through dealloying pretreatment Appl. Surf. Sci., 305,314–320 (2014).
- [115] S. Ibrahim, A. M. Shamah, Y. M. Abbas, F. F. Hanna, L. K. Marei and A. Hannora, Phase Stability in Mechanically Alloyed Mn-30 at.%Al, Egypt J. Solid., 28, 315– 323 (2005).
- [116] H. Nakamura, K. Yoshimoto, M. Shiga, M. Nishizawa and K. Kakurai, Strong antiferromagnetic spin fluctuations and the quantum spin-liquid state in geometrically frustrated β -Mn, and the transition to a spin-glass state caused by non-magnetic impurity, J. Phys.: Condens. Matter, 9, 4701–4728(1997).
- [117] J. X. Chen, L. Z. Zhu, Heterogeneous Uv-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite, Catal. Today, 126(3–4), 463– 470 (2007).
- [118] J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang and S. Han, Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, Chemosphere,38, 565–571(1999).
- [119] S. Nam and P. G. Tratnyek, Reduction of azo dyes with zero-valent iron, Water Res. 34(6), 1837– 1845 (2000).
- [120] F. Wu, N. Deng and H. Hua, Degradation Mechanism of Azo Dye C.I. Reactive Red 2 by Iron Powder Reduction and Photooxidation in Aqueous Solutions. Chemosphere, 4, 1233– 1238(2000).
- [121] M. Styliadi, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions Appl. Catal., B,40, 271– 286 (2003).

- [122] C. Q. Zhang, H. F. Zhang, M. Q. Lv and Z. Q. Hu, ecolorization of azo dye solution by Fe-Mo-Si-B amorphous alloy. *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 1703–1706(2010).
- [123] J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J. H. Perepezko Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders. *Sci. Rep.*, 2, 418 (2012).
- [124] H. Y. Shu, M. C. Chang, H. H. Yu and W. H. Chen, Reduction of an azo dye acid black 24 solution using synthesized nanoscale zerovalent iron particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 314(1), 89–97(2007).
- [125] S. Samiee, E. Goharshadi and P. Nancarrow, Successful degradation of Reactive Black 5 by engineered Fe/Pd nanoparticles: Mechanism and kinetic aspects. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 67, 406-417(2016).
- [126] W. Feng, D. Nansheng and H. Helin, degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions *Chemosphere*, 41, 1233-1238 (2000).
- [127] A.R. Rahmani, M. Zarrabi, M.R. Samarghandi, A. Afkhami, H.R. Ghaffari, Degradation of azo dye reactive black 5 and acid orange 7 by fenton-like mechanism, *Iran. J. Chem. Eng.* 7, 87–94 (2010).
- [128] C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, 3(1), 7–11(2009).
- [129] Y. Wang, J. Wang, H. Zou and Y. Xie, Heterogeneous activation of hydrogen peroxide using γ -Al₂O₃ supported bimetallic Fe, Mn for the degradation of reactive black 5, *RSC Adv.*, 6, 15394–15401(2016).

- [130] C. Q. Zhang, Z. W. Zhu, H. F. Zhang and Z. Q. Hu, Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron J. Environ. Sci.,24(6), 1021–1026 (2012).
- [131] M. C. Chang, H. Y. Shu, H. H. Yu and Y. C. Sung, Reductive decolourization and total organic carbon reduction of the diazo dye CI Acid Black 24 by zero-valent iron powder J. Chem. Technol. Biotechnol., 81, 1259–1266(2006).
- [132] L. Soler, J. Macanas, M. Munoz and J. Casado, Luminum and aluminum alloys as sources of hydrogen for fuel cell applications , J. Power Sources, 169(1), 144–149 (2007).
- [133] Y. H. Liou, S. L. Lo, C. J. Lin, C. Y. Hu, W. H. Kuan and S. C. Weng, Methods for Accelerating Nitrate Reduction Using Zerovalent Iron at Near-Neutral pH: Effects of H₂-Reducing Pretreatment and Copper Deposition ,Environ. Sci. Technol., 39, 9643–9648(2005).
- [134] J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen, G. Q. Xie, D. V. Louzguine- Luzgin, A. Inoue and J. H. Perepezko, Adv. Funct. Mater.,22, 2567–2570 (2012).
- [135] Y.Y. Yang, Z. L. Li, G. Wang, X. P. Zhao, D. E. Crowley and Y. H. Zhao, Computational Identification and Analysis of the Key Biosorbent Characteristics for the Biosorption Process Reactive black5 Onto Fungal Biomass,PLoS One, 7, 1–8 (2012).
- [136] T.Poursaberi and M. Hassanisadi, Clean: Soil, Air, Water, 41, 1208–1215(2013).
- [137] A. J. Mendez-Martinez, M. M. Davila-Jimenez, O. Ornelas- Davila, M. P. Elizalde-Gonzalez, U. Arroyo-Abad, I. Sires ,E. Brillas, Electrochemical reduction and oxidation pathways for reactive Black5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells, Electrochim. Acta, 59, 140–149 (2012).
- [138] S. Shilpa and R. Shikha, Biodegradation of dye Reactive black-5 by a Novel Bacterial Endophyte, J. Environ. Sci,4, 44–53(2015).
- [139] R. Patel and S. Suresh, Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system, J. Hazard. Mater.,137, 1729– 1741(2006).

- [140] A. Plum, G. Braun and A. Rehorek, Process monitoring of anaerobic azo dye degradation by high-performance liquid chromatography-diode array detection continuously coupled to membrane filtration sampling modules. *J. Chromatogr. A*, 987, 395–402 (2003).
- [141] F. Gosetti, V. Gianotti, S. Polati and M. C. Gennaro, HPLC-MS degradation study of E10 Sunset Yellow FCF in a commercial beverage. *J. Chromatogr. A*, 1090, 107–115 (2005).
- [142] C. Paduarni, J. Schaf, A. I. C. Persiano, J. D. Ardisson, Corrosion resistance and microstructure characterization of rare-earth-transition metal-aluminum-magnesium alloys. *J. Alloys Compd.*, 479, 342–347 (2009).
- [143] C. Paduani, J. Schaf, A. I. C. Persiano, J. D. Ardisson, A. Y. Takeuchi, I. C. Riegel, Strong dependence of ferrimagnetic properties on Co concentration in the $Mn_{1-x}Al_{1-y}Co_{x+y}$ system 18(8), *Intermetallics*, 1659–1662 (2010).
- [144] C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, Q. Sun, K. Liu, First-principles study of lattice thermal conductivity in $ZrTe_5$ and $HfTe_5$, *Results in physics*, 10, 1–4 (2018).
- [145] D. A. Dowden, Heterogeneous catalysis. Part I. Theoretical basis. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 242–65 (1950).
- [146] J. H. Brewster. Mechanisms of reductions at metal surfaces. I. A general working hypothesis. *J Am Chem Soc*, 76, 6361–3 (1954).
- [147] Pauling L, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys Rev*, 54, 899–904 (1938).
- [148] Pauling L, F. M. A resonating s - d - p - f valence-band theory of metals and intermetallic compounds, *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, 196, (1949).
- [149] C. Zhang, Z. Zhu, H. Zhang, Effects of the addition of Co, Ni or Cr on the decolorisation properties of Fe-Si-B amorphous alloys, *J. Phys. Chem Solids*, 110, 152–160 (2017).
- [150] C. Zhang, H. Zhang, M. Lv, Z. Hu. Decolorization of azo dye solution by Fe–Mo–Si–B amorphous alloy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 1703–1706 (2010).

- [151] W. Ben Mbarek, M. Azabou, E. Pineda, N. Fiol, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Khitouni, Rapid degradation of azo-dye using Mn-Al powders produced by ball-milling, *RSC Adv.* 7 (2017)
- [152] J.-Q. Wang, Y.-H. Liu, M.-W. Chen, G.-Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J.H. Perepezko, Rapid degradation of azo dye by Fe-Based metallic glass powder, *Adv. Funct. Mater.* 22,2567–2570 (2012).
- [153] J.-Q. Wang, Y.-H. Liu, M.-W. Chen, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J.H. Perepezko, Excellent capability in degrading azo dyes by MgZn-based metallic glass powders, *Sci. Rep.* 2 ,418 (2012).
- [154] Y. Tang, Y. Shao, N. Chen, X. Liu, S.Q. Chen, K.F. Yao, Insight into the high reactivity of commercial Fe-Si-B amorphous zero-valent iron in degrading azo dye solution, *RSC Adv.* 3,34032 (2015).
- [155] D. Vanerková, A. Sakalis, M. Holpacek, P. Jandera, A. Voulgaropoulos, Analysis of electrochemical degradation products of sulphonated azo dyes using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. MassSpectrom.* 20 (19),2807–2815 (2006).
- [156] C. Noubactep, Elemental metals for environmental remediation: learning from cementationprocess, *J. Hazard. Mater.* 181,1170–1174 (2010),
- [157] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* (80). 268,1466–1468 (1995)
- [158] H.N.G. Wadley, Cellular Metals Manufacturing, *Adv. Eng. Mater.* 4 ,726–733 (2002).
- [159] J. Erlebacher, An Atomistic Description of Dealloying, *J. Electrochem. Soc.* 151,C614 (2004).
- [160] D. V. Pugh, A. Dursun, S.G. Corcoran, Electrochemical and Morphological

Characterization of Pt–Cu Dealloying, *J. Electrochem. Soc.* 152 ,B455 (2005)

[161] L.H. Qian, M.W. Chen, Ultrafine nanoporous gold by low-temperature dealloying and kinetics of nanopore formation, *Appl. Phys. Lett.* 91, 2005–2008 (2007)

[162] J. Snyder, P. Asanithi, A.B. Dalton, J. Erlebacher, Stabilized nanoporous metals by dealloying ternary alloy precursors, *Adv. Mater.* 20 ,4883–4886 (2008).

[163] L.Y. Chen, J.S. Yu, T. Fujita, M.W. Chen, Nanoporous copper with tunable nanoporosity for SERS applications, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1221–1226 (2009).

[164] A.J. Smith, D.L. Trimm, The preparation of skeletal catalysts, *Annu. Rev. Mater. Res.* 35 ,127–142 (2005). The preparation of skeletal catalysts

[165] U.-S. Min, J.C.M. Li, The microstructure and dealloying kinetics of a Cu-Mn alloy, *J. Mater. Res.* 9, 2878–2883 (1994).

[166] Z. Zhang, Y. Wang, Z. Qi, W. Zhang, J. Qin, J. Frenzel, Generalized fabrication of nanoporous metals (Au, Pd, Pt, Ag, and Cu) through chemical dealloying, *J. Phys. Chem. C.* 113 ,12629–12636 (2009)

[167] H.B. Lu, Y. Li, F.H. Wang, Synthesis of porous copper from nanocrystalline two-phase Cu-Zr film by dealloying, *Scr. Mater.* 56 ,165–168 (2007).

[168] W. Liu, S. Zhang, N. Li, J. Zheng, S. An, Y. Xing, Monolithic Nanoporous Copper ribbons from Mg-Cu Alloys with Copper Contents below 33 at. %: Fabrication, Structure Evolution and Coarsening Behavior along the Thickness Direction, *Int. J. Electrochem. Sci.* 6, 5445–5461 (2011)

[169] J. Yu, Y. Ding, C. Xu, A. Inoue, T. Sakurai, M. Chen, Nanoporous Metals by Dealloying Multicomponent Metallic Glasses, *Chem. Mater.* 20, 4548–4550 (2008)

[170] X.Y. Lang, H. Guo, L.Y. Chen, A. Kudo, J.S. Yu, W. Zhang, A. Inoue, M.W. Chen, Novel Nanoporous Au–Pd Alloy with High Catalytic Activity and Excellent Electrochemical Stability, *J. Phys. Chem. C.* 114 ,2600–260 (2010)

- [171] X. Luo, R. Li, Z. Liu, L. Huang, M. Shi, T. Xu, T. Zhang, Three-dimensional nanoporous copper with high surface area by dealloying Mg–Cu–Y metallic glasses, *Mater. Lett.* 76 ,96–99 (2012)
- [172] X. Luo, R. Li, L. Huang, T. Zhang, Nucleation and growth of nanoporous copper ligaments during electrochemical dealloying of Mg-based metallic glasses, *Corros. Sci.* 67, 100–108 (2013).
- [173] J. Jayaraj, B. Park, D. Kim, W. Kim, E. Fleury, Nanometer-sized porous Ti-based metallic glass, *Scr. Mater.* 55 ,1063–1066 (2006).
- [174] W. Jiao, P. Liu, H. Lin, W. Zhou, Z. Wang, T. Fujita, A. Hirata, H.-W. Li, M. Chen, Tunable Nanoporous Metallic Glasses Fabricated by Selective Phase Dissolution and Passivation for Ultrafast Hydrogen Uptake, *Chem. Mater.* 29, 4478–4483 (2017).
- [175] R. St.Amand, B.C. Giessen, Easy glass formation in simple metal alloys: Amorphous metals containing calcium and strontium, *Scr. Metall.* 12, 1021–1026 (1978).
- [176] R.H. De Tandler, J.A. Kovacs, J.A. Alonso, Theoretical calculation of the amorphous alloy range of the Mg-Cu system, *J. Mater. Sci.* 27, 4935–4939 (1992).
- [177] A. Inoue, T. Masumoto, Mg-based amorphous alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 173, 1–8 (1993)
- [178] J.A. Somoza, L.J. Gallego, C. Rey, S. Rozenberg, B. Arcondo, H. Sirkin, R.H. De Tandler, J.A. Kovacs, J.A. Alonso, An experimental and theoretical study of the glass-forming region of the Mg-Cu-Sn system, *J. Mater. Sci.* 30 ,40–46 (1995)
- [179] R. Li, X.J. Liu, H. Wang, Y. Wu, X.M. Chu, Z.P. Lu, Nanoporous silver with tunable pore characteristics and superior surface enhanced Raman scattering, *Corros. Sci.* 84 ,159–164 (2014)
- [180] R. Li, X.J. Liu, H. Wang, D.Q. Zhou, Y. Wu, Z.P. Lu, Formation mechanism and characterization of nanoporous silver with tunable porosity and promising capacitive

- performance by chemical dealloying of glassy precursor, *Acta Mater.* 105,367–377(2016).
- [181] O.N. Senkov, J.M. Scott, Specific criteria for selection of alloy compositions for bulk metallic glasses, *Scr. Mater.* 50 ,449–452 (2004).
- [182] D. Smith, ICDD Grant-in-aid, in: Penn State Univ., 1973.
- [183] J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, Chemical analysis by x-ray diffraction - Classification and use of x-ray diffraction patterns, *Ind. Eng. Chem. Ed.* 10 ,457–512 (1938).
- [184] T. Ohba, Y. Kitano, Y. Komura, The charge-Density Study of the Laves Phases, $MgZn_2$ and $MgCu_2$, *Acta Crystallogr. Sect. C-Crystal Struct. Commun.* 40 ,1–5 (1984)
- [185] Y. Zhang, A.L. Greer, E. Pineda, Fragility and glass-forming ability of the Ca–Mg–Cu system, *J. Alloys Compd.* 434–435 ,145–148(2007)
- [186] Z. Dan, F. Qin, S. Yamaura, G. Xie, A. Makino, N. Hara, Refinement of Nanoporous Copper by Dealloying $MgCuY$ Amorphous Alloys in Sulfuric Acids Containing Polyvinylpyrrolidone, *J. Electrochem. Soc.* 161, 120–125 (2014).
- [187] Z. Dan, F. Qin, A. Makino, Y. Sugawara, I. Muto, N. Hara, Fabrication of nanoporous copper by dealloying of amorphous Ti-Cu-Ag alloys, *J. Alloys Compd.* 586, S134–S138(2014).
- [188] J. Erlebacher, M.J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, Evolution of nanoporosity in dealloying, *Nature.* 410, 450–453(2001)
- [189] Y. Ding, Y.J. Kim, J. Erlebacher, Nanoporous gold leaf-ancient technology/advanced material, *Adv Mater.* 16,1897–1900 (2004).
- [190] H.W. Pickering, C. Wagner, Electrolytic Dissolution of Binary Alloys Containing a Noble Metal, *J. Electrochem. Soc.* 114 ,698–706 (1967)
- [191] A.H. Moreira, A. V Benedetti, P.L. Cabot, P.T.A. Sumodjo, Electrochemical behaviour of copper electrode in concentrated sulfuric acid solutions, *Electrochim. Acta.* 38 ,981–987(1993).

[192] H. Ma, S. Chen, B. Yin, S. Zhao, X. Liu, Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions, *Corros. Sci.* 45,867–882 (2003).

[193] A.J. Smith, T. Tran, M.S. Wainwright, Kinetics and mechanism of the preparation of Raney® copper, *J. Appl. Electrochem.* 29 ,1085–1094 (1999).

[194] S. Parida, D. Kramer, C.A. Volkert, H. Rösner, J. Erlebacher, J. Weissmüller, Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying, *Phys. Rev. Lett.* 97, 4–7 (2006).

[195] T. Aburada, J.M. Fitz-Gerald, J.R. Scully, Synthesis of nanoporous copper by dealloying of Al-Cu-Mg amorphous alloys in acidic solution: The effect of nickel, *Corros. Sci.* 53, 1627–1632 (2011).

Publications liées à la thèse



CrossMark
 click for updates

Cite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 12620

Rapid degradation of azo-dye using Mn–Al powders produced by ball-milling

W. Ben Mbarek,^a M. Azabou,^a E. Pineda,^b N. Fiol,^c L. Escoda,^d J. J. Suñol^{*d} and M. Khitouni^a

This study was conducted on the reduction reaction of the azo dye Reactive Black 5 by means of the Mn₈₅Al₁₅ particles prepared by melt-spinning and ball-milling processes. The morphology, the surface elementary composition and the phase structure of the powders were characterized by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffraction. The degradation efficiency of the ball milled powder was measured by using an ultraviolet-visible absorption spectrophotometer and the collected powder was analyzed by means of Fourier transform infrared spectroscopy technique to characterize the functional groups in the extract. The degradation of Reactive Black 5 and the analysis of the aromatic by-products were investigated by high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. The ball-milled powder shows higher degradation efficiency and the Reactive Black 5 solution was completely decolorized after 30 min. The degradation kinetics and the formation by-products depend on the pH and temperature of the solution. The analyses of the extracted product confirmed the cleavage of the (–N=N–) bonds. Our findings are expected to pave the way for a new opportunity with regard to the functional applications of nanostructured metallic particles.

Received 22nd December 2016
 Accepted 16th February 2017

DOI: 10.1039/c6ra28578c

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

Industrial water effluents with colorful contamination, including azo dyes, have received intensive concerns due to its potential carcinogenic effects.^{1,2} Different physico-chemical and biological approaches are employed for the removal of azo dyes from aqueous solutions, adsorption methods, biological degradation, coagulation processes, ozonation and hypochlorite treatment have been extensively exploited.^{3–6} However, all of these methods have disadvantages, namely that, for example, oxidation processes such as Fenton and photocatalyst are quite expensive; biological methods require time; flocculation and adsorption may be ineffective.^{7,8} Therefore, appropriate methods for the degradation of azo dyes must take into account rapid pre-treatment and advanced biological treatment. Moreover, it is important to explore low cost, abundant materials that have high efficiency in degrading the azo dyes. The reduction with zero-valent metals (ZVM), like iron, magnesium, zinc, nickel or aluminum has been investigated as a promising route because of its merits of low cost, rapid degradation efficiency, and

convenient operation in practical applications.^{9–12} The surface activity of ZVM is of significant importance with regard to the degradation reaction of organic contaminants,^{13,14} since the degradation reaction involved a redox process in which surface metal atoms lose electrons to cleave the active bonds (such as –N=N– bonds) of organic molecules.^{9,13–21}

Therefore, various surface activation methods have been developed. The metals are generally used in powder form, which offers more active surface sites for the reactive degradation of organic molecules in comparison with the bulk material of the same weight. Besides, some routes of powder surface pretreatment, including acid washing, ultrasonic treatment,¹¹ H₂-reducing pretreatment²⁰ and mechanical milling,^{21,22} have been applied to further increase the fractional concentration of active sites.

In particular, the catalytic activity of nanocrystalline metals and oxides was found strongly dependent on its crystallite size, specific surface area, morphologies, and textures.^{21–23} These characteristics can be improved by various techniques; one of the cheapest and easiest is the high energy ball milling technique. In the process of ball milling, the powder particles become trapped between ball and ball or between ball and walls of the jars. Therefore, there occurs severe plastic deformation producing stresses and strains. This creates a crystal lattice distortion and introduces many defects inside the particles, thus increasing their surface and lattice distortion energies. The obtained materials are in metastable state and this is

^aLaboratoire de Chimie Inorganique, UR-11-Es-73, Faculté des Sciences de Sfax, University of Sfax, Tunisia

^bUniversitatpolitécnica De Catalunya, Dept. Física i Enginyeria Nuclear, ESAB, 08660 Castelldefels, Spain

^cUniversitat de Girona, P-II Campus Montilivi, 17071, Girona, Spain

^dDep. de Física, Universitat de Girona, Campus Montilivi, Girona 17071, Spain. E-mail: joanjosep.sunyol@udg.edu



responsible for many excellent properties that are unachievable in conventional alloys. The good chemical and catalytic properties of many nanostructured materials are well known examples of this fact.^{21–23} Indeed, the high density of defects and the intrinsic brittleness of these materials facilitate their subdivision into fine powders, and consequently a considerable increase in their specific surface areas. It has also been reported that dealloying of crystalline or amorphous alloys yields uniform nanoporous metals with high surface area.^{24–26}

In the present study, we utilize the technique of melt spinning followed by ball milling in order to generate high active surface Mn₈₅Al₁₅ powders to improve degradation efficiency of Reactive Black 5. The effects of experimental variables such as temperature and solution pH were studied. Additionally, the reaction kinetics and the cleavage of the azo bonds were also investigated.

2. Experimental procedure

The alloy ingot with nominal composition of Mn₈₅Al₁₅ (at%) alloy was prepared by arc melting of a mixture of pure Mn (99.9 wt%) and Al (99.99 wt%) under a Ti-gettered argon atmosphere. This ingot was melted by induction heating¹⁸ and injected through a nozzle, with width of 0.8 mm, on a rotating copper wheel obtaining rapidly quenched ribbons with a thickness of 40 μm. The ribbon samples were then put into a ball-milling jar under Ar atmosphere. An inverse rotating direction was adopted to mill the samples and the speed of the jar upon ball milling was 500 rpm. After each 10 min of milling, a time of 5 min waiting interval was applied in order to avoid the sample heating and to prevent the powder sticking to the jar walls and the balls, as well as powder agglomeration. The total milling time was 15 hours.

A scanning electron microscopy (SEM) in secondary electron mode operating at a voltage of 15 kV was used to examine the morphology of the ball milled (BM) powder. The SEM was equipped with an energy dispersive X-ray microanalysis system (EDX, Vega@Tescan).

The specific surface area of the MnAl powder was determined by the gas multilayer adsorption method according to the Brunauer, Emmett and Teller (BET) theory in a Micromeritics ASAP 2010 M apparatus. The measurements were carried out under nitrogen after degassing the powder at 300 °C for 24 hours.

Structural changes of the milled powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) room temperature measurements on a Siemens D500 powder diffractometer using CuK_α radiation ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406$ nm). The microstructural characteristics were derived from a full pattern XRD Rietveld fitting procedure.^{27,28}

To evaluate the colorant degradation reaction an aqueous solution of Reactive Black 5 (named RB5) with a concentration of 40 mg L⁻¹ was used. For each degradation experiment, 0.25 g BM powder was added into 100 mL of solution. Samples at different pH were prepared to check their effect on the degradation reaction. In this respect, the solution with pH = 3 by adding 1 M (CH₃COOH), the solution with original pH = 6 and the solution with pH = 10 by adding 0.1 M (NaOH) were

prepared. Samples of the solution were drawn out at regular time interval and centrifuged at 3000 rpm for 15 min by using a Rotanta 460 r centrifuge. The supernatants were separated and the color was measured at the maximum absorption wavelength for RB5 dye by means of an ultraviolet-visible absorption spectrophotometer, UV-Vis, (Shimadzu 2600 UV-visible). The powder collected after degradation was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum to determine the presence of functional groups in the extract. The pellets were prepared in each case with the same quantity of ground sample in KBr and the spectra were normalized for comparison between different samples. Prior to analysis of the dissolved Mn and Al components, samples were filtered through a 0.2 μm-membrane filter. Then, Mn and Al concentrations were analyzed by a flame atomic absorption spectrophotometer (A-2000, Hitachi) according to standard methods.²⁹

The degradation of RB5 and the qualitative analysis of the aromatic by-products were investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The HPLC analyses were carried out using a Beckman Gold chromatograph fitted with a Proshell 120 Phenyl Hexyl (4.6 × 150 mm × 2.7 μm) column at room temperature. The determination of the extent of dye abatement was conducted isocratically with the detector selected at $\lambda = 220$ and 311 nm using a 90 : 10 (v/v) aqueous solution of ammonium acetate/methanol mixture as the mobile phase. A flow rate of 0.5 cm³ min⁻¹ and injection volume of 0.2 cm³ was always used.

3. Results and discussions

Fig. 1a and b illustrate the morphologies of the BM powder. It is clear that particle sizes show a relatively uniform distribution and some aggregation can be also seen. As noticed in the figure, their surfaces show many corrugations. Fig. 1c displays the size distribution of the powders and presents an average diameter of 4.15 μm. The EDX analysis result shown in Fig. 1d reveals that

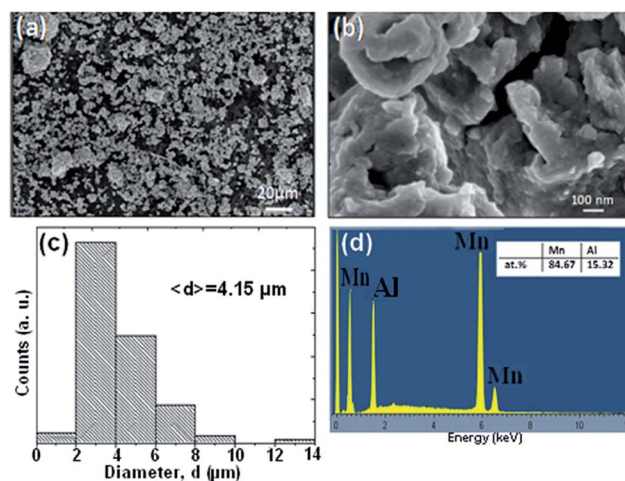


Fig. 1 (a and b) Particle morphologies of the BM Mn₈₅Al₁₅ powder. (c) Distribution of particle sizes of the ball milled powders. (d) The nominal compositions as examined by EDX.



the as-produced BM particles are composed of only Mn and Al elements, with no significant traces of other elements, and the ratio of Mn to Al was approximately equal to 85 : 15, which is in good agreement with the nominal composition of powder mixture.

Fig. 2 presents the image of RB5 solutions before and after being processed by BM Mn₈₅Al₁₅ powder at different degradation times at 25 °C. The solution is completely decolorized by the powder within 30 min. The UV-Vis spectrum changes as a function of reaction time at temperatures 25, 30, 40 and 50 °C are given in Fig. 3a–d, respectively. Before the treatment by BM powders, the maximum of absorbance located at $\lambda_{\text{max}} = 597$ nm in the visible region arises from the “–N=N–” azo. As reported by Cao *et al.*³⁰ and Nam and Tratnyek,³¹ the intensity of this peak denotes the azo dye concentration in the solution. The other two bands at 230 and 310 nm in the ultraviolet region are ascribed to the benzene and naphthalene rings, respectively, of the dye.^{32,33} The absorbance at λ_{max} become weaker with degradation time, indicating the cleavage of the azo bands, formation of (–NH₂) groups and, therefore, the decomposition of RB5 in the solution. On the other hand, this cleavage was confirmed by the increase of intensity of the absorbance peak at 246 nm. The same results have been reported by Zhang *et al.*¹⁷ in the case of reductive degradation of Acid orange II dye solution by Fe₇₈(Si,B)₂₂ amorphous ribbons.

The evaluations of the reaction efficiency at different temperatures, which range from 25 to 50 °C, were shown in Fig. 4. Thus, a very high efficiency in the temperature of 50 °C was maintained by the degradation reaction (Fig. 4a). The decay behavior was fitted by an exponential function, $I = I_0 + I_1 e^{-t/t_0}$,³⁴ where I is the normalized intensity of the absorption peak, I_0 and I_1 are fitting constants, t is the degradation time, and t_0 is the time at which the intensity is diminished to e^{-1} of the initial state and it was derived by fitting the data points. Considering a thermally activated process for the reaction, we can evaluate the thermal activation energy barrier ΔE with the Arrhenius-type equation, $t_0 = \tau_0 \exp(\Delta E/RT)$, where τ_0 is a time pre-factor and R the gas constant. Fig. 4b presents the Arrhenius plots of $\ln(t_0)$ as a function of $1/T$ for the degradation process of azo-dye by using BM powder over the temperature range 25–50 °C. The estimated ΔE value is 14 ± 5 kJ mol⁻¹. Considering the fact that the activation energies for

ordinary thermal reactions are usually between 60 and 250 kJ mol⁻¹,³⁵ our result implies that the degradation of RB5 by the BM Mn₈₅Al₁₅ required a relatively low energy. The low activation energy combined with the rapid decolorization makes this material one of the most efficient for decolorization at ambient temperature conditions. Comparison of the reaction kinetics with the ones reported using other materials in literature is not easy. The diverse particle-weight/solution-volume ratios, types of dyes or initial concentrations used in other works makes this comparison difficult. Considering similar particle-weight/solution-volume ratios, the decolorization of azo dyes by micro-scale zero valent iron (ZVI) is significantly less efficient and slower,³⁶ even if aided by reduction of pH, increase of temperature or other additional treatments like photo oxidation.³⁷ Using 0.3 g/150 mL of ZVI particles in 50 mgL⁻¹ RB5 aqueous solution, Rahmani *et al.*³⁸ reported a reaction time with $t_0 = 30$ min and final decolorization efficiency below 60%. Chompuchan *et al.*³⁹ found $t_0 > 100$ min using 0.25 g/100 mL of nanoscale ZVI (NZVI) in 100 mg L⁻¹ RB5 aqueous solution.

It must be noted here that although the specific surface per gram of material of nano-particle iron is expected to be 100–1000 larger than the expected for the micro-particle material studied here, the degradation kinetics are found similar. Metastable metallic glass particles produced by similar routes as the ones proposed here, like Fe–Mo–Si–B¹⁷ and Fe–Nb–Si–B²⁰ showed $t_0 \sim 7$ min when applying 2 g/150 mL of particles in 100 mg L⁻¹ Direct Blue dye solution. For the present study, the high reaction efficiency of the BM Mn₈₅Al₁₅ powder can be explained by the large specific surface area of the powder particles. It is well known that a relatively large surface area was retained in all catalysts.^{25,40} This specific surface area measured by the BET method was 0.55 m² g⁻¹. This property makes MnAl powder promising candidates for degradation of azo dyes.

The effect of pH level on the degradation rate of azo-dye by BM Mn₈₅Al₁₅ powder was investigated both in acid pH (3 and 6) and alkaline pH = 10. The results were given in Fig. 5. It can be seen that at pH = 3, the degradation was the fastest in the beginning and at time of 20 min the efficiency of under the three pH conditions were different. Finally, at 40 min all of three conditions arrive at the same degradation. Also, it can be seen that the degradation efficiency increased with decreasing pH value. This phenomenon of degradation may be attributed to the redox reactions in acid solution. Furthermore, during the course of the experiment, there was an effervescence associate to the release of H₂ gas. The mechanism proposed in acid medium was:

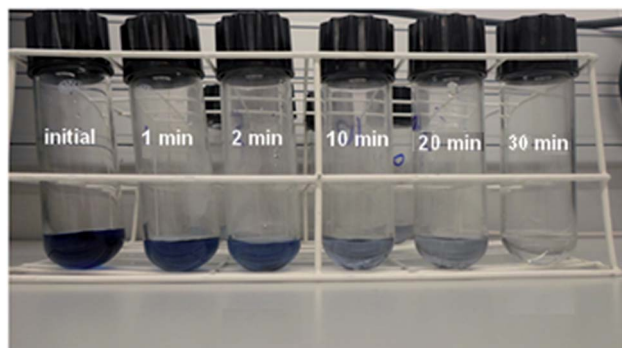
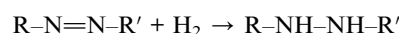
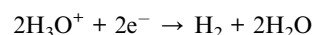
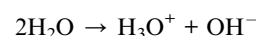
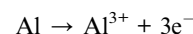


Fig. 2 Image of Black 5 solutions processed by BM Mn₈₅Al₁₅ powder before and after degradation times up to 30 min at 25 °C.



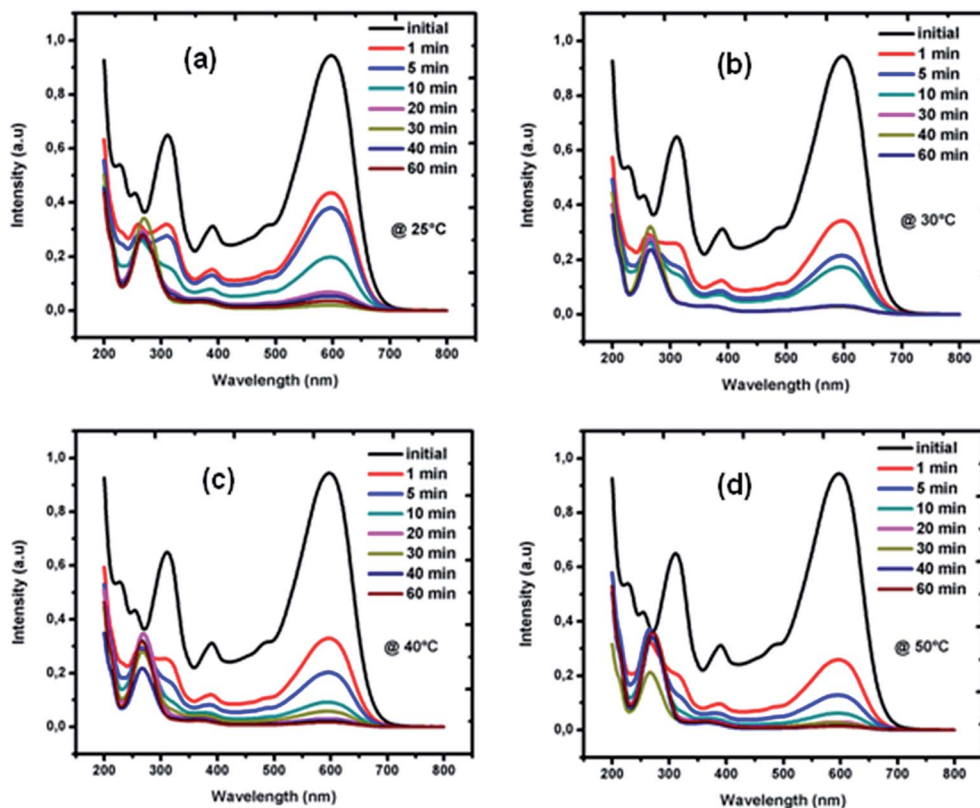
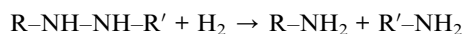


Fig. 3 The changes of UV absorption spectra along with the treatment BM Mn₈₅Al₁₅ at different temperatures: (a) 25 °C, (b) 30 °C, (c) 40 °C and (d) 50 °C.



The increase in the concentration of H₃O⁺ significantly improves the anode reduction process, and then, the active H₂ will attack azo dye molecules and thereby increase the degradation efficiency. Other authors have shown the influence of an acid environment in the process of reduction of the “-N=N-” bonds using different metallic alloys or ZVI as reducing agents. Wang *et al.*²¹ reported an acceleration of the degradation rate of azo dye solution by Mg-Zn based metallic

glass powders due to an increase of the acidity. On the other hand, Zhang *et al.*⁴¹ concluded that, although weakly acidic and circum-neutral initial pH favored degradation, side effects to the decolorization process of the Acid orange II solution were caused by too strongly acidic initial pH. Chompuchan *et al.*³⁹ also studied the effect of pH on Reactive Black 5 and Red 198 decolorations by nanoscale zero-valent iron. They reported that at pH = 5, the decolorization efficiencies of both dyes were reached 100% after 120 min treatment. Similarly, Chang *et al.*⁴² concluded that reducing pH to 2.1, 3.0 and 4.0

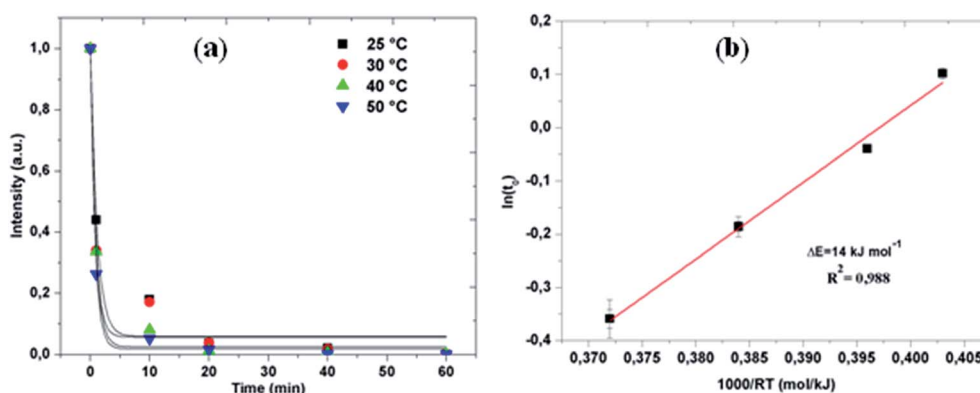


Fig. 4 (a) The normalized UV absorption intensity at 597 nm versus the reaction time at different temperatures for the BM Mn₈₅Al₁₅ powder. (b) Plot of the decay time (t₀) versus temperature. The solid lines are the fitting by Arrhenius-type equation to yield the activation energy.



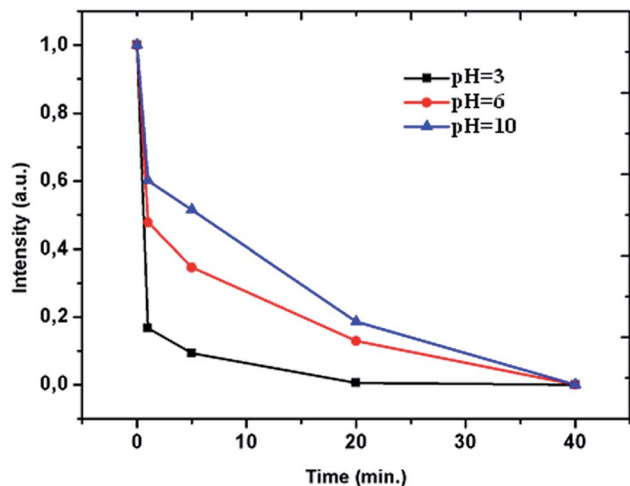
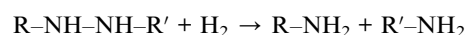
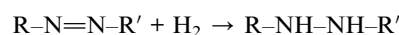
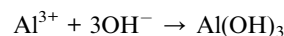
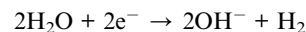
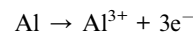


Fig. 5 The degradation efficiency at different pH values (pH = 3, 6, 10).

for Acid Black 24 removal using synthesized nanoscale ZVI particles by addition of hydrochloric acid (1.0 mol L^{-1}) resulted in the significant elevation of decolorization to more than 46.5% of the original pH.

Under alkaline conditions, the degradation was observed when pH value was 10 ($\sim 100\%$ efficiency in 40 min). During the degradation process, the Al atoms lose electrons that reduce H_2O giving hydrogen gas and hydroxyl ions, OH^- . The hydrogen gas, obtained in the process of reducing water, attacks the “ $\text{-N}=\text{N-}$ ” bonds in two stages to obtain aromatic amines. However, a major obstacle to the production of hydrogen is that the aluminum surface is easily passivated, but this

phenomenon can be minimized by different experimental parameters such as alkali concentration.⁴² A large number of $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitate will adhere on the surface of Mn–Al alloys and thus prevent the degradation of the RB5, but with increasing of pH value, the increased OH^- concentration would lead $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitate turn to dissolvable $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, thus improving the degradation efficiency.⁴² The mechanism in basic medium proposed by Soler *et al.*:⁴³



In conclusion, an alkaline environment appears favorable for the degradation of the RB5 solution using the Mn–Al alloy system. After completion of the decolorization reaction, all solutions have a pH above 7 even the solution with an initial acid pH = 3. This result has a very practical meaning as it is not necessary to add an acid to the initially alkaline textile industrial wastewater before treatment. Cationic metals concentrations obtained from absorption spectrometry were 2.30 mg L^{-1}

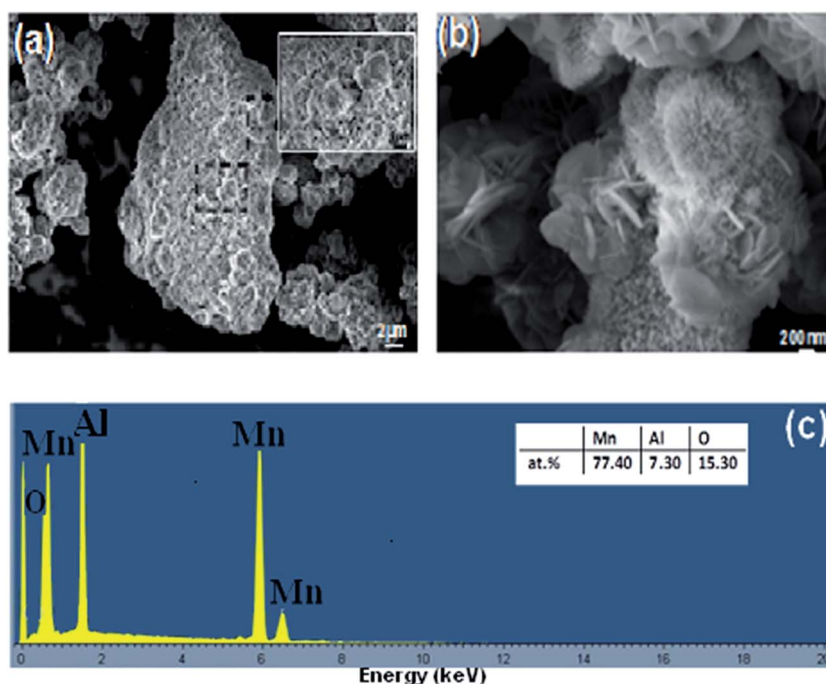


Fig. 6 (a and b) Surface morphologies of the BM $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ powder particles after degradation of Reactive Black 5 and (c) the nominal compositions as examined by EDX.



and $<0.59 \text{ mg L}^{-1}$ (detection limit) for Mn and Al, respectively. Thus, Al precipitation as $\text{Al}(\text{OH})_3$ was confirmed.

High resolution SEM was used to observe the surface of the powder particles. The obtained micrographs are provided in Fig. 6, which demonstrates that the reaction products are nano-bridles uniformly distributed on all surface of the BM $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ particles. Zhang *et al.*⁴⁴ found similar results. These nano-bridles are mainly composed of the Al element and many corrosion pits were observed on the alloys surface, which indicates the pitting corrosion on alloy particles took place during the process of RB5 degradation. It has been acknowledged that corrosion of Al-based alloy depends on the damage of passive film like Al_2O_3 . Also, pitting corrosion is thought to be one of the principal mechanisms for the degradation of the RB5. The aluminum oxide acts as an acid or basic agent depending on the environment. The result is the formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, respectively. In particular, when the local pH value around the Mn–Al alloy particles increased ($\text{pH} > 7$), the dissolution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ film is caused by the excess of OH^- , consequently the metal surface is exposed directly to water allowing the reaction progress.

Also, the EDX analysis (insert of Fig. 6c) showed that the ratio of the manganese and aluminum dropped down under the strong corrosion environments. The results evidence the alloy corrosion was initiated by pitting corrosion, and with the degradation reaction, anodic Al dissolves into the solution. This can be attributed to the fact that the surface characteristics at the nanoscale yield a high activity in the reaction and therefore they improve the degradation efficiency. Correspondingly, Weng *et al.*²⁰ found the same results for rapid degradation of azo dye by $\text{Fe}_{73}\text{Si}_7\text{B}_{17}\text{Nb}_3$ glass powder and they reported that the reaction activity may also be facilitated by the strong residual stress and stored plastic deformation energy. In their other work,²¹ they found, for the reacted $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21.5}\text{Ca}_{5.5}$ glassy powder particles, that the reaction products in form of nano-whiskers were distributed uniformly and loosely on the surface of the particles. Furthermore, Luo *et al.*⁴⁵ observed that, for BM $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ powder, reacted with azo dye solution, flower-like products of the reaction cover the whole surface. The EDX analysis (inset of Fig. 6c) indicates that the nano-bridles-like product is mainly composed of the Mn, Al and O

elements and the ratio of Mn to Al and O was approximately equal to 78 : 7 : 16.

The phase structures of all of the Mn–Al samples before and after degradation reaction were evaluated by XRD technique. The obtained results are presented in Fig. 7. The pattern of the BM powder before degradation reaction shows clear diffraction peaks from $\beta\text{-Mn}(\text{Al})$ solid solution (JCPD 01-089-4086) with space group $P4_132$.^{46,47} The average crystallite size of $15 \pm 2 \text{ nm}$ of the $\beta\text{-Mn}(\text{Al})$ solid solution were calculated from X-ray line broadening of the reflections using the well-known Scherrer formula:³⁵

$$D_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{hkl} \times \cos \theta}$$

where D_{hkl} is the crystallite size, β_{hkl} is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak, θ is the Bragg angle, and λ is the wavelength of X-ray.

This internal nanocrystalline structure is expected to increase the grain boundary volume fraction with a subsequent effect of enhancing the solid-state diffusivity during milling and facilitating the formation of $\beta\text{-Mn}(\text{Al})$ solid solution.⁴⁵ On the other hand, the inspection of the XRD diffraction pattern of the BM powder after the reaction gives a crystallite size of $13 \pm 2 \text{ nm}$, and reveals the appearance of three additional shape diffraction peaks, indexed as $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase (JCPD 00-003-0915) (Fig. 6b). Therefore, the nano-bridles-like products mainly consist of $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase.⁴⁴ The FTIR spectrums of Reactive Black 5 powder before and after degradation reaction are given in Fig. 8a and b. In recent work, Yang *et al.*,⁴⁰ worked on

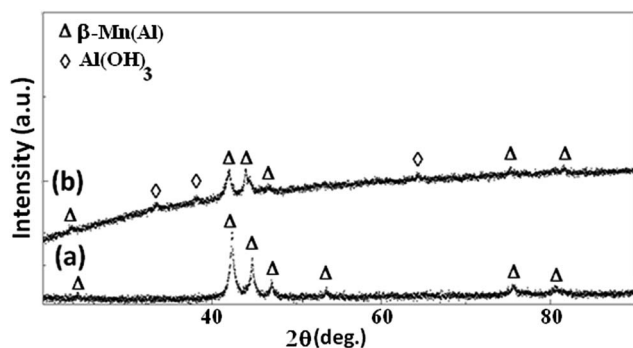


Fig. 7 The XRD curves of the (a) BM $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ powder before and (b) after degradation of Reactive Black 5.

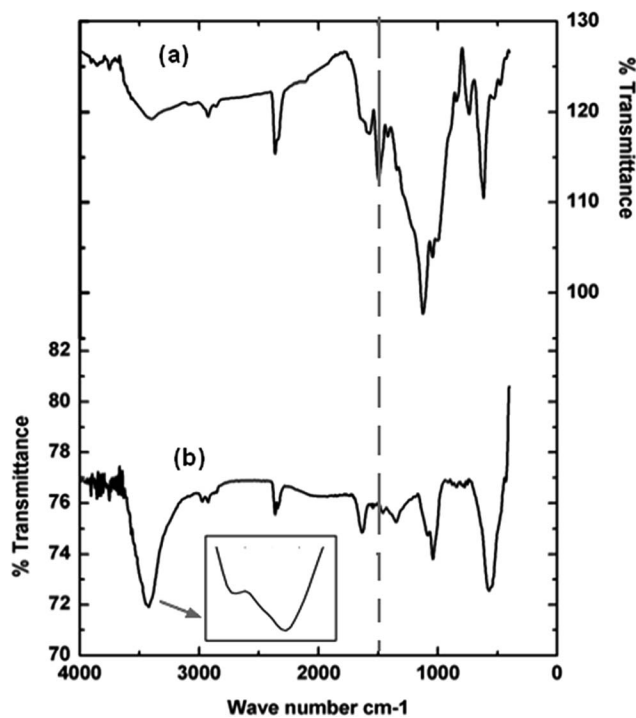


Fig. 8 (a) FTIR spectra of RB5 powder before degradation reaction and (b) FTIR spectra of BM $\text{Mn}_{85}\text{Al}_{15}$ powder after degradation of Reactive Black 5.



degradation of the ability of biosorbents derived from dead fungal biomass to remove RB5 from aqueous solution, and found that all shifts in the FTIR spectra indicated that -NH_2 , carboxylic groups and -OH were the main functional groups that are responsible for binding RB5. Besides, Poursaberi *et al.*,⁴⁸ Wang *et al.*⁴⁹ and Méndez-Martínez *et al.*,⁵⁰ studied the degradation of the RB5 solution by using ionic liquid grafted-magnetic nanoparticles and electrochemical reduction and oxidation methods, respectively, and they found the same functional groups. In the present work, considerable changes were observed in both figures when the $1800\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ and $1200\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ regions were compared. The bands at 3444 and 3421 cm^{-1} (N-H stretching), 1086 and 1042 cm^{-1} (C-N stretching) and 1584 cm^{-1} (N-H bending) in Fig. 8b indicate the presence of a primary amine as a result of the reductive cleavage of the " -N=N- " bond. The same results have been found by Méndez-Martínez *et al.*⁵⁰ for the solid extract obtained after electrochemical treatment of RB5 solution. Furthermore, this result is in line with the disappearance of the band at 1495 cm^{-1} (" -N=N- " stretching) of (Fig. 8a) in the spectrum corresponding to the extract of the reacted sample of Fig. 8b; thus, confirming the abovementioned UV-Vis results (see Fig. 3) concerning the cleavage of the azo bonds. Additionally, the extract exhibits the same antisymmetric and symmetric C-H stretching vibrations at about 2928 and 2853 cm^{-1} , respectively, of the -CH_2 groups in the short hydrocarbon chains of the by-products and the RB5 molecule.

Fig. 9a shows the HPLC chromatogram of the RB5 dye in solution before degradation. It consists of a broad peak eluting between $12.3\text{--}12.5$ min. The corresponding mass spectra at $\lambda = 311$ and 220 nm are presented in Fig. 9b and c, respectively. As shown, it can be observed that the major peaks of the dye RB5

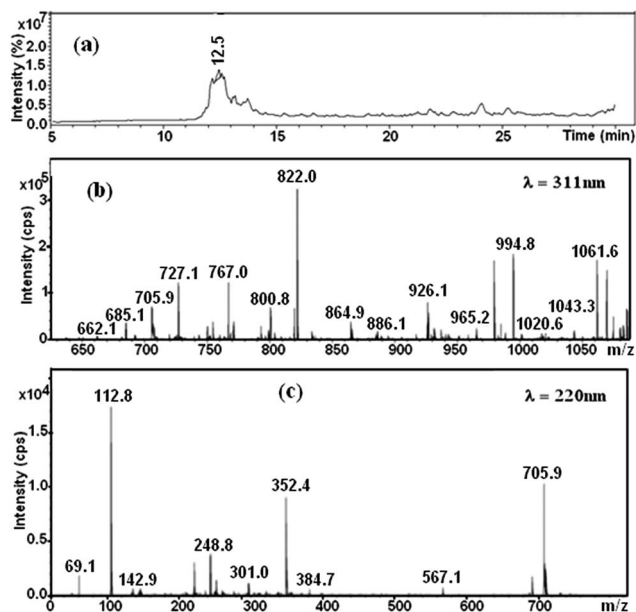


Fig. 9 (a) HPLC elution profile of the native Black 5 dye and mass spectrums of the peak from 12.5 min at (b) $\lambda = 311\text{ nm}$ and (c) $\lambda = 220\text{ nm}$.

correspond with a molecular weight of 822, 991 and 1061. The peak at 911 has been also reported by Shilpa *et al.*⁵¹ and Patel *et al.*⁵² These peaks probably correspond to the dye hydrolysis of the dye (molecular weight 991) and all them disappear after decolorization (it can be seen in Fig. 10) due to cleavage of azo bonds. Fig. 10 shows the LC-MS analyses of the extracted solution after degradation reaction showing several peaks at retention times 9.1, 9.6, 10.1, 10.7, 11.1, 11.7, 14.6, 14.9, 15.1, 16.6 and 16.9 min. No peak corresponding to retention time corresponding to that of the parent dye compound was observed. Moreover, the analyses of the major peaks eluting between 9.1–16.9 min demonstrate the presence of two signals at 349 and 280.1 m/z related to amine end products, namely, 1-2-7-triamino-8-hydroxy,3-6-naphthalinedisulphonate and 1-sulphonic,2-(4-aminobenzenesulphonyl)ethanol, as shown in Fig. 11. These results suggest that the formation of aromatic amines result from the decolorization dye that proceeds *via* the reductive cleavage of azo bonds. This can be detected from the appearance of signals at 246.2 , 202.1 m/z , corresponding to aromatic amines produced after the partial or complete cleavage of the " -N=N- " bonds. Patel *et al.*⁵² also confirmed the

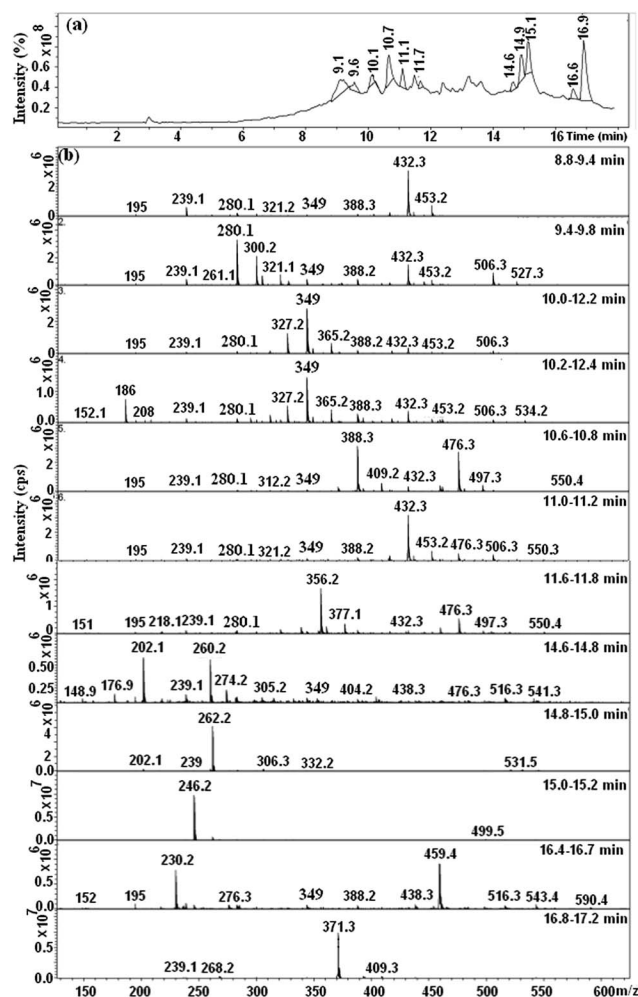


Fig. 10 (a) HPLC elution profiles after degradation of the RB5 dye and (b) mass spectrums of peaks from 8.8 to 17.2 min.



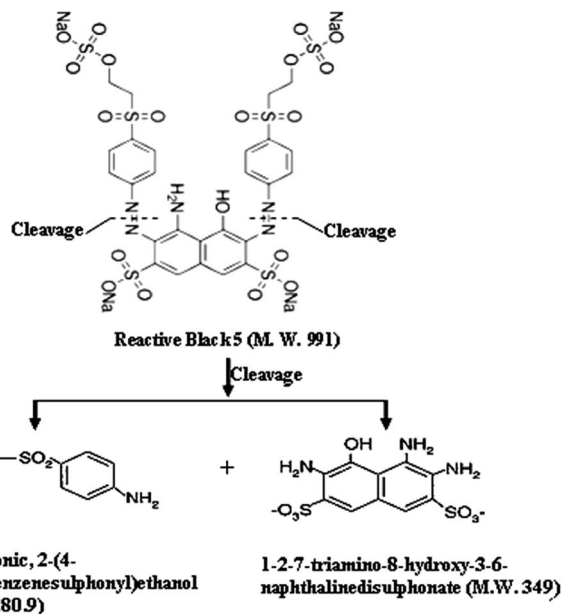


Fig. 11 Decolorization mechanism of RB5 dye by BM $Mn_{85}Al_{15}$ powder through cleavage of azo bonds.

reductive cleavage of azo bonds in the dye molecule by using the Mg–Pd system. After complete decolorization, they found two signals at 349 and 280.9 m/z ascribed to amine end products. Furthermore, Plum *et al.*⁵³ and Gosetti *et al.*⁵⁴ found similar results for the anaerobic biodegradation of RB5 dye and ascorbic acid mediated degradation of sunset yellow FCF, respectively.

4. Conclusions

The BM powder $Mn_{85}Al_{15}$ was successfully fabricated by melt spinning and ball milling methods. Its efficiency and reaction kinetics in degrading organic chemicals were systematically investigated by evaluating their decolorization capability in a Reactive Black 5 aqueous solution. The BM powder exhibits excellent degradation efficiency. It can completely decompose the “–N=N–” bonds. The higher efficiency of BM powder was associated with its large surface area of many nanoscale corrugations. Furthermore, the thermal activation energy barrier ΔE is low, (14 ± 5 kJ mol^{-1}) and the maximum efficiency was observed at $\text{pH} = 3$ ($\sim 99\%$ in 20 min). The low activation energy and the rapid degradation kinetics observed in this system make it promising as a low-cost, efficient material for textile-waters discoloration treatments.

Acknowledgements

Financial support of MPCUdG2016/045 project is acknowledged. E. P. acknowledges financial support from MINECO (FIS2014-54734-P) and Generalitat de Catalunya (2014SGR581).

References

- N. K. Amin, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **165**, 52–62.
- T. Yahagi, M. Degawa, Y. Seino, T. Matsushima, M. Nagao, T. Sugimura and Y. Hashimoto, *Cancer Lett.*, 1975, **1**, 91–96.
- A. Asghar, A. A. Abdul Raman and W. M. A. Wan Daud, *J. Cleaner Prod.*, 2015, **87**, 826–838.
- T. A. Khan, S. Dahiya and I. Ali, *Appl. Clay Sci.*, 2012, **69**, 58–66.
- W. J. Tseng and R. D. Lin, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **428**, 95–100.
- X. D. Qin, Z. W. Zhu, G. Liu, H. M. Fu, H. W. Zhang, A. M. Wang, H. Li and H. F. Zhang, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 18226.
- W. Wang, Y. Cheng, T. Kong and G. Cheng, *J. Hazard. Mater.*, 2015, **299**, 50–58.
- S. Xie, P. Huang, J. J. Kruzic, X. Zeng and H. A. Qian, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 21947.
- F. Wu, N. S. Deng and H. L. Hua, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1233–1238.
- J. Fan, Y. H. Guo, J. J. Wang and M. H. Fan, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **166**, 904–910.
- M. Kumar and S. Chakraborty, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **135**, 112–121.
- C. Noubactep, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **181**, 1170–1174.
- J. Gotpagar, S. Lyuksyutov, R. Cohn, E. Grulke and D. Bhattacharyya, *Langmuir*, 1999, **15**, 8412–8420.
- N. Ruiz, S. Seal and D. Reinhart, *J. Hazard. Mater.*, 2000, **80**, 107–117.
- J. S. Cao, L. P. Wei, Q. G. Huang, L. S. Wang and S. K. Han, *Chemosphere*, 1999, **38**, 565–571.
- S. Agarwal, S. R. Al-abed and D. D. Dionysiou, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41**, 3722–3727.
- C. Q. Zhang, H. F. Zhang, M. Q. Lv and Z. Q. Hu, *J. Non-Cryst. Solids*, 2010, **356**, 1703–1706.
- C. Q. Zhang, Z. W. Zhu, H. F. Zhang and Z. Q. Hu, *Chin. Sci. Bull.*, 2011, **56**, 3988–3992.
- B. Lin, X. F. Bian, P. Wang and G. P. Luo, *Mater. Sci. Eng., B*, 2012, **177**, 92–95.
- Y. H. Liou, S. L. Lo, C. J. Lin, C. Y. Hu, W. H. Kuan and S. C. Weng, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 9643–9648.
- J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen, G. Q. Xie, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue and J. H. Perepezko, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 2567–2570.
- J. Q. Wang, Y. H. Liu, M. W. Chen, D. V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue and J. H. Perepezko, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 418.
- B. B. Sapkota and S. R. Mishra, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, **13**, 6588–6596.
- X. K. Luo, R. Li, Z. Q. Liu, L. Huang, M. J. Shi, T. Xu and T. Zhang, *Mater. Lett.*, 2012, **76**, 96–99.
- X. K. Luo, R. Li, L. Huang and T. Zhang, *Corros. Sci.*, 2013, **67**, 100–108.
- J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov and K. Sieradzki, *Nature*, 2001, **410**, 450–453.
- L. Lutterotti and S. Gialanella, *Acta Mater.*, 1998, **46**, 101–110.



- 28 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65–71.
- 29 APHA AWWA, *Standard methods for examination of water and wastewater*, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington, DC, 20th edn, 1998, pp. 3–17.
- 30 J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang and S. Han, *Chemosphere*, 1999, **38**, 565–571.
- 31 S. Nam and P. G. Tratnyek, *Water Res.*, 2000, **34**(6), 1837–1845.
- 32 F. Wu, N. Deng and H. Hua, *Chemosphere*, 2000, **4**, 1233–1238.
- 33 M. Styliidi, D. I. Kondarides and X. E. Verykios, *Appl. Catal., B*, 2003, **40**, 271–286.
- 34 H. Y. Shu, M. C. Chang, H. H. Yu and W. H. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **314**(1), 89–97.
- 35 J. X. Chen and L. Z. Zhu, *Catal. Today*, 2007, **126**(3–4), 463–470.
- 36 S. Samiee, E. Goharshadi and P. Nancarrow, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2016, **67**, 406–417.
- 37 W. Feng, D. Nansheng and H. Helin, *Chemosphere*, 2000, **41**, 1233–1238.
- 38 A. R. Rahmani, M. Zarrabi, M. R. Samarghandi, A. Afkhami and H. R. Ghaffari, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 2010, **7**, 87–94.
- 39 C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot and P. Pengthamkeerati, *Int. J. Metall. Mater. Sci. Eng.*, 2009, **3**(1), 7–11.
- 40 Y. Y. Yang, Z. L. Li, G. Wang, X. P. Zhao, D. E. Crowley and Y. H. Zhao, *PLoS One*, 2012, **7**, 1–8.
- 41 C. Q. Zhang, Z. W. Zhu, H. F. Zhang and Z. Q. Hu, *J. Environ. Sci.*, 2012, **24**(6), 1021–1026.
- 42 M. C. Chang, H. Y. Shu, H. H. Yu and Y. C. Sung, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2006, **81**, 1259–1266.
- 43 L. Soler, J. Macanás, M. Muñoz and J. Casado, *J. Power Sources*, 2007, **169**(1), 144–149.
- 44 L. Zhang, X. Gao, Z. Zhang, M. Zhang, Y. Cheng and J. Su, *Sci. Rep.*, 2016, **6**(1797), 1–13.
- 45 X. Luo, R. Li, J. Zong, Y. Zhang, H. Li and T. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **305**, 314–320.
- 46 S. Ibrahim, A. M. Shamah, Y. M. Abbas, F. F. Hanna, L. K. Marei and A. Hannora, *Egypt J. Solid.*, 2005, **28**, 315–323.
- 47 H. Nakamura, K. Yoshimoto, M. Shigay, M. Nishiz and K. Kakuraiz, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1997, **9**, 4701–4728.
- 48 T. Poursaberi and M. Hassanisadi, *Clean: Soil, Air, Water*, 2013, **41**, 1208–1215.
- 49 Y. Wang, J. Wang, H. Zou and Y. Xie, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 15394–15401.
- 50 A. J. Méndez-Martínez, M. M. Dávila-Jiménez, O. Ornelas-Dávila, M. P. Elizalde-González, U. Arroyo-Abad, I. Sirés and E. Brillas, *Electrochim. Acta*, 2012, **59**, 140–149.
- 51 S. Shilpa and R. Shikha, *J. Environ. Sci.*, 2015, **4**, 44–53.
- 52 R. Patel and S. Suresh, *J. Hazard. Mater.*, 2006, **137**, 1729–1741.
- 53 A. Plum, G. Braun and A. Rehorek, *J. Chromatogr. A*, 2003, **987**, 395–402.
- 54 F. Gosetti, V. Gianotti, S. Polati and M. C. Gennaro, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1090**, 107–115.





High efficiency decolorization of azo dye Reactive Black 5 by Ca-Al particles

Wael Ben Mbarek^a, Eloi Pineda^b, Lluïsa Escoda^c, Joan J. Suñol^{c,*}, Mohamed Khitouni^a

^a Laboratoire de Chimie Inorganique, Faculté des Sciences, Université de Sfax, Ur-11-Es-73, Tunisia

^b Departament de Física, Universitat Politècnica de Catalunya, BarcelonaTech, ESAB, 08660 Castelldefels, Spain

^c Departament de Física, Universitat de Girona, Campus Montilivi, 17071 Girona, Spain



ARTICLE INFO

Keywords:

Ball milling
Rapid solidification
Reactive black 5
Decolorization

ABSTRACT

This work studies the degradation of azo dye Reactive Black 5 by Ca-Al metallic particles prepared by melt-spinning and ball-milling. The morphology and the phase structure of the metallic powders were characterized and the decolorization efficiency of Reactive Black 5 solutions were assessed by monitoring the dye degradation by ultraviolet-visible absorption spectrophotometry. The decolorization process using the Ca-Al powders showed fast kinetics and high efficiency. 40 mg L⁻¹ dye solution was successfully decolorized in 1 min using 0.1 g/100 mL of Ca₆₅Al₃₅ powder, suggesting it as an effective, low-cost means for degradation of azo-compounds.

1. Introduction

Waste water from textile industry is still a major water-treatment challenge in many countries [1,2]. New dyes are designed to better resist degradation of the color; thus demanding a continuous effort in research for developing new, cheaper and more efficient processes for waste water treatment. One of the biggest family of textile dyes used nowadays is the so-called azo-dyes, which are characterized by the presence of one or more azo-bonds (–N=N–) acting as chromophores of the molecule. Many different chemical and biological approaches are employed for the removal of azo dyes [3]. Decolorization by solid particles is one of such methods, in which synthetic dyes are adsorbed onto a solid surface or degraded by a reaction generated by the material. Metal oxides, polymers, zeolites and zero-valent metals (ZVM) are promising materials because of rapid decolorization reactions and convenient operation in practical applications [4–6]. The use of solid materials facilitates the confinement of the particles during the treatment and, after the process, their removal can be easily done by simple physical separation methods.

In the case of metallic particles, the specific area and chemical properties of their surface are of crucial importance. The degradation reaction involves a redox process in which surface metal atoms lose electrons to cleave the bonds of the organic molecules [7,8]. For instance, the use of zero-valent iron (ZVI) particles is a well-known strategy applied to degradation of many different compounds [7,9]. Some recent advances have been focusing on improving the particles efficiency by means of two approaches. The first approach is the increase of specific surface area that can be achieved by the production of nano-sized particles of different types of metals [10,11]. The second

approach is the production of micro-sized flakes or powders of metastable amorphous or nanocrystalline metallic phases in order to increase the reaction activity of the metals. Metallic metastable phases can be produced by rapid solidification techniques [12–14] thus increasing the efficiency of the decolorization process [15–17]. Large differences depending on the powder production method have been reported, with ball milled particles showing the highest reaction activity [16]. In particular, high-energy mechanical milling process was used to prepare fine powders with high surface area. Indeed, the high density of microstrain and lattice defects and the intrinsic brittleness of these milled powders facilitates their subdivision into fine particles. However, knowledge of the effect of milling conditions on microstructural and catalytic properties of alloys remains limited. Recently, a mechanically alloyed binary Mn-Al system [18] showed the modification of the catalytic properties favoured by composition and a decolorization efficiency of about 100%. One of the elements was found more reactive in the reduction process in aqueous media. These interesting results promoted us to explore the Ca-Al system, as a low-cost, new adsorbent for the removal of azo-dyes. As the redox potentials are –2,76 and 1,18 for Ca and Mn²⁺/Mn respectively Ca is chosen here as a substitute for the Mn in order to observe whether this factor favors dye degradation.

The degradation of the azo dye Reactive Black 5 (RB5) has been studied by several methods [19–21], being used as a representative compound to assess the efficiency of decolorization methods of azo-dyes. In this work we report the production method of Ca₆₅Al₃₅ particles prepared by melt-spinning and subsequent ball-milling, and their potential as a catalyst material to degrade RB5 aqueous solutions.

* Corresponding author.

E-mail address: joanjosep.sunyol@udg.edu (J.J. Suñol).

2. Experimental procedure

Alloy ingots of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ (at%) were prepared by arc melting (MAM1 Edmund Bühler device) using pure Ca (99.9 wt%) and Al (99.99 wt%) under a Ti-gettered argon atmosphere. The ingots were melted by induction (Melt Spinner SC Edmund Bühler device) and injected through a 0.8 mm nozzle on a spinning copper wheel obtaining rapidly quenched ribbons with a thickness of 40 μm . The ribbon (flakes) samples were then put into a high energy planetary ball mill (Fritsch pulverisette 7) with a rotation speed of 600 rpm. Both the 5 balls with 12 mm diameter and the vial are made of tempered chromium steel. The balls to ribbons weight ratio was 5:4. The ribbon flakes were introduced and milled under argon atmosphere to avoid oxidation process. A time of 5 min waiting interval was applied after each 10 min to avoid sample heating and powder agglomeration. The total milling time was 3 h.

The morphology and structure of the Ca-Al powder were examined using a scanning electron microscope (SEM) equipped with a Vega[®] Tescan energy dispersive X-ray (EDX) analyzer and an X-ray diffraction (XRD) on a Siemens D500 using $\text{CuK}\alpha$ radiation. The size distribution of the particles was obtained from the SEM images by Image J software analysis, erode and despeckle algorithms were applied to isolate the particle images from the background and the remaining touching particles were removed manually prior to the calculation of the size distribution. The crystalline structure and crystallographic parameters of the Ca-Al alloys were estimated through the Rietveld refinement of XRD patterns using the MAUD program based on the Rietveld method. The specific surface area of the Ca-Al powder was determined using the N_2 adsorption/desorption analysis according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) conducted at 77 K on a Nova 4200e model surface area analyzer (Quantachrome Instrument Corporation).

Aqueous solutions of RB5 with concentrations of 40 mg L^{-1} were used to evaluate the decolorization reaction. Degradation experiments were performed with 0.01, 0.05 and 0.1 g of ball milled (BM) powders added into 100 mL of the dye solution and continuously agitated. Samples were drawn out at regular time intervals and centrifuged at 3000 rpm for 15 min in a Rotanta 460r centrifuge. The supernatants were separated and the absorbance between 200 and 800 nm was measured by spectrophotometry (Shimadzu 2600 UV-vis). The powder collected after degradation was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectrum to determine the presence of functional groups in the extract. The pellets were prepared in each case with the same quantity of ground sample in KBr and the spectra were normalized for comparison between different samples. Semi quantitative elemental composition was analyzed by EDX.

The degradation process of RB5 and the qualitative analysis of the aromatic by-products were investigated by high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The HPLC analyses were carried out using a Beckman Gold chromatograph fitted with a Proshell 120 Pheny Hexyl ($4.6 \times 150 \text{ mm} \times 2.7 \mu\text{m}$) column at room temperature. The determination of the extent of dye abatement was conducted isocratically with the detector selector at $\lambda = 597 \text{ nm}$ using a 90:10 (v/v) aqueous solution of ammonium acetate/methanol mixture as the mobile phase. A flow rate of 0.5 $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and injection volume of 0.2 cm^3 was always used.

3. Results and discussion

Fig. 1(a and b) shows the micrographs of the $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ as-produced powders. The particles surface is characterized by flows and corrugations; a closer inspection reveals that larger particles are aggregations of roundish finer particles. The production method is therefore able to generate a large surface area. Fig. 1c shows the size-distributions calculated from the SEM images. The mean particle size, d , and the standard deviation, σ , of the distribution of the as-produced powders are $d = 16.3 \mu\text{m}$ and $\sigma = 6.6 \mu\text{m}$. The EDX analysis shown in Fig. 1d

confirmed that the expected elemental composition of Ca and Al was approximately equals to 65:35.

Fig. 2(a and b) shows the UV-vis spectrum evolution of dye aqueous solutions for different particle-weight/solution-volume ratios (0.01, 0.05, and 0.1 g/100 mL) of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles. Before the treatment the maximum of absorbance located at $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$ in the visible region arises from the $-\text{N}=\text{N}-$ azo bond. The decolorization process is extremely fast in all cases, although it saturates if the amount of added particles is less than 0.05 g/100 mL. The UV-vis spectrum evolution of dye aqueous solutions after the addition of 0.1 g/100 mL of Ca-Al particles reveals a fast and complete decolorization as shown in Fig. 2c. The absorbance at 597 nm decays into nearly zero after 1 min and the solution becomes fully transparent. The other two peaks at 230 and 310 nm are ascribed to the benzene and naphthalene rings of the dye [7]. The changes in the absorbance reflect the evolution of the RB5 chromophores, the peak at λ_{max} becomes weaker, indicating cleavage of the azo bonds, formation of $-\text{NH}_2$ groups and decomposition of RB5. This is confirmed by the rapid increase of the peak at 246 nm. These results are in agreement with those observed by Zhang et al. [19] using amorphous zero-valent iron and Ben Mbarek et al. [18] using Mn-Al particles as decolorizing material for RB5 aqueous solutions. Fig. 2d presents the images of RB5 solutions before and after being processed.

The evolution of the decolorization efficiency (%) during the process was calculated using Eq. (1) as follows:

$$(C_0 - C_t)/C_0 \times 100 \quad (1)$$

where C_t is the dye concentration at time t and C_0 the initial concentration. The effect of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles dosage on RB5 removal was investigated in the range 0.01–0.1 g/100 mL keeping constant the temperature (25 °C) and the initial dye concentration (40 mg L^{-1}). Fig. 3 shows that by increasing the Ca-Al dosage from 0.01 to 0.1 g/100 mL, the dye removal percentage increased from 25% to 100%. In addition, more calcium content is available for oxidation and hence, more hydrogen is produced to hydrogenate the azo bonds of RB5.

A survey of the results found in literature show that the decolorization of azo dyes by ZVI is much less efficient and slower [5], even when aided by reduction of pH, increase of temperature, photo-oxidation or other complementary treatments [8]. Rahmani et al. [20] obtained a reaction time of $t = 30 \text{ min}$ and final decolorization 60% using 0.3 g/150 mL of ZVI particles in 50 mg L^{-1} RB5 aqueous solution. Chompuchan et al. [21] reported $k^{-1} > 100 \text{ min}$ when adding 0.25 g/100 mL of nanoscale ZVI in 100 mg L^{-1} RB5 solution. Considering the initial dye concentration and the quantity of powder per volume, the decolorization process observed for $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ is more efficient and rapid than any other reported in the cited works.

Fig. 4(a and b) shows the surface morphology of the ball milled powder after the reaction. After the degradation process the surface become smooth and flower-like products cover the whole surface compactly. Similar morphologies were found covering the surface after the reaction in Fe-based [16], $\text{Mg}_{73}\text{Zn}_{21.5}\text{Ca}_{5.5}$ [17] and $\text{Mg}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Y}_{10}$ [22] metallic glass particles or ribbons. After the reaction, the size distributions of the $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ alloy (Fig. 4c) shifted towards higher values, $d = 31.9 \mu\text{m}$ and $\sigma = 11.7 \mu\text{m}$, due to the effect of the precipitates growing on the particles surface. The EDX analysis shown in Fig. 4d indicates the ratio of Ca to Al and O was approximately equal to 34.3:16.8:49.0. The intense peak for oxygen confirming that the needle-like products consist of crystalline oxide and hydroxide precipitates.

One important factor linked to reactivity is the specific surface area. To understand the high reaction efficiency of the Ca-Al powder, the specific surface area was measured by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The specific surface area measured was $15.16 \pm 0.31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. This value makes Ca-Al powder promising candidates for degradation of azo dyes by comparison with typical values ranging between 0.343 to 16.62 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ given in the literature [16–18,22,23]. Thus, mechanical alloying also improves the specific surface area of the powder mixture due to the introduction of

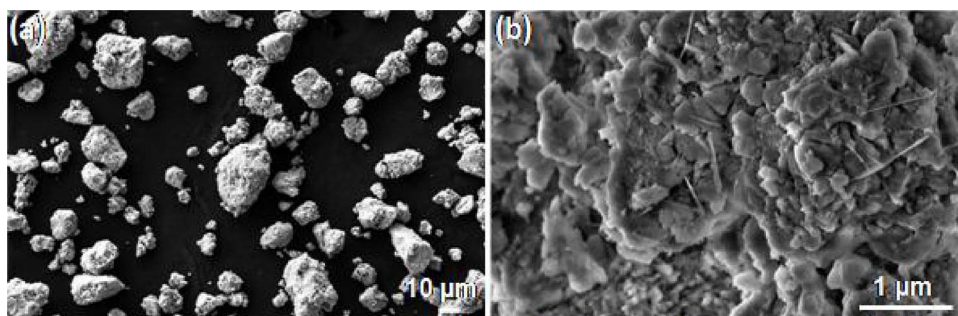


Fig. 1. (a and b) Particles morphology of the of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles before the decolorization process. (c) Distribution of particle sizes of the ball milled powders. (d) The nominal compositions as examined by EDX.

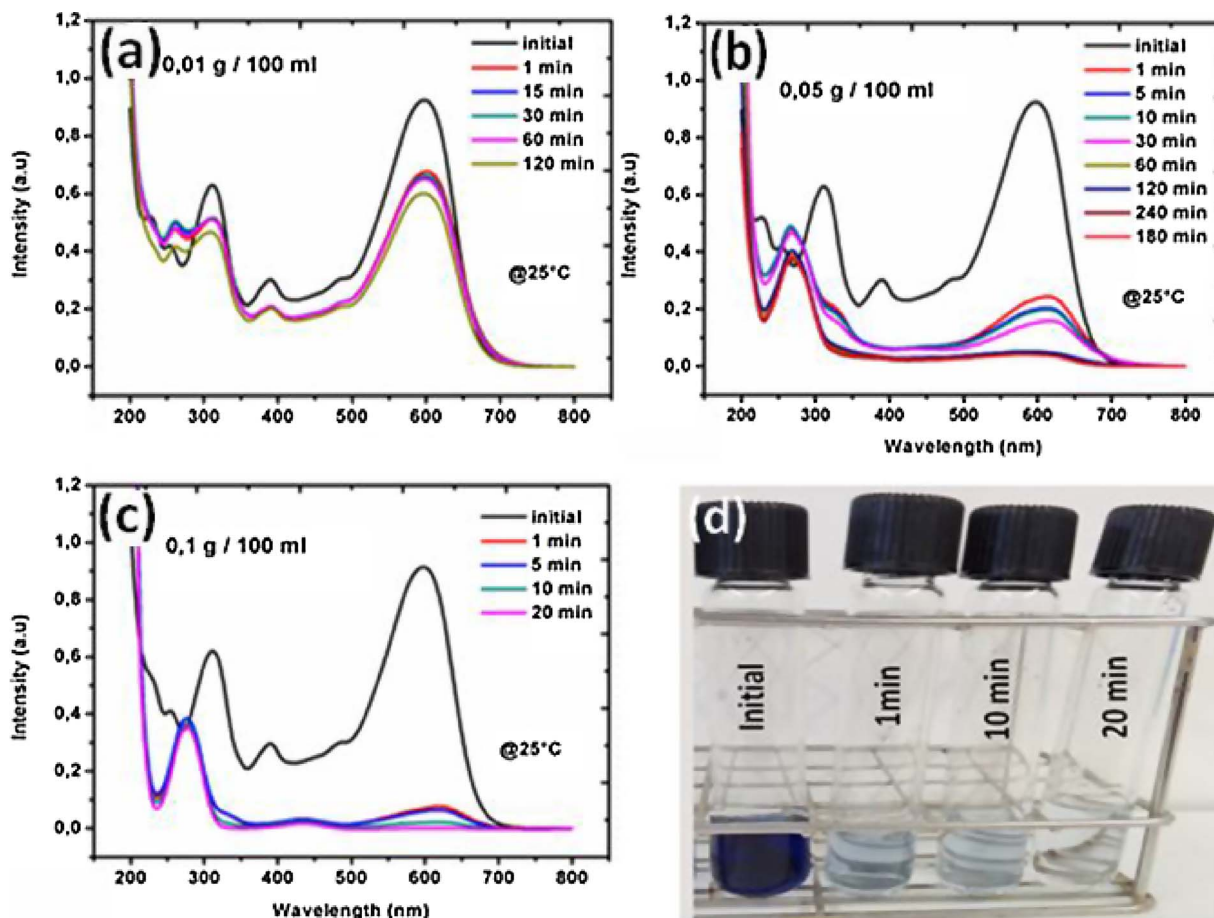
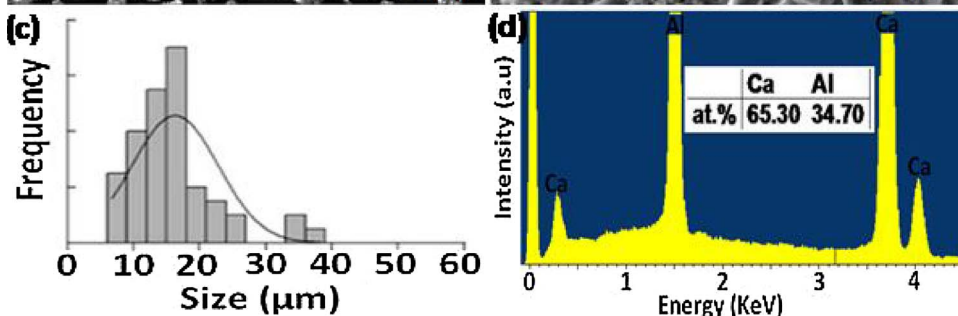


Fig. 2. (a–c) The changes of UV absorption spectra along with the treatment $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles at 25 °C for different dosage of powder. (d) Image of black 5 solutions processed by $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ powder before and after degradation times up to min.

corrugations or porous-like structures at the nanoscale. The high surface area provides abundant active sites for the adsorption and degradation of RB5 dye.

Likewise, microstructure (nanocrystalline size and density of defects) can also improve the reactivity [18]. The phase structures of all

the Ca-Al samples before and after degradation reaction were evaluated by XRD technique. Fig. 5a shows the XRD patterns of the melt-spun ribbons and Fig. 5(b) of the as-produced powders after the ball-milling process. The $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ ribbons show the characteristic amorphous halo, with weak crystalline peaks that could not be attributed to any known

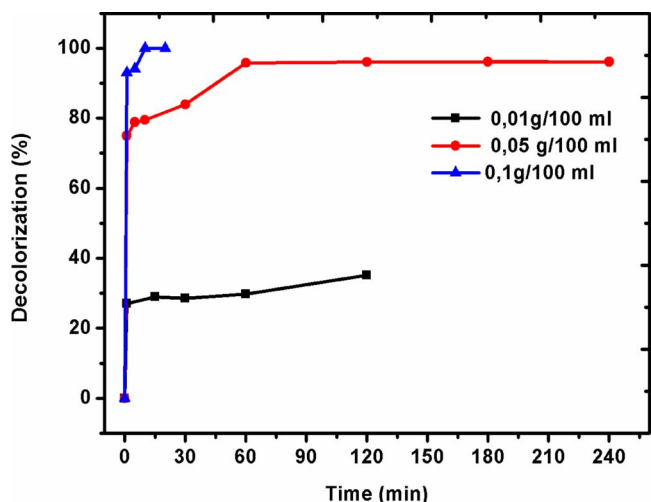


Fig. 3. Kinetics of decolorization of RB5 dyed water using different particle-weight/solution-volume ratios of BM Ca₆₅Al₃₅ powder: 0.01 g/100 mL, 0.05 g/mL and 0.1 g/100 mL of particles in 40 mg L⁻¹ RB5 aqueous solution.

Ca-Al intermetallic phase in equilibrium according to the phase diagram Al-Ca. Different batches of ribbons showed different degree of amorphicity, indicating that the glass-forming ability of this composition is very low. Few prominent crystalline reflections can be observed in the XRD spectrum of the as-produced powder; therefore, the energy introduced by the ball-milling process triggers the crystallization of the metallic glass. This crystalline phase is obtained through devitrification during the milling process. The XRD patterns of the ribbons milled for 3 h revealed the presence of one metastable tetragonal Ca-Al phase with $a = b = 3.0929 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $c = 8.2472 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ lattice parameters. Furthermore, the inner-particle crystalline size is nanometric, $49 \pm 2 \text{ nm}$, and the microstrain is $1.5 \pm 0.1\%$. Thence, the high-energy mechanical treatment can considerably improve the reactivity of the alloy by achieving a high specific surface area coupled with a nanocrystalline structure with the consequent high level of grain boundaries, microstrain and crystallographic defects.

Fig. 5c also shows the XRD patterns of the powders after the decolorization process. New crystalline reflections appear in addition to the ones associated to the metastable Ca-Al phase, which come from the

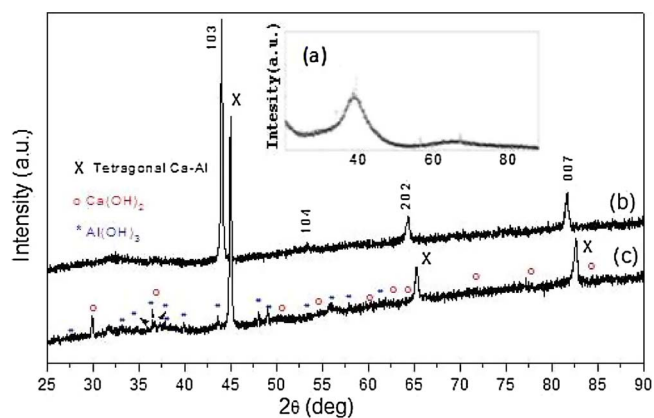


Fig. 5. (a) XRD patterns of the Ca₆₅Al₃₅ ribbons. (b) XRD patterns of the ribbon milled before and (c) after the degradation of RB5.

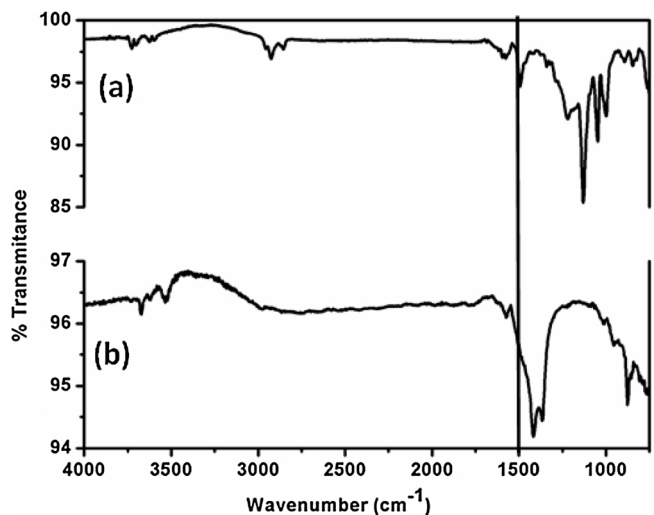


Fig. 6. (a) FTIR spectra of RB5 powder before degradation reaction and (b) FTIR spectra of Ca₆₅Al₃₅ powder after degradation of RB5.

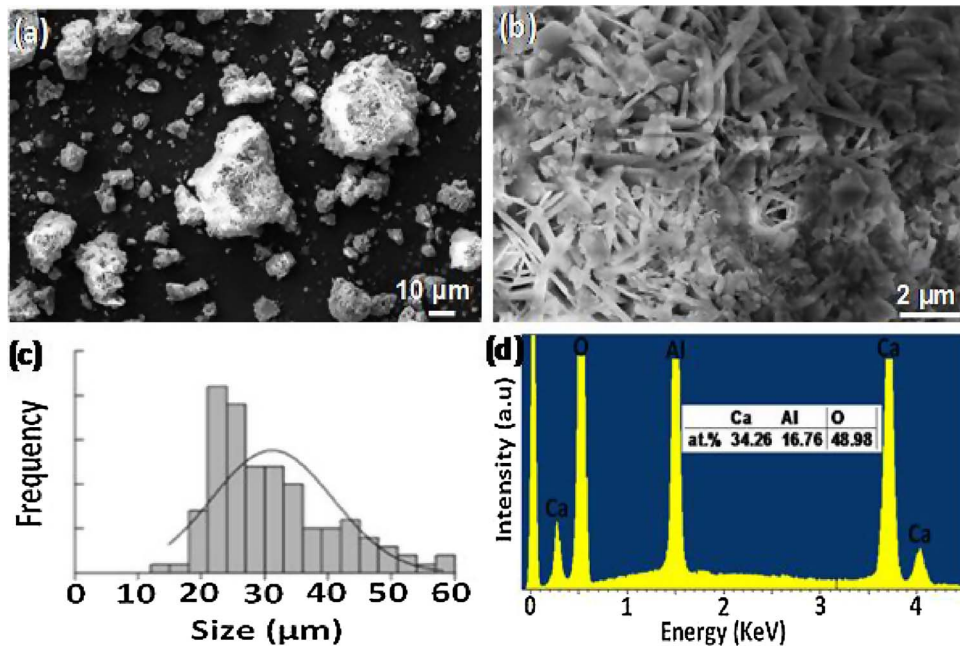


Fig. 4. (a and b) Particle morphologies of the Ca₆₅Al₃₅ particles after the decolorization process. (c) Distribution of particle sizes of the ball milled powders. (d) Nominal compositions as examined by EDX.

hydroxides covering the particles surface as it was clearly suggested by microanalysis. These reflections can be identified as a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phase with space group *P-3m1* and $\text{Al}(\text{OH})_3$ phase with space group *P-21/a*.

Fig. 6a shows the FT-IR spectrum of RB5 dye powder before decolorization. In this figure we can see peaks at $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{NH}$ stretch), $2888\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$ (CH_2), $1626\text{--}1748\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}\text{--}\text{C}$ stretch), $1387\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$ ($\text{N}\text{--}\text{H}$ bending), $1078\text{--}1256\text{ cm}^{-1}$ ($\text{O}\text{--}\text{C}$), the band around 1145 cm^{-1} could be sulphonic groups ($-\text{SO}_3$), and finally at $1011\text{--}1078\text{ cm}^{-1}$ (alkenes). The most representative peak of azo dye is about 1495 cm^{-1} which corresponds ($\text{N}\text{--}\text{N}$ stretch). FTIR spectrum of the residual organics products on the surface of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ powder after degradation process is shown in Fig. 6b. Comparatively, the peak of $-\text{NH}$ stretch is increased and the peak at $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ is more pronounced and broad because of $\text{O}\text{--}\text{H}$ stretch aliphatic) disappeared. The peaks from 800 to 1500 cm^{-1} decreased and the appearance of new peaks around 1400 cm^{-1} ($\text{C}\text{--}\text{C}$ Aryl) and at 850 cm^{-1} ($\text{C}\text{--}\text{N}$ Aryl) are observed. The peak at 1495 cm^{-1} ($\text{N}\text{--}\text{N}$ stretch) is gone after the degradation process. Summarizing, the peaks observed after degradation were for $\text{N}\text{--}\text{H}$, $\text{O}\text{--}\text{H}$, $\text{C}\text{--}\text{H}$, $\text{C}\text{--}\text{C}$ and $\text{C}\text{--}\text{N}$ clearly indicating the formation of primary amines as a result of the reductive cleavage of the azo bond ($-\text{N}=\text{N}-$) and confirming the above mentioned UV-vis results (see Fig. 2). Similar results have been obtained by Yang et al. [24] studying the decolorization ability of zero-valent iron (ZVI) as well as Ben Mbarek et al. [18] and Mendez et al. [25] studying the degradation of the RB5 solution using BM Mn-Al alloys and nickel electrodes in divided and undivided cells, respectively.

Degradation of the RB5 dye was further confirmed by HPCL. Fig. 7a shows the chromatogram of the dye in solution before degradation with a broad peak eluting at 2.9 min and Fig. 7b shows the mass spectrum of the same peak. The mass spectrum complexity comes from the hydrolysis of sulphated azo dye (RB5, M.W. = 903). The information on the structures was obtained from the detected negative ions in the spectrum: $[\text{M}\text{--}2\text{H} + \text{Na}]^-$, $[\text{M}\text{--}2\text{H}\text{--}\text{SO}_3 + \text{Na}]^-$, $[\text{M}\text{--}\text{H}\text{--}\text{SO}_3]^-$, $[\text{M}\text{--}2\text{H}\text{--}\text{SO}_3]^-$, $[\text{M}\text{--}\text{H}\text{--}\text{SO}_3\text{--}\text{H}_2\text{SO}_4]^-$, $[\text{M}\text{--}\text{H}\text{--}2\text{H}_2\text{SO}_4]^-$, $[\text{M}\text{--}\text{H}\text{--}\text{SO}_2\text{--}\text{SO}_3\text{--}\text{H}_2\text{SO}_4]^-$, $[\text{M}\text{--}3\text{H}\text{--}\text{SO}_3 + \text{Na}]^-$ and more monovalent ions from the hydrolysis process and divalent ions [26]. Fig. 8a represents the HPLC elution profile of RB5 reacted with Ca-Al alloy for 20 min. It can be seen that instead of the peak of the parent dye a new peak was found eluting at 2.7 min, thereby suggesting the transformation of the dye. Fig. 8b shows the mass spectrum of the product peak eluting at 2.7 min. The peaks could be ascribed to aromatic amines end products as 1-2-7-triamino-8-hydroxy-3-6-naphthalenedisulphonate (MW = 349), 1-

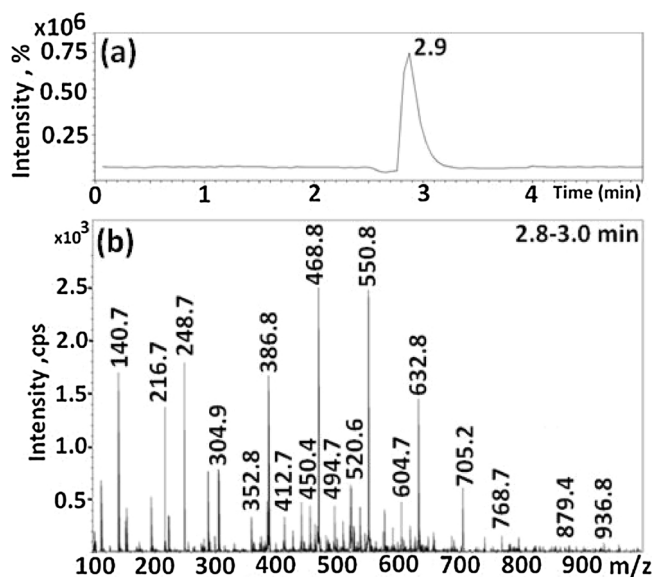


Fig. 7. (a) HPLC elution profile of the native RB5 dye and (b) mass spectra of the peak from 2.9 min at $\lambda = 597\text{ nm}$.

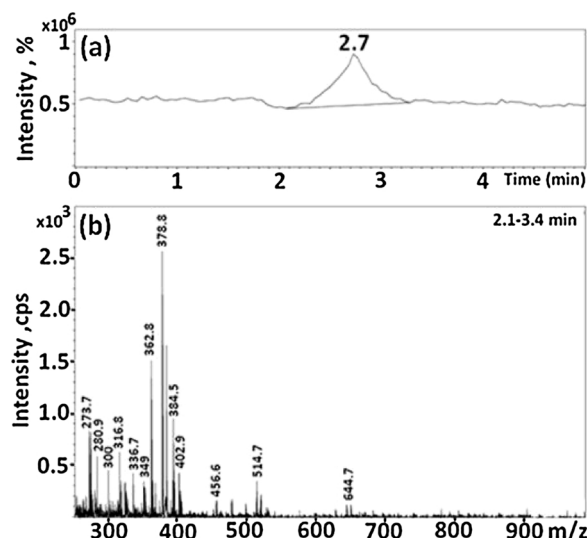


Fig. 8. (a) HPLC elution profiles after degradation of the RB5 dye and (b) mass spectra of peaks from 2.7 min.

sulphonic,2-(4-aminobenzenesulphonyl)-ethanol (M.W. = 281) and 1-sulphonic,2-(4-hydroxibenzenesulphonyl)-ethanol (M.W. = 282) and also to derivative products as a consequence of substitution or interaction reactions with the aqueous medium.

The appearance of bubbles inside the solution suggests the formation of hydrogen gas as a direct reaction product of the redox process. Based on this fact, the mechanism of the dye degradation proposed is driven by the release of H_2 from the reduction of water, the posterior cleavage of $-\text{N}=\text{N}-$ bonds and, finally, the formation of $-\text{NH}_2$ groups. The enrichment in OH^- ions as result of the reduction process of water leads to an increase of the pH value in the dye solution. According to the measurement, the pH value increases from initial 6.3 to about 9.8 after the degradation by the Ca-Al powder. In these pH conditions, precipitate of calcium hydroxide is formed and the passivation of aluminum takes place. However, the initial reactivity of calcium to form calcium ions, Ca^{2+} , leads the process of formation of hydrogen gas and the subsequent hydrogenation and rupture of the azo groups. The existence of the aluminum corrosion was assumed from oxygen detected by EDX (Fig. 4) and the formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by XRD analysis (Fig. 5).

The reduction reactions caused by zero-valent metallic particles are characterized by a reaction rate proportional to the surface area [7]. Here, a reduction of the amount of particles (less initial calcium available on the surface of the alloy) results in a decrease of the final decolorization but the kinetics remains always extremely fast. This indicates the process is related to the reactivity in water of intermetallic phases forming the Ca-Al powders, producing the degradation of the dye molecule at the same time that covers the particles surface with calcium hydroxide precipitates. The final decolorization efficiency is then limited by the surface area but the reaction rate is controlled by the high chemical activity in water.

The reactivity of metals in environmental remediation applications is attributed to the porosity of the oxide layers formed in contact with the aqueous medium. For instance, the long term activity of ZVI is basically due to the non-protective oxide scales formed during iron corrosion [27]. In other words, the remediation ability of metallic particles is favoured if corrosion is persistent and can progress through the bulk material. Pure aluminum particles do not show remediation ability, as it is well-known that aluminum generates a homogeneous protective alumina layer [28]. However, in the case of Mn-Al particles Ben Mbarek et al. [18] proposed that the colorant degradation reaction was driven by the initial release of electrons by both Al and Mn atoms. In that article, the oxidation process of the Mn atoms and their

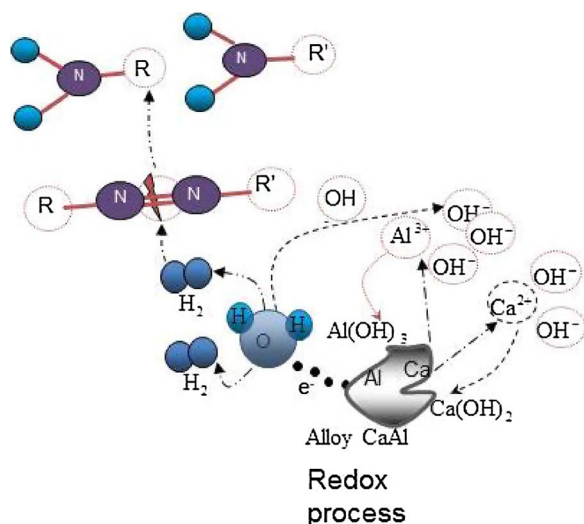
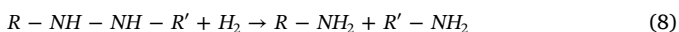
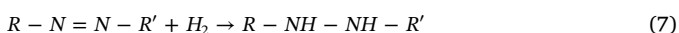
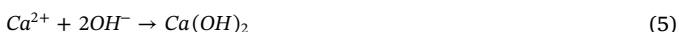


Fig. 9. A schematic view of the proposed degradation mechanism of RB5 using $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ compound.

subsequent dissolution in the aqueous medium caused pitting on the exposed aluminum oxide film favoring the subsequent oxidation process. A similar mechanism is expected in Ca-Al particles, the progressive dissolution of the Ca ions in the water generates pitting in the surface of aluminum oxide favoring the corrosion process. It suggests that both Al and Ca are contributing to the degradation reaction. Both hydroxide are very insoluble and precipitate in the surface of $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles. The mechanism can be written as:



The reductive character of both Ca and Al and the instantaneous release of hydrogen gas bubbles justify the proposed mechanism described in equations 2, 3 and 4. The formation of hydroxyl ions from water is manifested by the increase in pH above 7 (initial pH 5.6), although this pH could be attributed to the presence of amino groups. However, the formation of insoluble calcium and aluminum hydroxides (eq. 5 and 6) is corroborated by SEM micrographs (flower-like products on the surface), by the results of EDX (oxygen content, Fig. 4), as well as by the XRD results (formation of hydroxides, Fig. 5) or FT-IR (with an increase of the peak between 3000 and 3500 cm^{-1}) typical of the O-H bond (Fig. 6).

The results obtained in this work indicate that the Ca-Al powders are efficient reducing agents like RB5, in neutral pH conditions this material is more suitable than other materials for the degradation of RB5 solution. This has a practical significance because there would be no need to add any acid into the actual industrial textile wastewater before the treatment. A schematic view of the proposed degradation mechanism of RB5 using Ca-Al system is given in Fig. 9.

The decolorization process using Ca-Al BM powders show, basically, the same advantages as other metallic particles; easy application and easy particle removal by simple physical separation methods. Furthermore, $\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ particles have low cost, relatively simple preparation and they are expected to be completely harmless both for health and environment.

4. Conclusions

$\text{Ca}_{65}\text{Al}_{35}$ powders were successfully fabricated by melt spinning and ulterior ball milling. Its efficiency to degrade organic chemicals was investigated by evaluating the decolorization process of RB5 aqueous solutions. The ball milled powder exhibited excellent degradation efficiency and high reaction rates: Dye removal of more than 90% of 40 mg L^{-1} dye solutions in less than one minute. This high efficiency is associated to the large surface area and the particles chemical activity, which suggests these materials may be used as a low-cost, high-performance decolorizing method for textile wastewater pre-treatments. A chemical mechanism in aqueous basic medium is proposed, the mechanism is based on the reducing power of Ca.

Acknowledgements

Work funded by Spanish MINECO grant FIS-2014-54734P and Generalitat de Catalunya grant 2014SGR00581. Financial support from MPCUDG2016/045 project is also acknowledged.

References

- [1] N.K. Amin, Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 52–62, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.067>.
- [2] T. Yahagi, M. Degawa, Y. Seino, T. Matsushima, M. Nagao, T. Sugimura, Y. Hashimoto, Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives, *Cancer Lett.* 1 (1975) 91–96, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3835\(75\)95563-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3835(75)95563-9).
- [3] S.T. Ong, P.S. Keng, W.N. Lee, S.T. Ha, Y.T. Hung, Dye waste treatment, *Water* 3 (2011) 157–176, <http://dx.doi.org/10.3390/w3010157>.
- [4] D.A. Fungaro, L.C. Grosche, A. Pinheiro, J. de, C. Izidor, S.I. Borrelly, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on zeolitic material for color and toxicity removal, *Orbital Electron. J. Chem.* 2 (2011) 235–247, <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v2i3.129>.
- [5] S. Nam, P.G. Tratnyek, Reduction of azo dyes with zero-valent iron, *Water Res.* 34 (2000) 1837–1845, [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00331-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00331-0).
- [6] M. Ramesh, H.S. Nagaraja, M.P. Rao, S. Anandan, N.M. Huang, Fabrication, characterization and catalytic activity of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires for dye degradation of reactive black 5, *Mater. Lett.* 172 (2016) 85–89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.076>.
- [7] J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, S. Han, Reducing degradation of azo dye by zero-valent iron in aqueous solution, *Chemosphere* 38 (1999) 565–571, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00201-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00201-X).
- [8] W. Feng, D. Nansheng, H. Helin, Degradation mechanism of azo dye C. I. reactive red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions, *Chemosphere* 41 (2000) 1233–1238, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00538-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00538-X).
- [9] N. Ruiz, S. Seal, D. Reinhart, Surface chemical reactivity in selected zero-valent iron samples used in groundwater remediation, *J. Hazard. Mater.* 80 (2000) 107–117, [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894\(00\)00281-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(00)00281-8).
- [10] J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 904–910, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>.
- [11] S. Bhakya, S. Muthukrishnan, M. Sukumar, M. Muthukumar, T. Senthil Kumar, M. Rao, Catalytic degradation of organic dyes using synthesized silver nanoparticles: a green approach, *J. Biorem. Biodegrad.* 6 (2015) 1000312, <http://dx.doi.org/10.4172/2155-6199.1000312>.
- [12] B. Feuerbacher, Phase formation in metastable solidification of metals, *Mater. Sci. Rep.* 4 (1989) 1–40, [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-2307\(89\)80008-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-2307(89)80008-8).
- [13] H. Liebermann, Manufacture of amorphous alloy ribbons, *IEEE Trans. Magn.* 15 (1979) 1393–1397, <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.1979.1060429>.
- [14] J. Duszczuk, P. Jongenburger, Properties of particles produced by different rapid solidification techniques, *Powder Metall.* 29 (1986) 20–26, <http://dx.doi.org/10.1179/pom.1986.29.1.20>.
- [15] C. Zhang, H. Zhang, M. Lv, Z. Hu, Decolorization of azo dye solution by Fe–Mo–Si–B amorphous alloy, *J. Non. Cryst. Solids* 356 (2010) 1703–1706, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.019>.
- [16] J.-Q. Wang, Y.-H. Liu, M.-W. Chen, G.-Q. Xie, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J.H. Perepezko, Rapid degradation of azo dye by Fe-Based metallic glass powder, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2567–2570, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201103015>.
- [17] J.-Q. Wang, Y.-H. Liu, M.-W. Chen, D.V. Louzguine-Luzgin, A. Inoue, J.H. Perepezko, Excellent capability in degrading azo dyes by Mg-Zn-based metallic glass powders, *Sci. Rep.* 2 (2012) 418, <http://dx.doi.org/10.1038/srep00418>.
- [18] W. Ben Mbarek, M. Azabou, E. Pineda, N. Fiol, L. Escoda, J.J. Suñol, M. Khitouni, Rapid degradation of azo-dye using Mn-Al powders produced by ball-milling, *RSC Adv.* 7 (2017), <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra28578c>.
- [19] C.Q. Zhang, Z.W. Zhu, H.F. Zhang, Z.Q. Hu, Rapid decolorization of acid orange II

- aqueous solution by amorphous zero-valent iron, *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 1021–1026, [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60894-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60894-2).
- [20] A.R. Rahmani, M. Zarrabi, M.R. Samarghandi, A. Afkhami, H.R. Ghaffari, Degradation of azo dye reactive black 5 and acid orange 7 by fenton-like mechanism, *Iran. J. Chem. Eng.* 7 (2010) 87–94.
- [21] C. Chompuchan, T. Satapanajaru, P. Suntornchot, P. Pengthamkeerati, Decolorization of reactive black 5 and reactive red 198 using nanoscale zerovalent iron, *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.* 3 (2009) 7–11.
- [22] X. Luo, R. Li, J. Zong, Y. Zhang, H. Li, T. Zhang, Enhanced degradation of azo dye by nanoporous-copper-decorated Mg–Cu–Y metallic glass powder through dealloying pretreatment, *Appl. Surf. Sci.* 305 (2014) 314–320, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.03.069>.
- [23] Y. Tang, Y. Shao, N. Chen, X. Liu, S.Q. Chen, K.F. Yao, Insight into the high reactivity of commercial Fe–Si–B amorphous zero-valent iron in degrading azo dye solution, *RSC Adv.* 3 (2015) 34032, <http://dx.doi.org/10.1039/c5ra02870a>.
- [24] Y.Y. Yang, Z.L. Li, G. Wang, X.P. Zhao, D.E. Crowley, Y.H. Zhao, Computational identification and analysis of the key biosorbent characteristics for the biosorption process of reactive black 5 onto fungal biomass, *PLoS One* 7 (2012) e33551, <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0033551>.
- [25] A.J. Mendez-Martinez, M.M. Davila-Jimenez, O. Ornelas-Davila, M.P. Elizalde-Gonzalez, U. Arroyo-Abad, I. Sirès, E. Brillas, Electrochemical reduction and oxidation pathways for reactive Black5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells, *Electrochimica Acta* 59 (2012) 140–149, <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.047>.
- [26] D. Vanerková, A. Sakalis, M. Holpacek, P. Jandera, A. Voulgaropoulos, Analysis of electrochemical degradation products of sulphonated azo dyes using high-performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20 (19) (2006) 2807–2815.
- [27] C. Noubactep, Elemental metals for environmental remediation: learning from cementation process, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 1170–1174, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.085>.
- [28] L. Zhang, X. Gao, Z. Zhang, M. Zhang, Y. Cheng, J. Su, A doping lattice of aluminum and copper with accelerated electron transfer process and enhanced reductive degradation performance, *Sci. Rep.* 6 (2016) 31797, <http://dx.doi.org/10.1038/srep31797>.