

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

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL



FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Thèse pour l'obtention du Diplôme de Doctorat LMD

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie des procédés**

Présentée par :

Meryem SALHI

Thème :

Synthèse par chimie douce des matériaux
hydroxydes/oxydes à base de cuivre : Application à
l'élimination des colorants

Devant le Jury composé de :

Présidente : BOUREMMAD Farida	Pr	Université Mohamed Seddik Ben Yahia -Jijel
Rapporteur : RIDA Kamel	Pr	Université Mohamed Seddik Ben Yahia -Jijel
Examineur : FERKHI Mosbah	Pr	Université Mohamed Seddik Ben Yahia -Jijel
Examineur : BOUTHALA Mokhtar	Pr	Université Ferhat Abbas -Sétif 1
Examinatrice : ALIOUANE Nabila	Pr	Université Abderrahmane Mira -Bejaia

Année universitaire **2023/2024**

À la mémoire de mes chers grands parents "El Mokhtar, El Houssine, Safia"

et de mon oncle "Abdelmalek".

Vos conseils, votre amour éternel m'ont aidé à devenir la personne que je suis

aujourd'hui ...

À mes parents,

À ma sœur Amina et mes frères Mohammed et Imad.

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein du Laboratoire des Interactions Matériaux Environnement (LIME) à l'université Mohamed Seddik Benyahia de Jijel.

Avant tout, je voudrais remercier Dieu le tout puissant de m'avoir permis de surmonter toutes les difficultés pour mener à terme ce long et dur travail.

Je voudrais tout d'abord remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur RIDA Kamel, professeur à l'université de Jijel pour sa disponibilité, ses conseils avisés et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ma formation. Il a guidé mes pas dans la recherche lors de mon cursus doctoral.

Je remercie Monsieur BENAMIRA Messaoud, directeur de laboratoire de recherche (LIME) et professeur à l'université de Jijel pour m'avoir aidé à effectuer les mesures électrochimiques à l'aide du potentiostat. Il a pris le temps de m'écouter, de discuter avec moi et de répondre avec calme et patience aux nombreuses questions dans le domaine de l'électrochimie.

Je tiens à remercier Monsieur KIHHEL Nadjib, Professeur à l'Université de Jijel auparavant, qui m'a encadré dans mon master. C'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire. Il m'a aussi prodigué de nombreux conseils et encouragements pour bien débiter le troisième cycle universitaire dont cette thèse est l'accomplissement.

J'exprime ma gratitude à Madame BOUREMMAD Farida, Professeur à l'Université de Jijel de l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

J'adresse tous mes remerciements aux professeurs, Messieurs FERKHI Mosbah et BOUTAHALA Mokhtar, ainsi qu'à Madame ALIOUANE Nabila, qui ont bien voulu être examinateurs.

Je tiens aussi à remercier Mesdemoiselles BOUCHER Houda et HIMEUR Touhida, Ingénieures aux laboratoires de la pédagogie de la faculté des sciences exactes à l'Université de Jijel, qui par leur gentillesse, leur modestie et leur aide, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Merci aussi à l'ingénieur de laboratoire LIME Melle AOUKA Sabrina, pour sa gentillesse et son aide à faire les montages des expériences. C'est grâce à lui que j'ai pu adapter rapidement au sein du laboratoire.

À mes amies LOUZRI Somia, BUIDER Badis et AHMIA Nada, vous êtes les meilleurs doctorants. Ensemble, nous avons relevé les défis et célébré les triomphes, et je suis heureux de vous avoir eu à mes côtés.

Je n'oublie pas mon oncle Monsieur MEZERREG Abdelatif, Secrétaire générale de la faculté des sciences exactes et de l'informatique à l'Université de Jijel, grâce à son soutien indéfectible que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Enfin, je souhaite exprimer ma reconnaissance envers ma famille, surtout mon père et ma mère, qui me consacrent des prières pour ma réussite. Votre confiance et votre encouragement inébranlables ont été des éléments essentiels de ma réussite.

Sommaire

<i>REMERCEMENTS</i>	3
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	11
INTRODUCTION GÉNÉRALE	14
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	17
INTRODUCTION	18
1^{ERE} PARTIE : COLORANTS ET TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES	19
I.1. COLORANTS SYNTHÉTIQUES	19
I.1.1. Définition	19
I.1.2. Classification des colorants synthétiques	19
I.1.2.1. Colorants anioniques	20
I.1.2.2. Colorants cationiques	21
I.1.3. Impacts des colorants synthétiques sur la santé et l'environnement	23
I.2. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES POLLUANTS EN PHASE LIQUIDE	24
I.2.1. Procédés physiques.....	25
I.2.2. Procédé d'adsorption	25
I.2.2.1. Cinétique d'adsorption.....	26
I.2.2.2. Isothermes d'adsorption.....	27
I.2.2.3. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	28
I.2.2.4. Thermodynamique d'adsorption	30
I.2.2.5. Facteurs affectant l'adsorption.....	31
I.2.3. Procédés biologiques	32
I.2.4. Procédés chimiques « Procédés oxydatifs »	33
I.2.5. Procédés d'oxydation avancée (POA)	33
I.2.5.1. Définition	33
I.2.5.2. Photolyse	34
I.2.5.3. Procédé Fenton et Fenton-like.....	35
I.2.5.4. Procédé électrochimique (Oxydation anodique)	40
I.2.5.5. Photocatalyse hétérogène	42
2^{EME} PARTIE : MATÉRIAUX	44
I.3. DICHLORURES DE CUIVRE TRIBASIQUES (DCTB)	44
I.3.1. Généralités	44
I.3.2. Structures.....	45

I.3.3. Méthodes de Synthèse	48
I.3.4. Application comme catalyseur	49
I.4. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)	50
I.4.1. Définition	50
I.4.2. Description Structurale	50
I.4.3. Propriétés des HDLs.....	52
I.4.4. Méthodes de synthèse.....	52
I.4.4.1. Coprécipitation (méthode directe).....	53
I.4.4.2. Échange anionique (méthode indirecte)	54
I.4.4.3. Reconstruction / réhydratation (méthode à effet mémoire).....	54
I.4.4.4. Autres méthodes.....	56
I.4.5. Applications des HDLs.....	57
I.4.5.1. Élimination des polluants par adsorption ou échange anionique	57
I.4.5.2. Catalyse hétérogène	59
 CONCLUSION	 62
 CHAPITRE II : PROTOCOLES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	 63
 1^{ERE} PARTIE : MATÉRIELS ET MÉTHODES	 64
II.1. PRODUITS CHIMIQUES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES	64
▪ Analyse par spectroscopie UV-visible	65
II.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION	65
II.2.1. Caractérisation physico-chimique	65
II.2.1.1. Analyse Thermique (ATG et ATD)	65
II.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	66
II.2.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	67
II.2.1.4. Fluorescence des rayons X (FRX)	67
II.2.1.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	68
II.2.1.6. Détermination des propriétés texturales.....	69
II.2.1.7. Détermination du pH de la charge nulle (pH _{PCN}).....	74
II.2.2. Caractérisation électrochimique par Voltammétrie cyclique (VC)	74
II.2.3. Caractérisation des propriétés optiques : Détermination de l'énergie de gap.....	75
 2^{EME} PARTIE : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES.....	 77
II.3. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX.....	77
II.3.1. Dichlorures de cuivre tribasique non dopé et dopé en fer	77
II.3.2. Hydroxyde double lamellaire « CuZnCr-HDL ».....	78
II.4. APPLICATION A L'ÉLIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUES ET CATIONIQUES	79
II.4.1. Étude spectrale et établissement des courbes d'étalonnages	79
II.4.2. Courbes d'étalonnages	82
II.4.3. Procédé d'adsorption.....	82
II.4.3.1. Étude paramétrique et cinétique.....	82

II.4.3.2. Étude d'équilibre	84
II.4.4. Procédé Fenton-like et photo-Fenton-like	84
II.4.5. Procédé d'oxydation anodique	84
CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATION.....	86
INTRODUCTION	87
1^{ERE} PARTIE : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS	88
III.1. DICHLORURES DE CUIVRE TRIBASIQUES (DCTB)	88
III.1.1. Caractérisation physico-chimique.....	88
III.1.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	88
III.1.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	89
III.1.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	91
III.1.1.4. Mesure de la surface spécifique par analyse BET	92
III.1.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	93
III.1.1.6. Fluorescence des rayons X (FRX)	93
III.1.2. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux synthétisés : Détermination de l'énergie de gap (E _g).....	94
III.2. HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE A BASE DE CUIVRE	96
III.2.1. Caractérisation physico-chimique.....	96
III.2.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)	96
III.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)	97
III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	99
III.2.1.4. Mesure de la surface spécifique par analyses BET	100
III.2.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)	101
III.2.2. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux synthétisés : Détermination de l'énergie de gap (E _g).....	103
III.2.3. Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique (VC).....	156
2^{EME} PARTIE : ÉLIMINATION DE DEUX COLORANTS ANIONIQUES PAR LES DCTB SYNTHÉTISÉS	106
III.3. ÉTUDE DE L'ADSORPTION	106
III.3.1. Effet du rapport molaire Cu/Fe et de la température de calcination	106
III.3.2. Étude des paramètres influençant l'adsorption des colorants	108
III.3.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant	108
III.3.2.2. Effet du pH	109
III.3.3. Cinétique d'adsorption des colorants.....	110
III.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	111
III.3.5. Isothermes d'adsorption des colorants	115
III.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	116
III.4. ÉTUDE DE LA STABILITÉ ET DE LA RÉGÉNÉRATION DE CF₂ PAR LE PROCÉDÉ FENTON-LIKE	117
III.4.1. Essai préliminaire	117

III.4.2. Étude de la régénération de CF ₂ après adsorption de RC	118
III.4.3. Étude paramétrique de la dégradation de MO par le procédé Fenton-like	122
III.4.3.1. Effet du rapport molaire Cu/Fe.....	122
III.4.3.2. Effet de la concentration de H ₂ O ₂ et de la masse de CF ₂	122
III.4.3.3. Effet du pH de la solution	124
CONCLUSION	125
3^{EME} PARTIE : ÉLIMINATION DE MÉTHYLE ORANGE ET DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR L’HDL SYNTHÉTISÉ.....	126
III.5. ADSORPTION DE MÉTHYLE ORANGE PAR L’HDL SYNTHÉTISÉ	126
III.5.1. Étude des paramètres qui influent sur l’adsorption du MO	126
III.5.1.1. Effet de la température de calcination	126
III.5.1.2. Effet de la masse de l’adsorbant	127
III.5.1.3. Effet du pH	127
III.5.2. Étude de la cinétique d’adsorption et sa modélisation	128
III.5.3. Isothermes d’adsorption.....	130
III.5.4. Régénération de CZC-HT par effet mémoire.....	132
CONCLUSION	135
III.6. ÉLIMINATION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR L’HDL SYNTHÉTISÉ.....	136
III.6.1. Procédé Fenton-like	136
III.6.1.1. Effet de la température de calcination	136
III.6.1.2. Effet du pH de la solution	137
III.6.1.3. Effet de la masse du catalyseur et la concentration de H ₂ O ₂	138
III.6.2. Procédé Photo Fenton-like.....	139
III.6.2.1. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	139
III.6.2.2. Étude cinétique de la décoloration du BM par le procédé photo Fenton	139
III.6.2.3. Élimination de BM par le système CZC-800/H ₂ O ₂ -bicarbonate/Irradiation solaire	141
CONCLUSION	143
III.7. ÉLIMINATION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE ET DE MÉTHYLE ORANGE PAR OXYDATION ANODIQUE.....	144
III.7.1. Oxydation anodique de bleu de méthylène	144
III.7.1.1. Choix d’électro-catalyseur.....	144
III.7.1.2. Optimisation des paramètres influençant l’électro-oxydation de BM par CZC-HT	145
III.7.1.3. Procédé séquentiel d’oxydation anodique (OA) suivi de la photolyse (CZC-HT-OA/photolyse)	157
III.7.1.4. Étude de la réutilisabilité et de la stabilité du CZC-HT.....	158
III.7.2. Oxydation anodique du méthyle orange	159
III.7.2.1. Effet de la concentration de MO.....	160
III.7.2.2. Effet de la concentration de l’électrolyte.....	161
III.7.2.3. Effet du potentiel appliqué	163
III.7.2.4. Effet du pH.....	164
III.7.2.5. Modélisation de la cinétique d’oxydation de MO	165

III.7.2.6. Étude de la réutilisabilité et de la stabilité de l'électrode CZC-HT après électro-oxydation de MO	167
III.7.3. Oxydation anodique d'un mélange de colorants	167
CONCLUSION	169
RÉFÉRENCES.....	174
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	171
RÉSUMÉ	198
ABSTRACT	198
ملخص.....	199

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I. 1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	29
Figure I. 2. Technologies POAs courantes.....	34
Figure I. 3. Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène.....	43
Figure I. 4. Feuilletés polyédriques d'atacamite.....	46
Figure I. 5. Projection d'une couche de la botallackite parallèlement à l'axe a	46
Figure I. 6. Structure cristalline de la paratacamite-(Mg) légèrement inclinée vers le bas sur l'axe a avec l'axe c vertical.	47
Figure I. 7. Représentation schématique de la structure des HDLs.	51
Figure I. 8. Transformations structurales et principe de la reconstruction de CuZnAl-LDH. .	55

Chapitre II

Figure II. 1. Schéma de l'adsorption de molécules de gaz sur la surface d'un échantillon montrant (a) le modèle d'adsorption monocouche supposé par la théorie de Langmuir et (b) le modèle d'adsorption multicouche supposé par la théorie BET.	69
Figure II. 2. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et types de boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC.	70
Figure II. 3. Schéma du système de travail électrochimique à trois électrodes.	75
Figure II. 4. Protocole de synthèse des chlorures de cuivre tribasiques dopés en Fer.	77
Figure II. 5. Organigramme de synthèse de CZC-HT par la méthode de Coprécipitation.	78
Figure II. 6. Spectres UV-visible du MO (a), RC (b) et BM (c).	79
Figure II. 7. Structures de MO : a) la forme anionique, b) le tautomère ammonium, c) le tautomère azonium et d) sa structure quinoïde résonnante. L'ion sodium a été omis.	80
Figure II. 8. Mécanisme de protonation pour RC en solution acide : forme anionique (I), tautomère ammonium (II), tautomère azonium (IIIa) et sa structure de résonance quinoïde (IIIb).	81
Figure II. 9. Structure chimique du bleu de méthylène et son dimère possible.	81
Figure II. 10. Courbes d'étalonnage de RC (a), MO (b) et de BM (c).	82
Figure II. 11. Représentation schématique des expériences d'adsorption.	83
Figure II. 12. Dispositif d'oxydation anodique des colorants.	85

Chapitre III

Figure III. 1. Courbes thermogravimétriques et ses dérivées obtenues de CF ₂ (a) et CF ₄ (b).....	88
Figure III. 2. Diagrammes DRX de Cu ₂ (OH) ₃ Cl non dopé, CF ₂ et CF ₄	89
Figure III. 3. Diffractogrammes de CF ₂ : (a) préparé avec chauffage et à pH=7, (b) traité à 500°C.....	90
Figure III. 4. Spectres IRTF de Cu ₂ (OH) ₃ Cl, CF ₂ , CF ₃ et CF ₄	91

Figure III. 5. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote répartition des pores du (a) CF ₂ (b) Cu ₂ (OH) ₃ Cl.	92
Figure III. 6. Images MEB des particules de CF ₂	93
Figure III. 7. Spectres d'absorption UV-visible (a) et tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la photo-énergie (hv) des Cu ₂ (OH) ₃ Cl dopés et non dopé (b).	95
Figure III. 8. Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ de dichlorure de cuivre tribasique non dopé et dopé.	96
Figure III. 9. Courbes thermogravimétrique et différentielle de CZC-HT.....	97
Figure III. 10. Diffractogrammes de l'HDL synthétisé calciné et non calciné.	98
Figure III. 11. Spectre IRTF de CZC-HT calciné et non calciné.	100
Figure III. 12. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de CZC-HT et la répartition des pores.	101
Figure III. 13. Images MEB de CZC-HT.	101
Figure III. 14. Image MEB de CZC-800 (a), Données EDS (b).	102
Figure III. 15. Spectres d'absorption UV- Visible de CZC-HT et ses phases calcinés.	103
Figure III. 16. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'énergie photonique (hv) pour l'HDL synthétisé et ses phases calcinées.....	104
Figure III. 17. Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ pour : CZC-HT, CZC-280, CZC-500 et CZC-800.	105
Figure III. 18. Effet du rapport molaire sur la fixation du RC (a) et MO (b) sur CF _{2,3ou4} , et effet du rapport molaire à différentes C ₀ du RC (c).	106
Figure III. 19. Effet de la température de calcination sur la fixation du RC et MO sur CF ₂ et CF ₄ respectivement.	107
Figure III. 20. Effet de la masse de l'hydroxyde sur l'adsorption du RC (a) et MO (b).....	108
Figure III. 21. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du RC (a), MO (b) en pourcentage et le pH _{PZC} de CF ₂ et CF ₄	109
Figure III. 22. Cinétique d'adsorption du RC (a) et MO (b) sur CF ₂ et CF ₄ respectivement.	110
Figure III. 23. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre pour RC (a) et MO (b).	112
Figure III. 24. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre pour RC (a) et MO (b).	112
Figure III. 25. Représentation linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire pour RC (a) et MO (b).....	113
Figure III. 26. Isothermes d'adsorption du RC et MO sur CF ₂ et CF ₄ respectivement.....	115
Figure III. 27. Données expérimentales et leurs ajustements non linéaires obtenus à l'aide des isothermes de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du RC (a) et MO (b). Modèles linéaires de Langmuir (c) et de Freundlich (d).....	116
Figure III. 28. Évolution de la dégradation du RC par le procédé Fenton-like,.....	118
Figure III. 29. Effet de la concentration de H ₂ O ₂ (a) et de la dose de CF ₂ (b) sur la dégradation du RC.....	119
Figure III. 30. Efficacité de la régénération du CF ₂ pour l'adsorption du CR (a) Evolution spectrale de l'élimination du CR par le procédé de type Fenton (b).	119
Figure III. 31. Spectres IRTF (a), Diagramme DRX (b) de CF ₂ avant et après régénération.	120

Figure III. 32. Influence du rapport molaire Cu/Fe sur la décoloration du MO avec H ₂ O ₂ (30 mg/L) et au pH libre.....	122
Figure III. 33. Influence de la concentration de H ₂ O ₂ sur la décoloration du MO.	123
Figure III. 34. Influence de la masse de CF ₂ sur la décoloration du MO.....	123
Figure III. 35. Influence du pH de la solution sur la décoloration du MO.....	124
Figure III. 36. Effet de la température de calcination sur l'adsorption de MO.	126
Figure III. 37. Effet de la masse de CZC-HT sur l'adsorption de MO.	127
Figure III. 38. Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de MO par CZC-HT (a), et le pH _{PZC} de CZC-HT (b).	128
Figure III. 39. Influence de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du MO sur CZC-HT.	129
Figure III. 40. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre (a) et pseudo second ordre (b).....	129
Figure III. 41. Isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.	131
Figure III. 42. Modèles de (a) Langmuir (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.	131
Figure III. 43. Représentation non linéaire des modèles d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.	132

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1. Quelques propriétés physico-chimiques de RC, MO et BM.....	22
Tableau I. 2. Principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption.	26
Tableau I. 3. Potentiel standard d'oxydation des oxydants courants.	34
Tableau I. 4. Propriétés physico-chimiques de DCTB.....	44
Tableau I. 5. Cristallographie de différentes structures de DCTB.	45
Tableau I. 6. Résumé de l'élimination du méthyle orange par quelques hydroxydes doubles lamellaires.	58
Tableau I. 7. Résumé de divers catalyseurs à base des HDLs utilisés dans des réactions de type Fenton.....	60

Chapitre II

Tableau II. 1. Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.....	64
---	----

Chapitre III

Tableau III. 1. Paramètres structuraux des composés synthétisés : Cu ₂ (OH) ₃ Cl, CF ₂	90
Tableau III. 2. Comparaison de la surface spécifique de Cu ₂ (OH) ₃ Cl et CF ₂ avec certains dichlorures de cuivre tribasiques signalés.	93
Tableau III. 3. Composition et formule chimique du CF ₂	94
Tableau III. 4. Paramètres structuraux de maille du CZC-HT et de l'hydrotalcite typique.	99

Tableau III. 5. Composition chimique de l'HDL synthétisé "CZC-HT".	102
Tableau III. 6. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du RC et MO sur CF ₂ et CF ₄ respectivement.....	114
Tableau III. 7. Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du RC et MO.	117
Tableau III. 8. Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du RC et d'autres paramètres avec certaines données rapportées dans la littérature.	121
Tableau III. 9. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du MO sur CZC-HT.....	130
Tableau III. 10. Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du MO....	132
Tableau III. 11. Paramètres cinétiques de la décoloration du BM.	141
Tableau III. 12. Paramètres de cinétique de la réaction de pseudo premier ordre de différentes concentrations du procédé de décoloration du MO.....	166

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En raison de leur origine synthétique et de leur structure aromatique, les molécules colorantes sont très stables et non biodégradables, ce qui rend leur élimination des eaux usées difficile. De nombreux colorants sont toxiques, mutagènes et cancérigènes, et leur rejet dans l'environnement pose un problème sérieux. Il est donc important de développer une technique efficace pour éliminer ces polluants avant de les rejeter dans l'environnement. Les procédés d'adsorption et d'oxydation avancée (POA) sont considérés comme des technologies vertes pour le traitement des eaux usées. Cependant, ces technologies ne sont pas sans limites. L'adsorption est un procédé plutôt lent et la nécessité de régénérer continuellement les adsorbants usés est considérée comme un inconvénient. D'un autre côté, certains procédés d'oxydation avancés nécessitent l'apport de produits chimiques coûteux tandis que d'autres tels que le procédé Fenton sont limités par certaines conditions opérationnelles. Ainsi, la combinaison de l'adsorption avec les POAs peut améliorer les performances du traitement et réduire la durée du traitement et les besoins en produits chimiques/énergie. De plus, les limitations spécifiques d'un procédé individuel peuvent être résolues grâce à l'intégration des procédés. Par exemple, l'adsorption est confrontée à des problèmes d'épuisement des adsorbants et à la nécessité de régénérer les adsorbants usés. Des procédés d'oxydation avancés peuvent être utilisés pour dégrader les polluants organiques adsorbés, conduisant à la régénération de l'adsorbant.

Le cuivre et les matériaux contenant du cuivre sont les catalyseurs les plus étudiés après le fer en raison de leur potentiel d'application dans le procédé Fenton hétérogène sur une large gamme de pH. D'autre part, les matériaux mésoporeux ont suscité un énorme intérêt dans la communauté scientifique en raison de leurs propriétés texturales intéressantes, telles que des surfaces spécifiques très élevées, une taille de pores uniforme et un grand volume de pores. Ces propriétés permettent d'envisager leur utilisation dans divers domaines, comme la catalyse et l'adsorption. Pour cette raison, dans ce travail le choix a porté sur les matériaux mésoporeux à base de cuivre.

L'objectif de ce travail est de concevoir de nouveaux matériaux hydroxydes bi fonctionnels qui peuvent agir à la fois comme adsorbants et catalyseurs respectueux de l'environnement pour éliminer les différents types de colorants.

La 1^{ère} partie de ce travail décrit la synthèse d'un nouveau matériau mésoporeux, « le chlorure de cuivre tribasique dopé au fer », en remplaçant le cuivre par le fer dans le réseau $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ à l'aide d'une méthode simple et respectueuse de l'environnement. Cela a été réalisé pour stabiliser la phase paratacamite, qui existe généralement sous une forme métastable, et pour améliorer ses capacités d'adsorption et ses propriétés catalytiques. Il s'agit de la première structure de type chlorure de cuivre tribasique avec Fe^{3+} comme cation trivalent synthétisé par une méthode simple de coprécipitation. Il fournit également une voie permettant de former un nouvel adsorbant et catalyseur de Fenton qui n'a pas encore été rapporté à notre connaissance. À cet effet, la présence du fer dans une matrice de dichlorure de cuivre tribasique s'est avérée très performante dans ce type d'application.

En raison de leur structure unique, et leur grande surface spécifique, les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) contenant du Cu sont devenus intéressants en tant qu'adsorbants et catalyseurs Fenton. En effet, les oxydes métalliques mixtes issus de l'HDL présentent également un grand intérêt, par ce qu'ils sont des solides à caractère acido-basique susceptibles d'intervenir dans de nombreuses réactions d'oxydation catalytiques. Par conséquent, La 2^{ème} partie ce travail fournit la préparation d'un HDL contenant le Cu, Zn et Cr, puis appliqué à notre connaissance pour la 1^{ère} fois comme adsorbant, catalyseur de Fenton et électro-catalyseur au traitement de l'eau à faible coût et pour une utilisation à long terme.

Le présent manuscrit est divisé en trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à une description des connaissances actuelles relatives aux colorants et aux procédés de traitement des eaux usées, basée notamment sur le procédé d'adsorption et les techniques d'oxydation avancée (POA), et se focalise sur les procédés de Fenton et de l'électro-oxydation. Puis, une synthèse bibliographique des matériaux hydroxydes étudiés (Les dichlorures de cuivre tribasique et les hydroxydes double lamellaires).
- Le deuxième chapitre est dédié à la description de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé lors de cette recherche.
 - Enfin, le troisième et dernier chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail. La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation des matériaux synthétisés. La seconde partie est dédiée à l'élimination par combinaison adsorption/Fenton-like de deux colorants anioniques « le

Rouge congo et le Méthyle orange » en utilisant le dichlorure de cuivre tribasique synthétisé. La troisième partie présente les résultats d'élimination du méthyle orange et du bleu de méthylène par l'hydroxyde double lamellaire à base de cuivre synthétisé, par différentes techniques ; l'adsorption, le Fenton-like et l'électro-oxydation. Une étude de régénération de l'adsorbant/catalyseur sera effectuée afin d'envisager une meilleure applicabilité industrielle.

Enfin, le manuscrit se terminera par une conclusion générale et des perspectives de ce travail.



CHAPITRE I : Revue bibliographique

INTRODUCTION

La croissance rapide de la population et l'industrialisation ont intensifié le problème de la pollution de l'eau à l'échelle mondiale. Les colorants constituent une grande famille de composés organiques qui partagent la propriété commune de colorer de manière permanente différents tissus (cuir, plastique, papier, etc.). Ils se caractérisent par une structure chimique stable, ayant un ou plusieurs cycles aromatiques, étant non biodégradables et résistants à l'autoépuration. Cependant, la contamination par les colorants peut causer une nuisance visuelle dans l'eau contaminée, bien que certains de ces colorants aient des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement même à faible dose. Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans un large éventail d'industries parmi lesquelles les industries du textile sont les principaux consommateurs. Généralement, le rejet des effluents industriels chargés d'une variété de ces composés sans aucun traitement curatif générera un péril gigantesque pour l'écosystème aquatique et la santé humaine.

Pour limiter l'arrivée de ces polluants réfractaires dans l'environnement, des stratégies efficaces de traitement écologique ont été développées. Parmi lesquels l'adsorption, l'oxydation chimique, la technologie membranaire, la coagulation, la dégradation photocatalytique, la dégradation microbienne aérobie et anaérobie ont été largement rapportées dans la littérature. Divers matériaux naturels et synthétiques, tels que le charbon actif, le graphène, les nanotubes de carbone, les zéolites, les polymères et les argiles, peuvent être utilisés comme adsorbants ou catalyseurs pour l'élimination des colorants.

Ce chapitre sera consacré aux différentes techniques et matériaux utilisés dans le domaine de l'élimination des colorants. Il serait judicieux de faire d'abord le point sur les colorants et leur impact sur l'environnement. Ensuite, une attention particulière sera donnée aux matériaux à base de cuivre sélectionnés comme objet d'étude dans cette recherche.

1^{ère} PARTIE : COLORANTS ET TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX RÉSIDUAIRES

I.1. COLORANTS SYNTHÉTIQUES

I.1.1. Définition

Les colorants sont des substances qui ont la propriété d'absorber les rayonnements lumineux dans une partie du spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de la lumière non absorbée par les colorants, mais réfléchiée. Ils sont constitués d'un assemblage de chromophore, le principal élément de structure responsable de l'absorption de la lumière dans les molécules de colorant, c'est-à-dire un système électronique délocalisé avec des doubles liaisons conjuguées. Les chromophores contiennent souvent des hétéroatomes avec des électrons non liés comme N, S et O comme $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ et cycles quinoïdes. La plupart des colorants contiennent également des auxochromes, des substituants électroattracteurs ou donneurs d'électrons qui intensifient ou modifient la couleur du chromophore en modifiant l'énergie globale du système électronique. Ils améliorent aussi la solubilité du colorant et augmentent son affinité aux matières comme la fibre. Les auxochromes typiques sont $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ et $-OH$ [1][2].

I.1.2. Classification des colorants synthétiques

Les colorants peuvent être classés selon différents critères : la structure chimique du colorant, plus précisément la nature de son groupe chromophore ou selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur sur les différents substrats (solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation ... qui dépend du groupe auxochrome ou de la nature de la liaison colorant-substrat). Outre ce qui précède, les colorants sont également regroupés en fonction de la charge de leurs particules lors de leur dissolution dans une solution aqueuse, tels que les colorants anioniques, cationiques et non ioniques.

Dans cette partie, nous allons présenter en détail les colorants anioniques (le Rouge congo et le méthyle orange) et les colorants cationiques (le bleu de méthylène) qui font l'objet de la présente étude.

I.1.2.1. Colorants anioniques

Les colorants comportant des substituants chargés négativement sont appelés colorants anioniques ou acides. Les colorants anioniques comprennent de nombreux composés des classes les plus variées de colorants, qui présentent des différences caractéristiques de structure (tels que les colorants azoïques, anthraquinone, et nitro) mais possèdent en commun des substituants ioniques solubles dans l'eau [3].

Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide). En revanche, les colorants acides ont un effet nocif sur l'être humain puisqu'il s'agit d'acides sulfoniques organiques [4].

- **Rouge congo : propriétés et applications**

Le Rouge congo (RC) est un colorant diazoïque direct, connu sous des noms communs tels que CR 4B, C.I. 22120, Rouge coton B, Rouge coton C, Rouge direct 28, Rouge cosmos, Rouge direct Y et Rouge direct R. Le RC contient deux chromophores azoïques (-N=N-) et des auxochromes acides (-SO₃H) liés aux structures benzéniques. La structure chimique du CR est illustrée dans le tableau I.2 et est obtenue en mélangeant deux molécules d'acide naphthénique avec de la benzidine tétrazotée. Un colorant bleu est obtenu et transformé en sel disodique rouge par relargage avec du chlorure de sodium [5], [6].

Le RC peut être utilisé comme indicateur de pH, changeant de couleur dans la plage de pH 3 à 5. Le RC trouve des applications pratiques dans de nombreuses industries telles que le textile, les cosmétiques, les pigments, le cuir, l'alimentation, la pharmacie, la pâte à papier et le papier, son utilisation intensive entraîne une pollution industrielle [7].

- **Méthyle orange : propriétés et applications**

Le Méthyle orange autrement appelée l'hélianthine, l'orange de méthyle ou encore orangé III, est un colorant azoïque synthétique. Il est reconnu comme colorant acide ou anionique. Une fois dissous dans une solution aqueuse, le MO sera sous forme basique. En revanche, lorsque la solution devient plus acide, la couleur de la solution passe du jaune-orangé au rouge. Cet avantage du MO fait que ce colorant est devenu bien connu sous le nom d'indicateur de Hammett pour le titrage de l'acidité solide [8].

Il est largement utilisé dans les industries du textile, du cuir, de l'imprimerie, de la fabrication du papier, de la pharmacie, de la transformation alimentaire et dans les laboratoires de recherche [9], [10].

Les principales propriétés physico-chimiques de MO et RC sont regroupées dans le tableau I.1.

I.1.2.2. Colorants cationiques

Les colorants cationiques (également appelés colorants basiques), comprennent diverses structures chimiques basées sur des groupes aromatiques substitués. Ils sont hydrosolubles et produisent des cations colorés en solution. Les principales classes chimiques de colorants cationiques sont : le triarylméthane, l'acridine, la diazahémicyanine, la cyanine, l'hémocyanine, l'oxazine et la thiazine [11].

Tableau I. 1. Quelques propriétés physico-chimiques de RC, MO et BM [12]–[14].

Nom du composé	Rouge Congo	Méthyle orange	Bleu de méthylène
Nom selon l'IUPAC	[Benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonate de sodium]	4-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl] diazényl} benzènesulfonate de sodium	[Chlorure de 3,7-bis (diméthylamino) phénothiazin-5-ium]
Famille	Colorant azoïque acide	Colorant azoïque acide	Colorant basique
Apparence	Poudre rouge foncé	Poudre jaune orangé	Poudre, inodore, vert foncé
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	696,663	327,33	319,85
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20 °C	25	5	50
pka	Environ 4	3,4	3,8
λ_{max} (nm) à pH libre	497	464	665

Les colorants basiques sont très visibles et ont une brillance et une intensité de couleur élevée. Ils sont largement utilisés par l'industrie textile dans la teinture de la laine, de l'acrylique, de la soie et du nylon. Cependant, ils sont stables en raison de la présence de groupes aromatiques et de divers groupes fonctionnels renforcent l'effet récalcitrant des colorants [15].

Ces colorants sont considérés comme toxiques et peuvent provoquer des effets nocifs tels que des dermatites allergiques, des irritations cutanées, des mutations et des cancers [16]. Ils s'adsorbent facilement et efficacement sur la surface chargée négativement des adsorbants par attraction électrostatique. Cependant, l'efficacité de l'adsorption différera en fonction de la surface et des groupes fonctionnels présents sur la surface d'adsorbant [17], [18].

▪ **Bleu de méthylène : propriétés et applications**

Parmi les colorants cationiques courants qui ont été largement utilisés comme polluants modèles dans les études d'adsorption de colorants, le bleu de méthylène. Ces propriétés générales sont présentées dans le tableau I.1.

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant basique qui appartient au groupe des thiazines. Il a de nombreuses applications potentielles dans les industries du textile, de la pharmacie, du papier, de la teinture, de l'impression, de la peinture, de la médecine et de l'alimentation.

En raison de sa couleur très intense, même à faible concentration, il est le colorant le plus courant dans l'industrie textile. Le BM adhère fortement dans les espaces interstitiels des fibres de coton et se fixe fermement sur les tissus [19]. Ce colorant est également utilisé comme photosensibilisateur, indicateur d'oxydo-réduction, indicateur optique redox en chimie analytique et dans l'analyse de traces de tensioactifs anioniques.

I.1.3. Impacts des colorants synthétiques sur la santé et l'environnement

La teinture est une cause majeure de pollution des eaux et participe largement à l'impact environnemental de l'industrie textile. En général, les rejets des colorants synthétiques dans l'environnement peuvent causer de nombreux problèmes esthétiques et toxicologiques, tels que :

- ① Les colorants sont intrinsèquement visibles. Des rejets mineurs d'effluents peuvent provoquer une coloration anormale des eaux de surface qui capte l'attention du public et des autorités [20] ;

- ② La capacité des colorants à absorber ou à réfléchir la lumière du soleil pénétrant dans l'eau, réduisent la transmission de la lumière solaire, ce qui a des effets drastiques sur la croissance des bactéries et perturbe leurs activités biologiques. Ceci constitue une menace pour les chaînes alimentaires des organismes.
- ③ Les colorants présents dans les eaux usées subissent des modifications chimiques et biologiques, consomment l'oxygène dissous du cours d'eau et détruisent la vie aquatique. [21].
- ④ Les colorants ont tendance à séquestrer les ions métalliques, produisant une toxicité pour les poissons et autres organismes [10], [20].
- ⑤ La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe, et chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes. Par exemple, de nombreux colorants azoïques et/ou leurs produits de dégradation provenant des effluents se sont révélés toxiques, potentiellement cancérigènes et peuvent conduire à la formation de cancer de la vessie chez l'homme, de tumeurs, d'allergies, d'anomalies nucléaires chez les animaux de laboratoire et d'aberrations chromosomiques dans les cellules de mammifères [22].

Par conséquent, les études sur le traitement des effluents textiles ont été principalement centrées sur le développement d'un processus d'élimination efficace et rentable.

I.2. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES POLLUANTS EN PHASE LIQUIDE

Les technologies généralement utilisées pour traiter les effluents peuvent être regroupées en trois catégories : (i) procédés chimiques, (ii) physiques et (iii) biologiques [23]. Cependant, le choix de la technique de traitement des eaux usées est une tâche difficile qui implique la prise en compte de plusieurs facteurs, notamment la fiabilité des équipements de traitement, l'espace disponible pour la construction des installations de traitement, la qualité souhaitée de l'eau finie, les contraintes d'élimination des déchets et les coûts d'investissement et d'exploitation [24].

En raison de leur coût élevé et des problèmes d'élimination, bon nombre des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées n'ont pas été largement appliquées à grande échelle dans les industries du textile et du papier. À l'heure actuelle, il n'existe pas de procédé unique permettant un traitement adéquat, principalement en raison de la nature complexe des effluents [25].

I.2.1. Procédés physiques

Le traitement physique comprend la filtration sur membrane, coagulation et floculation, échange d'ions, adsorption, etc. Les procédés de séparation membranaire tels que l'osmose inverse (RO), la nanofiltration (NF) et la microfiltration (MF) ont également été utilisées avec succès dans le traitement de l'eau chargée de colorants. Cependant, le blocage des pores et l'encrassement des membranes au cours de ces processus restent des limites importantes [26].

La coagulation a été largement utilisée pour éliminer la couleur des eaux usées textiles. Les coagulants inorganiques courants sont le sulfate d'aluminium, la chaux, le sulfate ferrique ou ferreux et le chlorure de polyaluminium (PAC). Cependant, le problème majeur de cette méthode est que le recyclage des produits chimiques coûteux utilisés dans ce processus n'est pas réalisable et qu'ils finissent par être jetés ; déchets solides toxiques et colorés générés qui nécessitent également des voies et moyens d'élimination [27]. Une façon de réduire les coûts du processus consiste à appliquer la floculation ionique avec des tensioactifs carboxylates à faible coût.

L'échange d'ions est une technique bien développée impliquant un échange d'ions mobiles à partir d'une solution externe liée électrostatiquement aux groupes fonctionnels au sein d'une matrice solide [28]. Elle est utilisée pour purifier, séparer et décontaminer les solutions aqueuses et autres solutions contenant des ions. Malgré ses nombreuses applications, la méthode d'échange d'ions présente des limites, car elle génère des déchets très concentrés qui nécessitent une élimination prudente. Généralement, elle est inefficace pour traiter toutes les catégories de colorants et pour les eaux usées contenant de fortes concentrations d'ions métalliques tels que Fe, Mn, Al, etc [29].

Parmi les processus physiques, la technologie d'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et éprouvées ayant une application potentielle dans le traitement des eaux usées. Ceci est en raison de son excellente efficacité, de sa flexibilité, de son faible coût, de sa facilité d'utilisation, de son insensibilité aux polluants toxiques, consommation d'énergie réduite, commodité et simplicité de conception. De plus, cette technique n'entraîne la génération d'aucune matière toxique [11], [25]. Mais elle ne peut que transférer la pollution d'une phase à une autre, nécessitant un traitement ultérieur plus coûteux.

I.2.2. Procédé d'adsorption

Le terme adsorption fait référence à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide). La substance qui s'accumule à

l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel se produit l'adsorption est adsorbant [30]. L'adsorption peut être classée en deux types : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). Les Principaux critères de ces deux types sont regroupées dans le tableau I.2 [31].

Tableau I. 2. Principaux critères qui permettent de différencier les types d'adsorption.

L'adsorption physique	L'adsorption chimique
- Forces d'attraction faibles intraparticulaires entre l'adsorbat et l'adsorbant telles que les forces de Van der Waals.	- La formation d'une forte liaison chimique entre les espèces adsorbées et l'adsorbant.
- Réversible dans la plupart des cas.	- Généralement irréversible.
- Chaleur d'adsorption isostérique d'une amplitude comprise entre 5 et 40 kJ/mol	- Chaleur comprise entre 40 et 125 kJ/mol

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes : (1) diffusion des molécules depuis la phase massive vers l'espace d'interface dite diffusion externe ; (2) diffusion de molécules à travers le film liquide vers la surface des grains dite diffusion extra granulaire ; (3) diffusion intra granulaire (transfert de la matière de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ; et (4) Interaction d'adsorption de molécules au contact des sites actifs. Une fois adsorbées, ils sont considérés comme immobiles [32].

I.2.2.1. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des colorants sur les matériaux adsorbants est une condition préalable au choix des meilleures conditions opératoires pour le procédé en batch à grande échelle. Les données expérimentales de la cinétique en batch pour le colorant adsorbé peut être analysées en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intra particulaire. Ces modèles sont répertoriés comme suit [33]–[35] :

① Modèle du pseudo premier ordre décrit par Lagergren :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I.1})$$

② Modèle du pseudo second ordre décrit par Lagergren :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.2})$$

③ Modèle de la diffusion intra particulaire :

$$q_t = k_{\text{int}} \cdot t^{1/2} + I \quad (\text{I.3})$$

Où q_e et q_t (mg.g^{-1}) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et au temps t (min), respectivement, k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) sont les constantes de vitesse du pseudo-premier et second ordre respectivement. k_{int} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$) est la constante de la diffusion intra particule et I (mg.g^{-1}) est l'interception.

I.2.2.2. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'une masse d'adsorbant et un flux de déchets colorants sont en contact pendant une période suffisamment longue, un équilibre entre la quantité de colorant adsorbée et la quantité restant en solution se développe. Pour tout système dans des conditions d'équilibre, la quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre est calculée comme suit :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{I.4})$$

Où C_0 , C_e et C_t (mg.L^{-1}) sont les concentrations d'adsorbat initiale, à l'équilibre et au temps t (min) respectivement. V (L) est le volume de la solution d'adsorbat et m (mg) est la masse d'adsorbant.

L'isotherme fait référence à la relation entre les concentrations d'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide et la quantité d'adsorption à l'équilibre sur la phase solide à une certaine température. L'isotherme d'adsorption est importante pour expliquer la façon dont l'adsorbant interagira avec l'adsorbat et donne une idée de la capacité d'adsorption. Il joue un rôle important dans la compréhension du mécanisme d'adsorption.

Plusieurs modèles d'isotherme sont présentés dans la littérature. Les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus largement utilisés pour décrire l'isotherme d'adsorption [36]. Les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich ne s'appliquent qu'aux systèmes d'adsorption en batch où un temps suffisant est prévu pour permettre l'équilibre entre le colorant polluant en solution et le colorant adsorbé sur la surface de l'adsorbant.

a) Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes spécifiques au sein de l'adsorbant, et il a été utilisé avec succès pour de nombreux processus d'adsorption monocouche. L'équation de Langmuir s'exprime par la relation suivante [37] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.5})$$

Où K_L ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$) est la constante d'adsorption de Langmuir, q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption maximale.

La transformée linéaire de ce modèle peut s'écrire sous deux formes différentes ;

- Modèle de l'isotherme de Langmuir-1

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{I.6})$$

- Modèle isotherme de Langmuir-2

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.7})$$

La "favorabilité" de l'isotherme d'adsorption est vérifiée par le paramètre d'équilibre de Hall ou le facteur de séparation (R_L) déterminé à partir de l'isotherme de Langmuir, il peut être estimé par l'équation (I.8) [38] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.8})$$

Pour un processus favorable, R_L doit être compris entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$).

b) Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich considère une surface d'adsorption hétérogène qui présente des sites disponibles inégaux avec des énergies d'adsorption différentes. Ce modèle est représenté comme suit [39]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{I.9})$$

Avec : K_F [$(\text{mg}/\text{g}) (\text{L}/\text{mg})^{1/n}$] est la constante d'adsorption de Freundlich et n est le facteur d'hétérogénéité. La forme linéaire de ce modèle peut être exprimée comme suit :

$$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(K_F) + \frac{1}{n} \text{Ln}(C_e) \quad (\text{I.10})$$

I.2.2.3. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Un système de classification des isothermes a été décrit par Giles et al et les divise tous, par leur pente initiale, en quatre classes principales, appelées par commodité les classes S « sigmoïdale », L « Langmuir », H « haute affinité » et C « partition constante », et en outre en plusieurs sous-groupes, 1, 2, 3, 4, ou max, comme le montre la figure I.1 [40].

- **Classe « S »**

La direction initiale de la courbure montre que l'adsorption devient plus facile à mesure que la concentration augmente. En pratique, la courbe S apparaît généralement lorsque trois conditions sont remplies : la molécule de soluté (a) est monofonctionnelle, (b) a une attraction intermoléculaire modérée, la faisant se regrouper verticalement en rangée régulière dans la couche adsorbée, et (c) rencontre une forte concurrence, pour les sites substrats, de la part des molécules du solvant ou d'une autre espèce adsorbée [41].

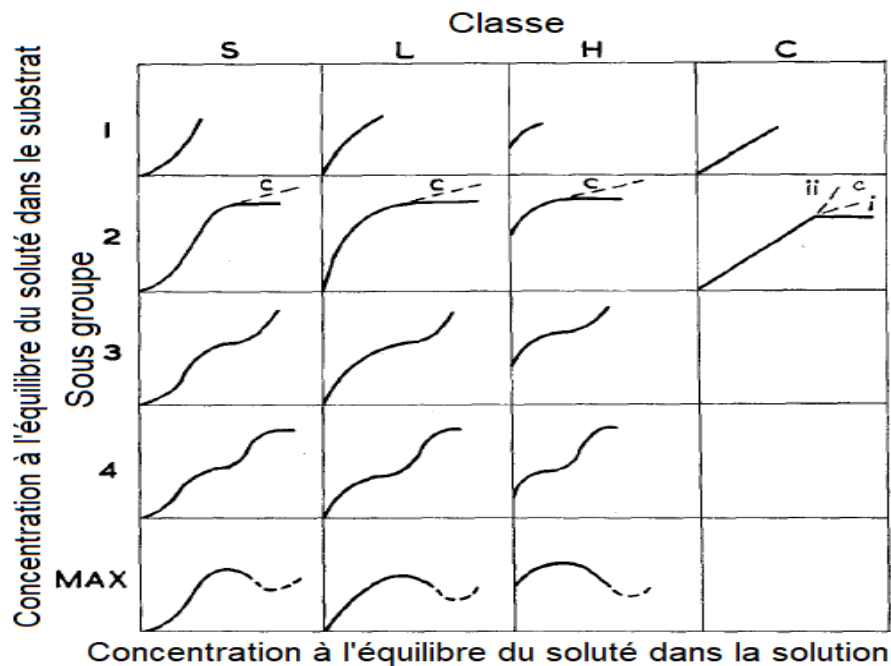


Figure I. 1. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [40].

- **Classe « L »**

Cette classe dite de Langmuir, la courbure initiale montre qu'à mesure que de plus en plus de sites dans le substrat sont remplis, il devient de plus en plus difficile pour une molécule de soluté bombardant de trouver un site vacant disponible. Cela implique soit que la molécule de soluté adsorbée n'est pas orientée verticalement (Ils sont plus susceptibles d'être adsorbés à plat) soit qu'il n'y a pas de forte concurrence du solvant.

- **Classe « H »**

Il s'agit d'un cas particulier de la courbe L, dans lequel le soluté a une affinité si élevée que dans les solutions diluées, il est complètement adsorbé, ou du moins il ne reste aucune quantité mesurable dans la solution. La partie initiale de l'isotherme est donc verticale.

- **Classe « C »**

Ceci est caractérisé par la répartition constante du soluté entre solution et substrat, jusqu'à l'adsorption maximale possible, où se produit un changement brusque vers un plateau horizontal. Les conditions favorisant la courbe C semblent être un substrat poreux avec des molécules flexibles et des régions de différents degrés de cristallinité et un soluté avec une affinité plus élevée pour le substrat que celle du solvant.

Fondamentalement, la linéarité montre que le nombre de sites d'adsorption reste constant ; c'est-à-dire que plus de soluté est adsorbé, plus de sites doivent être créés. Une telle situation pourrait survenir lorsque le soluté exerce une plus grande attraction sur les molécules du substrat que le solvant lui-même. Le soluté pourrait alors rompre les liaisons entre substrats plus facilement que le solvant et, si ses dimensions moléculaires étaient appropriées, pourrait pénétrer dans la structure du substrat dans des régions non déjà pénétrées par le solvant. L'action s'arrête brusquement lorsque les régions les plus cristallines du substrat sont atteintes [41].

I.2.2.4. Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques qui doivent être pris en compte pour déterminer le processus d'adsorption sont les changements d'enthalpie standard (ΔH°), d'entropie standard (ΔS°) et d'énergie libre standard (ΔG°) dus au transfert de la mole unitaire de soluté de la solution vers l'interface solide-liquide. Celles-ci nous renseignent sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption, le degré de désordre à l'interface solide-liquide et la spontanéité du processus respectivement [42].

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par les relations suivantes :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{I.11})$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln(K_d) \quad (\text{I.12})$$

À l'équilibre $\Delta G = 0$, et ΔG° peut être calculé à l'aide de la relation ci-dessous :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_d) \quad (\text{I.13})$$

Avec R (8,314 J/mol.K) est la constante universelle des gaz, T (K) est la température absolue de la solution et K_d est le coefficient de distribution qui peut être calculé comme suit : $K_d = q_e / C_e$.

À partir de (I.11) et (I.13) les valeurs de ΔH° et ΔS° peut être calculées à l'aide de l'équation suivante :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.14})$$

I.2.2.5. Facteurs affectant l'adsorption

Les facteurs qui influencent l'efficacité de l'adsorption comprennent l'interaction adsorbat-adsorbant, la surface spécifique de l'adsorbant, le rapport adsorbant/adsorbant, la taille des particules adsorbantes, la température, le pH initial, ... L'optimisation de ces conditions contribuera grandement au développement d'un processus de traitement d'élimination des colorants à l'échelle industrielle. Dans ce qui suit, certains des facteurs affectant l'adsorption des colorants sera discutée.

a) Effet du temps de contact et de la concentration initiale du polluant

L'efficacité de l'élimination du polluant augmente à mesure que le temps de contact augmente. L'effet de la concentration initiale du colorant dépend de la relation immédiate entre la concentration du colorant et les sites disponibles sur une surface adsorbante. En général, le pourcentage d'élimination du colorant diminue avec une augmentation de la concentration initiale du colorant, ce qui peut être dû à la saturation des sites d'adsorption sur la surface adsorbante. D'un autre côté, l'augmentation de la concentration initiale du colorant entraînera une augmentation de la capacité de l'adsorbant, ce qui peut être dû à la force motrice élevée pour le transfert de masse à une concentration initiale élevée du colorant [36]. Donc, à une concentration plus faible, le rapport entre le nombre initial de molécules de colorant et la surface disponible est faible, par la suite, l'adsorption fractionnée devient indépendante de la concentration initiale. Cependant, à une concentration élevée, les sites d'adsorption disponibles deviennent moins nombreux [43].

b) Effet du pH sur l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption dépend du pH de la solution, puisque la variation du pH entraîne une variation du degré d'ionisation de la molécule adsorbée et des propriétés de surface de l'adsorbant. Le pH auquel la charge de surface est nulle est appelé point de charge nulle (PCN ou PZC en anglais) et est généralement utilisé pour quantifier ou définir les propriétés électrocinétiques d'une surface. La valeur du pH est utilisée pour décrire le PCN uniquement pour les systèmes dans lesquels H^+/OH^- sont les ions déterminants du potentiel [36].

c) Effet de la température

La température est un indicateur de la nature de l'adsorption, qu'il s'agisse d'un processus exothermique ou endothermique. Si la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, alors l'adsorption est un processus endothermique. Cela peut être dû à l'augmentation de la mobilité des molécules de colorant et à une augmentation du nombre de sites actifs pour l'adsorption avec l'augmentation de la température. La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est un processus exothermique. L'augmentation de la température peut diminuer les forces d'adsorption entre les espèces de colorants et les sites actifs sur la surface adsorbante en raison d'une diminution de la capacité d'adsorption [3], [36].

d) Effet de la quantité d'adsorbant

Généralement, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation du dosage d'adsorbant, la quantité de sites de sorption à la surface de l'adsorbant augmentant en augmentant la quantité d'adsorbant. L'effet du dosage de l'adsorbant donne une idée de la capacité d'un colorant à être adsorbé avec la plus petite quantité d'adsorbant, afin de reconnaître l'efficacité de l'adsorbant d'un point de vue économique [3].

I.2.3. Procédés biologiques

Le traitement biologique est souvent l'alternative la plus économique par rapport à d'autres procédés physiques et chimiques. Il est basé sur des boues activées contenant divers microorganismes aérobies et anaérobies, notamment des champignons, des bactéries et des algues vertes. L'élimination biologique des colorants des eaux usées industrielles peut être classée en deux catégories : le traitement anaérobie (effectué en l'absence d'oxygène libre) et le traitement aérobie. Généralement, les deux processus combinés sont effectués pour le traitement des eaux usées [27]. Les produits finaux après traitement aérobie sont le dioxyde de carbone, l'eau et la biomasse, tandis qu'ils sont le dioxyde de carbone, le méthane et la biomasse après le traitement anaérobie [44].

L'utilisation de microorganismes pour l'élimination des colorants synthétiques des effluents industriels présente des avantages considérables ; tels qu'un coût relativement faible, une faible quantité de boues produites que les autres méthodes, nécessitant beaucoup moins de temps et le rejet de substances de minéralisation non toxiques. Les procédés biologiques sont généralement respectueux de l'environnement et peuvent également être adaptés aux procédés technologiques de traitement des eaux usées fonctionnant selon des principes stricts

de chimie verte [45]. Cependant, leur application est souvent limitée en raison de contraintes techniques. Le traitement biologique nécessite une vaste superficie et est limité par la sensibilité aux variations diurnes, le faible taux d'élimination et l'inefficacité du traitement des composants colorants récalcitrants [46], [47].

I.2.4. Procédés chimiques « Procédés oxydatifs »

Ce type de procédé est le plus couramment utilisé, cela est principalement dû à sa simplicité d'application et les contaminants organiques sont généralement oxydés en CO₂ et H₂O. L'oxydation du polluant s'effectue à l'aide d'agents oxydants tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ou le permanganate de potassium. Le principal agent oxydant est généralement le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Par cette technique divers contaminants organiques peuvent être efficacement éliminés tels que les colorants. Cependant, Les méthodes d'oxydation conventionnelles entraînent la production de boues résultant de l'utilisation de produits chimiques et, en outre, l'élimination des boues est coûteuse. Il existe également la possibilité qu'un problème de pollution secondaire surgisse en raison de l'utilisation excessive de produits chimiques [48].

Le procédé d'oxydation unique ne peut pas être suffisant et efficace ; par conséquent, la combinaison des quelques procédés d'oxydation avec ou sans utilisation des catalyseurs hétérogènes conduit à des procédés d'oxydation avancée. Ces derniers sont capables de surmonter les inconvénients liés aux traitements conventionnels des eaux usées.

I.2.5. Procédés d'oxydation avancée (POA)

I.2.5.1. Définition

Les POAs sont des procédés alternatifs de traitement des eaux usées, impliquent la génération de radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour affecter la purification de l'eau. Les radicaux hydroxyles sont des espèces extraordinairement réactives, qui attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10⁶ à 10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹.

La polyvalence des POAs est également renforcée par le fait qu'elles offrent différentes voies possibles de production de radicaux hydroxyles, capables de dégrader de divers composés organiques et fonctionnent généralement avec moins d'énergie que l'oxydation directe. Ils permettent ainsi un meilleur respect des exigences spécifiques du traitement. Le potentiel de réduction de divers oxydants est présenté dans le tableau I.3. Le

radical hydroxyle est le deuxième oxydant le plus puissant précédé du fluor, et il réagit 10^6 à 10^{12} fois plus vite que l'ozone selon le substrat à dégrader [49], [50].

Tableau I. 3. Potentiel standard d'oxydation des oxydants courants [50].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
Fluor (F_2)	3,03
Radical hydroxyle ($\bullet OH$)	2,80
Oxygène atomique (O)	2,42
Ozone (O_3)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)	1,77
Permanganate de potassium ($KMnO_4$)	1,67
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1,5
Acide hypochloreux ($HClO$)	1,49
Chlore (Cl_2)	1,36
Oxygène (O_2)	1,23
Dioxyde de chlore (ClO_2)	1,5

La classification des POAs courantes selon les méthodes de phase réactive (homogène et hétérogène) est illustrée sur la figure I.2.

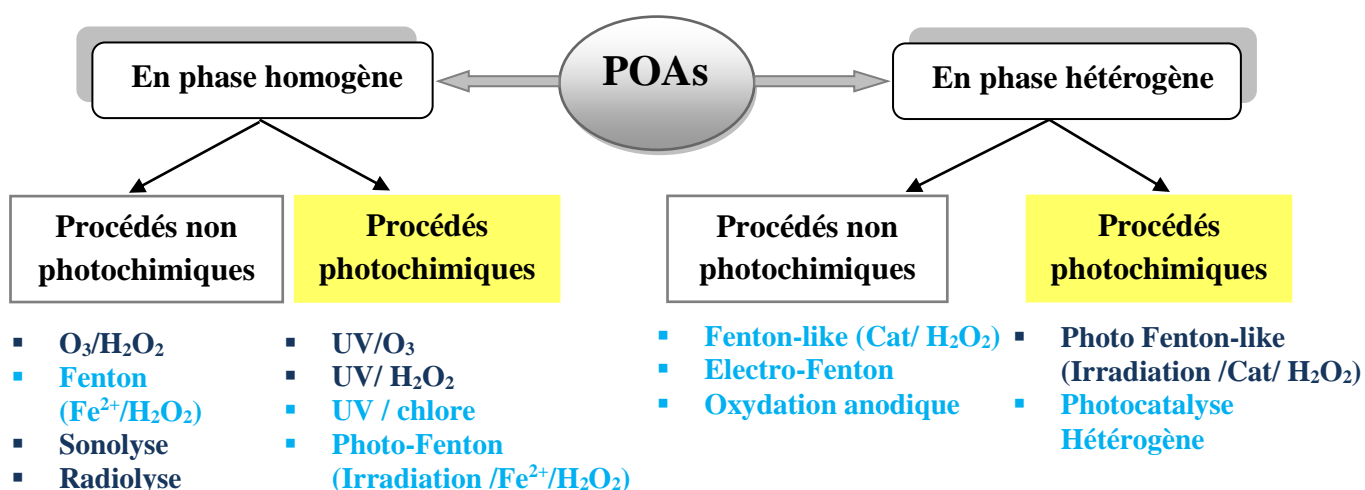
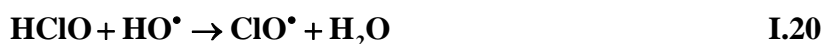


Figure I. 2. Technologies POAs courantes.

I.2.5.2. Photolyse

La photolyse est appelée photodégradation par irradiation de la lumière UV appliquée pour dégrader les composés qui absorbent la lumière à des longueurs d'onde plus courtes. L'interaction de la lumière avec les molécules provoque la dégradation des molécules en fragments plus simples. Les procédés de cette méthode incluent ; photolyse directe, photolyse basée sur H_2O_2 (UV/ H_2O_2), photo-Fenton, UV/chlore...

La photolyse du chlore est un procédé d'oxydation avancé qui repose sur le clivage photo-lytique du chlore libre disponible (c'est-à-dire l'acide hypochloreux et l'hypochlorite) pour générer une suite d'oxydants réactifs, notamment les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et les espèces réactives du chlore (RCS), c'est-à-dire ClO^\bullet , $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et Cl^\bullet , ont été générés dans ce procédé (réactions I.15–20) capables de dégrader les contaminants organiques. Cl^\bullet est plus sélectif que OH^\bullet , mais réagit à des vitesses presque contrôlées par diffusion avec des composés riches en électrons. $\text{Cl}_2^{\bullet-}$ et ClO^\bullet sont généralement moins réactifs que OH^\bullet et Cl^\bullet , mais ils réagissent sélectivement avec certains composés organiques [51].

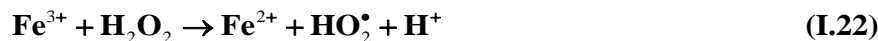


I.2.5.3. Procédé Fenton et Fenton-like

I.2.5.3.1. Procédé conventionnel de Fenton

Parmi les différents procédés POAs, les réactions de Fenton se distinguent, car elles sont simples à appliquer et peuvent être facilement manipulées. De plus, il n'y a aucune exigence concernant les sources de lumière ou l'énergie électrique nécessaire respectivement à la photocatalyse et à l'électrocatalyse [52].

La réaction de Fenton a été découverte par Henry John Horstman Fenton en 1894 et il rapporta que le H_2O_2 pouvait être activé par les ions ferreux Fe(II) pour générer les radicaux hydroxyles afin d'oxyder l'acide tartrique [53]. Les mécanismes radicaux classiques de Fenton impliquent principalement les réactions suivantes (21)-(24) [54] :



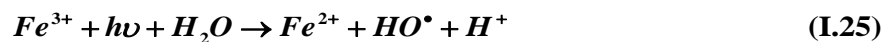
Le radical HO^\bullet est généré à partir de la réaction (I.21) par transfert d'électrons. Cependant, il peut être éliminé par l'un ou l'autre des réactifs de Fenton, comme indiqué dans les réactions (I.23 et I.24). Par conséquent, le rapport molaire optimal entre l'ion fer et le peroxyde d'hydrogène doit être déterminé expérimentalement pour minimiser le piégeage indésirable. Bien que la réaction (I.22) indique que le Fe^{3+} produit à partir de la réaction (I.21)

peut être réduit en Fe^{2+} , il ne peut pas être un catalyseur dans le système Fenton, car la constante de vitesse de la réaction (I.22) est inférieure de plusieurs ordres à celle de la réaction (I.21). Par conséquent, Fe^{3+} forme des boues de fer dans des conditions typiques de traitement de l'eau et des eaux usées. Les boues doivent être éliminées séparément, augmentant ainsi la complexité du traitement et les coûts opérationnels.

Il convient de noter que la génération de radicaux hydroxyles au cours de la réaction de Fenton n'est la plus efficace que dans des conditions de pH acide. En conséquence, l'application de la réaction de Fenton pour le traitement des eaux usées est limitée en pratique. Sur la base du schéma de traitement Fenton classique, diverses méthodes pouvant améliorer ce procédé, tels que le rayonnement, l'électrochimie et les catalyseurs hétérogènes ; trois procédés Fenton modifiés sont proposés, notamment le système photo-Fenton, le système électro-Fenton et le système Fenton-like.

I.2.5.3.2. Procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est un procédé Fenton photo-assisté impliquant l'irradiation lumineuse provenant d'un rayonnement solaire naturel ou d'une source de lumière artificielle. Le but principal est d'améliorer la réduction induite du Fe^{3+} dissous en Fe^{2+} (réaction I.25), afin d'augmenter le taux de radicaux libres hydroxyles.



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle.

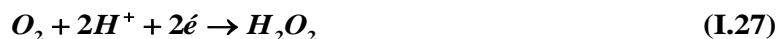
Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet d'augmenter l'activité catalytique du fer, mais aussi de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (réaction I. 26) (le système H_2O_2/UV) [55].



I.2.5.3.3. Procédé électro-Fenton

Dans le système électro-Fenton, le peroxyde d'hydrogène est produit par réduction électrochimique de l'oxygène à la cathode (réaction I.27), alors que les ions ferreux sont produits en solution par dissolution anodique d'une électrode de fer. Sinon, le peroxyde d'hydrogène produit réagit avec le Fe^{2+} ajouté initialement à la solution pour former des

radicaux hydroxyles (I.21) avec la possibilité de le régénérer électrochimiquement par réduction du fer ferrique à la cathode. Dans ce procédé, les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode [55], [56]. Les polluants organiques réfractaires sont facilement minéralisés ou dégradés après avoir été attaqués par les radicaux hydroxyles.



I.2.5.3.4. Procédé Fenton-like

Les procédés Fenton-like sont constitués de procédés hétérogènes et homogènes. Les procédés hétérogènes de type Fenton peuvent être établis en remplaçant Fe^{2+} dans le réactif de Fenton par un catalyseur solide, tandis que les procédés homogènes sont dus à une combinaison d'autres complexes d'ions métalliques/ions métalliques-ligand organique et H_2O_2 . Dans la catalyse Fenton hétérogène, HO^\bullet peut être généré sur la base de la décomposition catalysée de H_2O_2 par du fer (ou d'autres métaux de transition) contenant des catalyseurs solides.

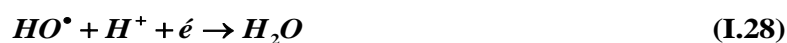
Dans les systèmes de type Fenton, le pH, la concentration de H_2O_2 , le dosage du catalyseur et la température de la réaction ont été largement étudiés en raison de leur effet significatif sur la capacité d'oxydation du réactif de type Fenton [57], [58].

I.2.5.3.5. Paramètres d'effet importants dans les procédés hétéro/homogènes de type Fenton

a) Le pH du milieu

Le procédé Fenton dépend fortement du pH de la solution. Cependant, dans plusieurs études, les chercheurs sont toujours parvenus à des conclusions différentes concernant le pH.

Dans les processus homogènes de type Fenton, de nombreux chercheurs ont signalé que cette plage de pH 2,5–3,0 était l'optimale pour la dégradation de la plupart des composés organiques. Ces études ont montré qu'avec une diminution du pH (<2,5), l'effet piègeur des radicaux HO^\bullet par H^+ devient plus fort. De plus, le peroxyde est solvaté en présence d'une forte concentration d'ions H^+ pour former un ion oxonium stable $[H_3O_2]^+$. Les ions oxonium rendent le peroxyde d'hydrogène plus stable et réduisent sa réactivité avec les ions ferreux (I.28 et I.29) [50], [58].



Au contraire, pour un $\text{pH} > 3,0$ l'activité du réactif de Fenton est réduite en raison de la présence d'oxohydroxydes de fer relativement inactif et de la formation d'un précipité d'hydroxyde ferrique. De plus, l'auto-décomposition du peroxyde d'hydrogène est accélérée (I.30) à pH élevé [59].



Cependant, il existe également des résultats différents issus d'un petit nombre d'études ont révélé qu'à pH 6, un meilleur résultat de traitement était obtenu. Comme dans le cas de You et al. [60] qui ont utilisé le Fe^{3+} comme catalyseur homogène de type Fenton, pour éliminer 90,35% de l'alcool de mélasse. Cela pourrait être dû à la coagulation des espèces ferriques, qui peuvent jouer un rôle important en conditions neutres.

Dans les **procédés hétérogènes de type Fenton**, certaines études (voir le tableau I.7 [61]–[65]) ont révélé que 2 ou 3 était toujours le meilleur pH , tandis que d'autres (voir le tableau I.7 [66]–[68]) ont montré que des conditions neutres (même alcalines) pouvaient permettre d'obtenir une meilleure efficacité de traitement des eaux usées organiques. Certains types de catalyseurs pourraient jouer un rôle catalytique principalement par la dissolution des ions métalliques de la surface du catalyseur, tandis que d'autres types de catalyseurs pourraient jouer principalement par l'intermédiaire des sites actifs situés à leur surface. Dans le premier cas, l'augmentation du pH pourrait arrêter/ralentir le lessivage des ions métalliques de la surface du catalyseur solide et inactiver les ions métalliques dans la phase aqueuse en raison de l'hydrolyse et de la précipitation. Pour le dernier cas, les catalyseurs pourraient être plus résistants au pH , car ils jouent le rôle catalytique via les sites actifs.

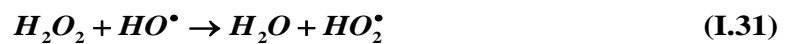
Selon la déclaration ci-dessus, l'étude de la valeur/plage optimale du pH pourrait être une question complexe, mais importante, qui ne peut être déterminée qu'expérimentalement. Néanmoins, les études précédentes ont présenté une tendance positive à l'élargissement de la plage de pH , car au moins certaines études (en particulier dans les systèmes hétérogènes) ont montré une efficacité de traitement des eaux usées satisfaisante dans des conditions neutres/alcalines [58].

b) Concentration de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

La concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial dans la détermination de l'efficacité globale du processus de dégradation. Habituellement, il a été observé que le % de dégradation du polluant augmente avec l'augmentation du dosage de peroxyde d'hydrogène.

Un dosage insuffisant de H_2O_2 entraînera une diminution de l'efficacité du traitement des eaux organiques en raison d'un déficit en HO^\bullet généré par la décomposition du H_2O_2 sous

catalyse [58]. Au contraire, un dosage excessif de H_2O_2 n'est pas recommandé. Premièrement, la présence de peroxyde d'hydrogène est nocive pour de nombreux organismes [69] et affectera de manière significative l'efficacité globale de la dégradation, lorsque l'oxydation de Fenton étant utilisée comme prétraitement à l'oxydation biologique. Deuxièmement, un dosage excessif de H_2O_2 augmenterait le coût du traitement de manière significative lorsque le volume de l'eau est très élevé. Troisièmement, un excès de H_2O_2 pourrait entraîner une augmentation de la DCO de l'effluent. Bien que ce type de DCO ne puisse pas nuire à l'environnement, il est probable que la qualité des eaux usées traitées ne satisfasse pas aux normes de rejet en raison de la DCO inoffensive [58]. Un autre effet négatif du peroxyde d'hydrogène est le piégeage des radicaux hydroxyles générés, qui se produit en grande quantité de peroxyde d'hydrogène (I.31) [50].



Ainsi, le dosage du peroxyde d'hydrogène doit être ajusté de manière à ce que la totalité de la quantité soit utilisée, ce qui peut être déterminé expérimentalement.

c) Dosage du catalyseur

Une augmentation du dosage du catalyseur est parfois bénéfique pour améliorer le taux d'élimination des matières organiques dans les eaux usées. Cependant, le dosage excessif du catalyseur dans les processus hétérogènes et homogènes de type Fenton peut avoir un effet négatif. Selon la réaction (I.32) le HO^\bullet généré serait consommé par l'excès du catalyseur.



Dans les procédés homogènes de type Fenton, une concentration excessive entraînerait la génération d'un grand volume de boues, ce qui augmenterait la nécessité de procédés ultérieurs de traitement des boues. En outre, la concentration de métaux dans l'effluent pourrait dépasser la norme régionale de rejet pour les eaux usées, ce qui entraînerait des problèmes supplémentaires en raison de la nécessité d'un traitement ultérieur de l'effluent.

De même, dans les procédés hétérogènes, le coût de production du catalyseur solide pourrait être un paramètre limitant. Une quantité du catalyseur plus élevée augmenterait évidemment le coût du traitement des eaux usées. En outre, le recours au recyclage du catalyseur est également recommandé en fonction des résultats d'étude de sa stabilité [58].

Donc, une optimisation du dosage du catalyseur dans les processus hétérogènes et homogènes de type Fenton devrait être réalisée.

d) Température

Des études limitées sont disponibles décrivant l'effet de la température sur le taux de dégradation, puisque, les conditions ambiantes peuvent être utilisées en toute sécurité avec une bonne efficacité. Selon certains chercheurs, l'efficacité du traitement peut être améliorée en augmentant la température, car des températures plus élevées peuvent fournir plus d'énergie pour vaincre l'énergie d'activation de la réaction puis l'accélérer en augmentant sa constante de vitesse selon l'équation d'Arrhenius [70]–[72].

Cependant, lorsqu'une température plus élevée ($> 40^{\circ}\text{C}$) était appliquée, des conclusions différentes ont été tirées dans des différentes études. Ils pourraient être associés à la compétition entre la dégradation organique par l'attaque de HO^{\bullet} et la réaction secondaire (I.23). Avec une augmentation de la température, plus de HO^{\bullet} peut être généré. La vitesse de la réaction de dégradation des matières organiques et la réaction secondaire (I.23) peuvent toutes deux être accélérées en raison de températures plus élevées. Cependant, les différentes énergies d'activation (E) de la réaction entre les matières organiques et HO^{\bullet} entraîneront des résultats différents.

Selon la déclaration ci-dessus, bien que l'augmentation de la température soit toujours bénéfique pour le traitement des eaux usées, une attention particulière doit être portée lorsque la température est supérieure à 40°C . Une température optimale spécifique doit être déterminée expérimentalement, car différents catalyseurs peuvent présenter des performances différentes en termes de vitesse de réaction de dégradation organique [58].

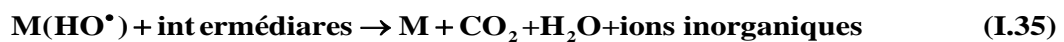
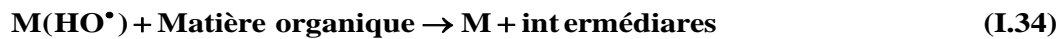
I.2.5.4. Procédé électrochimique (Oxydation anodique)

La simplicité de l'équipement et la facilité d'utilisation, le faible coût de construction, l'absence de génération de boues, la minéralisation des polluants sans ajout de produits chimiques et la compatibilité environnementale (car le principal réactif est l'électron) sont parmi les avantages des procédés d'oxydation électrochimiques avancées (POEA) [73]. L'oxydation anodique (OA) est le procédé électrochimique le plus populaire pour éliminer les polluants organiques des eaux usées. Il consiste en l'oxydation des polluants dans une cellule électrochimique par :

(1) Oxydation anodique directe, c'est-à-dire le transfert direct d'électrons vers l'anode, ce qui donne une très mauvaise décontamination ; mais dans certains cas, ce processus est moins efficace. Il est aussi caractéristique des électrodes « actives ».

(2) Oxydation indirecte ou médiée via une réaction chimique avec des espèces électrogénérées à la surface de l'anode telles que le radical hydroxyle (réaction I.33) ou l'hypochlorite (dans le cas de la présence des chlorures).

Comme le montre la réaction I.33, le H₂O est d'abord déchargé à la surface de l'anode (M) pour former HO[•]. Puis, selon les réactions (I.34) et (I.35), les matières organiques sont oxydées par les radicaux hydroxyles adsorbés M(HO[•]) pour compléter la minéralisation [74].



L'efficacité de la décontamination par les deux procédés est affectée par plusieurs conditions telles que le temps de réaction, le type et la concentration de l'électrolyte, la densité de courant, la passivation des électrodes, la structure du polluant et la température. Néanmoins, le matériau de l'anode joue le rôle le plus important dans la performance des procédés de l'OA et la stabilité de l'anode est l'une des plus grandes limites de ses procédés.

Sur la base des interactions du radical HO[•] produit avec la surface de l'anode, les anodes sont classées en deux groupes, à savoir l'anode active et l'anode non active. Les anodes « actives » possèdent des radicaux HO[•] chimisorbés ont un faible surpotentiel de dégagement d'oxygène et conduisent à une oxydation incomplète des polluants organiques. Le dioxyde de ruthénium (RuO₂), le dioxyde d'iridium (IrO₂), le platine (Pt) et le graphite sont les anodes actives les plus populaires. Au contraire, les anodes « non actives » ont un surpotentiel de dégagement d'oxygène élevé produisent des radicaux HO[•] physisorbés favorisant une minéralisation complète du composé organique en H₂O et CO₂. Les électrodes de dioxyde de plomb (PbO₂), d'étain (SnO₂), de diamant recouvert de bore (BDD) et de TiO₂ sont classées comme anodes non actives.

L'anode BDD a le potentiel de dégagement d'oxygène et la stabilité les plus élevés parmi les anodes non actives. Cependant, son coût élevé et sa fabrication compliquée constitue une contrainte majeure. À cet égard, les substrats recouverts d'oxydes métalliques peuvent constituer une alternative appropriée pour le traitement des eaux usées [75].

Un autre facteur important influençant l'efficacité de la décomposition des polluants est le type de système électrochimique appliqué. Différentes options de systèmes électrochimiques, tels que les réacteurs à bain ou à flux et les réacteurs avec compartiments anodique et cathodique séparés, ont été testées pour le traitement des solutions colorantes. El-Ghenymy et al. [76] ont rapporté l'efficacité de dégradation plus élevée des polluants dans une

cellule divisée en compartiments anodique et cathodique par rapport au processus mené dans une cellule non divisée. Ce phénomène résulte d'un meilleur transport de masse et d'une concentration plus élevée d'oxydants générés dans l'espace anodique. En outre, le processus réalisé dans une cellule divisée a limité les réactions secondaires à la surface de l'anode ainsi que diminué les processus de réduction de certains intermédiaires à la cathode. Basha et al. [77] ont comparé l'efficacité d'élimination de la DCO et la consommation d'énergie pour les procédés d'oxydation électrochimique réalisés dans un réacteur à bain avec et sans recirculation des effluents. Les études susmentionnées ont montré que l'application d'un réacteur à recirculation garantit de meilleurs résultats.

L'oxydation électrochimique est l'une des techniques les plus efficaces utilisées dans le traitement des eaux usées textiles. Elle est largement utilisée dans la dégradation de divers polluants, notamment les effluents pharmaceutiques [78], les pesticides [79], et les colorants [80].

I.2.5.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), pour former des sites électrodonneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction.

Lors de l'exposition du photo catalyseur à des photons d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à celle de la bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), un électron dans une bande de valence (BV) remplie d'électrons est excité vers une bande de conduction vacante (BC) et laisse derrière lui un trou positif (h^+) dans la BV. Ces paires électron-trou (e^- et h^+) peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface entraînant la génération d'espèces actives qui dégradent les molécules cibles [44].

Le mécanisme photo catalytique peut être résumé comme suit (réactions I.36-I.38) et la figure I.3 montre le schéma du principe de cette méthode.



Parmi les différents semi-conducteurs les plus utilisés est le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, non toxique, facile à produire et à utiliser, stable, peu coûteux et actif

d'un point de vue photocatalytique. Toutefois l'inconvénient majeur de procédé est la désactivation du catalyseur (TiO_2).

La dégradation photocatalytique est un moyen efficace de traiter les polluants organiques présents dans les eaux usées, difficiles à dégrader par les méthodes conventionnelles. Il est en effet possible d'oxyder les anions, nitrite, sulfite, cyanure et bromate en d'autres composés inoffensifs tels que NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_2 et Br^- , respectivement. La photocatalyse permet également de détruire les polluants biologiques pathogènes tels que les virus, bactéries et moisissures. De plus, si du peroxyde d'hydrogène ou de l'ozone est ajouté dans le réacteur, l'irradiation pourra servir également à la photolyse de ces oxydants et, ainsi, produire plus de radicaux hydroxyles [55].

L'utilisation du catalyseur lors du procédé photocatalytique peut s'effectuer de deux manières différentes, soit sous une forme dispersée ou soit sous une forme fixe (support catalytique).

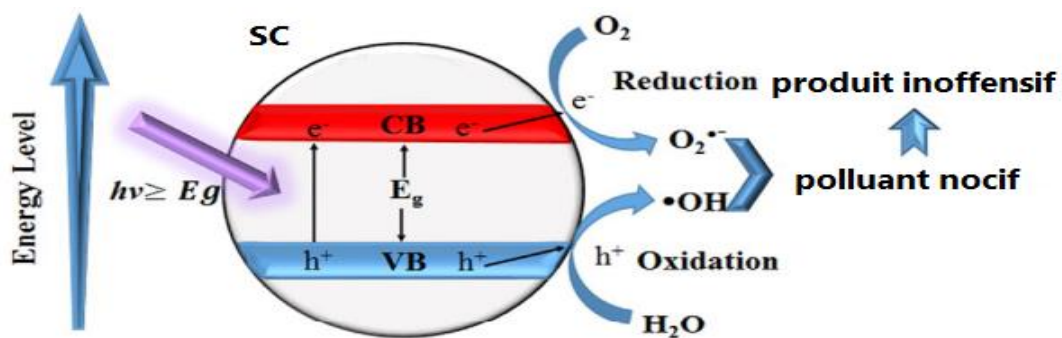


Figure I. 3. Schéma réactionnel de la photocatalyse hétérogène [81].

2^{ème} PARTIE : MATÉRIAUX


Cette partie du chapitre I donne un aperçu de deux types des matériaux hydroxydes ; les dichlorures de cuivre tribasique et les hydroxydes doubles lamellaires en particulier leurs applications dans le domaine de la catalyse environnementale.

I.3. DICHLORURES DE CUIVRE TRIBASIQUES (DCTB)

I.3.1. Généralités

Le dichlorure de cuivre tribasique est un composé chimique inorganique de formule $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Il se produit naturellement à la suite de la corrosion sur les structures contenant du cuivre, appelées « maladie du bronze » [82]. Ce minéral a été créé industriellement pendant une longue période en raison de sa variété d'utilisations, notamment comme fongicide, colorant en pyrotechnie, pigment de verre et de céramique, catalyseur et complément alimentaire pour les animaux de ferme. Le tableau I.4 présente ses différentes propriétés physico-chimiques.



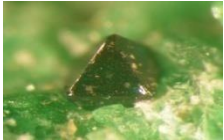
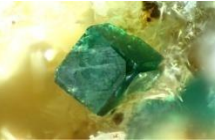
Tableau I. 4. Propriétés physico-chimiques de DCTB [83].

	
Nom chimique par IUPAC	Chlorure de cuivre tribasique (DCTB)
Formule chimique	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$
Poids moléculaire	213,57
Apparence	Poudre vert pâle
Densité	3,5 g/cm ³
Point de fusion	250°C
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans les acides et l'ammoniaque
Structure	Atacamite: orthorhombic Paratacamite: rhombohedral Clinoatacamite: monoclinic Botallackite: monoclinic

I.3.2. Structures

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est connu pour exister sous forme de ses polymorphes, atacamite, botallackite, paratacamite et clinoatacamite. Tableau I.5 ci-dessous rassemble les caractéristiques cristallographiques de ces structures.

Tableau I. 5. Cristallographie de différentes structures de DCTB.

Structures				
	 Atacamite	 Botallackite	 Paratacamite	 Clinoatacamite
Système cristallin	Orthorhombique	Monoclinique	Rhomboédrique	Monoclinique
Groupe d'espace	Pnma	P2 ₁ /m	R3	P2 ₁ /m
Paramètres de la maille (Å)	a= 6,03 / b= 9,12 c= 6,86	a= 5,71 / b= 6,12 c= 5,63	a= 13,65 c= 14,04	a= 6,15 / b= 6,81 c= 9,10
Volume de la maille (Å³)	377,53	197,10	2266,98	376,58

L'atacamite (parfois appelé $\beta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) est l'un des minéraux qui a tendance à se répartir dans les zones désertiques. Elle a été découverte dans le désert d'Atacama qui est considéré comme la région la plus dure du monde. Ce minéral a été découvert en 1801 par Dmitri de Gallitzin dans la région d'Atacama au Chili.

La structure d'atacamite, contenant deux atomes de Cu et de groupement hydroxyle cristallographiquement indépendants dans l'unité asymétrique. Les deux atomes de Cu présentent de manière caractéristique une géométrie de coordination octaédrique déformée de Jahn-Teller (4+2) : chaque Cu est lié aux quatre groupes OH les plus proches avec une distance Cu-OH de 2,01 Å ; de plus, l'un des atomes de Cu est lié à deux atomes de Cl (à 2,76 Å) pour former un octaèdre $[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$, et l'autre atome de Cu est lié à un atome de Cl (à 2,75 Å) et à un OH distant (à 2,36 Å) pour former un octaèdre $[\text{Cu}(\text{OH})_5\text{Cl}]$. Les deux différents types d'octaèdres sont liés par les arêtes pour former un cadre tridimensionnel (Figure I.4) [84], [85].

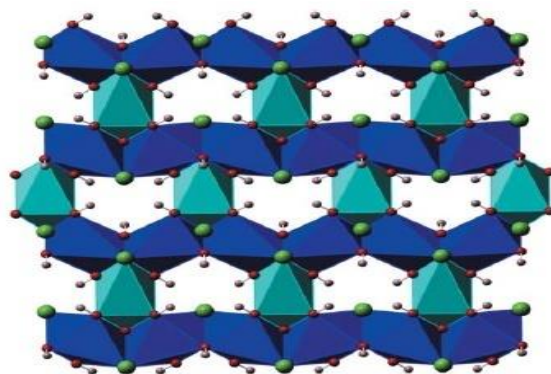


Figure I. 4. Feuilletés polyédriques d'atacamite [86].

Les polyèdres $\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2$ sont représentés en bleu, alors que, les polyèdres $\text{Cu}(\text{OH})_5\text{Cl}$ sont en bleu sarcelle. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, les atomes de Cl en vert et Cu en nuances de bleu. Les plus petites sphères représentent des atomes d'hydrogène.

La **botallackite**, $\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a été décrite en 1865 par A.H. Church. Comme se produisant à la mine Botallack, dans les Cornouailles, en Angleterre il porte le nom de la région [87].

Similaire à l'atacamite, il existe deux types différents de géométries de coordination du Cu : les octaèdres déformés de Jahn-Teller $[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$ et $[\text{Cu}(\text{OH})_5\text{Cl}]$. Mais ces octaèdres s'assemblent de différentes manières. Chaque octaèdre partage six arêtes avec les octaèdres environnants, formant une structure de type feuille bidimensionnelle parallèle à (100). Les feuilles adjacentes sont maintenues ensemble par une liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène de groupement hydroxyle d'une feuille et les atomes de chlore opposés dans les autres feuilles (Figure I.5) [88][89].

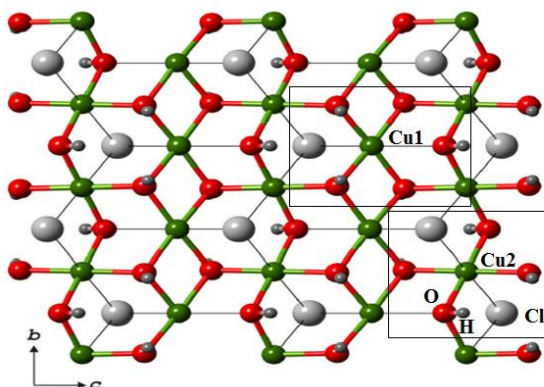


Figure I. 5. Projection d'une couche de la botallackite parallèlement à l'axe a [89]
(Encadré : coordination et liaison du Cu dans la botallackite).

Son nom est dérivé de son association avec l'atacamite. On le trouve au Chili, à la mine Botallack, dans les Cornouailles, à Broken Hill, en Australie, et en Italie à Capo

Calamita sur l'île d'Elbe. **La paratacamite** a une sous-structure bien développée avec quatre atomes de Cu cristallographiquement indépendants dans l'unité asymétrique. Les atomes de Cu présentent trois types différents de géométries de coordination octaédriques. Une représentation de sa structure est illustrée à la Figure I.6.

- La structure contient des feuilles d'octaèdres $\text{CuCl}_2(\text{OH})_4$ déformés de Jahn-Teller, parallèles à (001) partageant les arêtes (M3 et M4). Entre les feuilletts se trouvent deux sites métalliques cristallographiquement indépendants (M1 et M2), tous deux coordonnés par six ligands OH^- .
- Le premier site Cu est lié à deux groupes OH proches à 1,93 Å et à quatre groupes OH étirés à 2,20 Å pour former un octaèdre compressé axialement (2+4) $[\text{Cu}(\text{OH})_6]$,
- Le deuxième restant est lié à six groupes OH équivalents à 2,12 Å pour former un octaèdre régulier $[\text{Cu}(\text{OH})_6]$.

Ces octaèdres compressés et réguliers réticulent les couches octaédriques $[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$ adjacentes pour former une charpente tridimensionnelle.

L'existence de l'octaèdre régulier $[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ est inhabituelle et il a été démontré qu'une substitution partielle de Zn ou Ni par Cu sur ce site particulier est nécessaire pour stabiliser la structure de la paratacamite à température ambiante (Figure I.6) [90]–[92].

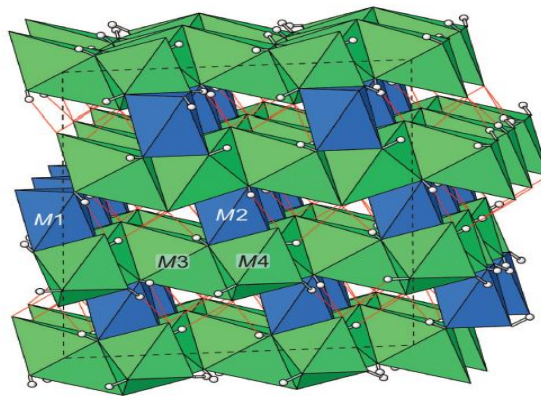


Figure I. 6. Structure cristalline de la paratacamite-(Mg) légèrement inclinée vers le bas sur l'axe a avec l'axe c vertical [91].

Les atomes H sont représentés par des sphères blanches. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes rouges. La cellule unitaire est indiquée par une ligne pointillée.

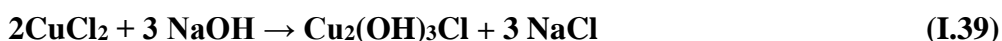
La structure de **la clinoatacamite (γ -polymorph)** est très proche de celle de la paratacamite. Mais l'octaèdre $[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ est déformé par Jahn-Teller. Les octaèdres déformés de Jahn-Teller $[\text{Cu}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$ partagent les arêtes pour former des couches partiellement occupées parallèles à (101). Les couches adjacentes d'octaèdres sont décalées, de sorte que les

sites vacants d'une feuille s'alignent sur les sites occupés de la feuille voisine. Les octaèdres $[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ relient les couches pour former un réseau tridimensionnel [93], [94].

I.3.3. Méthodes de Synthèse

Avant 1994, la production industrielle à grande échelle de chlorure de cuivre basique était consacrée à la fabrication soit d'un fongicide pour la protection des cultures, soit d'un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés de cuivre. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ était préparé par oxydation à l'air de $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ dans une solution salée. Le $\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}$ résultant est ensuite chauffé à $60 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ et aéré pour effectuer l'oxydation et l'hydrolyse. Le produit de ce procédé est constitué de particules fines d'une taille de $1 \sim 5 \text{ }\mu\text{m}$ et peut être utilisé comme fongicide agricole [95].

Le $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ est généralement produite par hydrolyse d'une solution de chlorure de cuivre dans des conditions basiques [96], [97]. La valeur du pH de la solution a été strictement contrôlée dans une plage très étroite par l'ajout d'une base forte telle que NaOH et KOH suivant la réaction (I.39) :



D'autre part, une base faible ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) a été ajoutée pour préparer du $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ monocristallin avec une morphologie bien contrôlée à partir d'une solution aqueuse de chlorure de cuivre, en utilisant la réaction de bihydrolyse de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [98].

Le procédé hydrothermal permet un bien meilleur contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules de paratacamite [99] ; cependant, ses inconvénients sont l'exigence d'une température élevée et également d'une pression élevée.

Récemment, **une méthode délicate** a été appliquée aux nanoparticules de paratacamite dans des solutions d'acide chlorhydrique, en utilisant des nanoparticules de cuivre à coque d'oxyde comme précurseur (réactions I.40 - I.42). Les inconvénients de cette voie sont : la procédure compliquée, le contrôle strict de la concentration d'acide chlorhydrique et les matières premières coûteuses [100].



Avec $\text{XOH} = \text{NaOH}$ ou KOH



Des investigations systématiques des mécanismes de formation ont montré que la formation de phase et la morphologie cristalline de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont régies par la

concentration en hydroxyde, c'est-à-dire le pH [101]. Par ailleurs, la composition et la phase de l'hydroxyde de chlorure de cuivre résultant sont sensibles au rapport Cu:OH, au traitement thermique et à l'agitation [102].

Les résultats de l'étude de Pollard et al. [103] ont montré que la cristallisation des trihydroxychlorures de cuivre est contrôlée par une série d'étapes concurrentes. La botallackite est la première phase à se former et la moins stable et peut recristalliser rapidement dans la plupart des conditions pour former soit de l'atacamite, soit de la paratacamite. La botallackite ne devrait se former que là où la solution responsable a été éliminée ou séchée pendant la réaction. La recristallisation de l'atacamite en paratacamite est thermodynamiquement favorisée à température ambiante. Cependant, toutes deux peuvent se former dans des conditions étroitement liées. Les études de Lewin et al. ont suggéré que le rapport hydroxyle/chlorure en solution ou la présence de complexes de chlorure de cuivre plus élevés étaient des facteurs importants pour déterminer si l'atacamite ou la paratacamite se formait [104], [105].

I.3.4. Application comme catalyseur

Un ensemble de littérature [82], [106], [107] s'est concentré sur les structures et les propriétés de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en raison de leur rôle dans la dégradation d'artefacts anciens. Cependant, ce minéral a fait l'objet de plus d'attention en raison de ses propriétés chimiques et physiques uniques. Il a reçu une attention croissante dans la recherche fondamentale en raison de la présence de ses propriétés magnétiques intéressantes [108].

Cependant, il existe également un grand intérêt pour ce minéral pour un certain nombre d'applications dans les domaines de la prévention de la corrosion [109], de l'agriculture [110], de l'absorption et le stockage de l'hydrogène [99] et des catalyseurs [111], [112]. Par exemple, la paratacamite a retenu l'attention en tant qu'espèce active dans la catalyse hétérogène de la synthèse du carbonate de diméthyle (DMC) et du carbonate de diéthyle (DEC) [113], [114]. $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a été proposé pour la dégradation photocatalytique du colorant facilitée par le Cu^+ formé de manière intermédiaire et sa réoxydation en Cu^{2+} [99], [115]. Xiaoman Yang et al. [116] ont rapporté la synthèse des nanofleurs uniformes de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et ses performances de réaction photo-Fenton pour la dégradation des colorants. Wei et al. [117] ont synthétisé des microsphères de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ par un procédé de lyophilisation « a freeze drying process », qui présentait une capacité d'adsorption de BM élevée.

I.4. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)

I.4.1. Définition

Découverts en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle, les matériaux type hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDLs), également nommés argiles anioniques, sont des matériaux peu abondants dans la nature, mais facilement synthétisables en laboratoire [118]. Ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, il résulte donc d'un mélange d'hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium et se trouvent dans le milieu naturel, sous forme de feuillets déformés ou de masse fibreuse et dans l'espace interfeuillelet des ions carbonates et des molécules d'eau [119].

I.4.2. Description Structurale

La structure et les propriétés de l'HDL ont été démontrées pour la première fois par Allmann et Taylor [120], [121]. Elle dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, est basée sur des unités octaédriques $M(OH)_6$ qui se compose de cation Mg^{2+} entourés par des groupements hydroxyle OH. Ces unités octaédriques sont collées par les arêtes et forment des couches infinies, avec des liaisons O-H perpendiculaires au plan des couches. Dans les phases HDLs, des cations trivalents M^{3+} substituent une partie des cations M^{2+} dans les couches induisant ainsi la formation de feuillets chargés positivement ou la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. Cet excès de charge positif est compensé par des anions et des molécules d'eau qui se trouve dans l'espace interfeuillelet et permettent l'électroneutralité, comme le montre la Figure I.7. La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

La formule générale de l'HDL est : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^{x-}$, avec : X^{y-} est l'anion interfoliaire de valence y ; n est le nombre des molécules d'eau déterminée généralement par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques ; x présent le taux de métal trivalent ou la fraction du cation trivalent dans la structure sa valeur comprise entre $(0.20 \leq x \leq 0.33)$ [122].

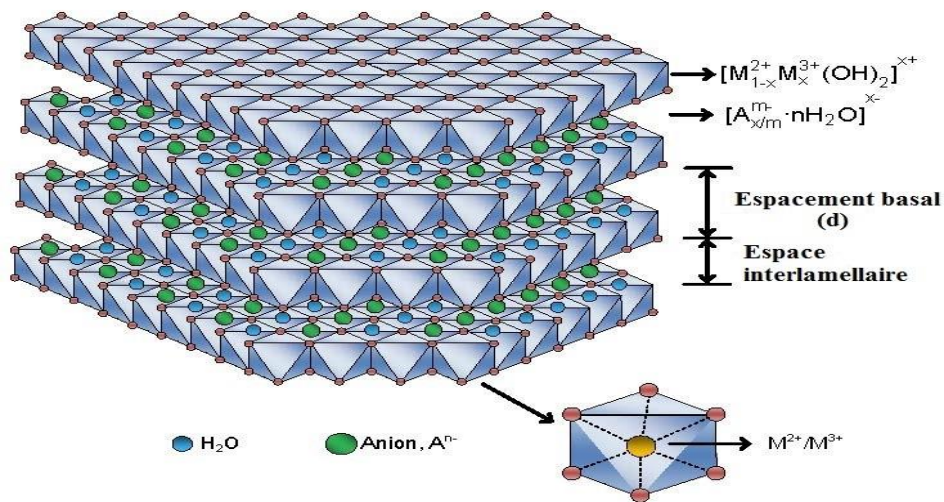


Figure I. 7. Représentation schématique de la structure des HDLs [123].

▪ Nature des cations M(II) et M(III)

De nombreux métaux divalents tels que : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn... et trivalents (M^{3+} : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga...) peuvent former les feuillets de l'HDL. Par condition que les rayons ioniques soient dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62- 0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al : 0,53Å. Les HDLs peuvent aussi être obtenus avec un couple (Li-Al) monovalent-trivalent [124] et (Co-Ti) une association divalent-tétraivalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets [125].

▪ Anions interlamellaires

L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent, son épaisseur est déterminée par leurs nombres, tailles, charges, orientations, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [126], [127]. Elle dépend aussi de la température et de l'humidité relative, ainsi que la nature du solvant. L'anion carbonate possède la plus grande affinité avec les phases hydroxydes doubles lamellaires à cet effet, il se trouve dans les matrices naturelles.

Dans le cas des phases synthétiques, il semble possible d'intercaler tout anion stable dans les conditions expérimentales et qu'il n'y ait pas de contraintes stériques ou géométriques, cependant, afin d'éviter toute pollution par les anions carbonate en gardant prudent de travailler sous atmosphère inerte et avec de l'eau décarbonatée afin d'éviter toute pollution par les anions carbonate [118].

Jusqu'à présent, de nombreux espèces anioniques de nature organique ou inorganique ont été intercalés dans l'espace interfeuille, y compris [128] :

- ⊕ Oxo-anions non métalliques (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , $\text{BrO}_4^- \dots$) ;
- ⊕ Halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) ;
- ⊕ Anions oxométallates (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \dots$) ;
- ⊕ Complexe anionique $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-} \dots$;
- ⊕ Anions organiques (CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^- \dots$) ;
- ⊕ Polymères anioniques (polyacrylate, polystyrène sulfonates, brins d'ADN ...).

▪ Taux du métal trivalent

La plage $0,2 \leq x \leq 0,33$ est généralement reconnue comme étant appropriée pour la synthèse de composés HDL, c'est-à-dire que le rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ est compris entre 2:1 et 4:1. Brindley et Kikkawa [129] expliquent ces limites par l'augmentation des répulsions électrostatique entre le métal trivalent dans les feuillets si $x > 1/3$, et aussi par la répulsion entre les espèces anioniques interlamellaires. Cet excès d'octaèdres contenant du M^{3+} conduit également à la formation de $\text{M}(\text{OH})_3$. De manière analogue, la limite inférieure pourrait correspondre à une grande distance entre ces anions interlamellaire qui mènent à une chute des domaines interfoliaires entraînant aussi la précipitation de $\text{M}(\text{OH})_2$.

I.4.3. Propriétés des HDLs

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles :

- ✱ Une surface spécifique relativement élevée allant de **50 à 80 m^2/g** pour les HDLs non calcinés [130], alors qu'elles dépassent **200 m^2/g** pour les phases calcinées [131].
- ✱ Une dispersion homogène des ions métalliques permettant un effet synergétique entre les éléments qui favorise, par exemple, le développement de propriétés basiques [132] ;
- ✱ Effet mémoire, permettant la reconstruction de la structure d'originale (après calcination jusqu'à **500 °C**) par contact avec des solutions contenant divers anions [133], [134] ;
- ✱ Une bonne capacité d'échanges anioniques, en raison de leur charge des couches positive et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. En outre, l'échange d'anions est l'étape centrale pour l'intercalation des anions fonctionnels ainsi que pour la délamination des HDLs [135].

I.4.4. Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs techniques couramment utilisées pour la préparation des HDLs, et chaque technique possède ses propres avantages et inconvénients par rapport à l'autre.

I.4.4.1. Coprécipitation (méthode directe)

La coprécipitation directe est une technique largement utilisée pour synthétiser de différents HDLs. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée de cations métalliques divalents et trivalents dans un rapport préfixé en ajoutant une substance basique contenant l'anion à intercaler tout en maintenant le pH à une valeur constante [136] ; supérieur au pH requis pour la formation de l'HDL et inférieur à celui requis pour précipiter les cations métalliques sous forme d'hydroxydes métalliques.

Pour avoir une bonne organisation de la phase préparée, l'addition des réactifs doit être lente suivie par un traitement hydrothermal afin de faciliter la cristallisation du produit obtenu. En général, les sels de nitrate ou de chlorure de l'ion métallique sont utilisés pour la synthèse en raison de leur faible affinité pour les couches chargées positivement, permettant une modification facile de l'anion intercouche en fonction des besoins spécifiques [137].

La réaction chimique de coprécipitation directe se présente comme suit :



Avec : M^I est le cation monovalent (K^+ , Na^+) ; X est l'anion interlamellaire (CO_3^{2-} , $NO_3^- \dots$).

Parmi les avantages de cette méthode :

* Plusieurs paramètres de synthèse peuvent être contrôlés indépendamment pendant le processus de précipitation (c'est-à-dire la température dans le réacteur, le pH du milieu réactionnel, la concentration des sels métalliques, la concentration de la solution alcaline et le débit d'addition des réactifs) [138].

* Elle ne demande pas l'utilisation de produits volatils, dangereux et coûteux. C'est pourquoi elle est la plus utilisée pour la synthèse des HDLs. Cependant, certains HDL ne peuvent pas être préparés par coprécipitation à cause de la complexation des anions par les métaux présents dans la solution. Dans ce cas-là, la préparation peut être effectuée par une autre voie telle que celle de l'échange anionique [139].

* Par ailleurs, la synthèse par coprécipitation est très souvent réalisée de manière à intercaler des anions CO_3^{2-} , en raison de son intercalation naturelle entraînant par la présence de dioxyde de carbone CO_2 dans l'atmosphère. De plus, Le matériau obtenu est caractérisé par une bonne cristallinité et par la présence de très peu de défauts d'empilement. Ainsi, l'intercalation d'un anion moins favorable, comme les nitrates au cours de la synthèse par coprécipitation conduit à des matériaux ayant en général une moins bonne cristallinité et présentant plus de défauts turbostratiques, et la pollution au carbonate n'est jamais totalement

évitée. Par conséquent, il est préférable d'effectuer une synthèse au carbonate, et de remplacer ensuite cet anion par l'espèce désirée grâce à un échange anionique [140].

I.4.4.2. Échange anionique (méthode indirecte)

Cette méthode exploite l'une des principales propriétés des HDLs, l'échange anionique. Cela implique le remplacement de l'espèce anionique intercalée par une autre souhaitée en agitant de l'HDL vierge dans une solution concentrée d'anions cibles. Miyata [133] a proposé un ordre décroissant d'affinité pour les anions monovalents : $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ et Yamaoka et al. [141], ont décrit l'ordre des anions divalents : $\text{CO}_3^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{HAsO}_4^{2-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-}$. Les facteurs principaux à prendre en compte lorsque l'on met en œuvre un échange anionique sont les suivantes :

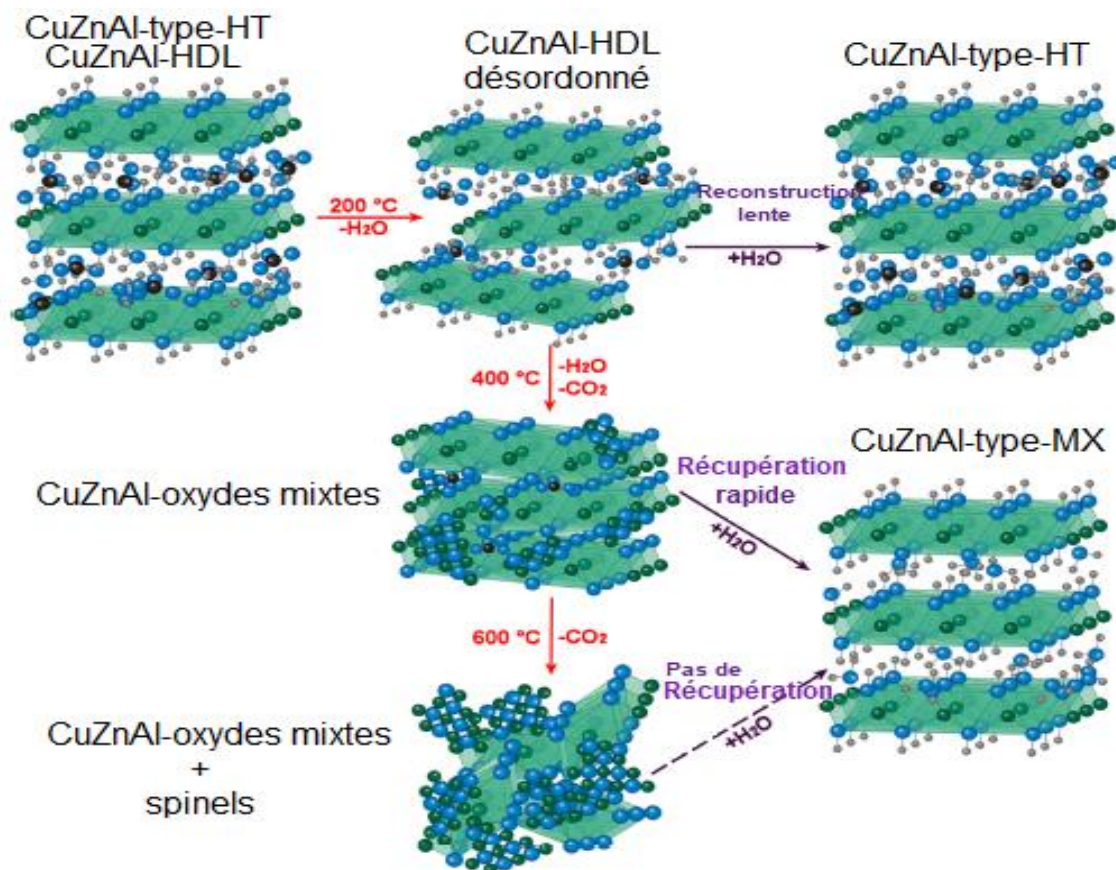
- ✱ L'affinité de l'anion à intercaler pour les feuillets plus grands que celle de l'anion de départ [133] ;
- ✱ La capacité d'échange anionique augmente avec la densité de charge des feuillets [142] ;
- ✱ Le pH du milieu réactionnel doit être soigneusement choisi de manière à s'assurer que l'espèce à intercaler est bien sous forme anionique, mais ne doit pas être trop élevé pour éviter une pollution au carbonate liée au CO_2 atmosphérique [140]. De plus, lorsque l'espèce initialement intercalée présente des propriétés basiques, une baisse du pH peut entraîner sa protonation, diminuer ses interactions avec les feuillets et donc faciliter l'échange. Cependant, il doit être égal ou supérieur à 4,0 car à un pH inférieur, les couches d'hydroxyle se briseront.
- ✱ Le processus d'échange sera plus favorable à des températures élevées. De plus, à haute température la pollution au carbonate peut être réduite en diminuant la solubilité du dioxyde de carbone ;
- ✱ Le solvant approprié favorisera le processus d'échange d'anions [143].

I.4.4.3. Reconstruction / réhydratation (méthode à effet mémoire)

Cette méthode implique la calcination de l'HDL suivie d'une réhydratation en solution des anions souhaités. L'HDL est calcinée à une température douce (400–500 °C) par conséquent, les molécules d'eau intercouches, les groupes hydroxyle de l'HDL et les anions intercalés sont complètement éliminés, laissant derrière eux des oxydes métalliques mixtes pré-spinelle ($\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$) O. Ces oxydes métastables sont très réactifs appelés dans la littérature oxydes doubles lamellaires ODL. Lorsqu'ils sont immergés sous atmosphère inerte dans une solution aqueuse contenant des anions cibles, l'HDL est régénérée. Il convient de noter que la calcination à une température plus élevée affectera la reconstruction de l'HDL en raison de la

transformation structurelle irréversible de ces oxydes en oxydes hautement cristallins et en spinelles stables non réactifs avec l'eau [143].

La figure I.8 montre les changements structurels peuvent être observés lors de la décomposition thermique du précurseur d'un HDL à base de Cu, Zn, et Al et la possibilité de recouvrement.



Avec : CuZnAl-type-HT : $[(\text{CuZn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

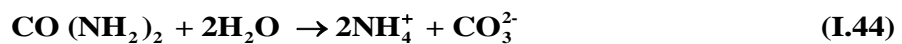
CuZnAl-type-MX : $[(\text{CuZn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Figure I. 8. Transformations structurales et principe de la reconstruction de CuZnAl-LDH [144].

C'est une méthode très utile, en particulier pour l'intercalation de molécules organiques, et de nombreux anions différents ont été incorporés avec succès dans l'HDL. De plus, Cette propriété des HDLs peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple l'élimination des contaminants par une simple calcination pour régénérer des catalyseurs de structure simple. Cependant, l'inconvénient de cette méthode est la difficulté à obtenir une reconstruction complète des oxydes mixtes intermédiaires en HDL, en plus les produits obtenus sont mal cristallisés [145].

I.4.4.4. Autres méthodes

Les HDLs peuvent également être préparée par différentes autres méthodes telles que l'hydrolyse de l'urée et le sol-gel. **L'urée** est une base faible de Bronsted ($pK_b=13.8$) et a une solubilité élevée dans l'eau, par conséquent, son taux d'hydrolyse peut être contrôlé par la température de la réaction. Selon Shaw et Bordeaux [146], le mécanisme d'hydrolyse consiste en la formation de cyanate d'ammonium par la décomposition thermique de l'urée, comme étape déterminant la vitesse et l'hydrolyse rapide du cyanate en carbonate d'ammonium, c'est-à-dire :



La libération des hydroxydes et carbonates modifie le pH à 9, qu'est adapté à la précipitation d'un grand nombre d'hydroxydes métalliques. Mais, lorsque d'autres anions doivent être intercalés, la production d'ions carbonate peut-être un inconvénient majeur.

La méthode sol-gel offre une voie attrayante et pratique, car elle permet un contrôle précis des propriétés structurelles et texturales des produits. Le processus implique la formation d'une suspension colloïdale mobile (sol) qui se gélifie ensuite (gel) en raison de la réticulation interne. La préparation de l'HDL est le résultat de l'hydrolyse et de la polymérisation d'une solution d'alcoolates métalliques. Au cours du traitement sol-gel les alcoxydes sont d'abord dissous dans un solvant organique et portés au reflux. À cette solution, l'eau est ajoutée lentement, provoquant l'apparition d'une réticulation [147].

Prince et al. [148] ont rapporté la synthèse des HDLs (MgAl, NiAl et NiCoAl) avec différentes morphologies en utilisant la méthode sol-gel. Dans l'ensemble, cette méthode est bénéfique en termes de rentabilité et de haute pureté des HDLs résultantes. Cependant, une méthode sol-gel appropriée, qui permet la synthèse des HDLs pures avec des compositions chimiques accordables, doit tenir compte de certains paramètres cruciaux, tels que la polarité, la réactivité et la quantité du solvant prévu, généralement un alcool. De plus, les échantillons de l'HDL synthétisés par coprécipitation sont plus cristallins que ceux préparés par la méthode sol-gel [149].

Les traitements post-préparatifs sont généralement importants pour améliorer la cristallinité des matériaux HDLs synthétisés par les techniques conventionnelles. Une cristallinité améliorée est souhaitable dans les HDLs car elle permet une plus grande stabilité des anions intercalés [150]. Le vieillissement des précipitations à température ambiante ou au-dessus est souvent utilisé comme méthode de post-traitement. De plus, des techniques de

traitement hydrothermique, ultrasonique et microondes ont également été utilisées comme post-traitements.

I.4.5. Applications des HDLs

En raison de leurs propriétés intéressantes, leur synthèse assez aisée, leur faible coût et leur faible toxicité, les HDLs et également leurs produits de calcination ont attiré une grande attention dans divers domaines technologiquement importants en tant que matériau catalytique et adsorbant tels que le traitement des eaux usées, les retardateurs de flamme sans halogène, les antiacides, les stabilisants pour les polymères, les produits pharmaceutiques et agricoles, les catalyseurs/précurseurs de catalyseurs, etc.

I.4.5.1. Élimination des polluants par adsorption ou échange anionique

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont considérés comme le matériau parfait pour l'adsorption en raison de leur surface spécifique élevée, leur grande porosité, de la charge positive à la surface et de la flexibilité de l'espace interfeuillet. Ils ont la capacité de piéger les matières toxiques, organiques et inorganiques par adsorption de surface et/ou par échange anionique.

Ils sont principalement utilisés pour éliminer les métaux lourds et les métaux toxiques sous forme de leurs oxydes dans l'eau, tels que le Cr(VI) [151], et l'arsenic(V) [152], ainsi que des éléments radioactifs comme l'uranium 235 [153] et le cobalt 60 [154]. Ces matériaux ont été également appliqués comme adsorbants d'oxyde d'azote, de la suie provenant des gaz d'échappement des moteurs de véhicules et du soufre dans l'atmosphère [155], [156]. De même, les HDLs ont été également piégés avec succès de nombreux composés organiques via un processus d'échange anionique et /ou adsorption ou de reconstruction. Ils peuvent être des composés phénoliques [157], des herbicides [158] et des Produits pharmaceutiques et de soins personnels tels que : tétracycline (TC), diclofénac sodique (DF), chloramphénicol (CAP) [159].

Il existe une large gamme des HDLs différents qui ont été utilisées pour l'élimination des colorants en solution aqueux (tableau I.6), qui diffèrent à la fois par leur composition et leur technique de préparation. Le MO a été choisi comme polluant modèle en raison du grand nombre d'études qui ont envisagé son élimination de l'environnement.

La capacité d'échange d'anions de l'HDL dépend d'un certain nombre de facteurs différents, notamment les rapports des métaux cationiques, la capacité de l'anion intercouche à stabiliser les couches et la masse moléculaire des cations et des anions présents dans l'HDL. Cet échange d'anions peut être observé par des changements dans les réflexions (003) dans le

diagramme de diffraction des rayons X (DRX) à la suite de l'augmentation de l'espacement basal [203].

Tableau I. 6. Résumé de l'élimination du méthyle orange par quelques hydroxydes doubles lamellaires.

Matériau HDL	Technique de synthèse	S_{BET} (m ² /g)	q_{max} (mg/g)	Mécanisme d'élimination	Réf
CoAl-Cl-HDL	Coprecipitation	30,90	329,42	-	[160]
NiAl-CO ₃ -HDL	Coprecipitation diluée	133	500,6	adsorption de surface	[161]
NiAl-CO ₃ -HDL	Coprecipitation classique	90	291,9	-	[161]
NiFe-Cl-HDL	Coprecipitation	36,98	769,2	Échange anionique ; adsorption de surface	[162]
NiFe-CO ₃ -HDL	Coprecipitation à basse température	427	426	Échange anionique ; sorption de surface par liaison hydrogène, interaction électrostatique	[163]
CoFe-NO ₃ -HDL	Coprecipitation	108,84	1206	Adsorption de surface ; échange anionique	[164]
NiFe-NO ₃ -HDL	Coprecipitation	17,84	205,76	Adsorption de surface ; échange anionique	[165]
CoCu-NO ₃ -HDL	Ultrasonication du précurseur ZIF-67	29,33	1063,8	Interactions électrostatiques	[166]
MgFe-Cl-HDL	Solvothermal	70,19	534	Échange anionique	[167]
ZnMgAl-CO ₃ -HDL	Coprecipitation	28,12	577,5	Adsorption de surface	[168]

En outre, l'adsorption de surface se produit principalement par des interactions électrostatiques entre les surfaces externes chargées positivement des HDLs et les polluants anioniques et des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle. Dans la plupart des cas, on constate que les matériaux à haute capacité de sorption ont des capacités d'échange d'anions ainsi qu'une adsorption de surface [169].

I.4.5.2. Catalyse hétérogène

Les HDLs et les oxydes mixtes obtenus par leur calcination contrôlée ont été largement utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène ; en tant que catalyseurs, ou supports de catalyseurs ; grâce à la présence d'éventuels métaux de transition (Ni, Co, Cu...), d'espèces intercalées catalytiques et de nombreux sites basiques de type Brønsted et de Lewis.

Ils peuvent permettre de catalyser certaines réactions organiques impliquent la formation de liaisons C-C et C=C, telles que la condensation aldolique des aldéhydes et des cétones [170], les réactions d'addition de Michael [171]. Ainsi que la réduction de dioxyde de carbone CO₂, la synthèse de méthanol [172] et le vaporeformage du méthane ou d'hydrocarbures [173], [174], etc. Les catalyseurs à base des HDLs sont également largement appliqués dans les POAs pour la dégradation de polluants organiques.

Comme décrit dans le tableau I.7, Les HDLs/OMMs (OMMs = oxydes métalliques mixtes) à base de Fe ont été étudiées en tant que catalyseurs dans les procédés de type Fenton. Ils peuvent offrir de nombreux sites actifs pour améliorer l'effet catalytique et dégrader divers polluants organiques avec une large gamme de pH et peuvent immobiliser divers métaux (par exemple, Cu, Co, Mn et Cr) pour favoriser la réaction et le cycle redox de Fe(III)/Fe(II). Bien que Fe soit plus respectueux de l'environnement que Cu, une plage de travail de pH plus large et une force motrice thermodynamique plus forte pour le transfert d'électrons vers H₂O₂ que Fe²⁺ font de Cu un autre élément populaire dans le processus d'oxydation avancé [175].

Les HDLs à base de cuivre est également devenu intéressant dans les catalyseurs de Fenton comme indiqué dans le tableau I.7 [63], [66]–[68]. Antonyraj et Kannan [176] ont synthétisé CuMAI-HDL (M : Mg, Zn, Ni ou Co) comme catalyseurs pour l'hydroxylation du benzène en phénol en utilisant H₂O₂ comme oxydant et ont découvert que CuZnAl-HDL présentait une activité élevée en raison de la formation de Cu⁺ qui peut réagir avec H₂O₂ pour produire les radicaux hydroxyles. En fait, Cu⁺ peut fournir une force motrice thermodynamique beaucoup plus forte pour le transfert d'électrons vers H₂O₂ pour la génération de radicaux HO[•] par rapport aux catalyseurs Fenton classiques Fe²⁺. De plus, le taux de circulation de Cu⁺/Cu²⁺ est beaucoup plus rapide que celui de Fe²⁺/Fe³⁺, relâchant ainsi l'étape de vitesse limitée [177].

Abréviations :

NB : Nitrobenzène ; EB : Noir Ériochrome T (Eriochrome black T) ;

AP : Acétaminophène ; 4BS : Rouge direct 4BS.

Tableau I. 7. Résumé de divers catalyseurs à base des HDLs utilisés dans des réactions de type Fenton.

Catalyseur	Méthode de synthèse	Polluant	Conditions de la réaction	Taux d'élimination	Réf
Fe(II)Fe(III)- HDL	Coprecipitation	BM	[BM]= 10mg/L pH= 3 [H ₂ O ₂]= 0,01mM [Catalyseur]= 0,1g/L T= 25°C	100% en 1h	[61]
CoFe-HDL	Coprecipitation	NB	[NB]= 50mg/L pH= 2,7 [H ₂ O ₂]= 500mg/L [Catalyseur]= 1g/L	100% en 3h	[62]
CuNiAl-HDL	Coprecipitation	Phénol	[Phénol]= 2,66mM pH= 6,5 [H ₂ O ₂]= 39,85mM [Catalyseur]= 1g/L T= 30°C	100% en 2h	[66]
CuNiSn-HDL	Coprecipitation	Phénol	pH= 6,4 M _{H₂O₂} /M _{Phénol} = 75 [Catalyseur]= 1g/L T= 50°C	97,8% en 1h	[67]
CuZnFe-HDL	Coprecipitation	AP	[Acétaminophen]=0,1mM pH= 3 [H ₂ O ₂]= 30mM [Catalyseur]= 0,5g/L T= 25°C	99% en 10h	[63]
CuNiFe-HDL	Coprecipitation	Phénol	pH= 6,5 M _{H₂O₂} /M _{Phénol} = 37 [Catalyseur]= 1g/L T= 40°C	98,9% en 1h	[68]
CoNiFe-MMO	Calcination	EB	[EB]= 50mg/L pH= 2 [H ₂ O ₂]= 5mM [Catalyseur]= 1g/L T= 25°C	97% en 2h	[64]
CoMnFe-HDL	Coprecipitation	4BS	[4BS]= 60mg/L pH= 3 [H ₂ O ₂]= 5,30mM [Catalyseur]= 0,5g/L T= 25°C	97% en 1h	[65]

De nombreuses recherches ont été menées sur l'application de photocatalyseurs à base des HDLs dans l'élimination des polluants organiques en utilisant la lumière UV ou solaire comme source d'irradiation. Récemment, Zhao et al. [178] ont préparé une série de MCr–X LDH (M = Cu, Ni, Zn ; X = NO₃⁻, CO₃²⁻), ils ont démontré que les ions Cr³⁺ hautement dispersés dans les sites octaédriques de la matrice HDL jouaient un rôle important dans la photo-excitation des électrons. Notamment, les MCr–NO₃⁻–HDL (M = Cu, Ni) ont montré

une activité 20 fois plus élevée qu'un catalyseur Degussa P25 standard à base d'oxyde de titane dans la décomposition des colorants et des composés phénoliques sous irradiation à la lumière visible, ainsi qu'une excellente capacité de recyclage. De plus, avec l'introduction de Co^{2+} dans CuCr-HDL, K. Parida et al. [179] ont découvert que des espèces actives de radicaux d'anion superoxyde pouvaient être générées par les transitions de transfert de charge métal à métal induites par la lumière visible, donnant ainsi lieu à l'activité photocatalytique plus élevée.

En plus de la composition élémentaire la structure de surface et la morphologie des catalyseurs à base des HDLs ou des OMMs ont également un effet significatif sur leur comportement catalytique. Ces catalyseurs hétérogènes attirent actuellement une attention croissante du point de vue des préoccupations environnementales et économiques, car ils peuvent remplacer les catalyseurs homogènes en tant que catalyseurs respectueux de l'environnement et recyclables pour plusieurs types de réactions organiques importantes.

▪ **CuZnCr-HDL**

Peu des travaux ont rapporté l'étude des HDLs contenant le Cu, Zn et Cr. R.L. Frost et Z. Ding [180] ont synthétisés une série de l'HDL $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x})\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ par substitution de Zn en gardant le même rapport molaire $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ de 3. Ensuite, leur comportement thermique a été étudié par des techniques d'analyse thermique afin de déterminer les températures correctes pour la synthèse des oxydes métalliques mixtes. De même Yueying Wu et al. [181] ont utilisé la carbonatation accélérée comme méthode de synthèse. Les produits ont été caractérisés par différentes techniques et les résultats ont montré que les produits synthétisés contenaient également du $(\text{CuZn})_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$. D'autre part, Calafat A. et Laine J. [182] ont préparé Cu/Zn/Cr avec le rapport molaire ($R=3$) et étudié l'effet du dopage par le cobalt sur l'activité catalytique et la sélectivité pour la synthèse des alcools. Haoyang Jiang et al. [183] ont rapporté que la synthèse de $\text{Cu}_{2x}\text{Zn}_{2-2x}\text{Cr-HDL}$ ($x = 0,05 ; 0,10 ; 0,20$ et $0,40$) suivie d'un traitement hydrothermal a entraîné la formation de nanoparticules de Cu_2O à la surface de l'HDL ($x\text{Cu}_2\text{O}/\text{Zn}_{2-2x}\text{Cr-HDL}$). Les catalyseurs préparés présentent une excellente activité de la réduction photocatalytique du CO_2 en CO . Dans l'étude de M. A. Othman et al. [184], CuZnCr-HDL avec ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2$) est parmi les dix matériaux HDL synthétisés, puis testés pour l'élimination du sulfure d'hydrogène.

Cependant, l'utilisation de CuZnCr-HDL comme adsorbant, catalyseur de type Fenton ou comme anode pour l'élimination des colorants n'a été pas remarquée. Il est important pour ce travail de connaître la faisabilité d'appliquer ce type d'HDL dans le domaine de la dépollution des eaux.

CONCLUSION

La 1^{ère} partie de cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques sont très stables et non biodégradables, ce qui rend leur élimination difficile des eaux usées. De nombreux colorants sont toxiques, mutagènes et cancérigènes, il est donc important de développer une technique efficace pour éliminer ces polluants avant de les rejeter dans l'environnement. Le procédé d'adsorption est l'une des techniques les plus fiables et les plus largement adoptées pour éliminer les colorants d'une solution aqueuse, qui présente des avantages par rapport à diverses autres méthodes en termes de simplicité et de l'efficacité, etc. Mais cette méthode ne peut que transférer la pollution d'une phase à une autre, nécessitant un traitement ultérieur plus coûteux. Actuellement, les procédés d'oxydation avancés (POAs) peuvent constituer une alternative aux méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées en raison de la dégradation complète des contaminants en eau et en dioxyde de carbone. Les POAs en phase hétérogène sont régi par l'adsorption de composés organiques sur le catalyseur, car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction catalytique. Ces procédés ont été présentés en détail dans cette partie.

La 2^{ème} partie a été consacrée aux matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Le cuivre et les matériaux contenant du cuivre sont les catalyseurs les plus étudiés après le fer dans la discipline de la chimie verte en raison de leur potentiel d'application dans le procédé Fenton hétérogène sur une large gamme de pH. Une description détaillée des chlorures de cuivre tribasiques et des HDLs, de leur structure et de certaines de leurs propriétés et applications, en particulier dans le domaine de traitement des eaux usées, est réalisée dans cette partie. Dans une section ultérieure, les matériels utilisés et les techniques d'analyse de nos composés cibles ainsi que les modes opératoires suivis pour éliminer les colorants choisis sont brièvement discutés.



CHAPITRE II : Protocoles et Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, la 1^{ère} partie est dédiée à la description de l'ensemble des réactifs, du matériel, des techniques analytiques et de caractérisation structurale, morphologique et électrochimique des matériaux synthétisés. La deuxième partie a pour objectif de fournir un aperçu détaillé des différents protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail.

1^{ère} PARTIE : MATÉRIELS ET MÉTHODES

II.1. PRODUITS CHIMIQUES ET TECHNIQUES ANALYTIQUES

Les réactifs chimiques utilisés au cours de cette étude sont consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composés modèles, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH.

Tableau II. 1. Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.

Composé	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Réactifs			
Chlorure de cuivre (II) dihydraté	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,48	99,00
Chlorure de fer (III) hexahydraté	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,30	99,00
Chlorure de zinc	ZnCl_2	136,28	99,00
Chlorure de chrome (III) hexahydraté	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	266,45	99,00
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	105,98	98,50
Chlorure de sodium	NaCl	58,44	99,00
Sulfate de sodium	Na_2SO_4	142,04	99,00
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	34,01	30,00
Acide et base			
Acide chlorhydrique	HCl	36,46	37,00
Acide sulfurique	H_2SO_4	98,08	95,00
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,99	98,80
Colorants			
Rouge Congo	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$	696,67	99,00
Méthyle orange	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$	327,33	99,00
Bleu de méthylène	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	319,85	99,00

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de paillasse de type inoLab 7110. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) et de la soude (NaOH) pour les milieux basiques.

▪ **Analyse par spectroscopie UV-visible**

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une méthode basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée, dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature ou pour déterminer sa concentration en solution. Elle se base sur la Loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde donnée correspondant au maximum de la bande d'absorbance [185] :

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} \cdot J \cdot C \quad (\text{II.1})$$

Où I_0 : intensité de faisceau incident ;

I : intensité de faisceau transmis ;

ϵ_{λ} : coefficient d'extinction molaire en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;

l : longueur de la cuve (trajet optique) en cm ;

C : concentration molaire de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est de type JENWAY 7315, au niveau du laboratoire (LIME) à l'université de Jijel, possédant une gamme spectrale de 200 nm à 800 nm. Une cellule en quartz de 1 cm a été employée. Le blanc est réalisé dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau distillée. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

II.2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II.2.1. Caractérisation physico-chimique

II.2.1.1. Analyse Thermique (ATG et ATD)

L'analyse thermique (AT) est un groupe de techniques qui surveillent les modifications des propriétés physiques ou chimiques d'un échantillon avec le temps lorsqu'il est soumis à un programme de température. L'ATG (Analyse thermogravimétrique) est l'une des techniques d'analyse thermique dans laquelle la masse d'une substance est observée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à une température et une atmosphère contrôlée. Les courbes ATG montrent le pourcentage de perte de poids (% en poids) de l'échantillon en fonction de l'augmentation de la température (T).

En différenciant les courbes ATG, on peut obtenir les courbes thermogravimétriques différentielles (ATD). Elle est obtenue en tant que dérivée première du pourcentage de perte de poids (% en poids) en fonction de la température (T) ou du temps (t). Des informations quantitatives et qualitatives peuvent être obtenues à partir des courbes ATD. L'analyse qualitative consiste à identifier le matériau ou à différencier entre les réactions. L'analyse quantitative identifie la hauteur du pic et sa température correspondante pour les sections de perte de poids maximale d'une courbe [186].

Dans notre étude, l'analyse thermique a été réalisée sur un appareil de type Perkin Elmer TGA7, au niveau de la Plateforme Technologique "Élaboration des Matériaux et Fabrication" (PTEMF) de l'École Nationale Polytechnique de Constantine. Les échantillons ont été chauffés allons de la température ambiante jusqu'à 850 °C avec une vitesse de chauffage de 10°C.min⁻¹ sous flux d'air (60 ml.min⁻¹).

II.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction se produit lorsqu'un faisceau parallèle d'ondes électromagnétiques d'une longueur d'onde comparable aux distances interatomiques interagit avec le réseau périodique de molécules dans un cristal. Les faisceaux incidents d'une longueur d'onde d'environ 0,1 nm sont générés par des sources de rayons X (photons), des canons à électrons (électrons) et des réacteurs nucléaires (neutrons). Parmi celles-ci, la diffraction des rayons X sur poudre est la plus largement utilisée [187]. L'échantillon diffracte le rayonnement selon des angles qui obéissent à la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (\text{II.2})$$

n : Ordre de réflexion (nombre entier) ; d_{hkl} : Distance interréticulaire (la plus courte distance entre deux plans de la famille {hkl}) ; θ : Angle d'incidence des rayons X (angle de Bragg).

Le rayonnement se diffracte dans des directions discrètes dans l'espace et un détecteur de zone ou un film enregistre les réflexions lorsque la source de rayons X complète un arc sur l'échantillon. La position et l'intensité de la réflexion sont liées à l'identité et à la position des atomes dans la cellule unitaire.

La DRX est utilisé pour étudier le contenu cristallin, identifier les phases cristallines, l'espacement entre les plans du réseau, l'ordre préférentiel et la croissance épitaxiale des cristallites. Étant donné que chaque matériau possède son diagramme de diffraction unique, les matériaux et les composés peuvent être identifiés à l'aide d'une base de données de

diagrammes de diffraction. Le pourcentage de pureté d'un échantillon peut être consulté par le diffractogramme en considérant la proportion et la composition des impuretés présentes [188].

L'enregistrement des diffractogrammes des échantillons de ce travail a été effectué avec un diffractomètre de type XPERT-PRO en utilisant une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) sous une tension accélératrice de 40 kV et un courant de 40 mA, un intervalle de 2θ varie de 10° à 80° avec un pas de $0,017^\circ$. Il est réalisé au plateau technique d'analyses Physico-chimiques (P.T.A.P.C.) à l'université de Bejaïa. Cette technique est utilisée pour déterminer la nature cristalline des matériaux synthétisés. Elle détermine toute impureté présente et le modèle de réseau cristallin. La taille des cristallites est estimée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer suivante :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{II.3})$$

D : taille moyenne des cristallites ; k : facteur de forme (0,98) ; λ : longueur d'onde des rayons X ($1,54 \text{ \AA}$) ; β : largeur à mi-hauteur de chaque pic diffracté et θ : Angle de diffraction des rayons X.

II.2.1.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est considérée comme une technique polyvalente pour l'analyse des micros et nanostructures avec une large gamme d'applications. La technique MEB fournit des informations sur la topographie et la morphologie des surfaces, la composition atomique et aussi des informations cristallographiques. La résolution atteinte par le MEB est d'environ 1 nm et dépend principalement des paramètres de fonctionnement et des propriétés de l'échantillon [189].

La morphologie des matériaux synthétisés a été examinée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope Quattro S avec une tension d'accélération de 15 kV, au niveau de la Plateforme Technologique "Élaboration des Matériaux et Fabrication" (PTEMF) de l'École Nationale Polytechnique de Constantine.

II.2.1.4. Fluorescence des rayons X (FRX)

La fluorescence des rayons X (FRX) est une méthode analytique permettant de déterminer la composition chimique de toutes sortes de matériaux. Cette méthode est rapide, précise et non destructive. Le phénomène de fluorescence X est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce

rayonnement X secondaire permet à la fois d'identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon en fonction de son énergie, ainsi que leur concentration massique.

Les systèmes spectrométriques peuvent être divisés en deux groupes principaux : les systèmes à dispersion d'énergie (ED-FRX, Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry) et les systèmes à dispersion de longueur d'onde (WD-FRX, Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry). La différence entre les deux systèmes se trouve dans le système de détection. Les spectromètres ED-FRX disposent d'un détecteur capable de mesurer les différentes énergies du rayonnement caractéristique provenant directement de l'échantillon. Le détecteur peut séparer le rayonnement de l'échantillon en rayonnement des éléments de l'échantillon. Cette séparation est appelée dispersion. Cependant, Les spectromètres WD-FRX utilisent un cristal d'analyse pour disperser les différentes énergies. Tout rayonnement provenant de l'échantillon tombe sur le cristal. Le cristal diffracte les différentes énergies dans différentes directions, semblable à un prisme qui disperse différentes couleurs dans différentes directions [190]. Dans cette étude, un spectromètre de marque BRUKER TIGER S8 à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) a été utilisé, au niveau de la Plateforme Technologique "Élaboration des Matériaux et Fabrication" (PTEMF) de l'École Nationale Polytechnique de Constantine.

II.2.1.5. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

En mesurant les fréquences vibrationnelles des liaisons chimiques, la présence de groupes fonctionnels est analysée par spectroscopie IRTF. Lorsque l'énergie d'excitation vibratoire des molécules est comprise entre 10^{13} et 10^{14} Hz, cela correspond au rayonnement IR et les transitions vibrationnelles des groupes fonctionnels à la surface des particules sont observées par spectroscopie IR, à la fois qualitativement et quantitativement [189]. Le spectrophotomètre à transformée de Fourier fournit le spectre IR beaucoup plus rapidement que le spectrophotomètre traditionnel.

Dans ce travail les spectres infrarouges à transformée de Fourier (IRTF) ont été enregistrés sur un spectrophotomètre SCHIMADZU en mode transmission dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , au plateau technique d'analyses Physico-chimiques (P.T.A.P.C.) à l'université de Bejaia. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2/100 en poids).

II.2.1.6. Détermination des propriétés texturales

Les expériences d'adsorption de gaz à basse pression permettent d'obtenir des informations sur les surfaces spécifiques, les volumes des pores et la distribution de sa taille pour les pores d'un diamètre inférieur à 200 nm.

a) Mesure de la surface spécifique par analyse BET

La théorie BET a été développée par Stephen Brunauer, Paul Emmett et Edward Teller en 1938. La théorie BET était une extension de la théorie de Langmuir, développée par Irving Langmuir en 1916. Cette dernière repose sur les hypothèses suivantes :

- Tous les sites de surface ont la même énergie d'adsorption pour l'adsorbat, qui est généralement de l'argon, du krypton ou de l'azote gazeux.
- L'adsorption du solvant sur un site se produit indépendamment de l'adsorption sur les sites voisins.
- L'activité de l'adsorbat est directement proportionnelle à sa concentration.
- Les adsorbats forment une monocouche.
- Chaque site actif ne peut être occupé que par une seule particule.

La théorie BET étend la théorie de Langmuir à l'adsorption multicouche (Figure II.1) avec trois hypothèses supplémentaires :

- Les molécules de gaz s'adsorberont physiquement sur un solide en couches en fin de compte.
- Les différentes couches d'adsorption n'interagissent pas.
- La théorie peut être appliquée à chaque couche.

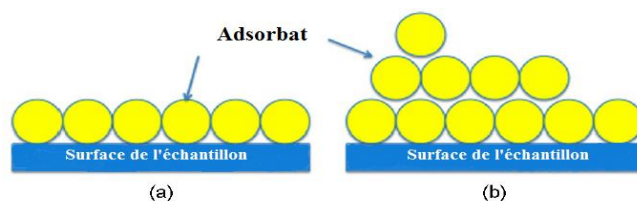


Figure II. 1. Schéma de l'adsorption de molécules de gaz sur la surface d'un échantillon montrant (a) le modèle d'adsorption monocouche supposé par la théorie de Langmuir et (b) le modèle d'adsorption multicouche supposé par la théorie BET [191].

Dans l'analyse de surface BET, l'azote est généralement utilisé en raison de sa disponibilité en haute pureté et de sa forte interaction avec la plupart des solides. L'interaction entre les phases gazeuse et solide étant généralement faible, la surface est refroidie à l'aide de

N₂ liquide pour obtenir des quantités d'adsorption détectables. Des quantités connues d'azote gazeux sont ensuite libérées progressivement dans la cellule d'échantillon. Des pressions relatives inférieures à la pression atmosphérique sont obtenues en créant des conditions de vide partiel. Après la pression de saturation, il n'y a plus d'adsorption, indépendamment d'une nouvelle augmentation de la pression. Des transducteurs de pression très précis surveillent les changements de pression dus au processus d'adsorption. Une fois les couches d'adsorption formées, l'échantillon est retiré de l'atmosphère d'azote et chauffé pour que l'azote adsorbé soit libéré du matériau et quantifié. Les données collectées sont affichées sous forme d'une isotherme BET, qui trace la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression relative [191].

La forme isotherme dépend des conditions physico-chimiques et de la texture poreuse du solide. Selon la classification IUPAC, six types peuvent être distingués, mais seuls les types I, II, IV et VI sont généralement trouvés dans les caractérisations des catalyseurs (Figure II.2) [14].

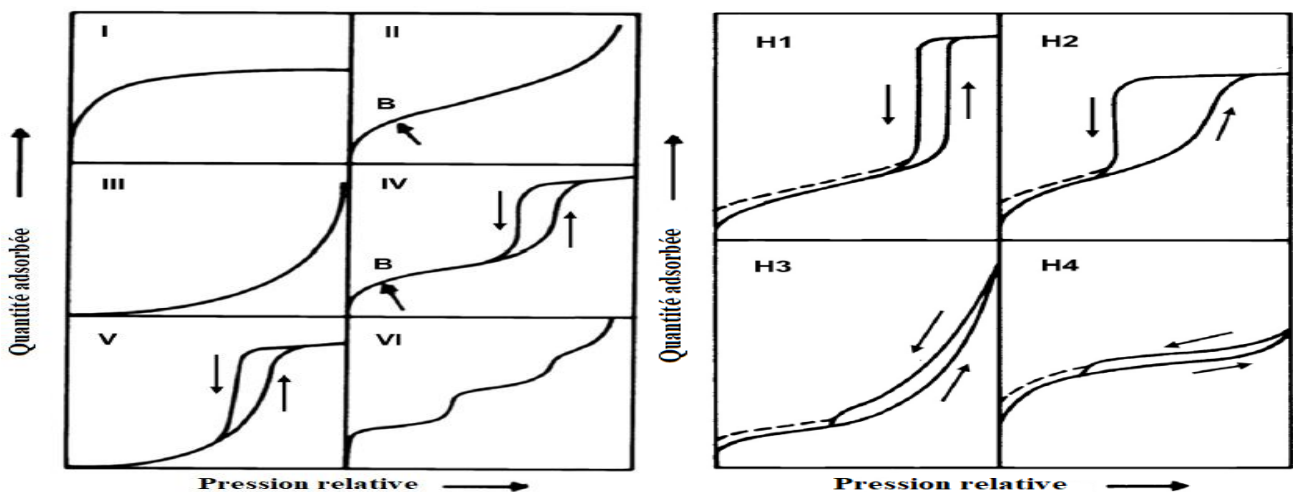


Figure II. 2. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et types de boucles d'hystérésis classées par l'IUPAC [192].

- **Type I ou de Langmuir**

Cette isotherme signifie que les solides microporeux et les molécules de gaz s'adsorbent comme une monocouche. L'adsorption a également lieu à des pressions relatives très faibles en raison de la forte interaction entre les parois des pores et l'adsorbant. Par conséquent, à basse pression, une molécule de gaz peut trouver de nombreux sites de liaison libres à la surface. En augmentant la pression, les sites disponibles sont occupés et la probabilité d'adsorption diminue. Une fois les micropores remplis, l'adsorption se poursuit sur la surface externe. Une fois que tous les pores sont remplis, l'isotherme sature, c'est-à-dire

qu'une nouvelle augmentation de pression n'entraîne aucune différence dans le processus d'adsorption.

- **Type II**

Cette isotherme convient aux solides non poreux ou macroporeux. À faible pression relative, les sites disponibles pourraient être remplis en monocouche et au point B (voir Figure II.2), la couverture monocouche est complète. À pression relative élevée, la surface monocouche adsorbe davantage de couches (adsorption multicouche), par conséquent l'épaisseur de l'adsorbat augmente continuellement jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte.

- **Type III**

Les solides à faible capacité d'adsorption présentent ce type d'isotherme. Il n'est pas possible d'extrapoler la capacité monocouche en utilisant la courbe. Ce type d'isotherme peut également survenir lors de l'utilisation d'une surface non polaire avec des molécules polaires, dans de tels cas, à faible pression partielle, une absorption réduite peut être observée en raison des interactions répulsives, tandis qu'une présence accrue de molécules adsorbées favorise l'adsorption à des pressions partielles plus élevées.

- **Type IV**

Cette isotherme correspond aux solides mésoporeux. Il se caractérise par une boucle d'hystérésis et un plateau de saturation. La boucle d'hystérésis dans l'isotherme est due à la condensation capillaire qui se produit dans les mésopores en augmentant la pression relative. Aux basses pressions relatives, la courbe ressemble à celle des solides macroporeux, avec la surface recouverte d'une monocouche. À des pressions intermédiaires, une adsorption multicouche se produit et en augmentant la pression au-dessus d'un certain niveau une condensation capillaire se produit. Une fois le remplissage des mésopores terminé, l'adsorption se poursuit sur la faible surface externe.

- **Type V**

Ces types d'isothermes sont observés pour une chaleur d'adsorption de monocouche inférieure à celle de condensation et en présence de condensation capillaire. Initialement, la surface solide est recouverte sous forme de monocouche et de multicouche, puis la condensation capillaire commence. Les solides mésoporeux à faible capacité d'adsorption présentent ce type d'isotherme.

▪ **Type VI**

Cette isotherme peut être appelée adsorption multicouche par étapes et apparaît uniquement lorsque la surface de l'échantillon contient différents types de sites d'adsorption avec des caractéristiques énergétiquement différentes.

Les boucles d'hystérésis peuvent apparaître sont également illustrées sur la figure II.2. Leurs formes ont souvent été corrélées à des morphologies spécifiques des pores.

- Le type H1 est souvent associé à des matériaux poreux, constitués de sphères agglomérées presque uniformes, conduisant à des distributions étroites de tailles de pores.
- Le type H2 correspond aux matériaux poreux, mais leur distribution en termes de taille et de forme des pores n'est pas bien définie.
- Le type H3 est observé avec des agrégats de particules en forme de plaques donnant naissance à des pores en forme de fente.
- Le type H4 peut être corrélé à des pores étroits en forme de fente.

L'hystérésis à basse pression est indiquée par des lignes pointillées sur la figure II.2. Ce type d'hystérésis peut être observé dans les matériaux microporeux à des pressions relatives très faibles. Ces formes d'hystérésis sont associées à la déformation des parois des pores non rigides ou à l'adsorption chimique [192].

L'équation BET, présentée ci-dessous, est la méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique d'un matériau solide, par le calcul de la quantité de gaz adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire sur la surface.

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot c_{BET}} + \frac{x(c_{BET} - 1)}{V_m \cdot c_{BET}} \quad \text{(II.4)}$$

Avec : V est le volume de molécules adsorbées, V_m est le volume de la monocouche, x est la pression relative (P/P₀) et c_{BET} est la constante BET. Elle est liée à la force d'interaction adsorbat-adsorbant, et donc à la chaleur d'adsorption. Plus la valeur de c_{BET} est élevée, plus l'interaction est élevée.

Le tracé de x / V(1-x) en ordonnée et x en abscisse devrait donner une ligne droite sur une certaine plage x (P/P₀). En déterminant la pente et l'intersection du tracé linéaire résultant, la surface spécifique (S_{BET}) peut ensuite être calculée comme suit :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{v_m \cdot m_s} \quad (II.5)$$

N_A est le nombre d'Avogadro ($6,0221023 \text{ mol}^{-1}$), a_m est la section efficace d'une molécule adsorbée, v_m est le volume molaire d'une molécule adsorbée (22400 ml de volume occupé par 1 mol de gaz adsorbé aux conditions standards), et m_s est la masse de substrat/adsorbant [193].

b) Évaluation du volume et de la distribution des pores

Les pores sont classés en fonction de leur taille en micropores (taille < 2 nm), mésopores (2 nm < taille < 50 nm) et macropores (taille > 50 nm) [192]. Il existe plusieurs méthodes pour transformer les données brutes d'isotherme d'adsorption en distributions de tailles de pores ; les plus couramment utilisées sont les techniques BJH et DFT. La technique BJH (du nom des initiales des partisans de la théorie, Barrett, Joyner et Halenda) est basée sur la théorie thermodynamique classique utilisant des hypothèses simplifiées.

La théorie BJH met en œuvre deux hypothèses fondamentales : premièrement, la forme des pores est cylindrique et deuxièmement, la quantité adsorbée résulte à la fois de l'adsorption physique sur les parois des pores et de la condensation capillaire dans les mésopores. Elle considère ainsi le rayon des pores (r_p) comme la somme de l'épaisseur multicouche (t) et du rayon du ménisque obtenu à partir de l'équation de Kelvin (II.6) avec $r_p = r_k + t$:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M}{r_k RT} \quad (II.6)$$

P/P_0 est la pression relative en équilibre avec un ménisque ; γ est la tension superficielle de l'adsorbant sous forme liquide ; V_M est le volume molaire du liquide ; R est la constante universelle des gaz ; r_k est le rayon du ménisque formé dans le mésopore et T est la température.

La méthode BJH calcule la variation de l'épaisseur du film adsorbé à partir de la diminution de la pression relative dans la branche de désorption. Chaque décrétement est considéré comme résultant de l'évacuation des pores les plus gros du condensat capillaire, ainsi que d'une diminution de l'épaisseur de la couche physiquement adsorbée. Cette théorie donne une équation particulière corrélant le volume et le rayon des pores, qui est résolue par itération numérique [194].

Les valeurs de l'épaisseur t doivent être calculées à partir des données d'adsorption obtenues sur un solide non poreux de même nature. Dans la pratique on utilise souvent des

expressions mathématiques établies expérimentalement par différents auteurs. L'équation de Halsey (II.7) et celle de Boer (II.8) sont les plus connues [195] :

$$t = 3,5 \left(\frac{5}{\ln(P_0/P)} \right)^{1/3} \quad \text{(II.7)}$$

$$t = \left(\frac{13,99}{0,034 - \ln(P/P_0)} \right)^{1/2} \quad \text{(II.8)}$$

Les techniques d'inversion d'adsorption de gaz utilisent un calcul par étapes du volume de pores spécifique incrémentiel (c'est-à-dire normalisé par unité de poids) ΔV à chaque intervalle de pression, qui est ensuite lié à l'intervalle de taille de pores particulier. Différentes manières sont utilisées dans la littérature pour représenter les données de distribution de la taille des pores ; les plus courants sont (1) dV/dD (dérivé de volume des pores normalisé à l'intervalle de diamètre des pores) et (2) $dV/d(\log D)$ (dérivé de volume des pores normalisé au logarithme de l'intervalle de diamètre des pores). De telles distributions différentielles normalisent l'effet d'un espacement irrégulier des points expérimentaux [196].

Dans ce travail, les propriétés texturales ont été étudiées par les méthodes de BET et BJH à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote à 77,35 K à l'aide d'un instrument Autosorb iQ Station. Les mesures ont été effectuées à la Plateforme Technologique "Élaboration des Matériaux et Fabrication" (PTEMF) de l'École Nationale Polytechnique de Constantine. Avant analyse, les échantillons ont été dégazés à 80 °C pendant 5 h sous vide afin d'éliminer toute espèce adsorbée.

II.2.1.7. Détermination du pH de la charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle (les charges positives sont égales aux charges négatives). Sa détermination est réalisée par la procédure suivie par Orfao et *al* [197]. Cinq solutions de NaCl (0,01 M) ont été préparées dans des flacons de 25 mL contenant 25 mg du matériau synthétisé. Le pH dans chaque flacon a été ajusté à une valeur comprise entre 2 et 12 et le pH final a été mesuré après 24 h d'agitation. Le pH_{PCN} est définie comme le point d'intersection entre la courbe $\Delta pH = f(pH_{initial})$ et la droite ($\Delta pH = 0$).

II.2.2. Caractérisation électrochimique par Voltammétrie cyclique (VC)

La voltammétrie cyclique (VC) est une technique électrochimique puissante et populaire couramment utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques liées aux surfaces

électroactives. C'est une méthode électrochimique très polyvalente qui permet d'étudier la thermodynamique des réactions redox, la réversibilité et la cinétique des réactions de transfert d'électrons (déterminer le nombre d'électrons reçus ou donnés, les constantes de vitesse, le mécanisme réactionnel et le coefficient de diffusion des espèces électroactives dans les réactions redox), ainsi que pour déterminer les comportements d'adsorption des substrats à la surface de l'électrode [192].

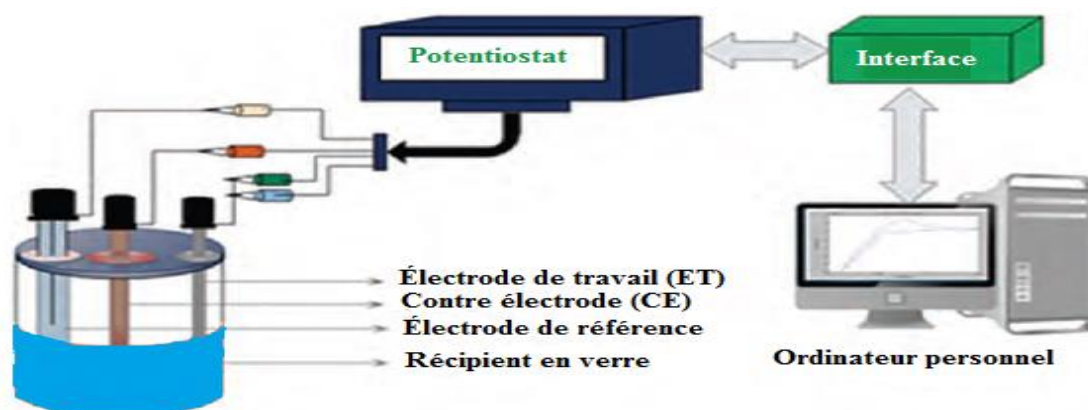


Figure II. 3. Schéma du système de travail électrochimique à trois électrodes [198].

La VC est réalisée expérimentalement dans un système à trois électrodes composées d'électrodes de travail, de référence et de contre-électrode (Figure II.3). Le potentiel de l'électrode de travail est contrôlé par rapport à une électrode de référence tels qu'une électrode au calomel saturé (ECS).

Dans cette technique un potentiel variable linéairement est appliqué à une solution d'analyte non agitée, où le balayage du potentiel direct (entre deux valeurs extrêmes à une vitesse constante) augmente jusqu'à une certaine valeur, auquel cas le balayage arrière est effectué. Un courant (I) circule à travers l'électrode qui oxyde ou réduit l'analyte, et le courant (I) entre l'électrode de travail et la contre-électrode est mesuré et tracé par rapport au potentiel pour obtenir le voltammogramme cyclique de l'analyte. Dans ce travail, le tracé des courbes de voltammétrie cyclique a été effectuées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de marque OrigaFlex (OGF01A) au niveau du laboratoire (LIME) à l'université de Jijel. Le logiciel OrigaMaster 5 a été utilisé pour l'acquisition des données.

II.2.3. Caractérisation des propriétés optiques : Détermination de l'énergie de gap

L'énergie de gap a été calculée à l'aide des données d'absorption du spectrophotomètre UV-visible. L'objectif de cette analyse est de classer électriquement les matériaux étudiés

(conducteurs, semi-conducteurs ou isolants). Des solutions colloïdales très stables ont été préparées par dissolution de très faibles quantités du matériau dans de l'éthanol et agités par ultrason pendant 30 minutes. Un balayage entre 200 et 800 nm a été réalisé pour enregistrer les courbes d'absorbance. Le gap optique peut être mesurée en utilisant l'équation de Tauc (II.9) [199] :

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad \text{(II.9)}$$

$h\nu$ est l'énergie des photons ; E_g désigne la valeur de l'énergie du gap optique ; B est une constante indépendante de l'énergie ; n est une constante qui représente les transitions optiques des électrons en bordure de la bande électronique des particules, $n = 2$ pour la transition indirecte autorisée et $n = 1/2$ pour la transition directe autorisée, et α est le coefficient d'absorption qui peut être exprimé en fonction de A (l'absorbance) et l (l'épaisseur de la cuve en cm) comme suit [200] :

$$\alpha = \frac{2,303.A}{l} \quad \text{(II.10)}$$

2^{ème} PARTIE : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES

II.3. SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX

II.3.1. Dichlorures de cuivre tribasique non dopé et dopé en fer

$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ a été préparé par une simple méthode de précipitation. Une solution du NaOH (1M) a été ajoutée à une solution du $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,5 M) sous forte agitation et le pH a été maintenu autour de 7 par l'ajout du NaOH (1M) et de l'HCl (1M) [201][202]. À la fin de la réaction, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des chlorures excédentaires puis séché à 80 °C dans l'étuve et ensuite broyé.

D'autre part, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé en fer avec différents rapport molaire Cu/Fe a été préparé par la même méthode de coprécipitation ; des quantités de matières premières $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été dissoutes dans 50 ml de l'eau distillée sous agitation pendant 1 h à température ambiante pour obtenir une solution homogène. Un mélange de Na_2CO_3 avec $[\text{CO}_3^{2-}] = 2 [\text{Fe}^{3+}]$ et de NaOH (1M) a été ajouté goutte à goutte à la première solution pendant 4 h, tout en maintenant le pH à une valeur basique (entre 10 et 11). Le carbonate de sodium est utilisé comme une base faible dans le but d'équilibrer l'excès de la charge positive de Fe^{3+} par les anions CO_3^{2-} supplémentaires, et afin de préparer du $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ monocristallin avec une morphologie bien contrôlée [203].

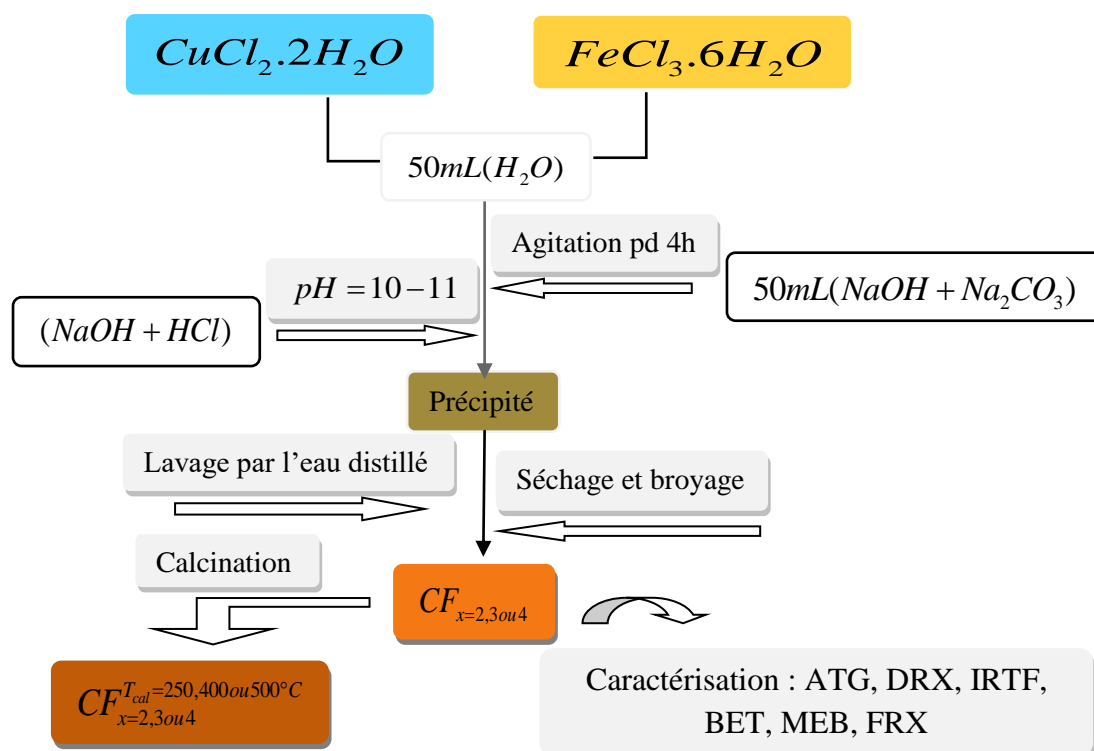


Figure II. 4. Protocole de synthèse des chlorures de cuivre tribasiques dopés en Fer.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée dans un four à 250, 400 et 500 °C avec une vitesse de 5 °C/min. Les matériaux calcinés et non calcinés ont été désignés par $CF_x^{T_{cal}}$ avec $x = 2, 3$ et 4 est le rapport molaire Cu^{2+}/Fe^{3+} dans le mélange de la synthèse et T_{cal} est la température de calcination. Le schéma représentant le protocole de synthèse des hydroxydes CF_2 , CF_3 , CF_4 et ses phases calcinées est montré dans la figure II.4.

II.3.2. Hydroxyde double lamellaire « CuZnCr-HDL »

L'HDL à base de Cu, Zn et Cr a été préparé par une simple méthode de coprécipitation, une solution (A) des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange de proportions adéquates de $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZnCl_2$ et $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ avec un rapport molaire $(Zn^{2+} + Cu^{2+}) / Cr^{3+} = 2$ et dont le taux de substitution du cuivre par le zinc est 2 ($n_{Cu^{2+}}/n_{Zn^{2+}} = 0,5$). Un mélange des solutions Na_2CO_3 (0,2 M) et $NaOH$ (1M) est ajouté goutte à goutte à la solution (A) sous agitation pour maintenir le pH à 8-9, puis le mélange réactionnel est chauffé à 60 °C [181],[204]. Le précipité obtenu est filtré, ensuite lavé plusieurs fois par l'eau distillée afin d'avoir un pH presque neutre, puis séché dans l'étuve à 60 °C pendant 24 h, et enfin broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre gris verdâtre homogène.

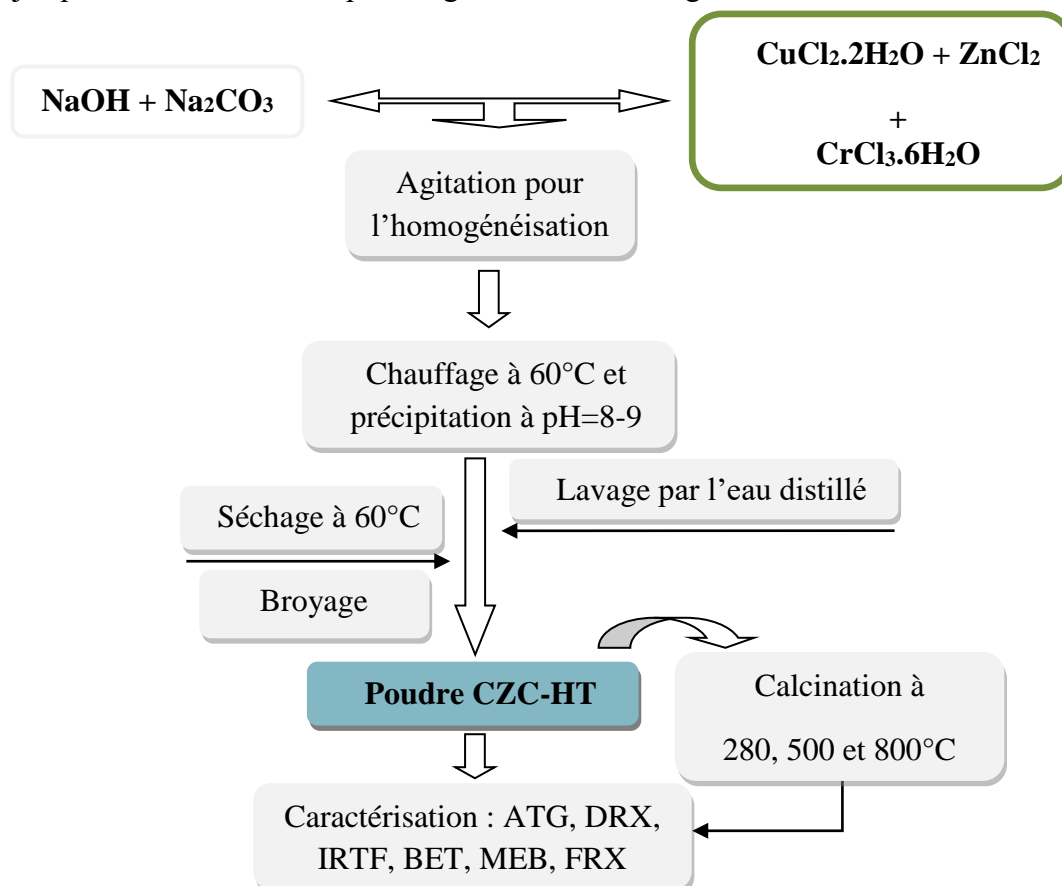


Figure II. 5. Organigramme de synthèse de CZC-HT par la méthode de Coprécipitation.

La calcination a été effectuée à 280, 500 et 800 °C pendant 3 h dans un four avec une vitesse de 5 °C/min (Sauf pour T=800 °C une vitesse de 10 °C/min a été utilisé) afin d'étudier l'effet de la température de calcination sur l'activité de l'HDL synthétisé. L'HDL synthétisé avant et après calcination est noté CZC-HT et CZC-T respectivement, avec T est la température de calcination.

II.4. APPLICATION A L'ÉLIMINATION DES COLORANTS ANIONIQUES ET CATIONIQUES

II.4.1. Étude spectrale et établissement des courbes d'étalonnages

Tout d'abord des solutions mères des colorants étudiés (RC, MO et BM) de concentration 100 mg.L⁻¹ ont été préparées en dissolvant une masse bien déterminée de la poudre de colorant dans un litre d'eau distillée.

Une étude du spectre UV-visible de ces colorants à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre muni d'une cuve de 1 cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde (λ_{\max}) qui correspond au maximum d'absorbance. La figure II.6 montre les courbes $A = f(\lambda)$ des solutions de colorants (10 mg/L) pour différentes valeurs de pH.

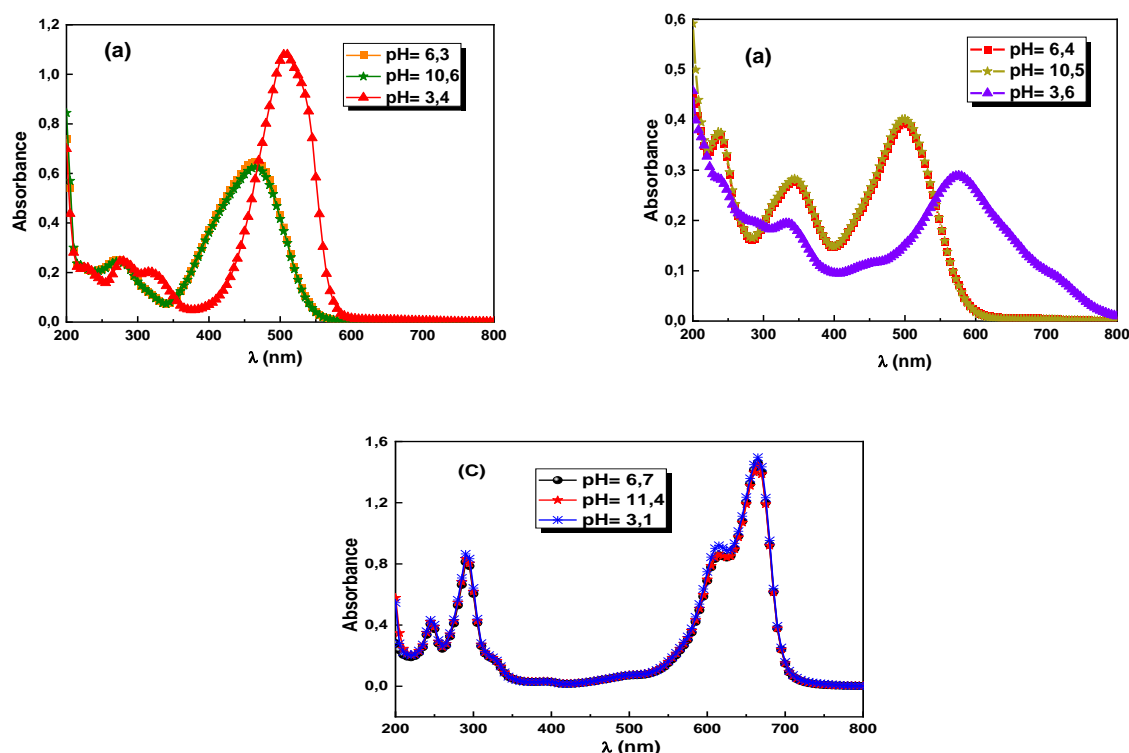


Figure II. 6. Spectres UV-visible du MO (a), RC (b) et BM (c).

Comme on peut le voir sur la figure II.6, Le spectre d'absorbance UV-visible d'une solution aqueuse de Méthyle orange à pH de la solution (pH= 6,3) présente deux bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorbance situé à 463 nm et une autre plus faible situé à 272 nm. La bande dans le visible est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du groupement AZO. Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise le MO à cette valeur de pH. En milieu acide (pH= 3,4), nous remarquons un déplacement bathochromique de la bande principale jusqu'à 510 nm et une augmentation significative du coefficient d'extinction molaire. Par contre, à pH= 10,64 la forme anionique prédomine donc, les deux bandes principale et secondaire restent à 463 nm et 272 nm respectivement [205]. La couleur de la solution du méthyle orange liée au pH résulte de changements dans la façon dont les électrons sont confinés dans la molécule lorsque les ions hydrogène sont attachés ou détachés.

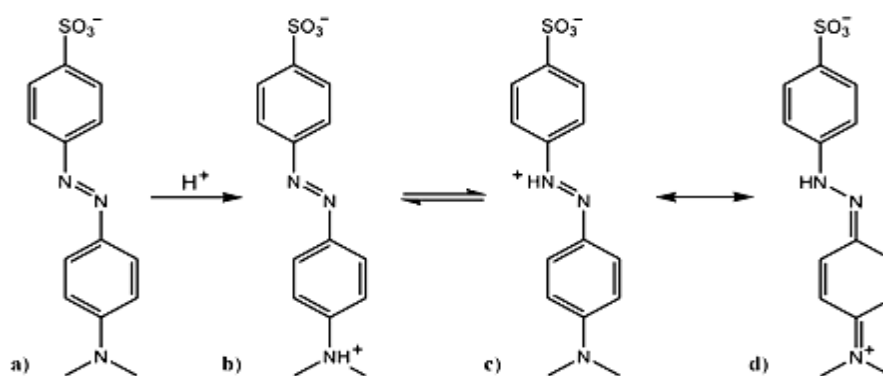


Figure II. 7. Structures de MO : a) la forme anionique, b) le tautomère ammonium, c) le tautomère azonium et d) sa structure quinoïde résonnante. L'ion sodium a été omis [206].

Dans la solution basique, le colorant a une structure liée à une couleur spécifique. Lorsque les ions hydrogène sont introduits dans la solution, ils se fixent sur le groupement azo pour former un ion azonium et la charge positive est distribuée à l'azote à l'extrême de la molécule [207]. Bien que le groupe diméthylamino ait une affinité plus faible pour les protons, la formation de l'ion ammonium peut également se produire à faible pH [208]. Un équilibre tautomérique est établi entre les ions ammonium et azonium [209]. Cependant, il existe des études suggérant que la présence des ions ammonium n'est pas importante par rapport aux ions azonium dominants [210]. La Figure II.7 montre les espèces formées lors de la protonation du méthylorange.

De même, le pH est influencé sur le comportement du Rouge Congo, principalement en milieu acide (pH= 3,6), où nous avons observé un changement de couleur de la solution,

virant du rouge au bleu violacé. Dans ces conditions, nous avons constaté un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 496 nm à 570 nm et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. Par ailleurs, la protonation du RC dans l'eau se produit en dessous d'un pH de 5,3 et il a été proposé de donner une forme ammonium (II) et une forme azonium stabilisée par résonance (III), et ils sont en équilibre tautomérique (Figure II.8) [211][212]. La transition de couleur du rouge au bleu a été associée à la formation de structures de résonance quinoïdes.

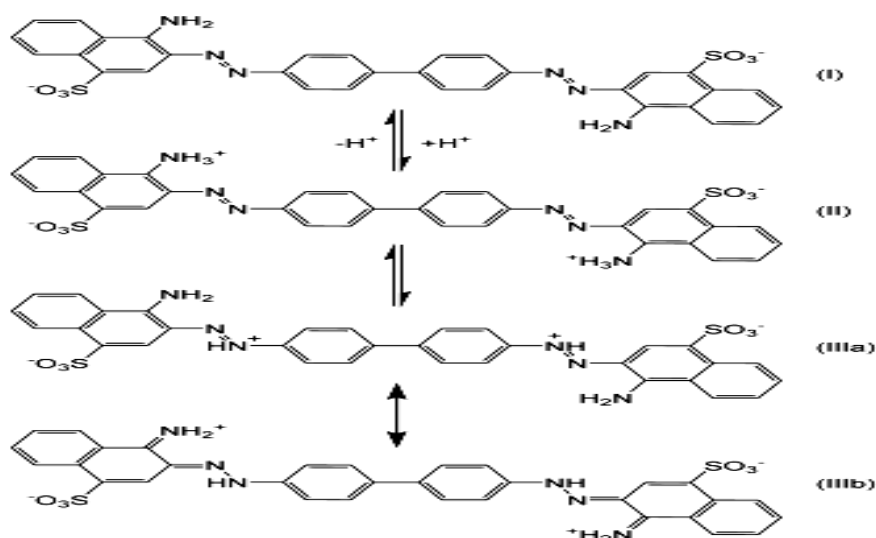


Figure II. 8. Mécanisme de protonation pour RC en solution acide : forme anionique (I), tautomère ammonium (II), tautomère azonium (IIIa) et sa structure de résonance quinoïde (IIIb) [211][212].

Le spectre d'absorption de BM révèle le pic d'absorption le plus intense à environ 665 nm associé à un monomère BM, avec un épaulement à environ 612 nm attribué au dimère de BM, le système de conjugaison entre les deux cycles aromatiques substitués par la diméthylamine est via les atomes de soufre et d'azote (Figure II.9). Deux bandes supplémentaires apparues dans l'ultraviolet avec des pics autour de 292 et 245 nm ont été associées à des noyaux benzéniques substitués [213].

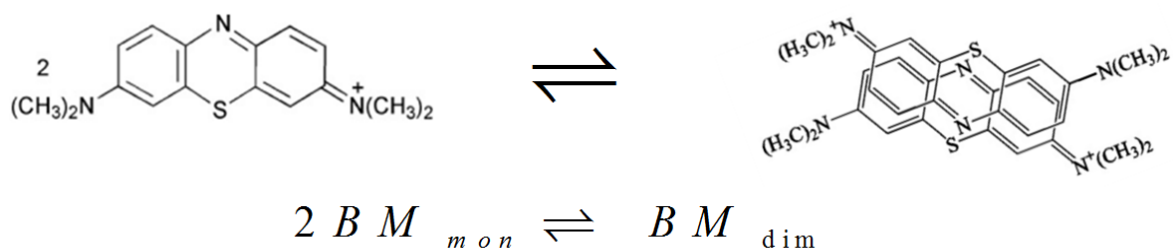


Figure II. 9. Structure chimique du bleu de méthylène et son dimère possible [214].

II.4.2. Courbes d'étalonnages

Les solutions standards destinées à l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives des solutions mères jusqu'aux concentrations désirées. Les courbes d'étalonnage sont représentées sur la figure II.10.

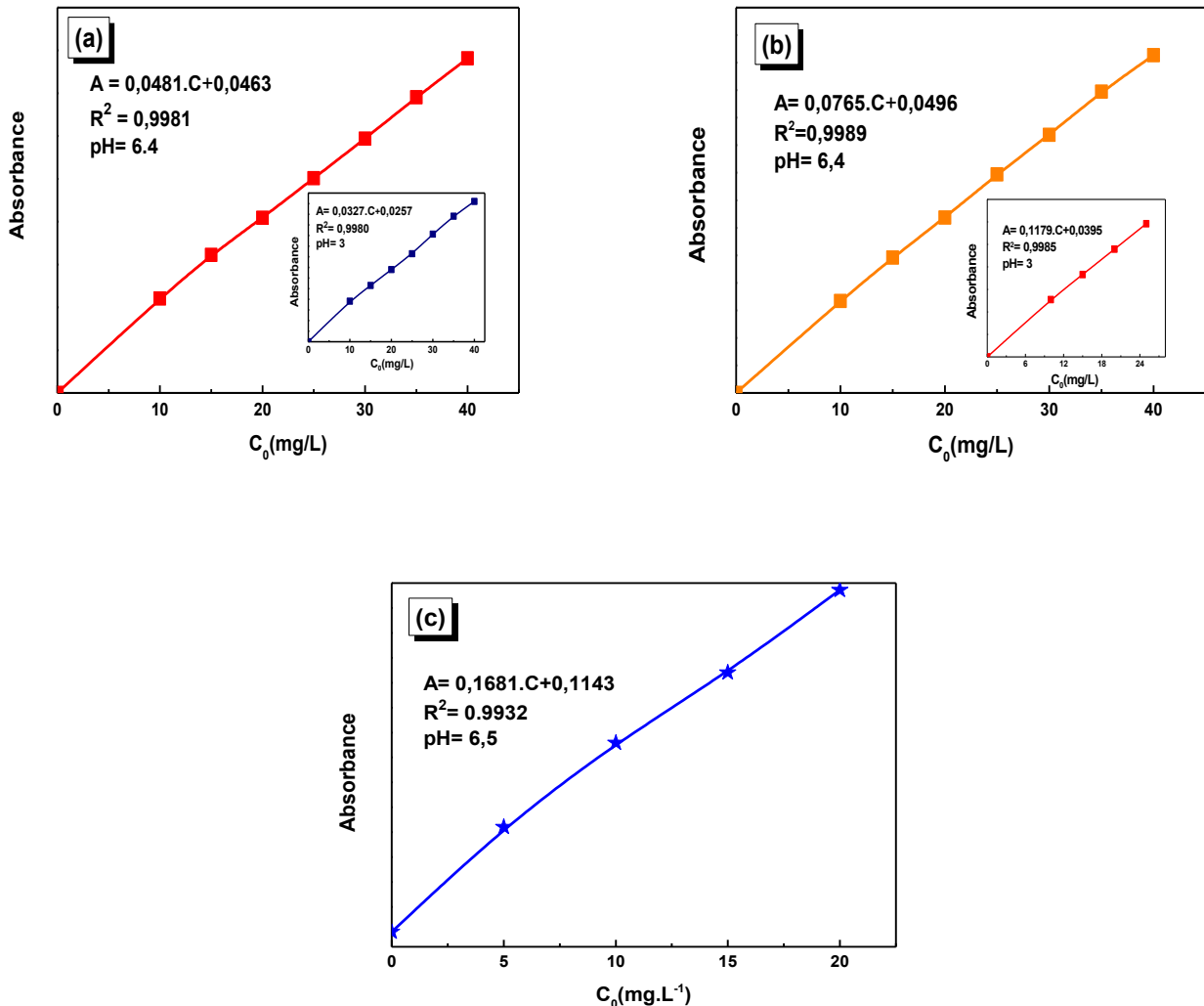


Figure II. 10. Courbes d'étalonnage de RC (a), MO (b) et de BM (c).

II.4.3. Procédé d'adsorption

II.4.3.1. Étude paramétrique et cinétique

L'étude d'adsorption en batch a été réalisée à température ambiante, dans des béchers contenant une même quantité de CF₂, CF₃ et CF₄ avec une concentration initiale 25 mg.L⁻¹ du colorant anionique (RC ou MO). Les suspensions sont agitées à différents temps de contact, puis centrifugées et les surnageant ont été analysées par UV-visible (figure II.11). Le meilleur adsorbant a été calciné afin d'étudier l'effet de la calcination sur sa capacité d'adsorption.

Dans le cas de l'HDL synthétisé « CZC-HT » cet effet a été étudié avec une concentration 50 mg/l de MO.

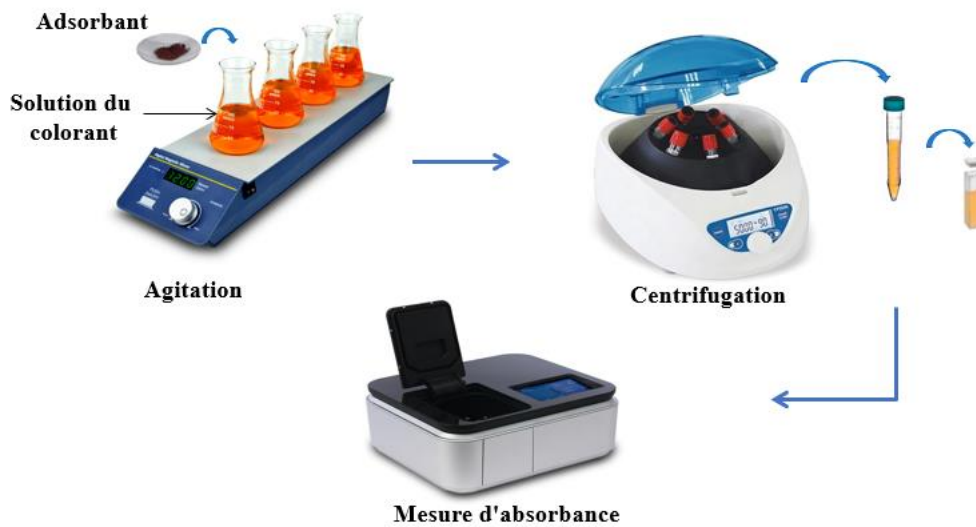


Figure II. 11. Représentation schématique des expériences d'adsorption.

L'effet de la dose sur l'adsorption du colorant a été examiné, en variant la masse de 5 à 75 mg au pH de la solution. L'influence de pH de la solution a été réalisée en utilisant les masses optimales des adsorbants (CF₂, CF₄ et CZC-HT), 50 ml des solutions du colorant à différentes valeurs de pH (2-12) et un temps de contact de 3 h.

La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant q_t (mg.g⁻¹) au temps t (min) et le rendement d'élimination ont été calculée comme suit :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{(II.11)}$$

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad \text{(II.12)}$$

Où C_0 et C_t (mg.L⁻¹) sont les concentrations d'adsorbant initiales et au temps t (min) respectivement. V (L) est le volume de la solution d'adsorbant et m (mg) est la masse d'adsorbant.

La cinétique d'adsorption a été étudiée avec différente concentration initiale de RC et MO en utilisant une dose de l'adsorbant 0,5 g.L⁻¹ et à pH libre. Les données expérimentales de la cinétique en batch pour les colorants adsorbés ont été analysées en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire. Ces modèles sont répertoriés précédemment (équations I.1-I.3)

II.4.3.2. Étude d'équilibre

Après optimisation des paramètres influents sur l'adsorption des polluants, l'isotherme d'adsorption du RC et MO ont été établie, en dispersant les masses optimales des adsorbants dans des solutions de RC ou MO de différentes concentrations allant de 20 à 200 mg.L⁻¹, aux pH optimaux. La capacité d'adsorption de l'adsorbant à différentes concentrations d'équilibre a été étudiée à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. Les formes non linéaires et linéaires de ces deux modèles sont représentées précédemment (voir équations I.5, I.6, I.7 et I.9, I.10).

II.4.4. Procédé Fenton-like et photo-Fenton-like

Les tests d'oxydation catalytique des colorants par le procédé Fenton-like ont été réalisés à pH neutre, comme suit ; Le catalyseur est introduit dans la solution de colorant à une concentration connue. Après un temps d'agitation pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption, un volume de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ (30%) est ajouté, c'est le temps zéro de la réaction d'oxydation. L'évolution de la dégradation a été suivie au cours du temps par des analyses spectrophotométries UV-visible. Le procédé photo-Fenton est identique à celui de Fenton en termes de réactifs chimiques. Il diffère uniquement par rapport au fait d'associer au mélange réactionnel des irradiations solaire pour activer les réactions.

L'optimisation des paramètres influant ces procédés a été effectuée, en variant le pH de la solution de colorant à dégrader entre 3 et 11, le rapport massique de 0,25 à 2 g/L et la concentration en H₂O₂ de 3 à 100 mM.

II.4.5. Procédé d'oxydation anodique

Le dispositif d'électro-oxydation des colorants consiste en un bécher de 250 mL, dans lequel un mélange des solutions de colorant (MO ou BM) et du sel de Na₂SO₄ ou NaCl (électrolyte support) a été placé (figure II.12). L'électrode de travail (anode) consiste en une électrode de l'HDL synthétisé non calciné ou calciné et la contre électrode (cathode) est l'électrode de Pt. Les deux électrodes sont placées dans le mélange l'une en face de l'autre de façon parallèle et elles sont espacées de 1 cm. Le mélange est bien homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée et à température ambiante. Lors de ce procédé un potentiel constant entre les électrodes est imposé à l'aide d'une alimentation de courant continu de marque MCP. Le pH de la solution avant et après l'électrolyse est mesuré avec un pH-mètre. Il est ajusté avec des solutions de H₂SO₄ (0,1 M) et de NaOH (0,1 M). Des prélèvements de la solution étudiée sont effectués à l'aide d'une pipette Pasteur à des intervalles de temps réguliers.

- **Préparation de l'électrode de travail :**

Afin de préparer l'électrode de travail, une quantité (m~600 mg) de la poudre du matériau (CZC-HT ou CZC-800) est broyée puis comprimée sous une pression de 6 kbar sous forme de pastille (dimensions : $\Phi = 10$ mm, épaisseur = 2 mm). Le contact électrique sur les pastilles est réalisé à l'aide d'un fil en cuivre fixé sur la surface de la pastille. L'ensemble est isolé par la résine époxy de telle sorte qu'une seule face soit en contact avec l'électrolyte.

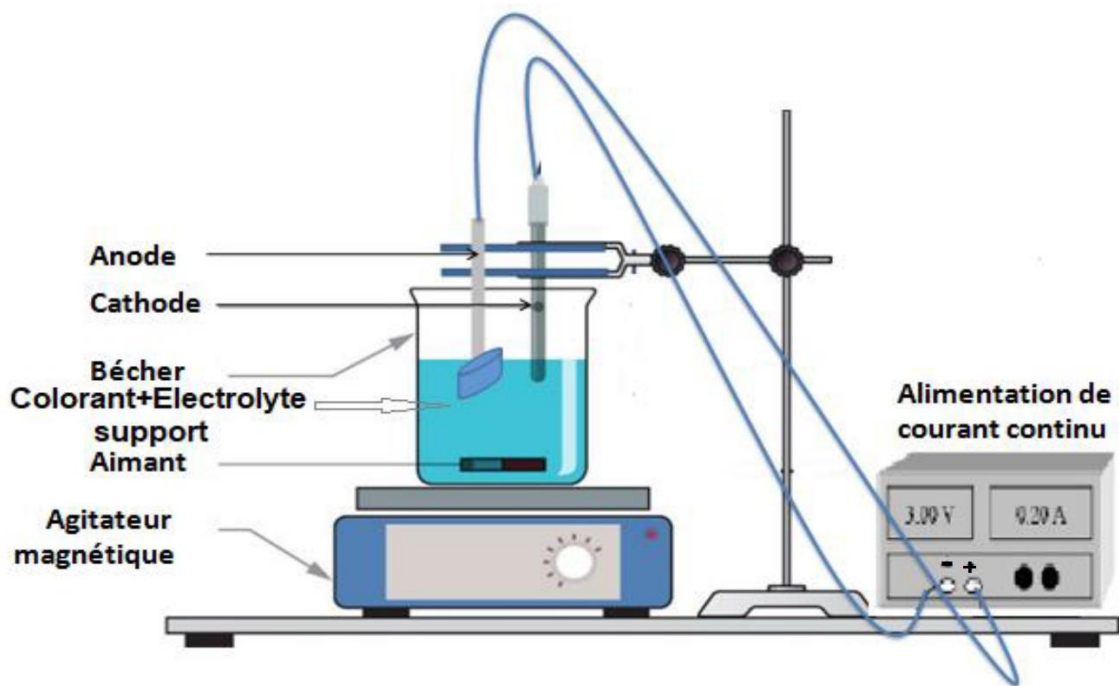


Figure II. 12. Dispositif d'oxydation anodique des colorants.



CHAPITRE III : Résultats et interprétation

INTRODUCTION

Dans la première partie de ce chapitre les résultats de la caractérisation des matériaux à base de cuivre synthétisés en l'occurrence les di-chlorures de cuivre tribasiques et l'hydroxyde double lamellaire seront discutés. Dans la deuxième partie nous présenterons les résultats d'élimination de deux colorants anioniques « le Rouge congo et le Méthyle orange » par adsorption sur les di-chlorures de cuivre tribasiques dopés au fer préparés. Cette étude a été conçue pour optimiser les paramètres influant l'adsorption, ensuite le procédé Fenton-like en phase hétérogène a été réalisé pour régénérer le meilleur adsorbant.

L'étude de l'élimination du méthyle orange et du bleu de méthylène par l'HDL synthétisé fera l'objet de la troisième partie de ce chapitre. Dans ce but, trois approches de traitement différentes ont été utilisées comme suit : procédé d'adsorption, procédé Fenton-like et procédé d'oxydation anodique. L'adsorption du méthyle orange (MO) et l'oxydation par le procédé Fenton-like du bleu de méthylène (BM) ont été réalisés en utilisant, comme adsorbant ou catalyseur, l'HDL synthétisé et ses phases calcinées. Les paramètres qui peuvent influencer sur l'élimination de ces colorants ont été optimisés comme le rapport masse de l'adsorbant/catalyseur, le pH initial de la solution et la concentration de l'oxydant.

L'oxydation anodique de ces deux types de colorants (BM et MO) a été étudiée sur la surface d'électrode en HDL synthétisé « CZC-HT ». Les effets de plusieurs paramètres opératoires tels que le potentiel appliqué, le type d'électrolyte et sa concentration, ainsi que la concentration du polluant et le pH initial ont été étudiés. L'intensification de l'efficacité sur la dégradation de ces colorants par couplage oxydation anodique et photolyse a été réalisée en utilisant l'irradiation solaire. La réutilisation et la stabilité de l'électrode a été également examinée. De plus, la faisabilité de l'oxydation anodique de ces deux colorants de structures chimiques différentes en mélange a été testée.

1^{ère} PARTIE : CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS**III.1. DICHLORURES DE CUIVRE TRIBASIQUES (DCTB)****III.1.1. Caractérisation physico-chimique****III.1.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)**

Les thermogrammes de CF_2 et CF_4 et leurs courbes différentielles sont représentés sur la figure III.1. Ils sont composés de trois régions de perte de poids distinctes dans différentes plages de température, au total $\sim 28\%$ de pertes en poids. La première étape, correspondant à une perte de poids de 7,4% et 4,5 % pour CF_2 et CF_4 respectivement, qui est observée dans la plage de température de 25 °C à 90 °C peut être attribuée à l'élimination de l'eau physisorbé. Dans la seconde étape, une perte de poids d'environ 11,3% - 12,4% est observée dans la plage de température de 240 °C à 300 °C ceci peut être due à l'élimination des groupes hydroxyles et des carbonates. En outre, la courbe ATG montre une étape relativement plus large dans la plage de température de 380 °C à 620 °C, correspondant à une perte de poids de 8,8% et 11,6% est attribuable à la volatilisation du chlore.

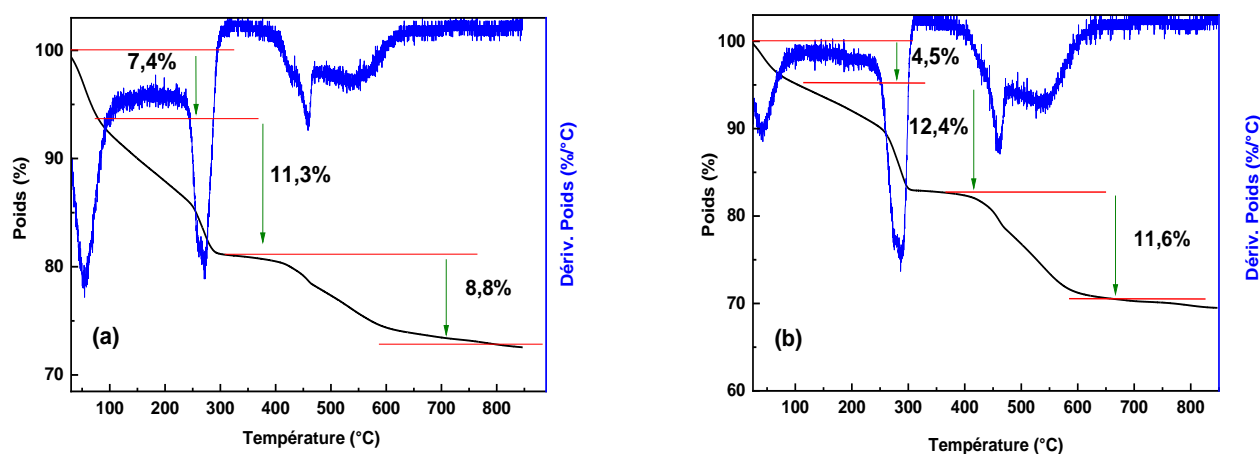


Figure III. 1. Courbes thermogravimétriques et ses dérivées obtenues de CF_2 (a) et CF_4 (b).

Krathohvil et Matijevic [215], Ikram Ul Haq et al [216] ont également noté trois régions de perte de poids dans le thermogramme des polymorphes atacamite et paratacamite respectivement dans des gammes de température assez proches de celles identifiées dans la présente étude. D'autre part, Sharkey et Lewis [217] ont proposé l'implication de deux étapes dans la décomposition thermique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ en CuO passant à travers le composé intermédiaire $\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2$ formé à 260°C. Cependant, Lakshminarayana et al [218] ont

supposé que le précurseur $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ doit être décomposé en plusieurs produits, notamment Cu_4O_3 , CuO , CuOCl et CuOCl_2 avant d'être transformé en une phase stable d'oxyde de cuivre. Certains de ces intermédiaires sont peut être de nature amorphe et instable et par conséquent, leur présence n'est pas reflétée dans la figure de la DRX.

III.1.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

À partir des données DRX illustrées sur la figure III.2, toutes les réflexions pourraient être attribuées à la structure paratacamite hexagonal (JCPDS N°. 96-900-7604) et à l'atacamite orthorhombique (JCPDS N°. 96-900-7427). Les trois pics de réflexion principaux à $2\theta = 16,3^\circ$; $32,4^\circ$ et $39,9^\circ$ indiquent que la phase principale est la Paratacamite, mais les pics de faible intensité (angles $35,7^\circ$ et $38,9^\circ$) compatibles avec les valeurs indiquées dans le fichier JCPDS N°. 96-900-8962, peuvent être attribués à l'oxyde de cuivre (II) (Ténorite, avec une structure monoclinique). La Ténorite est la seule phase qui apparaît lorsque nous avons chauffé jusqu'à 80°C au cours de la synthèse, par conséquent les pics correspondant au matériau précurseur ont complètement disparu dans le diagramme DRX (Figure III.3.a).

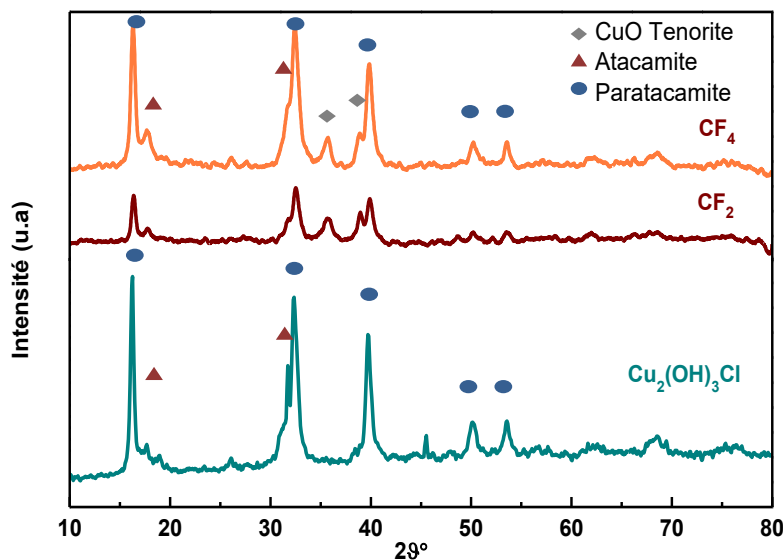


Figure III. 2. Diagrammes DRX de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ non dopé, CF_2 et CF_4 .

Les pics de l'oxyde de cuivre sont disparu sur le diffractogramme de l'échantillon préparé à $\text{pH}=7$ (Figure III.3.a) ce qui indique que la formation de cette phase nécessite un pH élevé. Par ailleurs, le diffractogramme du matériau calciné à 500°C (Figure III.3.b) montre des pics étroits et nets indiquant une grande taille des cristallites et une meilleure cristallinité. Ces pics sont attribués aux deux phases : la Ténorite (CuO) et l'oxyde de fer (Fe_2O_3). Par

conséquent, on conclut que le précurseur $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé en fer subit une transformation complète en oxydes de cuivre et de Fer à 500 °C. Par ailleurs, Guillermo Pozo *et al.* [219] ont rapporté que les pics de diffraction de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_6\text{Cl}_2$ sont indiscernables par analyse aux rayons X en raison de la difficulté à différencier Cu et Zn. Donc, l'analyse par DRX ne permet pas de différencier $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé par le fer, ce qui nécessite une analyse quantitative.

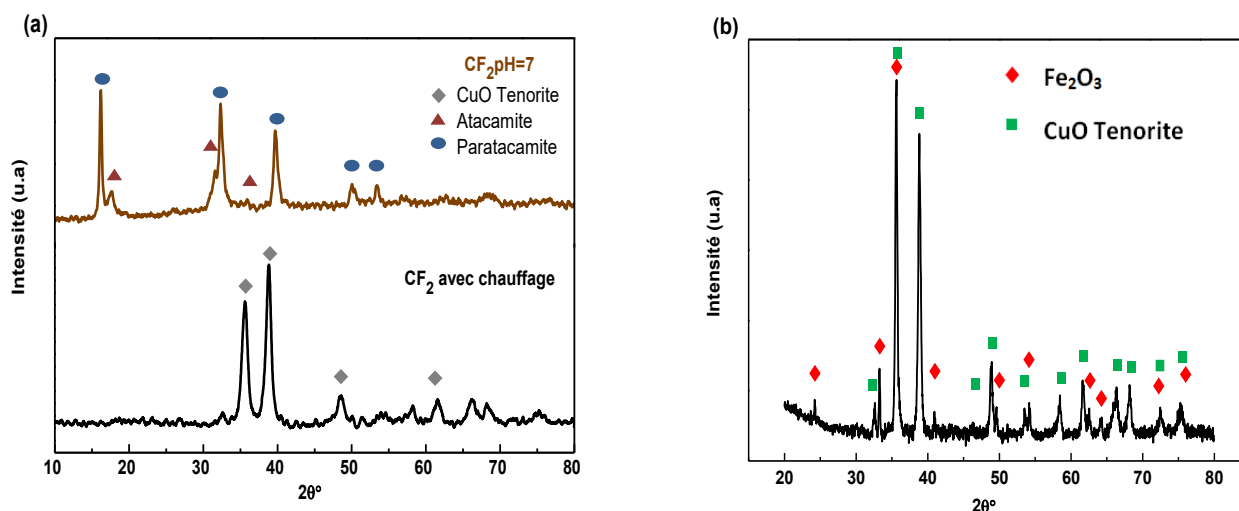


Figure III. 3. Diffractogrammes de CF_2 : (a) préparé avec chauffage et à pH=7, (b) traité à 500°C.

Tableau III. 1. Paramètres structuraux des composés synthétisés : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, CF_2 .

Compound	Symmetry	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	$\alpha/^\circ$	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	D(nm)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Hexagonal	R-3 (148)	6.8297	6.8297	<u>14.1119</u>	90	90	120	<u>23.40</u>
CF_2	Hexagonal	R-3 (148)	6.8336	6.8336	<u>13.8743</u>	90	90	120	<u>17.97</u>
CF_4	Hexagonal	R-3 (148)	6,8455	6,8455	<u>13,8952</u>	90	90	120	<u>21,83</u>

Les paramètres de réseau obtenus par affinement à l'aide du logiciel Cellref, et la taille des cristallites estimées à partir des données DRX à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer sont présentés dans le tableau III.1. Nous pouvons voir que le dopage par le Fe diminue la taille des cristallites et le paramètre de la maille (c). Ceci est induit par la substitution de Fe^{3+} (0.64 Å) à la position de Cu^{2+} (0.72 Å) dans le réseau $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

III.1.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres d'absorption infrarouge des dichlorures de cuivre tribasique synthétisés sont représentés sur la figure III.4. Nous pouvons remarquer ce qui suit :

- Les deux bandes fortes apparaissant à 3339 et 3454 cm^{-1} sont principalement attribuées à la vibration d'élongation de la liaison O–H des groupes hydroxyles de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et des molécules d'eau absorbée.

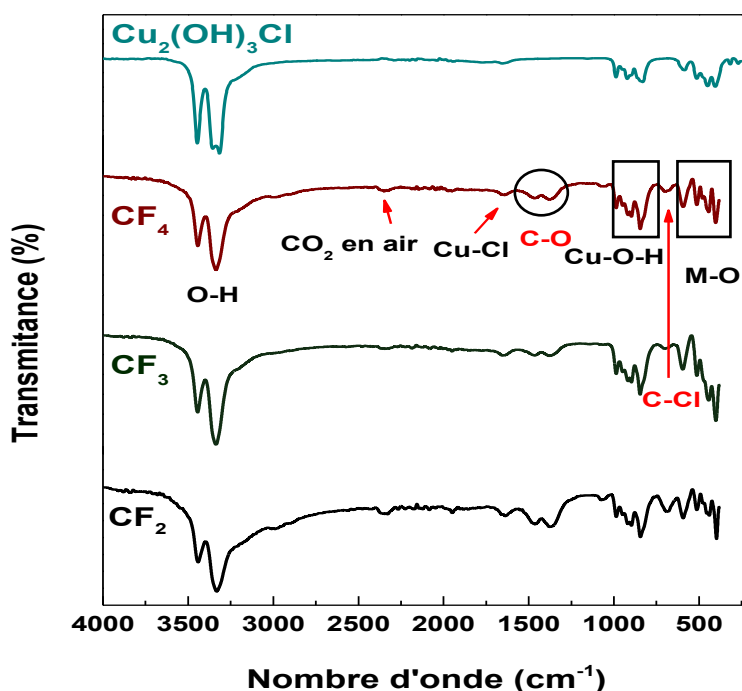


Figure III. 4. Spectres IRTF de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, CF_2 , CF_3 et CF_4 .

- La bande à 1647 cm^{-1} est associée à la vibration d'élongation de la liaison Cu–Cl ainsi qu'à la vibration de flexion O–H des molécules d'eau et la vibration de déformation H–OH de l'eau adsorbée.
- Les bandes situées à 1362 et 1460 cm^{-1} peuvent être dues à l'élongation asymétrique de C–O, et les deux autres à 554 et 775 cm^{-1} sont attribuées à la déformation angulaire de CO_3^{2-} . Ces dernières ne sont pas apparues dans le spectre du matériau non dopé.
- Les bandes dans la région entre 843 et 992 cm^{-1} sont attribuées aux modes de déformation ν_1 (Cu–O–H) [220]–[222].
- Les bandes observées entre 400 et 600 cm^{-1} pourraient être liées aux vibrations d'étirement du M–O–H et O–M–O ou M–O–M (M représentent les ions métalliques Cu^{2+} et Fe^{3+}).
- La bande à 2345 cm^{-1} provient sûrement du CO_2 dans l'air [222].

III.1.1.4. Mesure de la surface spécifique par analyse BET

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote enregistrées sur CF_2 et $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont données sur la figure III.5. Selon la classification élaborée par l'IUPAC, Ils peuvent être considérés de type III avec l'existence d'une boucle d'hystérésis de type H3. Ce type était traditionnellement associé à des solides constitués d'agrégats de particules en forme de plaques avec des pores en forme de fente [223], [224]. Il est aussi caractéristique des matériaux mésoporeux [225].

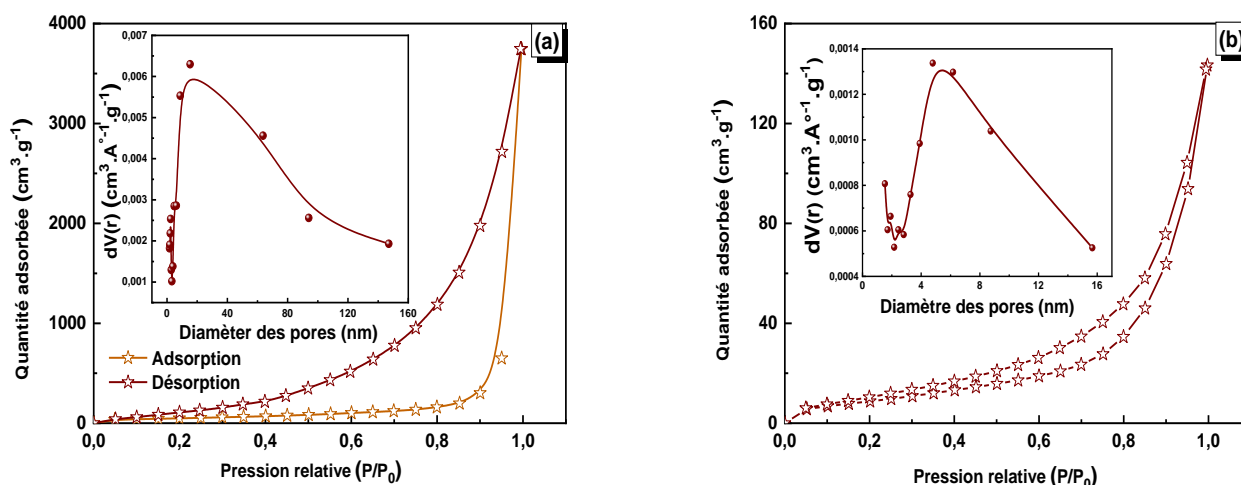


Figure III. 5. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote répartition des pores du (a) CF_2 (b) $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

En effet, le dopage par le Fe engendre un matériau possédant une meilleure porosité ce qui explique une meilleure quantité adsorbée. La surface spécifique de CF_2 calculée égale à **169.30 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$** et elle est relativement grande par rapport au matériau $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ non dopé synthétisé et aux dichlorures de cuivre tribasiques cités dans la littérature (tableau III.2), ceci peut donner de nombreux sites d'adsorption. Par ailleurs la taille moyenne des pores calculée par la méthode BJH est trouvée égale à 4,78 nm et 15,38 nm pour $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et CF_2 respectivement, elle est située dans le domaine de la mésoporosité. L'augmentation de la surface BET et du diamètre des pores après le dopage avec le Fe pourrait être attribuée à l'effet de dispersion de Fer sur les espèces de Cuivre [226], [227]. La surface élevée et la taille à l'échelle nanométrique sont bénéfiques pour adsorber plus des molécules de colorants dans la solution aqueuse [228], [229].

Tableau III. 2. Comparaison de la surface spécifique de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ et CF_2 avec certains dichlorures de cuivre tribasiques signalés [100], [116], [117], [201], [230].

Dichlorure de cuivre tribasique	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Référence
Polypyrrole dopé à la paratacamite (PDPpy)	36,67	[233]
Sphères hiérarchiques de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	76,61	[120]
Nanofleurs uniformes $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (f-Cu)	5,20	[119]
Microcristaux de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopés au Ni	32,00	[204]
Nanoparticules de paratacamite	$8,00 \pm 2,00$	[103]
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ non dopé	34,22	Cette étude
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé au fer (CF_2)	<u>169,30</u>	

III.1.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB du CF_2 (Figure III.6) ont révélé la présence d'amas irrégulier, des particules sans forme décrite fortement agglomérées, de taille non uniforme. Cependant, la taille moyenne des cristallites, calculée à l'aide de la formule de Scherrer, s'est avérée être d'environ **18 nm**. Par conséquent, nous pouvons suggérer que le matériau est essentiellement constitué d'amas de minuscules nanocristallites intégrés dans la matrice amorphe.

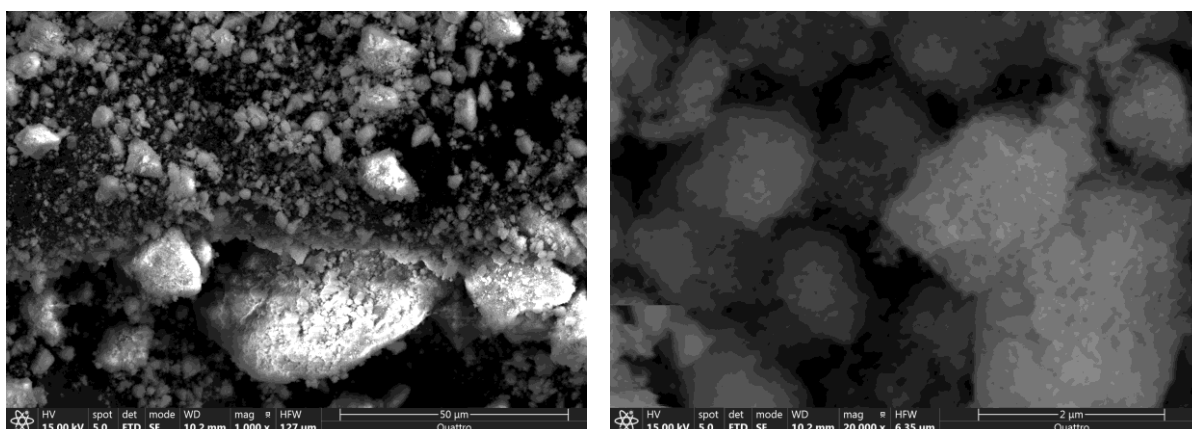


Figure III. 6. Images MEB des particules de CF_2 .

III.1.1.6. Fluorescence des rayons X (FRX)

Les résultats de l'analyse quantitative par FRX de CF_2 indiqués dans le tableau III.3, confirment la présence du cuivre, fer, chlore et d'autres éléments légers qui peuvent être : le

carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Le rapport molaire $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ était de 2, ce qui était en accord avec le rapport théorique. L'analyse FRX en utilisant la technique de la perle fondue a montré la présence seulement de l'oxyde du cuivre CuO (52%) et du fer Fe_2O_3 (45.7%) ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses DRX et ATG. De plus, la formule chimique du matériau synthétisé a été déterminée, en combinant les résultats précédents et en se basant sur la formule des chlorures du cuivre tribasique suivante : $\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Cl}_{1-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_3$, où x et y sont calculés via l'analyse FRX comme suit :

$$\frac{\%Cu}{\%Fe} = \frac{(2-x)M(Cu)}{xM(Fe)} \Rightarrow \frac{\%Fe}{\%Cl} = \frac{xM(Fe)}{(1-y)M(Cl)} \quad (\text{III.1})$$

Dans notre travail, la transformation globale du tel chlorure de cuivre tribasique préparé pourrait être mieux décrite par la réaction, donnée ci-dessous (III.2) :

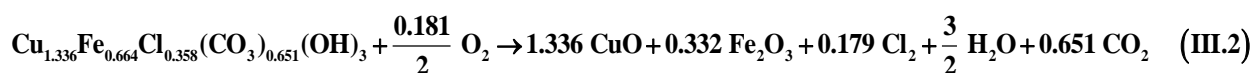


Tableau III. 3. Composition et formule chimique du CF_2 .

Élément	Cu	Fe	Cl	Éléments légers
Pourcentage de masse %	44.74	19.62	6.88	28.75
Formule chimique	$\text{Cu}_{1.336}\text{Fe}_{0.664}\text{Cl}_{0.358}(\text{CO}_3)_{0.651}(\text{OH})_3$			

III.1.2. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux synthétisés : Détermination de l'énergie de gap (E_g)

L'analyse par UV-visible a donné lieu à différents spectres d'absorption pour les différents composés synthétisés CF_2 , CF_3 et CF_4 , les résultats sont présentés sur la figure III.7.a. Ils mettent en évidence une bande d'absorption pour tous les échantillons autour de 300 et 350 nm. La figure III.7.b représente également les courbes $(\alpha h\nu)^2$ par rapport à $h\nu$, à partir desquelles la bande interdite (E_g) des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode d'extrapolation [231].

Les valeurs de l'énergie de gap estimée pour les matériaux préparés CF_2 , CF_3 , CF_4 et de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ sont 2.88eV, 2.93eV, 3.04eV et 3,13eV respectivement. On trouve que l'énergie de gap décroît avec l'augmentation de la concentration de Fe dans la matrice de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Le rétrécissement de la largeur de la bande interdite avec le dopage du Fe pourrait être dû à la formation de sous-bandes entre la bande interdite d'énergie et la bande de

conduction et la fusion de ces dernières donne lieu à une seule bande continue. De la même manière, X. Liu et *al.* [232] ont trouvé que le dopage de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ par le Ni diminue considérablement la bande interdite. Cela a été attribué généralement aux transitions d-d autorisées dans les ions Ni^{2+} situés dans un environnement octaédrique, ce qui est très favorable pour l'amélioration éventuelle de l'absorption optique et de l'activité photocatalytique.

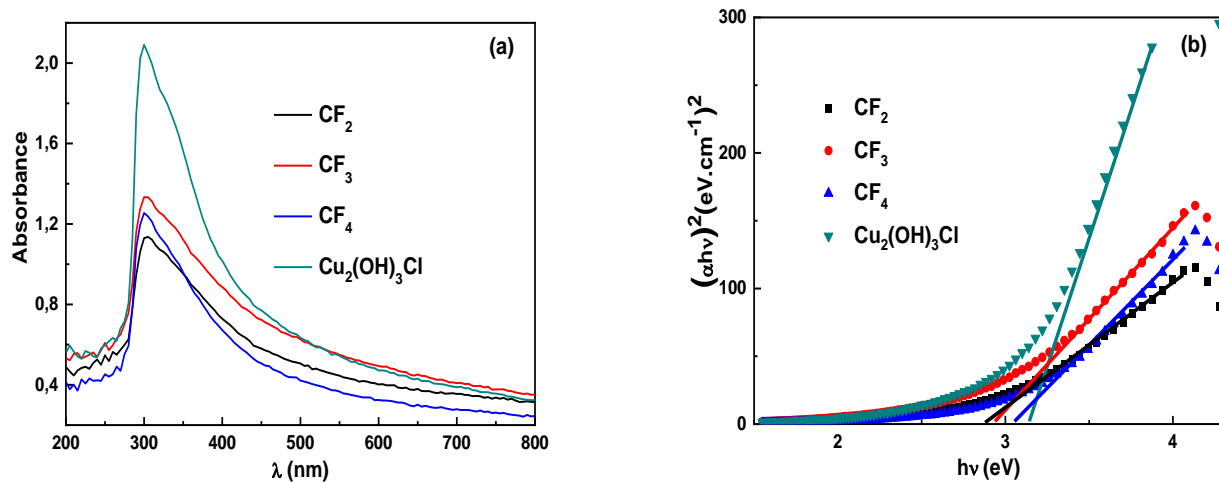


Figure III. 7. Spectres d'absorption UV-visible (a) et tracés de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de la photo-énergie ($h\nu$) des $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopés et non dopés (b).

Pour vérifier le mode de transition de bande optique, qu'il soit direct ou indirect pour nos matériaux, nous pouvons utiliser l'équation (II.9), qui peut être réarrangée pour devenir comme suit [233] :

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln B + n \ln(h\nu - E_g) \quad \text{III.3}$$

Ainsi, le tracé de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $\ln(h\nu - E_g)$, la valeur de facteur de puissance (n) a été déterminée à partir de la pente de la ligne la plus droite près du bord de la bande, qui identifie le type de mode de transition optique. Lorsque cette méthode a été utilisée, la valeur de (n) était approximativement égale à $1/2$, indiquant la transition optique directement autorisée. La figure III.8 représente les résultats de l'analyse ci-dessus.

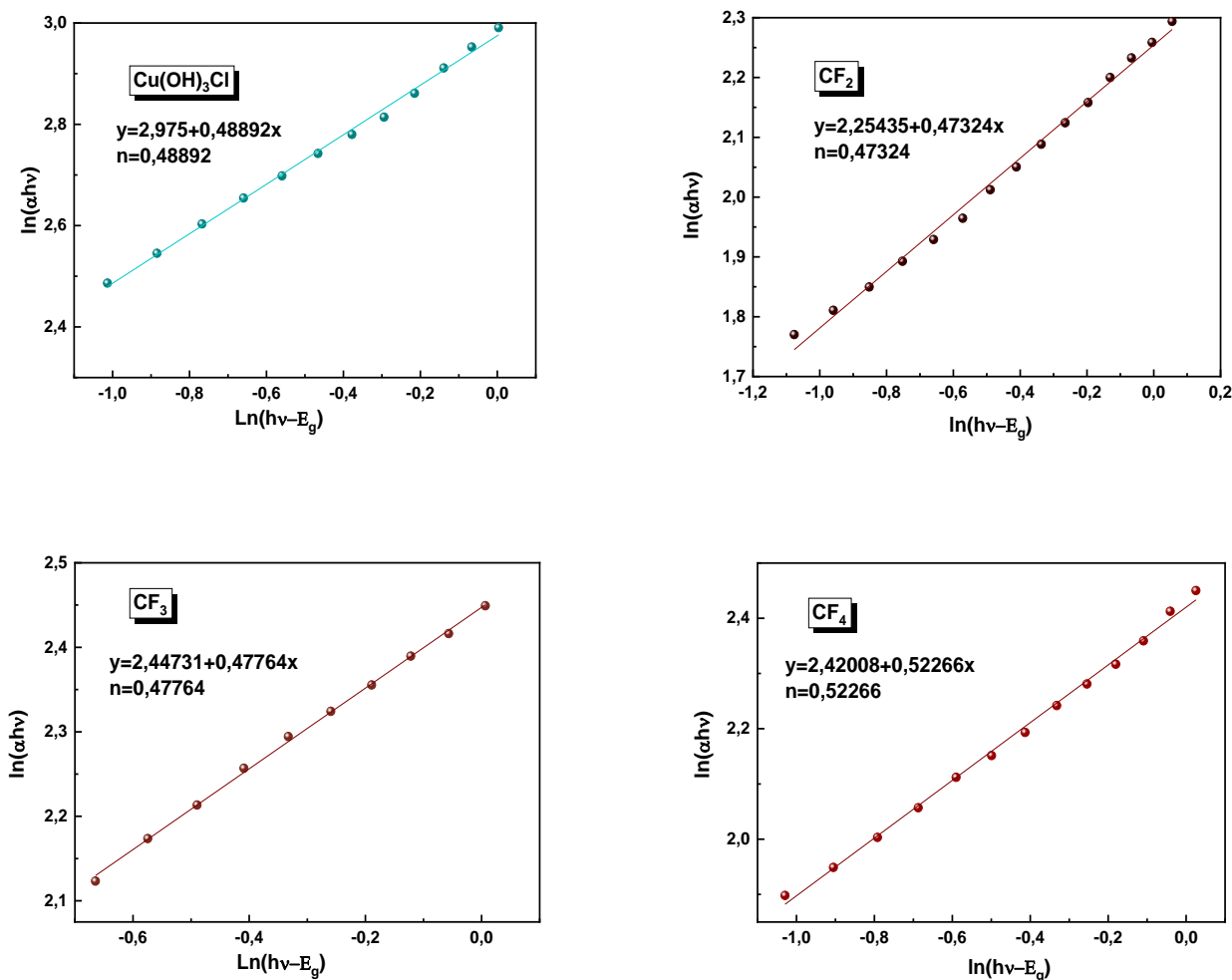


Figure III. 8. Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ de dichlorure de cuivre tribasique non dopé et dopé.

III.2. HYDROXYDE DOUBLE LAMELLAIRE A BASE DE CUIVRE

III.2.1. Caractérisation physico-chimique

III.2.1.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique a été effectuée pour comprendre le comportement thermique de l'HDL synthétisé (CZC-HT). La courbe ATG (Figure III.9) révèle clairement quatre principales étapes de perte de masse endothermique similaire à celle du ZnCr-HDL synthétisé par Paušová et al. [234].

La première perte de poids de 15% entre 30 °C et 185 °C est corrélée à la perte de molécules d'eau adsorbées en surface et inter-couches, elle permet de calculer le nombre de moles de H₂O par une mole de l'HDL synthétisé. La perte de masse de 16% suivante jusqu'à

370 °C correspondante à la déshydroxylation des couches d'hydroxyde et à la décomposition partielle des anions CO_3^{2-} . En effet, les pertes de poids au-dessus de 390 °C (7,5%) pourraient être attribuées à une décomposition complète des anions intercalés pour former de nouveaux oxydes mixtes à base de Cu, Zn et Cr. La perte de masse associée à la transformation de CZC-HT à ces oxydes mixtes est de l'ordre de 38,5%. Le dernier pic endothermique à environ 900 °C a été provoqué par la libération d' O_2 , probablement lors de la transformation de l'oxyde cuivrique (CuO) en oxyde cuivreux (Cu_2O) [181].

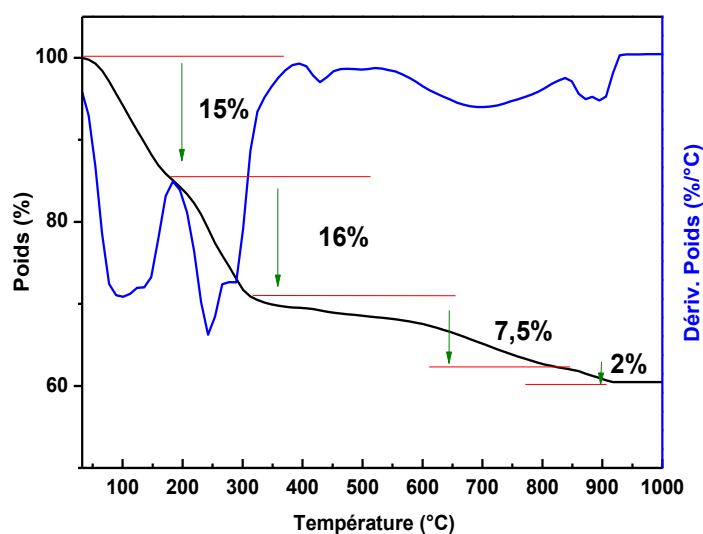


Figure III. 9. Courbes thermogravimétriques et différentielles de CZC-HT.

III.2.1.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les hydroxydes doubles lamellaires contenant le cuivre représentent généralement un type particulier de composition dans la famille des composés HDL, en raison de la présence de l'effet Jahn-Teller qui conduit à la distorsion des unités octaédriques autour des sites Cu [235]–[238]. Cet effet n'apparaît pas dans notre système CuZnCr-HDL.

Le diffractogramme de CZC-HT est présenté sur la figure III.10 et met en évidence les réflexions caractéristiques typiques des structures HDL [239], [240]. L'indexation est réalisée dans un système hexagonal (le groupe d'espace des HDLs étant généralement $R3m$). Ce diffractogramme présente des pics de formes différentes.

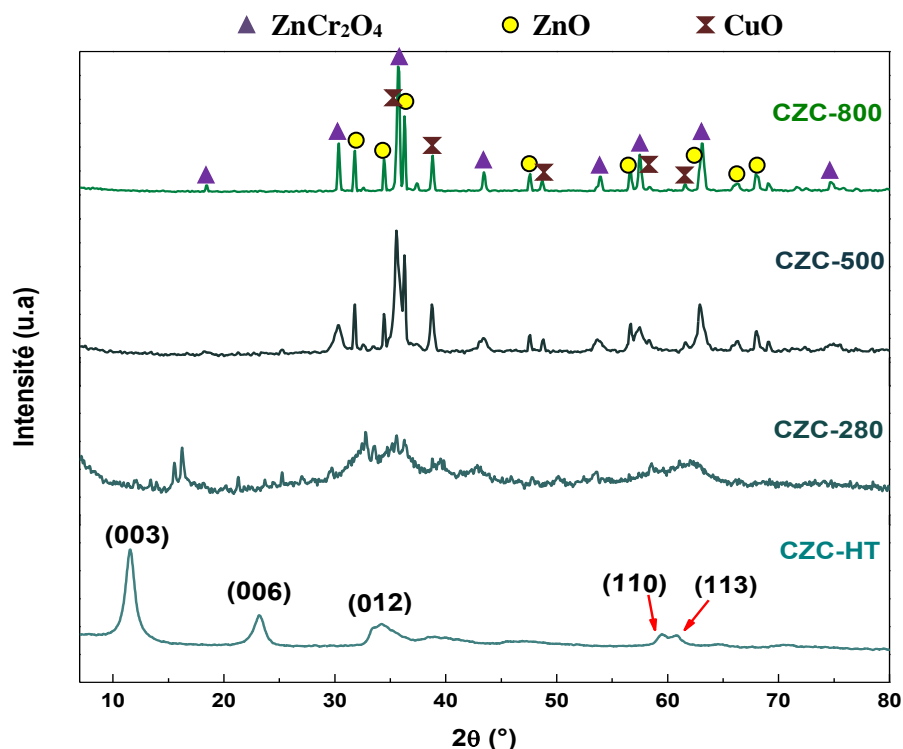


Figure III. 10. Diffractogrammes de l'HDL synthétisé calciné et non calciné.

Parmi les raies (hkl), les deux premières indexées (003) et (006) sont étroites et symétriques et ont une intensité relativement élevée indiquant une meilleure cristallinité [239] et leurs positions (en 2θ) donnent directement accès aux valeurs des distances interlamellaires $d_{hkl} = d_{(003)} = 2d_{(006)}$, et au paramètre de la maille hexagonale $c(\text{Å}) = 3d_{(003)}$. La raie de diffraction (110), située au voisinage de $2\theta = 60^\circ$ permet de voir l'arrangement des cations métalliques dans les feuillets brucitiques, et le paramètre de maille $a(\text{Å}) = 2d(110)$ représente la distance cation-cation dans le feuillet [143].

Après la calcination à 280°C , le diagramme DRX présente des pics très larges et mal définis et une disparition du pic (003), ceci pourrait être due à la destruction de la structure en couches du matériau CZC-HT, en raison de la déshydroxylation du système avec le départ des molécules d'eau et des anions CO_3^{2-} faiblement lié dans la région intercouche. Ensuite sa transformation en mélange d'oxydes à base de Cu/Zn/Cr, tels que CuO, ZnO et ZnCr_2O_4 . Le diagramme de l'échantillon calciné à 500°C présente des pics de diffraction intenses caractéristiques des oxydes purs et mixtes ZnO, CuO et ZnCr_2O_4 (JCPDS N° 96-900-4181, 96-101-1195 et 96-900-6199 respectivement). Nous observons également que l'intensité de ces pics augmente et devient plus nette avec l'augmentation de la température de calcination indiquant que la cristallinité s'est améliorée, comme représenté sur le tableau (III.4), la taille

moyenne des cristallites est de 25,16 ; 31,18 et 34,73 nm pour CZC-280, CZC-500 et CZC-800, respectivement.

Tableau III. 4. Paramètres structuraux de maille du CZC-HT et de l'hydrotalcite typique.

Composé	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₂ CO ₃ .3H ₂ O	CZC-HT	CZC-280	CZC-500	CZC-800
a(A°)	3,0420	3,1103			
b(A°)	3,0420	3,1103			
c(A°)	22,664	23,086			
D(nm)	/	19,2	25,16	31,18	34,73

Les paramètres de maille déterminés graphiquement à partir du diffractogramme sont regroupés dans le tableau III.4. Les valeurs de « a » et « c » étaient similaires à celles de l'hydrotalcite typique à base de Mg et Al (Mg_{2.00}Al_{1.00}O_{9.17}C_{0.50}, Mg₄Al₂(OH)₁₂CO₃.3H₂O ; JCPDS N°. 96-210-2793 [241]) avec une légère augmentation qui peut être liée à la différente densité de charge électrique de couches et aux rayons ioniques pour différents cations métalliques, qui pourrait changer l'orientation des ions carbonates inter-couches par rapport aux feuilles d'hydroxyde du matériau [242].

III.2.1.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF de CZC-HT et ses phases calcinées sont illustrés dans la Figure III.11(a), Pour CZC-HT le spectre est en accord avec ceci présenté par d'autres phases de type hydrotalcite avec CO₃²⁻ comme anion intercalé [164], [243]–[246]. Nous pouvons observer :

- Une bande large et forte autour de 3000-3500 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation de la Liaison O-H des groupes hydroxyle et les molécules H₂O de surface et/ou intercouche.
- Une bande faible à 1627 cm⁻¹ pourrait être attribuée à la vibration de flexion O–H de l'eau.
- Deux bandes observées à 1347 cm⁻¹ et 770 cm⁻¹ étaient dues à la vibration d'étirement asymétrique de C-O et de déformation angulaire du carbonate CO₃²⁻ intercouche respectivement, révélant que l'HDL synthétisé contenait du CO₃²⁻ comme anion dans l'intercouche. L'intensité de ces bandes diminue progressivement avec la calcination suggérant que la structure en couches de CZC-HT- détruite lors de la calcination et un mélange des oxydes mixtes a été formée.
- Des bandes observées dans la région basse fréquence 400–600cm⁻¹ du spectre sont interprétées comme les modes de vibrations d'étirement du M-O-H, M-O-M ou O-M-O (M représentent les ions métalliques Cu, Zn et Cr).

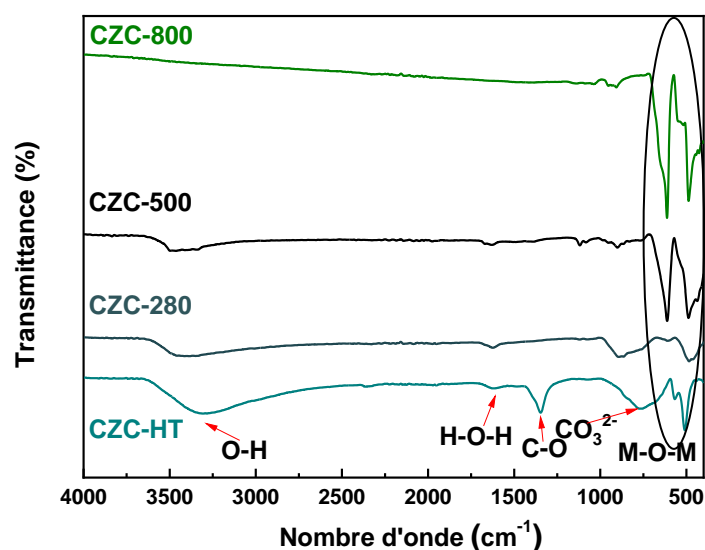


Figure III. 11. Spectre IRTF de CZC-HT calciné et non calciné.

III.2.1.4. Mesure de la surface spécifique par analyses BET

La porosité et la surface spécifique de CZC-HT ont été étudiées par des mesures d'adsorption-désorption d'azote et les résultats sont illustrés à la figure III.12.

Selon la classification élaborée par l'IUPAC, CZC-HT présente une isotherme d'adsorption de type III avec l'existence d'une boucle d'hystérésis de type H3 qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. La boucle d'hystérésis est de type H3 correspondant aux pores en forme de fente généralement observés pour les matériaux HDL en raison de la présence d'agrégats de particules en forme de plaque [234]. La surface spécifique de CZC-HT calculée par la méthode BET est de **159,6 m²/g**, cette valeur est supérieure à des HDLs à base de Cu, Zn et Cr préparées par d'autres auteurs. La surface spécifique de CuCr-HDL a été trouvée de 67,4 m²/g par L. Tian et *al* [247], tandis que celle de ZnCr-HDL synthétisé par Š. Paušová et *al* [234] et D. Chen et *al* [248] a été évaluée de 39 et 45 m²/g respectivement.

La taille moyenne des pores a été calculée comme étant de **15,30 nm**, suivant la gamme de taille des matériaux mésoporeux.

Ces résultats impliquent que CZC-HT synthétisé dans notre travail peut présenter une meilleure capacité d'adsorption et activité catalytique.

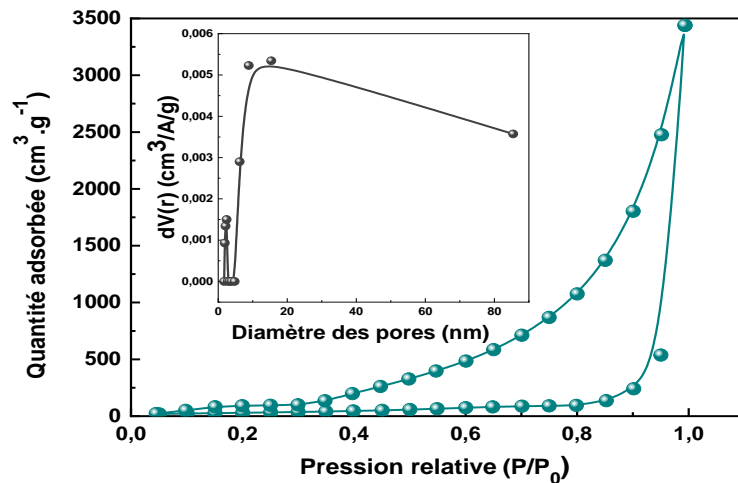


Figure III. 12. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de CZC-HT et la répartition des pores.

III.2.1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB du CZC-HT sont illustrées à la Figure III.13. Ils révèlent une morphologie en forme de plaquettes empilées plates et lisses, bien qu'une partie du CZC-HT soit coagulée.

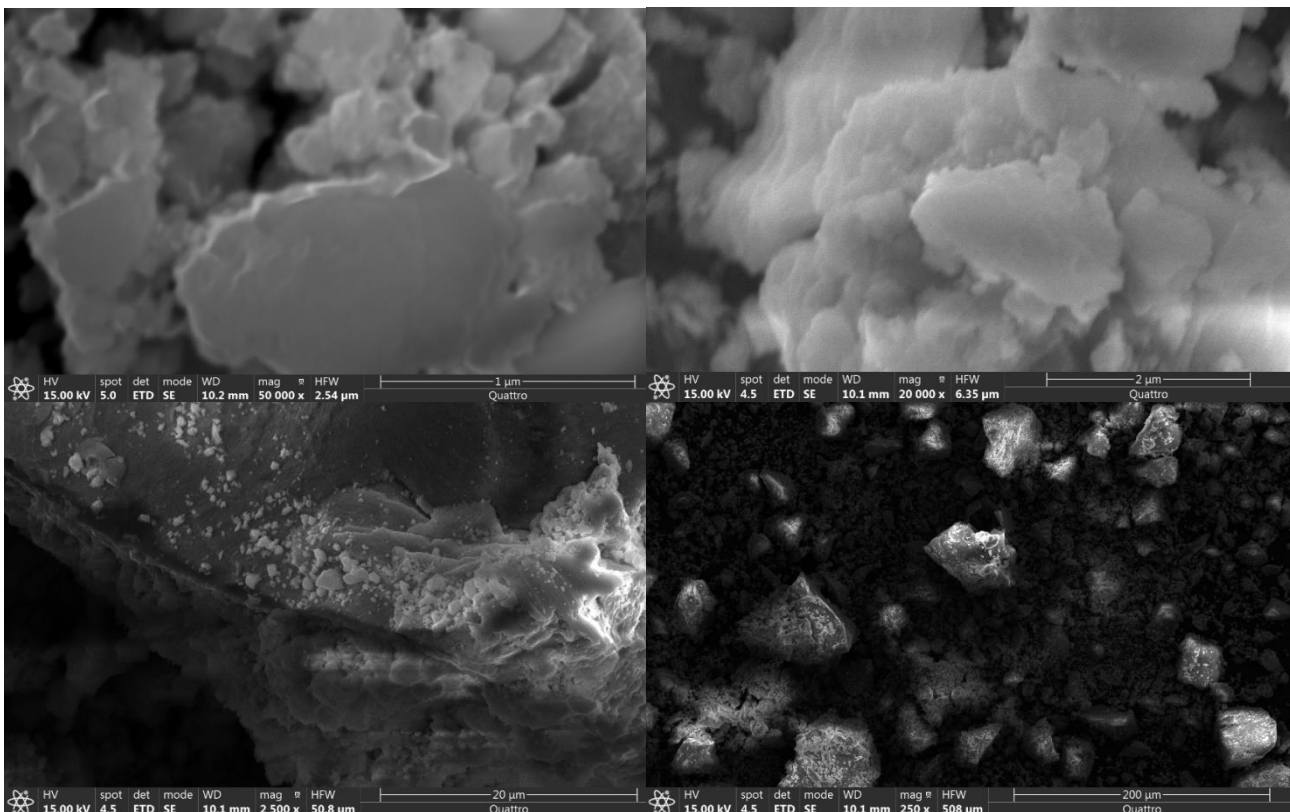


Figure III. 13. Images MEB de CZC-HT.

Cette morphologie était similaire à ceux des HDLs rapportés dans certains travaux [181], [234], [248].

La composition élémentaire de l'échantillon CZC-HT synthétisé est répertoriée dans le tableau III.5. Le rapport molaire des cations dans l'échantillon correspond approximativement à celui de la solution de chlorure utilisée pour la coprécipitation. À partir de ce tableau, la formule moléculaire de CZC-HT pourrait être déterminée comme suit :



Tableau III. 5. Composition chimique de l'HDL synthétisé "CZC-HT".

HDL "CZC-HT"	Composition élémentaire (% massique)			Rapport molaire (M^{2+}/M^{3+})	
	Cu	Zn	Cr	En solutions	En hydroxydes
	13,89	24,04	15,83	2,00	2,30

En raison de l'effondrement de la structure en couches et de la cristallisation des oxydes à 800 °C, les caractéristiques morphologiques ont changée par rapport au CZC-HT et ont montré la présence de particules agglomérées de taille uniforme, presque sphériques avec une distribution de taille d'environ 0,33 μm (Figure III.14).

L'analyse quantitative par EDS de CZC-800 présenté sur la Figure III.14.b, a confirmé la présence des éléments de cuivre, de zinc, de chrome et d'oxygène, ainsi que le manganèse a été détecté comme impureté.

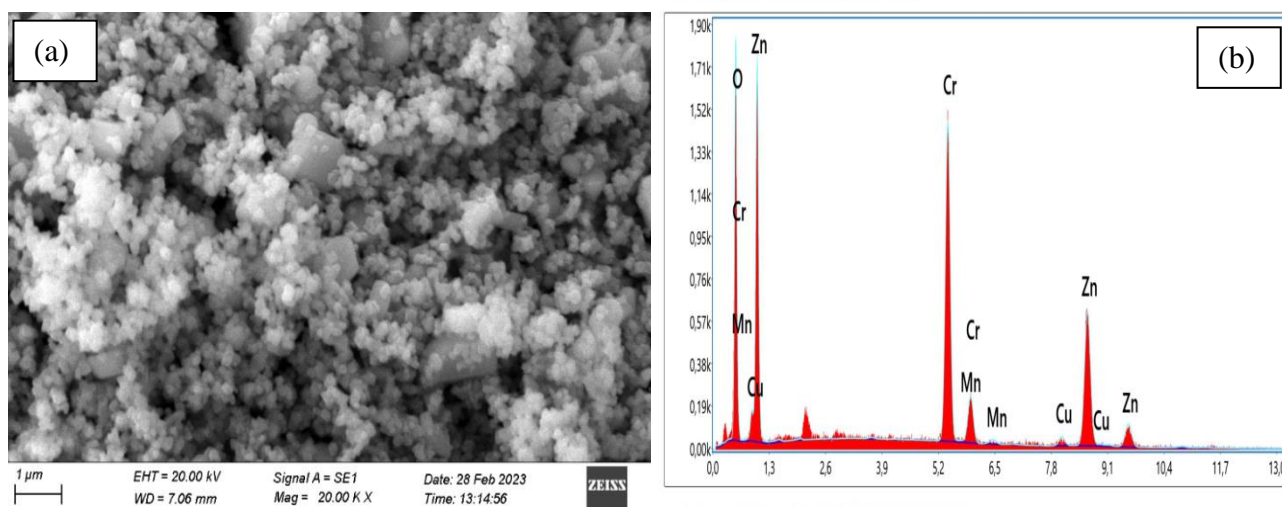


Figure III. 14. Image MEB de CZC-800 (a), Données EDS (b).

III.2.2. Caractérisation des propriétés optiques des matériaux synthétisés : Détermination de l'énergie de gap (E_g)

La figure III.15 montre les spectres d'absorption de l'HDL synthétisé CZC-HT et ses phases calcinées ; CZC-280, CZC-500 et CZC-800. En comparant l'absorbance de CZC-HT avec ses phases calcinées, nous pouvons dire que les spectres d'absorbance de CZC-HT, CZC-280 et CZC-500 sont presque identiques, contrairement au CZC-800, son spectre présente un élargissement de la bande d'absorbance dans la région de la lumière visible du spectre électromagnétique. Cela indique que ce matériau peut être utilisé pour l'élimination des colorants organiques dans l'eau sous irradiation de la lumière visible.

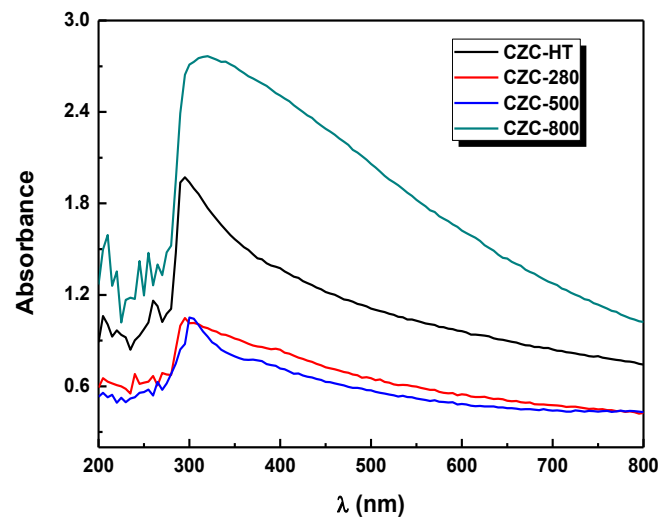


Figure III. 15. Spectres d'absorption UV- Visible de CZC-HT et ses phases calcinées.

L'énergie de la bande interdite de ces composés a été estimée à partir du tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $(h\nu)$.

La figure III.16 montre les bandes interdites de CZC-HT, CZC-280, CZC-500 et CZC-800 déterminées par la méthode d'extrapolation qui sont égales à : 3,03 eV, 3,06 eV, 3,38 eV et 2,24 eV. L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 800 °C est suivie d'une diminution de l'énergie de gap optique direct ce qui peut être attribué au changement de la structure de la bande électronique des particules pendant la calcination [249] ou à l'augmentation de la taille de ces particules [250].

Selon le résultat de H. El Ghandoor et *al.* [251], l'énergie de la bande interdite des nanomatériaux est inversement proportionnelle à leur taille, par conséquent, elle peut être contrôlée en contrôlant leurs tailles. D'une façon générale, La bande interdite est influencée

par divers facteurs tels que la taille des particules, la présence de phase secondaire, les impuretés et les paramètres de réseau. En revanche, les valeurs d'énergie de la bande interdite ont classé l'HDL synthétisé et ses phases calcinées comme des semi-conducteurs.

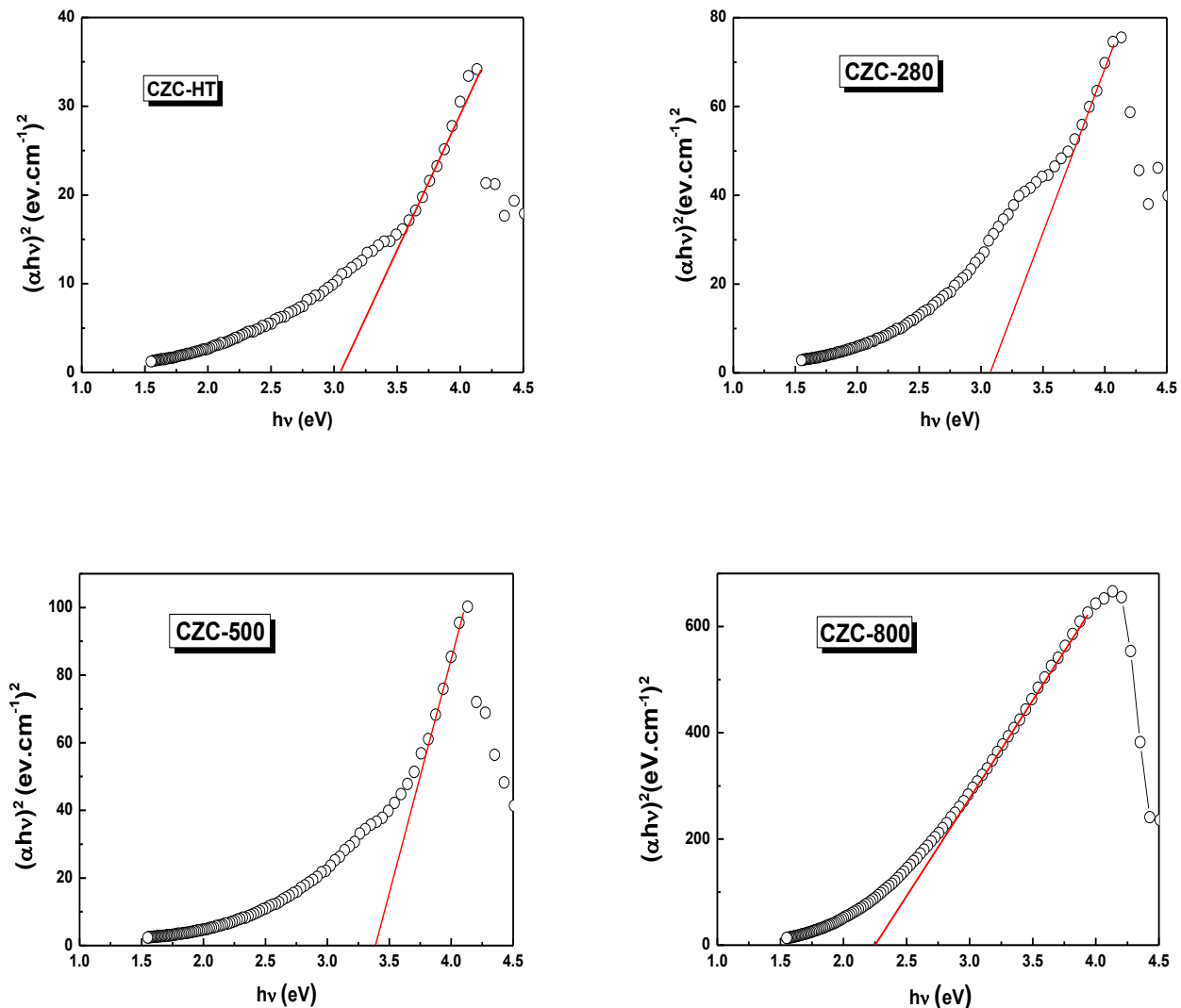


Figure III. 16. Variation de $(\alpha h\nu)^2$ avec l'énergie photonique ($h\nu$) pour l'HDL synthétisé et ses phases calcinées.

Le mode de transition de la bande optique, qu'il soit direct ou indirect pour nos matériaux, est vérifié par le tracé de $\ln(\alpha h\nu)$ en fonction de $\ln(h\nu - E_g)$ (figure III.17), la valeur de facteur de puissance (n) a été trouvée approximativement égale à 1/2, indiquant la transition optique directement autorisée.

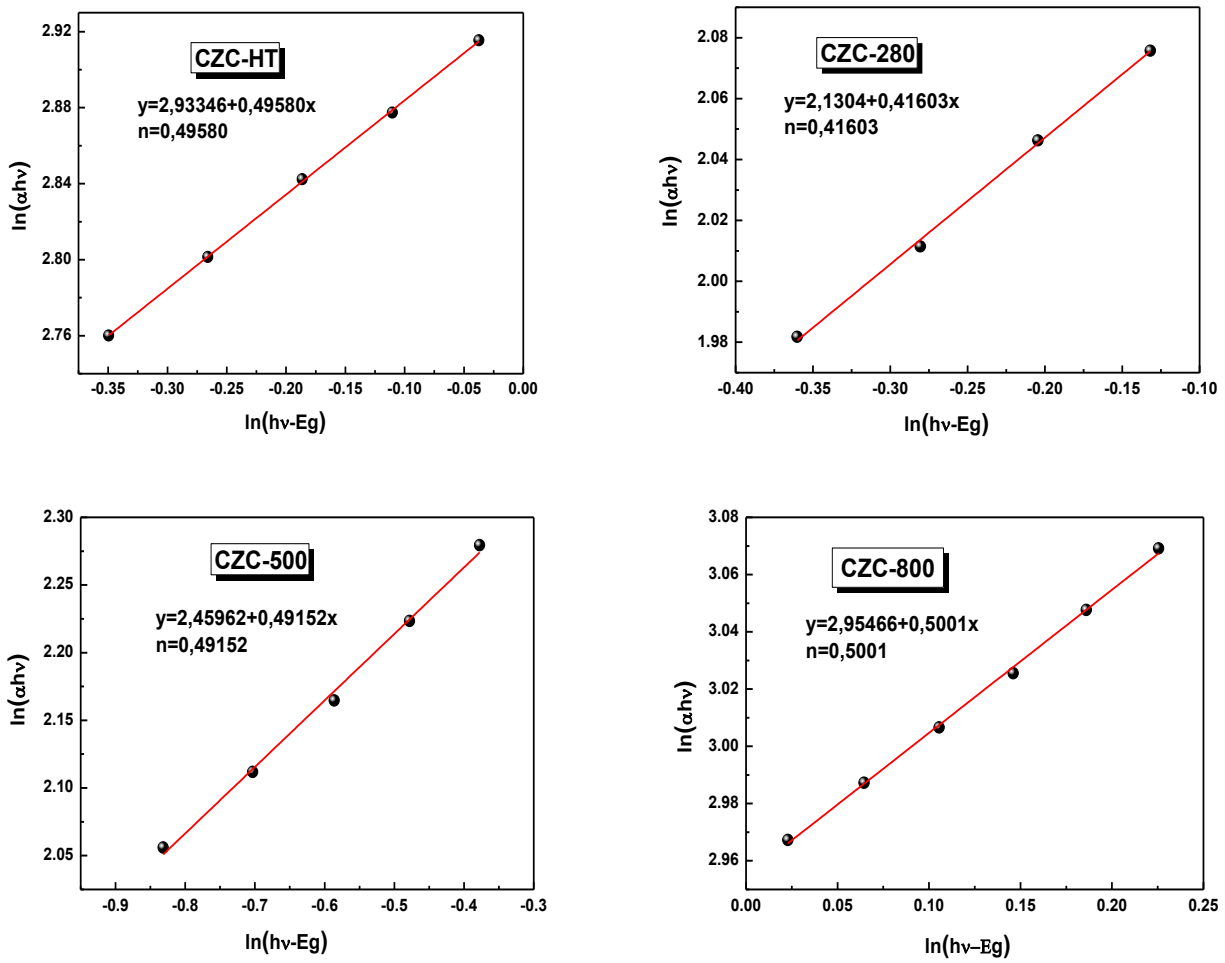


Figure III. 17. Représentation $\ln(\alpha h\nu) = f[\ln(h\nu - E_g)]$ pour : CZC-HT, CZC-280, CZC-500 et CZC-800.

2^{ème} PARTIE : ÉLIMINATION DE DEUX COLORANTS ANIONIQUES PAR LES DCTB SYNTHÉTISÉS

III.3. ÉTUDE DE L'ADSORPTION

III.3.1. Effet du rapport molaire Cu/Fe et de la température de calcination

Un test d'adsorption des colorants RC et MO a été réalisé à pH libre, la figure III.18.a et b donne les variations de la capacité d'adsorption q_t (mg/g) en fonction du temps de contact t (min). Les résultats montrent que les quantités adsorbées des deux colorants sur les trois échantillons augmentent avec le temps.

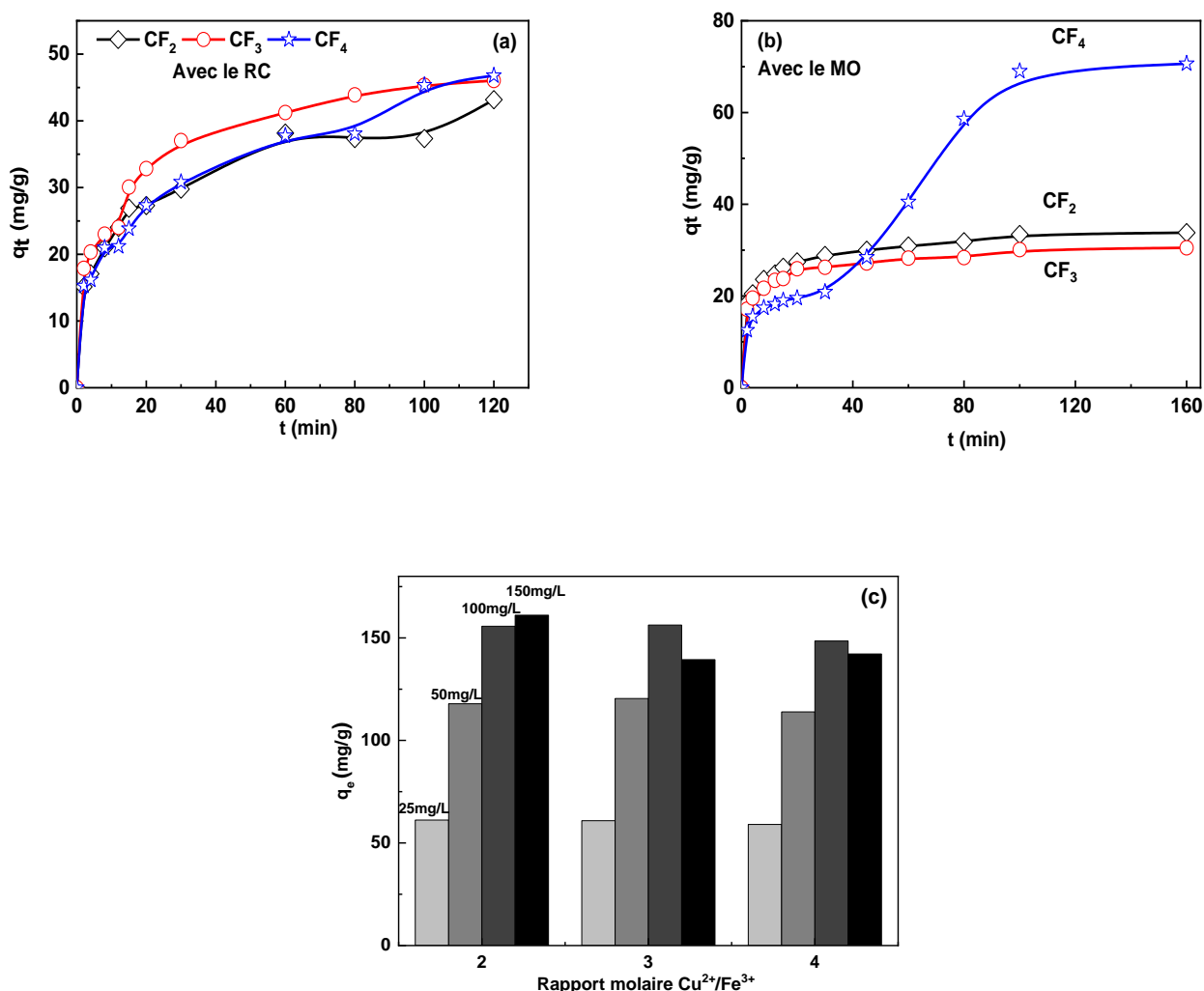


Figure III. 18. Effet du rapport molaire sur la fixation du RC (a) et MO (b) sur $CF_{2,3ou4}$, et effet du rapport molaire à différentes C_0 du RC (c).

Dans le cas du Méthyle Orange, les performances de CF_4 sont meilleures, par rapport aux CF_2 et CF_3 . Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la teneur en cuivre dans la structure qui est un élément d'électronégativité supérieure à celle du Fe ce qui améliore

l'adsorption du colorant anionique à partir d'une solution aqueuse en augmentant les forces d'attraction électrostatique qui se posent entre la contrepartie chargée négativement des molécules de colorant et la surface positive de l'adsorbant [252]. De plus, avec l'augmentation de la teneur en cuivre, la basicité de la surface a commencé à augmenter, entraînant une augmentation des groupes hydroxyles de la surface au sein d'un composé d'hydroxyde [253]. Par conséquent, une quantité croissante de cuivre favorise l'adsorption des molécules du colorant anionique « MO » sur la surface par la formation des liaisons Hydrogène [254].

Cependant, dans le cas du Rouge Congo, l'effet du rapport molaire Cu/Fe n'est pas remarquable. Par conséquent, nous avons utilisé plusieurs concentrations initiales $C_0 = 25, 50, 100$ et 150 mg/L (Figure III.18.c). Les résultats montrent que l'effet du rapport molaire sur l'adsorption du Rouge Congo est remarquable pour une concentration initiale de 150 mg/L, et le CF_2 présente la meilleure efficacité d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'avec ce rapport molaire, la surface du matériau est plus chargée positivement que dans le cas d'un autre rapport ; il est donc plus apte à fixer davantage d'anions du colorant pour compenser cet excès de charge positive de la surface en augmentant les forces d'attraction électrostatique qui se produisent entre la contrepartie chargée négativement des molécules de colorant et la surface positive de l'adsorbant [252].

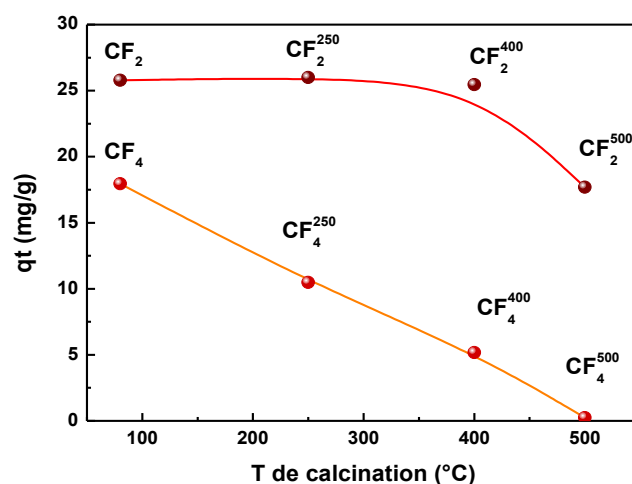


Figure III. 19. Effet de la température de calcination sur la fixation du RC et MO sur CF_2 et CF_4 respectivement.

L'attention suivante s'est concentrée sur l'étude de l'effet de la température de calcination du CF_2 et CF_4 sur l'adsorption du RC et MO respectivement. Par conséquent, trois différentes températures basse, moyenne et élevée ont été étudiées 250 °C, 400 °C et 500 °C. La figure III.19 représente les quantités adsorbées des colorants RC et MO sur les matériaux non calcinés et calcinés, montre que les matériaux non calcinés présentent les meilleures capacités d'adsorption qui diminuent avec l'augmentation de la température de calcination. Cela peut être dû à la destruction du matériau et sa transformation en un mélange d'oxyde de cuivre et de fer (ce résultat a été confirmé par l'analyse DRX) qui probablement présentent de faibles surfaces spécifiques.

Ainsi, ces matériaux : CF_2 et CF_4 ont été choisis comme les meilleurs adsorbants du RC et MO respectivement pour les études ultérieures.

III.3.2. Étude des paramètres influençant l'adsorption des colorants

III.3.2.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la quantité de l'adsorbant CF_2 et CF_4 sur l'adsorption du RC et MO respectivement est illustré sur la figure III.20.

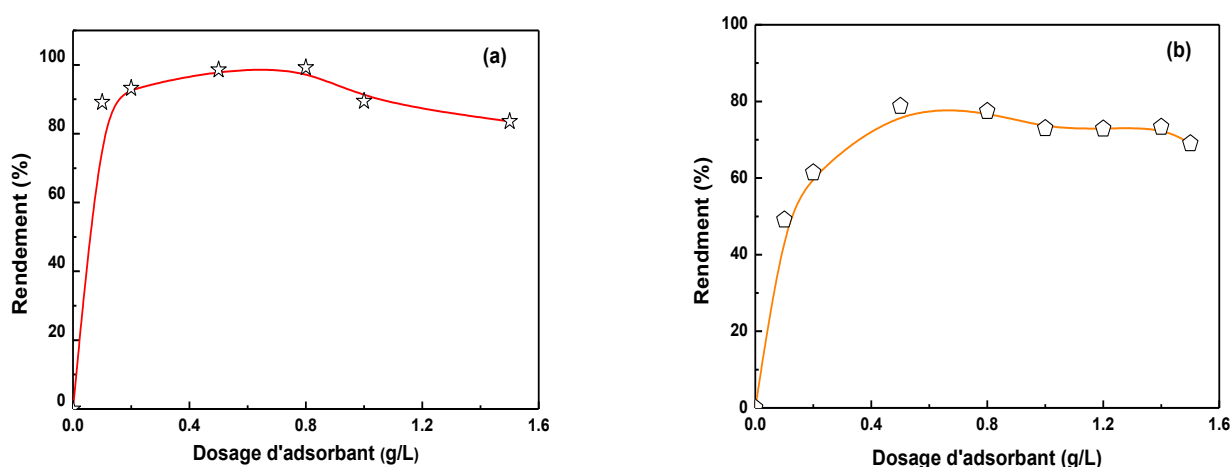


Figure III. 20. Effet de la masse de l'hydroxyde sur l'adsorption du RC (a) et MO (b).

Une augmentation de l'efficacité a été observée lorsque la masse augmente, en raison de l'augmentation du nombre de sites, entraînant une meilleure adsorption pour de grandes quantités d'adsorbant. Les rendements maximaux d'élimination de MO et RC atteints sont 78% et 99% pour des doses optimales égales à 0,5 g/L et 0,8 g/L de CF_4 et CF_2 respectivement.

Au-delà de laquelle, son efficacité diminue ; cette observation vient du fait que lorsque la masse de l'adsorbant augmente, les cristallites tendent à agglomérer [255], ce qui entraîne une

diminution de la surface totale des particules disponibles pour l'adsorption des anions. Cependant, pour le CF_2 la dose optimale choisie est de 0,5 g/L, ce qui a un rendement aussi élevé égal à 98%.

III.3.2.2. Effet du pH

Le pH de la solution du colorant est un paramètre très important, car il peut modifier la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat (de différents polluants), la structure de sa molécule et le degré de dissociation des groupements fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [256].

La figure III.21 montre l'influence du pH de la solution sur l'élimination des colorants RC et MO, et affiche les points de charge nulle (pH_{PZC}) CF_2 et CF_4 estimés. Les pourcentages d'élimination de MO et RC augmentent rapidement avec l'augmentation du pH de 2 à 3,5 et à 6 respectivement afin d'atteindre son maximum puis l'élimination diminue lorsque le pH continue son augmentation notamment pour le MO. Ce comportement peut être expliqué sur la base de la charge de surface des adsorbants et de la charge de la molécule du colorant.

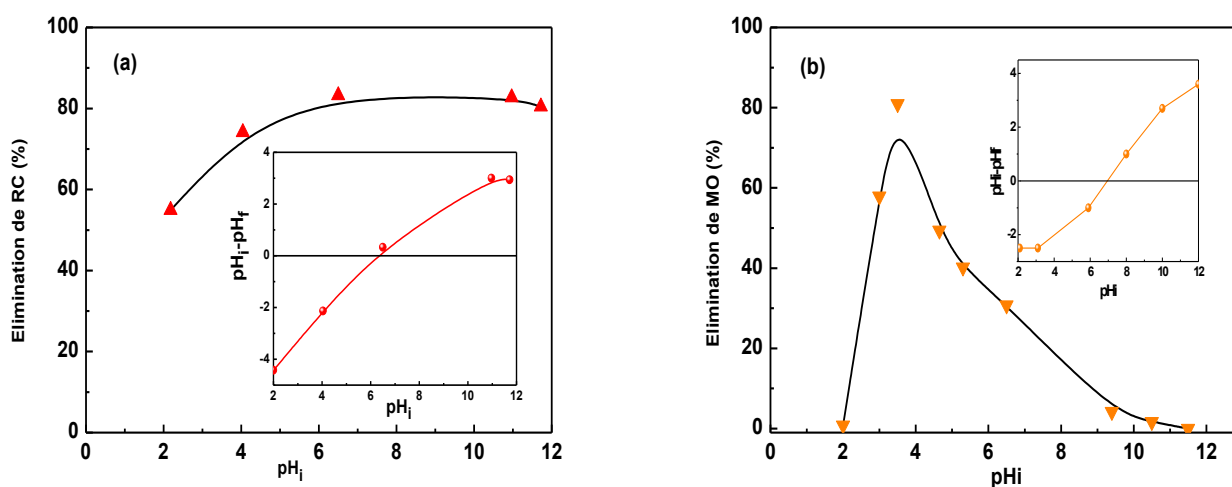


Figure III. 21. Effet du pH de la solution sur l'adsorption du RC (a), MO (b) en pourcentage et le pH_{PZC} de CF_2 et CF_4 .

Dans des conditions acides (inférieure à $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6,92$), l'élimination élevée de MO est due à de fortes interactions électrostatiques entre le colorant anionique et la surface chargée positivement de l'adsorbant CF_4 . Cependant, à $\text{pH} < \text{pKa} = 3,4$ une diminution significative de l'adsorption est observé ce qui explique que la forme moléculaire du méthyle orange est plus adsorbée que la forme anionique. D'autre part, la dissolution du CF_2 a lieu à pH acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} = 6,38$), ce qui conduit l'indisponibilité des sites adsorbants actifs dans La

surface du matériau entraînant ainsi une diminution de l'efficacité d'élimination du colorant à $\text{pH} < 6,47$ (pH de la solution de RC).

Tous les deux adsorbants ont présenté un comportement similaire dans la plage de pH basiques, à un pH supérieur à pH_{PZC} , le degré de protonation de la surface diminue progressivement et donc, le nombre de sites chargés positivement diminue et le nombre de sites chargés négativement augmente à la surface des deux adsorbants. Cela a affaibli l'interaction entre la surface de l'adsorbant et les colorants anioniques, ce qui provoque l'abaissement de l'élimination des deux polluants.

Une adsorption élevée de MO et RC a été obtenue à pH de 3,5 et 6 respectivement. Par conséquent, ces pH étaient sélectionnés comme pH optimaux dans les expériences ultérieures.

III.3.3. Cinétique d'adsorption des colorants

La figure III.22 montre l'effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du RC et MO sur CF_2 et CF_4 respectivement.

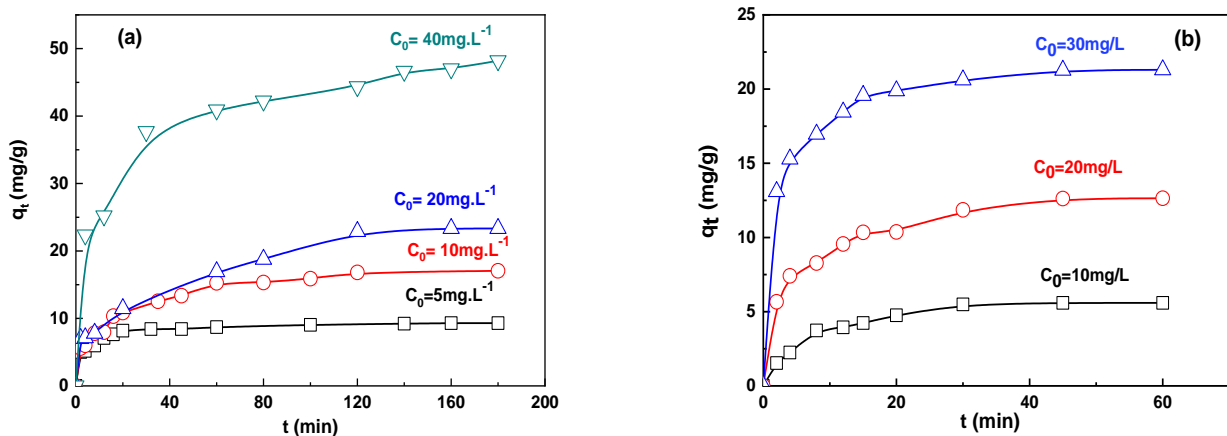


Figure III. 22. Cinétique d'adsorption du RC (a) et MO (b) sur CF_2 et CF_4 respectivement.

Nous remarquons que la cinétique d'adsorption se déroule en deux étapes :

- La première consiste en une adsorption rapide, qui s'effectue en quelques dizaines de minutes. Cette adsorption rapide peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est bien supérieur à celui des sites restant après un temps déterminé.
- Dans la deuxième étape de l'adsorption, une régression progressive de la quantité adsorbée est due à une diffusion plus lente des espèces dissoutes à travers les pores de

l'adsorbant et les sites d'adsorption vacants étaient difficiles à occuper en raison des forces répulsives entre les molécules de soluté sur l'adsorbant [257].

L'équilibre est atteint après un temps de contact qui varie selon le matériau : la nature de l'adsorbant (composition chimique et la structure), d'une part, et selon le type de colorant éliminé et sa concentration initial, d'autre part. Dans le cas de RC, il est atteint après 20, 60, 120 et 140 min pour $C_0 = 5, 10, 20$ et 40 mg/L, respectivement. D'autre part, le temps d'équilibre d'adsorption de MO est 30, 45, 60 min pour $C_0 = 10, 20$ et 30 mg/L, respectivement.

Nous pouvons constater que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, ce résultat s'explique par le fait qu'à de grandes concentrations initiales de colorant, la force motrice due au gradient de concentration est plus forte et la quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant sera plus grand. En outre, l'augmentation de la concentration initiale augmente le nombre de collisions entre les molécules du RC ou MO et l'adsorbant, augmentant ainsi le processus d'adsorption qui devenu assez lent [258]–[260].

III.3.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude cinétique permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption, notamment les mécanismes de transfert et de diffusion au cours du processus d'adsorption. Les cinétiques d'adsorption du RC et MO sur CF_2 et CF_4 respectivement ont été analysées selon les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire.

D'après les résultats obtenus (Figure III.23, Figure III.24, Tableau III.6), nous constatons que la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement, diffère de celle calculée par la cinétique du premier ordre et est plus proche de celle calculée à l'aide du modèle cinétique du second ordre. De plus, compte tenu des valeurs obtenues à partir des coefficients de corrélation R^2 qui sont très proches de l'unité ($> 0,9$), ce modèle permet de décrire l'adsorption de ces colorants. Nous pouvons également en déduire que le processus régissant l'adsorption du RC ou MO à la surface du matériau serait une chimisorption qui impliquerait des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce modèle cinétique a été largement utilisé pour décrire l'adsorption de métaux, de colorants, d'huiles et de matières organiques à partir de solutions aqueuses [261], [262].

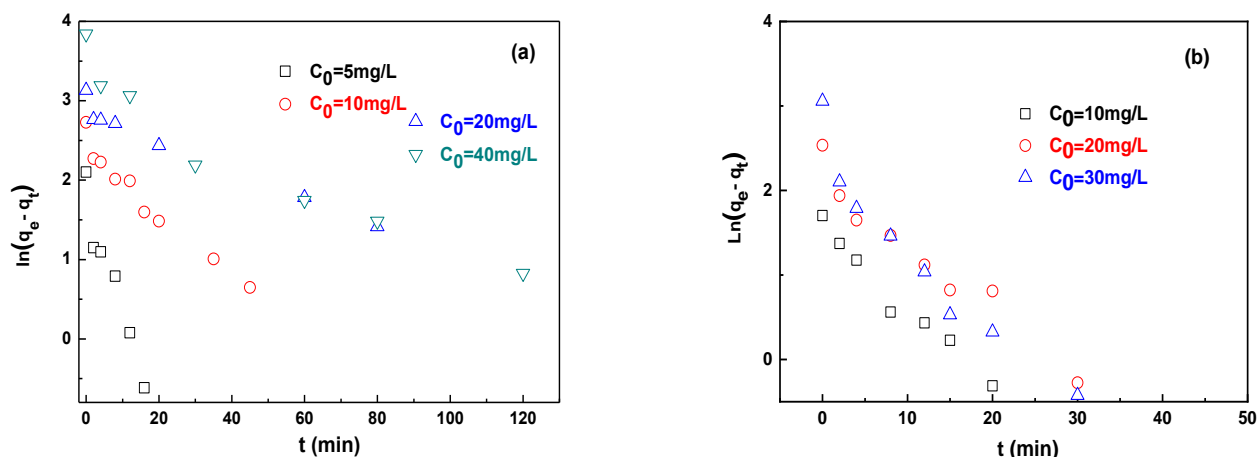


Figure III. 23. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre pour RC (a) et MO (b).

Nous remarquons également que les constantes de vitesse de pseudo-second ordre diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales de colorant, ce qui implique que la compétition pour accéder aux sites actifs des adsorbants est plus remarquable pour des concentrations plus élevées, le taux d'adsorption va donc diminuer.

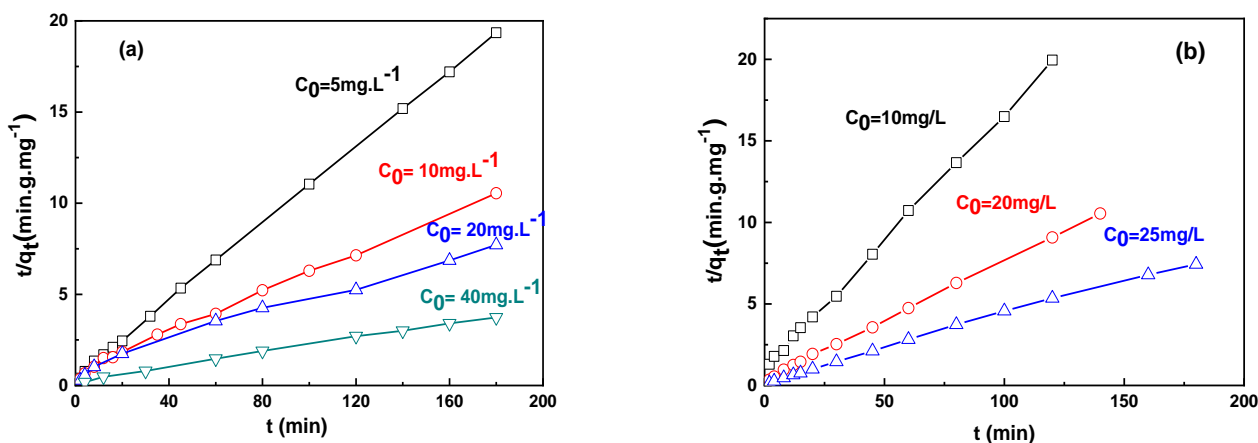


Figure III. 24. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo second ordre pour RC (a) et MO (b).

Les graphiques obtenus en appliquant le troisième modèle (Figure III.25) montrent des multilinéarités suggérant plusieurs étapes dans le procédé d'adsorption, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'était pas l'étape limitant de ce procédé. Nous pouvons alors dire que l'adsorption des colorants sur les matériaux synthésés ne pourrait être décrite par un

simple mécanisme de surface uniquement où la diffusion intraparticulaire pourrait jouer un rôle essentiel dans ce procédé.

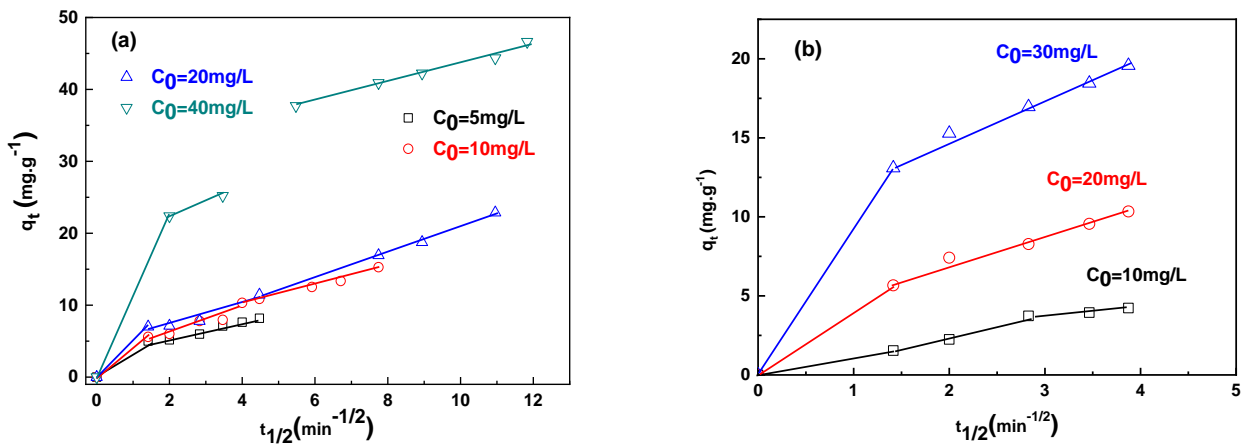


Figure III. 25. Représentation linéaire du modèle de diffusion intraparticulaire pour RC (a) et MO (b).

D'après les valeurs de ce modèle regroupées dans le tableau III.6, une augmentation des valeurs du coefficient de diffusion avec l'augmentation de la concentration initiale est également observée. Ceci permet de dire que pour de faibles concentrations, les sites de la surface sont rapidement occupés par les molécules du colorant, puis l'équilibre est atteint ; en revanche, pour des concentrations élevées, lorsqu'une fois les sites des surfaces occupés, l'adsorption se poursuit et les molécules migrent vers les pores les moins facilement accessibles.

Si la diffusion intraparticulaire était l'étape déterminante dans le procédé d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là, alors nous pouvons dire que la diffusion intraparticulaire n'est pas le mécanisme déterminant l'adsorption de ces deux colorants, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

Tableau III. 6. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du RC et MO sur CF₂ et CF₄ respectivement.

Concentration initiale (mg.L ⁻¹)	Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre			Diffusion intra-particulaire		
	q _{e,exp} (mg.g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q _e (mg.g ⁻¹)	R ²	k _{int} (mg.g ⁻¹ .min ^{-1/2})	I (mg.g ⁻¹)	R ²
Adsorption du RC sur CF ₂										
5	8.18	0.1479	6.06	0.9252	0.0271	9.47	0.9997	1.6604	1.2754	0.8856
10	15.28	0.0416	11.35	0.9479	0.0048	18.00	0.9959	1.7920	2.0712	0.9452
20	22.88	0.0187	18.06	0.9588	0.0023	25.24	0.9839	1.8722	2.5238	0.9672
40	46.63	0.0228	28.07	0.9001	0.0018	49.90	0.9968	3.3987	11.006	0.8242
Adsorption du MO sur CF ₄										
10	5,489	0,0954	4,8016	0,9654	0,02348	6,376	0,9992	1,0947	0,0998	0,9737
20	12,620	0,0816	8,9080	0,9374	0,01598	13,664	0,9994	2,2608	1,5466	0,8979
30	21,274	0,1046	11,3086	0,9067	0,00908	23,969	0,9968	4,1154	4,1378	0,8164

III.3.5. Isothermes d'adsorption des colorants

Après optimisation des paramètres influents sur l'adsorption des colorants, les isothermes d'adsorption ont été examinés.

Les isothermes d'adsorption représentées sur la figure III.26 indiquent que la quantité adsorbée augmente qu'au fur et à mesure que la concentration de colorant à l'équilibre augmente. Cependant, dans le cas du RC, pour les faibles concentrations d'équilibre (inférieures à 23 mg/L, correspondant à < 80 mg/L), la quantité adsorbée augmente vers une valeur limite et l'isotherme a tendance à atteindre un plateau en raison de la diminution du nombre de sites vacants. Cependant, la courbe continue d'augmenter jusqu'à une valeur plus élevée (correspondant à > 80 mg/L). Cela suggère que le procédé d'adsorption soit composé de différentes étapes.

F. Li et al. [263] ont proposé que l'adsorption se déroule en deux étapes. Au début, l'adsorption peut se produire principalement sur la surface externe de l'adsorbant par attraction électrostatique et liaison hydrogène. Ensuite, les propriétés de surface de l'adsorbant ont été modifiées par les caractéristiques moléculaires adsorbées initiales d'hydrophile à hydrophobe, ce qui peut augmenter l'adsorption du colorant à des valeurs élevées en raison des interactions hydrophobes ou des liaisons hydrogène entre les molécules de RC [242].

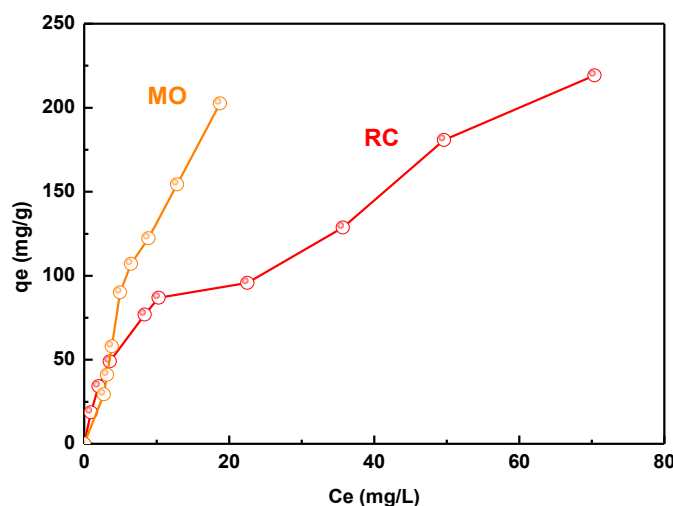


Figure III. 26. Isothermes d'adsorption du RC et MO sur CF₂ et CF₄ respectivement.

Selon la classification de Giles et al, l'isotherme est de type L (dite Langmuir) sous-groupe 4 pour le CF₂, Ce type d'isotherme signifie que l'adsorption de l'adsorbant sur l'adsorbant se fait en monocouche, et qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbant pour occuper les sites d'adsorption. De plus, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Alors que pour CF₄, on obtient un isotherme de type S sous-

groupe 3 indiquant un effet de synergie coopératif entre les molécules adsorbées et les autres ce qui facilite leur adsorption.

III.3.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Après application des modèles d'adsorption et selon les résultats des paramètres d'adsorption calculés rassemblés dans le tableau III.7, nous constatons que les quantités maximales adsorbées q_m déterminées expérimentalement sont bien différentes aux valeurs calculées par le modèle de Langmuir. Suggérant l'insuffisance de ce modèle même si le coefficient de corrélation R^2 est élevé et que le paramètre de Langmuir R_L indique que cette adsorption est favorable.

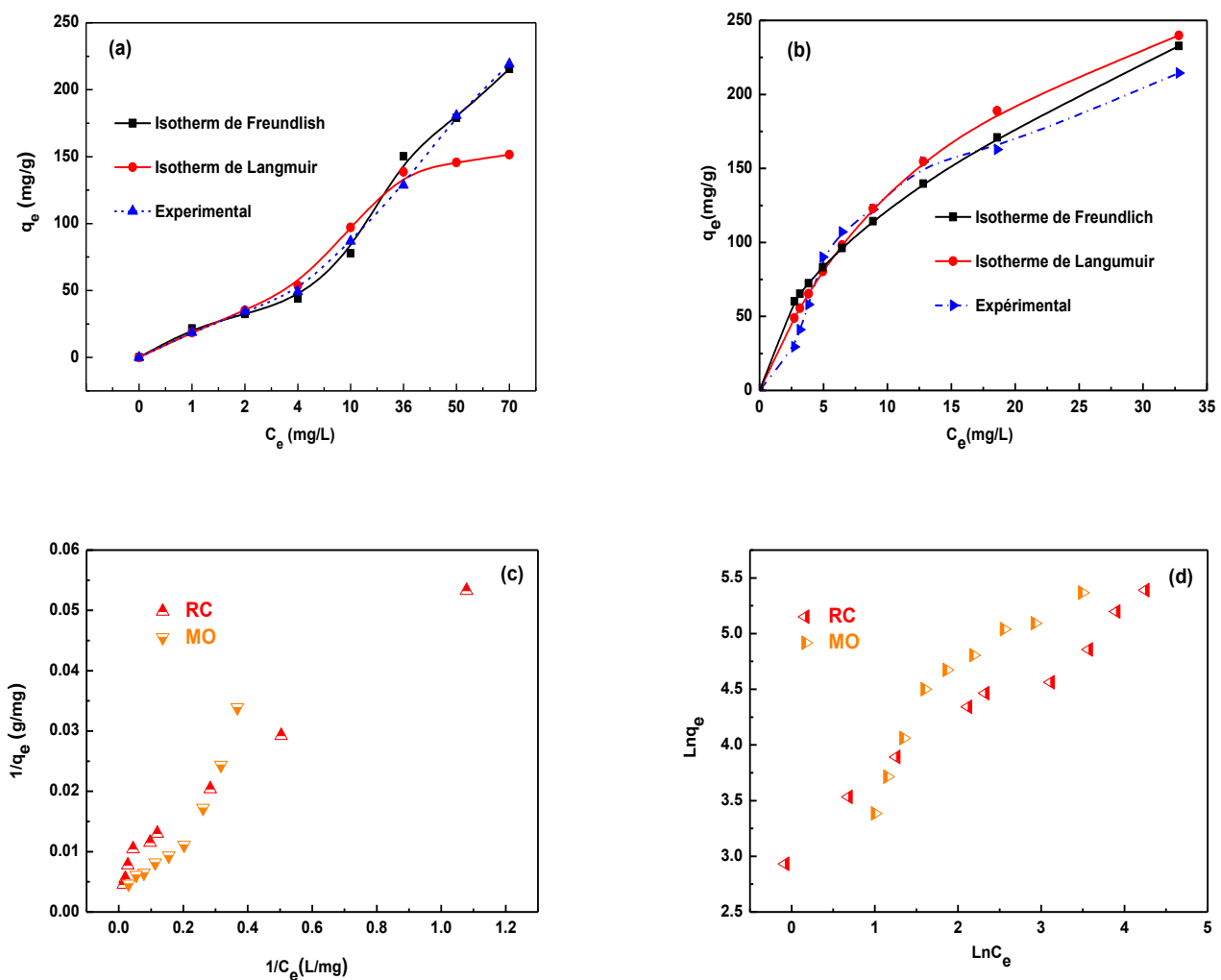


Figure III. 27. Données expérimentales et leurs ajustements non linéaires obtenus à l'aide des isothermes de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du RC (a) et MO (b). Modèles linéaires de Langmuir (c) et de Freundlich (d).

La représentation des deux formes non linéaires des deux modèles isothermes montre que le modèle de Freundlich est plus significatif que celui de Langmuir en particulier dans le cas d'adsorption de RC. Le modèle de Freundlich exprime une adsorption en multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées. L'exploitation des équations des droites des isothermes de Freundlich (Figure III.27) permet de calculer les constantes K_F et n qui varient selon le type de matériau et selon le colorant utilisé. D'après les valeurs de n qui sont supérieures à 1, nous pouvons dire que l'adsorption est favorable dans les deux cas.

Tableau III. 7. Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du RC et MO.

Matériau	Colorant	$q_{m,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Isotherme de Freundlich			Isotherme de Langmuir			
			K_F	$1/n$	R^2	q_m ($mg \cdot g^{-1}$)	K_L ($L \cdot mg^{-1}$)	R_L	R^2
CF ₂	RC	219,230	22,82	0,5204	0,9722	151,28	0,150	0,40-0,04	0,9889
CF ₄	MO	202,530	34,95	0,5432	0,9024	370,37	0,056	0,42-0,08	0,9203

III.4. ÉTUDE DE LA STABILITÉ ET DE LA RÉGÉNÉRATION DE CF₂ PAR LE PROCÉDÉ FENTON-LIKE

III.4.1. Essai préliminaire

Les résultats de l'essai préliminaire de l'étude de la dégradation du RC par le procédé Fenton-like en utilisant le catalyseur CF₂ sont illustrés sur la figure III.28. Ils montrent que dans le cas de l'oxydant seul, le spectre UV-vis obtenu est presque identique à celui du spectre du RC avec une légère diminution de la bande d'absorbance à 496 nm, ce qui laisse déduire que la dégradation nécessite la présence simultanée de l'oxydant H₂O₂ et du catalyseur.

Après l'ajout de H₂O₂ nous avons observé une variation de la couleur de la solution de rouge au grenat ce qui pourrait être expliqué par la disparition de la bande la plus intense située dans le visible (496 nm) et de l'autre fixée à 346 nm qui sont caractéristiques des transitions des cycles aromatiques $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$. Par ailleurs, cette variation de couleur pourrait aussi être liée à la destruction du système conjugué, responsable de la couleur rouge du colorant et à la formation des sous-produits. Cependant, il faut se garder de penser qu'une minéralisation totale est atteinte lors de cette transformation. Des sous-produits à structures aliphatiques peuvent être présents dans ce milieu, et par conséquent des études

complémentaires qui ne sont pas prévues dans le cadre de ce travail sont nécessaires pour les élucider.

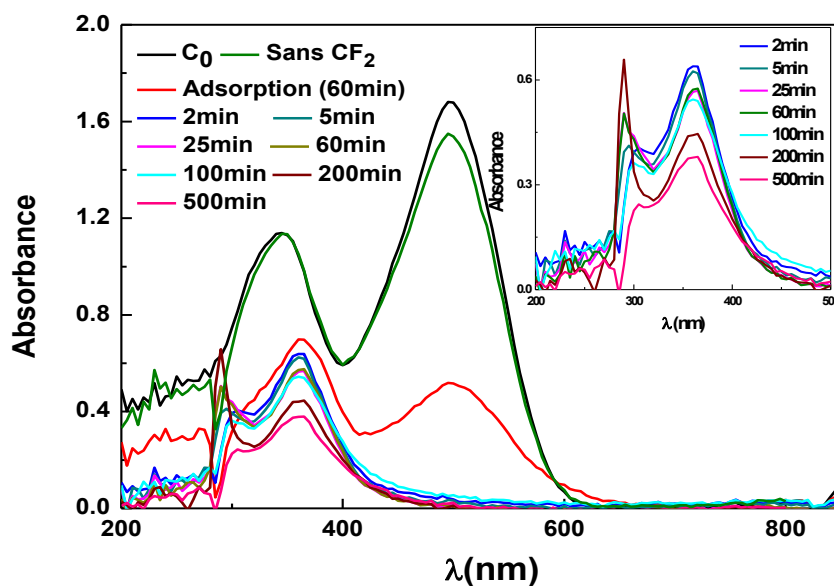


Figure III. 28. Évolution de la dégradation du RC par le procédé Fenton-like, CF_2 (0,5 g/l) / H_2O_2 (3 mg/L).

III.4.2. Étude de la régénération de CF_2 après adsorption de RC

Avant d'étudier la régénération de notre adsorbant par le procédé d'oxydation avancée Fenton-like, l'optimisation des deux paramètres « la concentration en H_2O_2 et la masse de CF_2 » a été réalisée avec une concentration de 40 mg/L de RC. Les expériences ont été réalisées au pH optimal (pH libre) ; déterminé précédemment au cours de la procédure d'adsorption. En effet, nous voulons aussi travailler dans un milieu neutre sans ajustement de pH afin de créer un système différent au système classique de Fenton qui nécessite un milieu acide.

La figure III.29(a) montre que l'effet de la concentration de H_2O_2 est remarquable et il doit être supérieure ou égal à 30 mM selon nos conditions opératoires. Cette valeur a été choisie comme optimale.

L'effet de la masse de CF_2 sur la décomposition du colorant est illustré à la figure III.29(b). La dégradation du colorant est favorable pour un rapport masse/volume R égal à 0,5 g/L. Pour R égal à 8 g/L et 1 g/L nous avons remarqué une disparition totale de la couleur provoquée par une adsorption complète du colorant, ceci a été confirmé par le changement de couleur de l'adsorbant en grenat.

En se basant sur les résultats précédents, nous avons choisi de travailler avec une concentration de H_2O_2 égale à 30 mM, un rapport solide/solution $R = 0.5$ g/L et à pH libre.

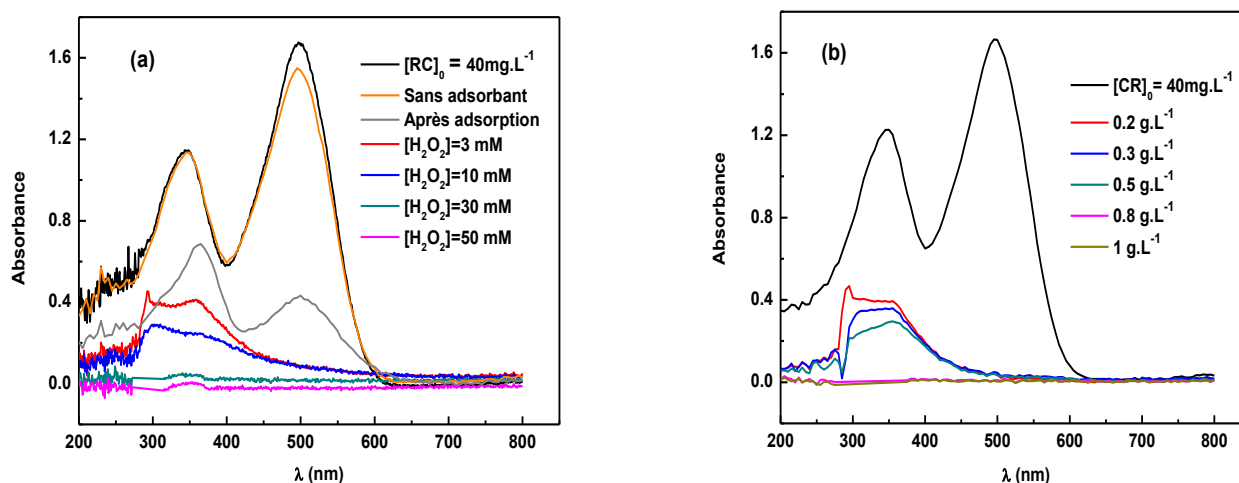


Figure III. 29. Effet de la concentration de H_2O_2 (a) et de la dose de CF_2 (b) sur la dégradation du RC.

La stabilité du matériau CF_2 a été évaluée à l'aide des cycles successifs d'élimination du RC par couplage adsorption/réaction de type Fenton comme le montre la figure III.30. Le taux d'adsorption du RC pourrait encore atteindre 75% au cinquième cycle. De même, les résultats de la dégradation de ce colorant ont montré qu'il y avait une légère diminution de l'efficacité de ce matériau après chaque cycle.

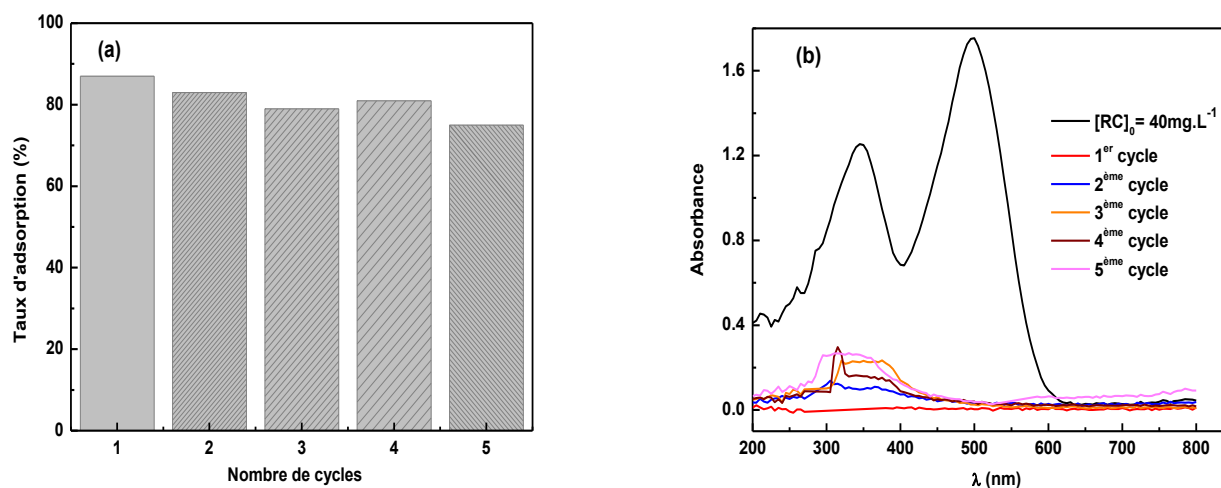


Figure III. 30. Efficacité de la régénération du CF_2 pour l'adsorption du CR (a) Evolution spectrale de l'élimination du CR par le procédé de type Fenton (b).

Des analyses DRX et IRTF du CF_2 utilisé ont été effectuées pour étudier la légère dégradation des performances. Les spectres IRTF de CF_2 avant et après régénération (Figure

III.31.a) montrent les mêmes bandes de vibrations sans modification structurale significative. De plus, il ressort de la figure III.31.b qu'aucun changement de structure n'est observé grâce aux résultats des spectres DRX. La légère variation des rapports d'intensité des pics peut être attribuée à la texture, c'est-à-dire à l'orientation préférée.

L'adsorption du contaminant sur les sites actifs CF_2 et l'agglomération du matériau pourraient provoquer une dégradation des performances comme observé pour d'autres catalyseurs hétérogènes [264], [265]. Des recherches supplémentaires sur la caractérisation de la poudre régénérée sont nécessaires pour confirmer la stabilité de ses propriétés structurales et morphologiques. Par exemple, une analyse MEB est nécessaire pour révéler le degré de porosité et la variation de la taille des cristallites au cours des cycles de réutilisation. Pour caractériser davantage la composition de la surface, des mesures XPS sont recommandées pour garantir qu'aucune variation de la composition chimique ne se produit après la régénération [266], [267].

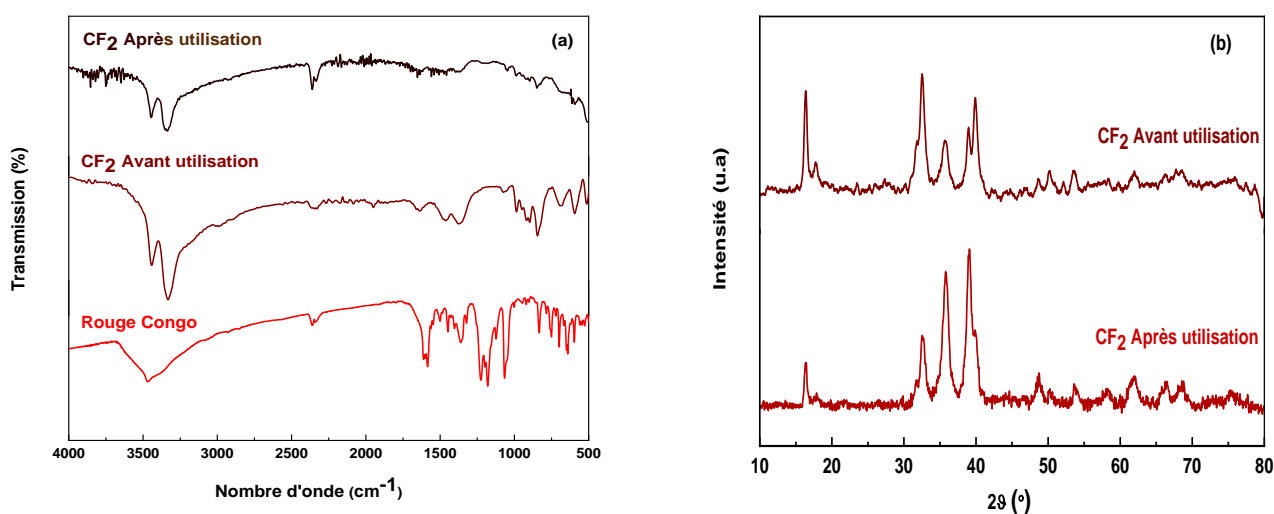


Figure III. 31. Spectres IRTF (a), Diagramme DRX (b) de CF_2 avant et après régénération.

❖ Comparaison avec d'autres adsorbants

Le tableau III.8 montre que CF_2 présente de meilleurs résultats pour l'adsorption du RC même avec une faible dose d'adsorbant. Par ailleurs, différents chercheurs ont préparé des matériaux mésoporeux à base de cuivre et de fer. Ils les ont utilisés comme adsorbants pour l'élimination de RC, mais certains ont signalé une faible capacité d'adsorption par rapport à la présente étude. Généralement, le CF_2 est considéré comme l'un des adsorbants efficaces pour

l'élimination du Rouge congo et peut facilement être régénéré à l'aide du procédé de type Fenton.

Tableau III. 8. Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du RC et d'autres paramètres avec certaines données rapportées dans la littérature.

Adsorbant	Taille (nm)	Conditions d'adsorption		Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	Régénération	Réf
		Dose	pH			
CF ₂	15,38	0,5g.L ⁻¹	6,47	<u>219,23</u>	Procédé Fenton-like	Cette étude
CuMgAl ₄ HDL mésoporeux	-	0,25 g.L ⁻¹	7	44,50	Na ₂ CO ₃ et agitation pendant 24 h	[254]
Mg-Fe-CO ₃ HDL	-	0,03g/10 mL	4	104,60	Combustion	[268]
Oxydes à double couche carbone-métal (C/MnCuAl-LDOs)	9,98	0,2g/50mL	4.5	317,20	-	[269]
Nanohybride CuFe ₂ O ₄ -GO	5 - 20	10mg/10mL	-	114,21	Ethanol et eau déminéralisée	[270]
Nanosphères creuses de Zn-Fe ₂ O ₄	127,3	-	6	16,60	-	[271]
NFO 600	15,94	-	7	90	Méthanol et cinq cycles	[272]
Silice mésoporeuse SBA-3	3,5 – 4,4	0,4g.L ⁻¹	7	344,80	-	[273]
Microparticules sphériques de Mn ₂ O ₃	23,40	15mg/20mL	-	135,50	Eau et éthanol trois fois, et chauffage à 300°C sous O ₂ pendant 4h	[274]
Microsphères de NiO micro/nanostructurées	20-30	10mg/10mL	-	456,8	-	[275]

III.4.3. Étude paramétrique de la dégradation de MO par le procédé Fenton-like

III.4.3.1. Effet du rapport molaire Cu/Fe

Afin d'obtenir des meilleurs résultats lors de la régénération après adsorption de MO nous avons étudié l'effet du rapport molaire Cu/Fe, sachant que CF₄ a été sélectionné comme le meilleur adsorbant de ce colorant.

Comme la montre sur la figure III.32, les performances de décoloration par procédé Fenton-like de CF₂ ont été meilleures, par rapport aux CF₄ et CF₃. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la teneur en fer dans la structure de Cu₂(OH)₃Cl.

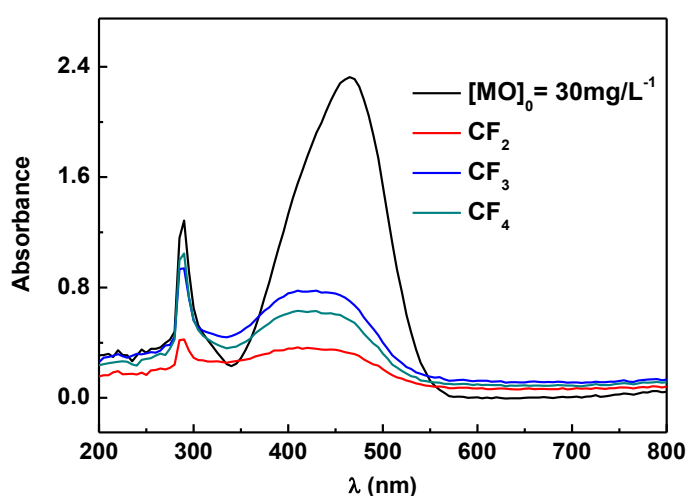


Figure III. 32. Influence du rapport molaire Cu/Fe sur la décoloration du MO avec H₂O₂ (30 mg/L) et au pH libre.

III.4.3.2. Effet de la concentration de H₂O₂ et de la masse de CF₂

Une autre série d'essais sur la décoloration du MO (30 mg/L) par le CF₂ a été effectuée en maintenant un rapport masse/volume égale à 0,5 g/L et en faisant varier la concentration initiale de H₂O₂ dans un domaine de concentrations de 3 mM à 100 mM (Figure III.33). Cet effet est remarquable, cependant, un dosage excessif de H₂O₂ puisse entraîner le piégeage des radicaux hydroxyles générés (réaction I.31), par conséquent, une concentration de 70 mM a été choisie comme optimale.

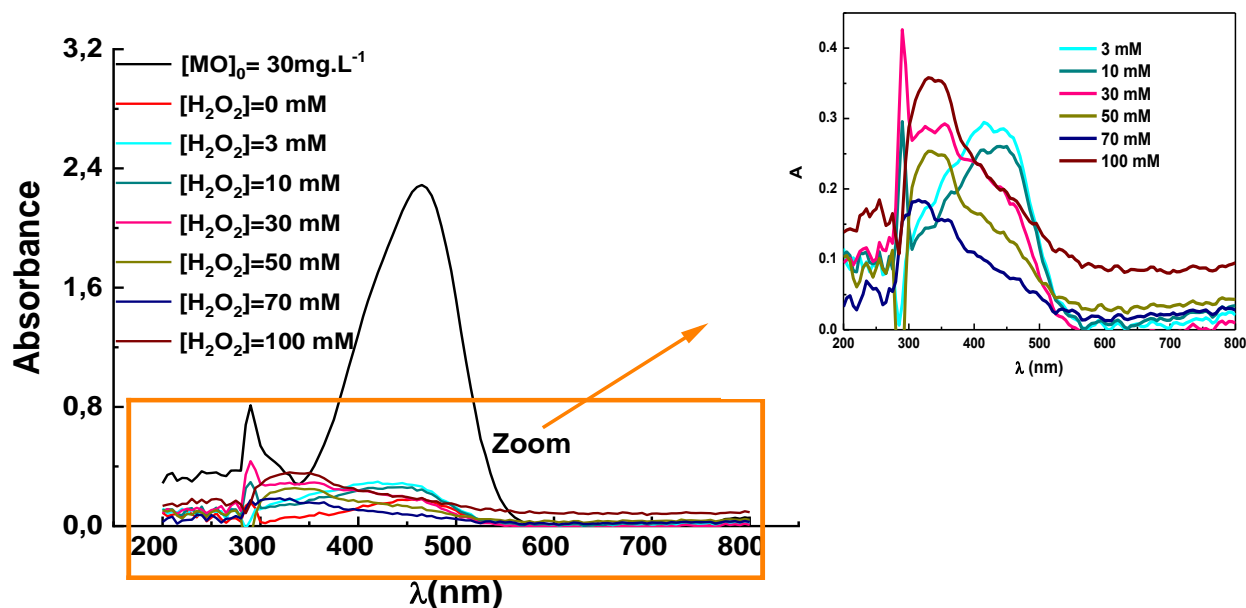


Figure III. 33. Influence de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration du MO.

La figure III.34 représente la variation spectrale de l'absorbance du Méthyle Orange en fonction de la masse du CF_2 .

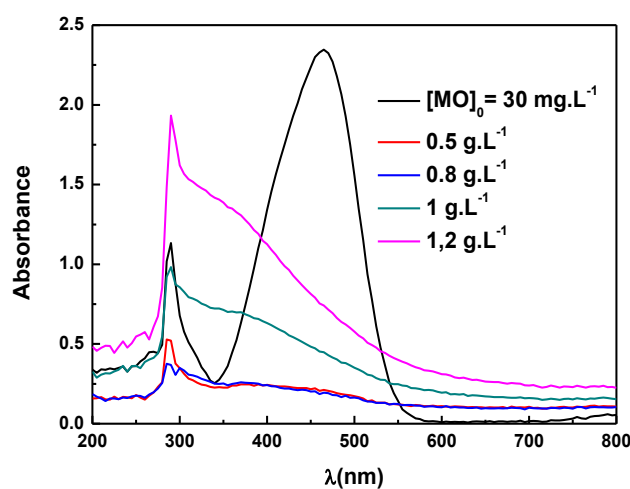


Figure III. 34. Influence de la masse de CF_2 sur la décoloration du MO.

Nous constatons que le taux de décoloration du colorant augmente avec l'augmentation de la masse du matériau, ceci peut être due à l'augmentation de la surface totale du catalyseur qui produit d'avantage des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation des polluants [276]. Après une heure d'agitation, la décoloration de MO est de 84,54%. Au-delà du $R = 0,8 \text{ g/l}$, une augmentation de l'absorbance est remarquée donc, l'excès du catalyseur joue un rôle négatif dans le procédé de dégradation qui peut être causée

par la mauvaise séparation du matériau lors de la centrifugation. Ce phénomène peut être aussi expliqué par le fait que l'excès de catalyseur provoque des réactions secondaires consommant les radicaux hydroxyles [277].

III.4.3.3. Effet du pH de la solution

Les résultats obtenus de l'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration de MO sont représentés graphiquement sur la figure III.35. Elle montre que le taux de décoloration diminue en milieu acide (à $\text{pH} < 5$), Cela peut être dû au fait que H_2O_2 se solvate formant un ion oxonium (H_3O_2^+), ce qui améliore la stabilité du peroxyde d'hydrogène et limite sensiblement la production de HO^\bullet (réaction I.29) [278]. D'autre part, les ions H^+ en excès présents dans le mélange réactionnel agissent comme un piègeur du radical hydroxyle comme indiqué dans la réaction I.28 [279].

À pH basique, l'activité catalytique du système $\text{CF}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ diminue notablement, ceci pourrait être attribuée à l'hydrolyse des ions de fer qui conduit à la formation d'hydroxydes de fer précipités à la surface du catalyseur (réaction III.4). Ce qui affaiblit la génération de radicaux hydroxyles dans la solution qui a ensuite entravé la dégradation du colorant. De plus, la faible adsorption du MO sur CF_2 à pH élevé peut entraîner l'abaissement de sa dégradation [280].

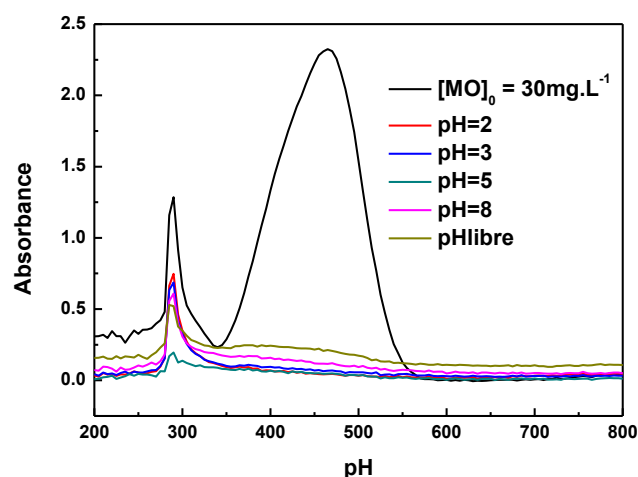
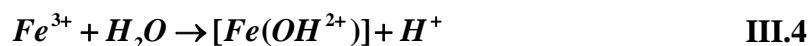


Figure III. 35. Influence du pH de la solution sur la décoloration du MO.

L'efficacité de la décoloration maximale du MO a atteint à pH égale à 5 ce qui indique que la réaction d'oxydation est favorisée à pH légèrement acide, Pourtant il a été montré que l'efficacité catalytique du système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, vis-à-vis à l'oxydation de colorants organiques, est meilleure à $\text{pH} = 3$ [281].

Conclusion

Des matériaux de type $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé au fer ont été synthétisés avec succès à l'aide d'une technique de coprécipitation simplifiée. Comme déterminé par l'examen DRX, la phase principale est la paratacamite, avec des quantités mineures d'oxyde de cuivre CuO . De plus, le spectre IRTF présente des pics liés aux nombreuses liaisons de ce minéral, indiquant sa formation.

Une étude comparative d'adsorption de deux colorants anioniques (le Rouge congo et le Méthyle orange) a été réalisée, et indique que ces derniers ont été fortement et différemment adsorbés sur la surface des matériaux synthétisés. Ceci peut être attribué à la nature des interactions de chaque colorant, qui a une structure différente, avec la surface de l'adsorbant. Les deux colorants RC et MO ont montré une capacité d'adsorption élevée à pH neutre et acide respectivement. L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que le processus d'adsorption suivait le modèle cinétique de pseudo second ordre. Selon la classification de Giles et al, les isothermes d'adsorption de RC et MO obtenus sont de type L (dite Langmuir) sous-groupe 4 et S sous-groupe 3 respectivement, indiquant que les mécanismes d'adsorption mis en jeu pour les deux colorants sont différents. La modélisation d'isothermes d'adsorption a suggéré l'insuffisance du modèle de Langmuir pour décrire l'adsorption du RC et MO par rapport au modèle de Freundlich. La représentation des formes non linéaires des deux modèles montre que le modèle de Freundlich est plus significatif que celui de Langmuir, en particulier dans le cas d'adsorption de RC.

Dans le but de régénérer et d'étudier la stabilité des adsorbants utilisés, nous avons effectué l'oxydation catalytique du RC et MO, via la réaction de Fenton en phase hétérogène et en présence de H_2O_2 comme agent oxydant. Les doses optimales de l'adsorbant et les concentrations de l'oxydant se sont révélées être 0,5 g/l et 0,8 g/l, 30 mM et 70 mM pour RC et MO respectivement. Les taux d'élimination de ces derniers atteignent 99% et 92%. Dans le cas du MO, il a été trouvé que le meilleur adsorbant ne présente pas les meilleures performances dans la réaction Fenton.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau mésoporeux CF_2 , caractérisé par une surface spécifique élevée de $169,30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, était un adsorbant efficace et prometteur. Il peut être utilisé pour éliminer les colorants anioniques tel que le RC et le MO avec la possibilité de sa régénération à pH neutre ou légèrement acide, surmontant l'inconvénient des systèmes classiques de type Fenton. De plus une stabilité satisfaisante de CF_2 a été confirmée.

3^{ème} PARTIE : ÉLIMINATION DE MÉTHYLE ORANGE ET DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR L'HDL SYNTHÉTISÉ

III.5. ADSORPTION DE MÉTHYLE ORANGE PAR L'HDL SYNTHÉTISÉ

III.5.1. Étude des paramètres qui influent sur l'adsorption du MO

III.5.1.1. Effet de la température de calcination

Dans le but d'étudier l'effet de la température de calcination de l'HDL synthétisé sur sa capacité d'adsorption, trois différentes températures basse, moyenne et élevée (280 °C, 500 °C et 800 °C) ont été choisies.

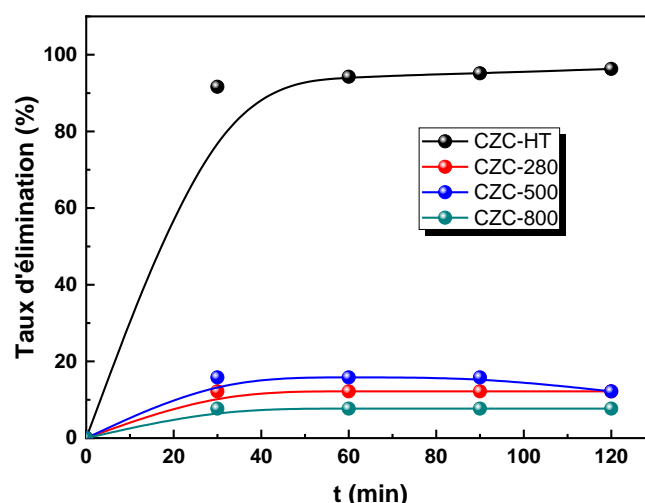


Figure III. 36. Effet de la température de calcination sur l'adsorption de MO.

Les taux d'élimination du MO à différent temps de contact par l'HDL non calciné CZC-HT et calciné à différentes T_{Cal} : CZC-280, CZC-500 et CZC-800 sont illustrés sur la figure III.36. Elle indique que le matériau non calciné présente les meilleures performances d'adsorption, contrairement aux matériaux calcinés qui présente un taux d'élimination ne dépasse pas 16%. L'analyse MEB de CZC-800 a confirmé la formation des particules agglomérées de taille sphériques après calcination de CZC-HT en forme de plaquettes empilées plates et lisses. Cette modification des caractéristiques morphologiques peut entrainer une diminution de la surface spécifique et une faible capacité d'adsorption des oxydes mixtes formés. Alors que, M. Kostić *et al.* [255] ont trouvé que le meilleur adsorbant est FeCuNi-280 possédant la surface spécifique la plus élevée, avec une mésoporosité dominante, en comparaison avec FeCuNi-HDL et FeCuNi-550.

En raison de la capacité d'adsorption considérablement élevée du CZC-HT, il a été utilisé pour toutes les expériences ultérieures.

III.5.1.2. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la dose d'adsorbant a été étudié par l'ajout de différentes quantités de CZC-HT dans 50 ml de la solution aqueuse de MO (50 mg/L). Les résultats présentés sur la figure III.37 montre que l'efficacité d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant, cela peut être attribué à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption [282]. Au-delà d'une dose de 0,5 g/L, le rendement d'élimination de MO reste constant. Par conséquent, cette dose d'adsorbant a été utilisée dans toutes les expériences ultérieures, ce qui a été considéré comme suffisant pour éliminer 97% de MO.

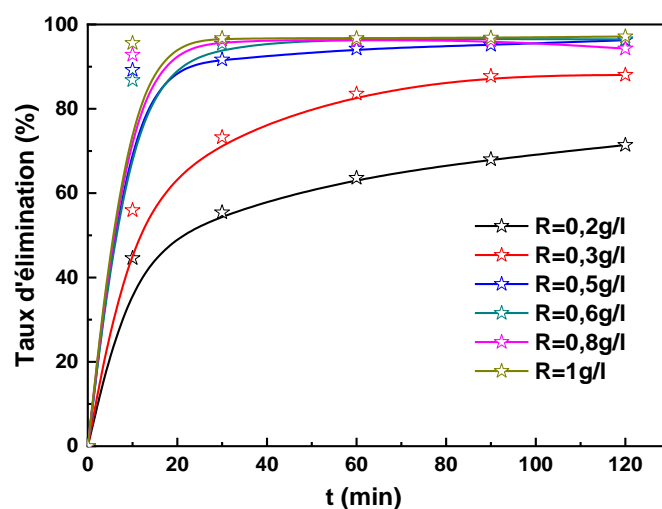


Figure III. 37. Effet de la masse de CZC-HT sur l'adsorption de MO.

III.5.1.3. Effet du pH

La variation du rendement en fonction du pH initial de la solution est présentée dans la figure III.38. Les résultats obtenus montrent que l'élimination du MO est élevée au milieu neutre et acide et faible au milieu basique, ce comportement peut être expliqué sur la base de la charge de surface de l'adsorbant. Dans des conditions acides (inférieure à $pH_{PZC} = 6,28$), l'élimination élevée de MO était due aux fortes interactions électrostatiques avec le colorant anionique et la surface chargée positivement de l'adsorbant CZC-HT. Les HDLs sont connus par leur dissolution au milieu acide, ce qui entraîne l'indisponibilité des sites adsorbants actifs sur la surface entraînant ainsi une diminution de l'efficacité d'élimination du colorant, mais ce n'est pas le cas pour notre argile ce qui vérifie sa stabilité.

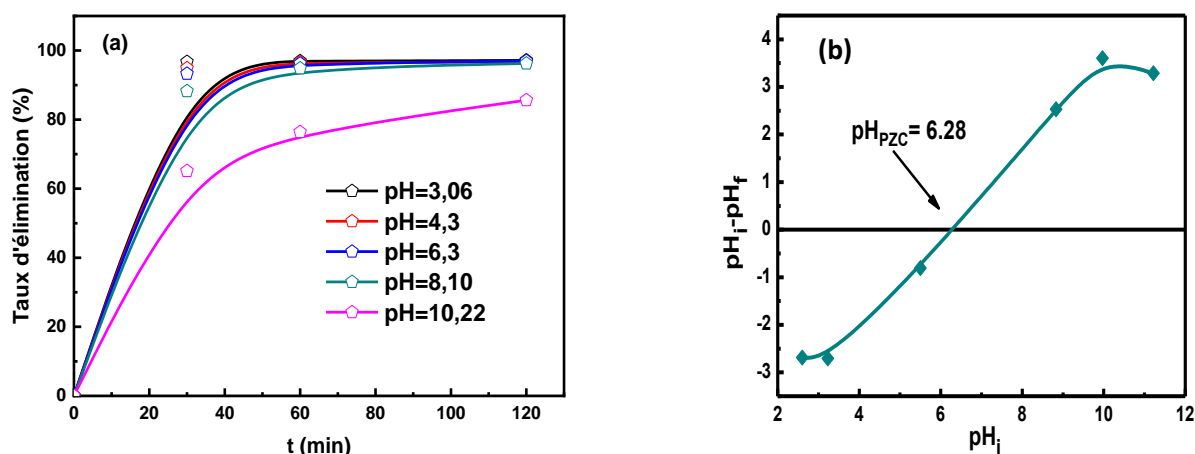


Figure III. 38. Effet du pH de la solution sur le taux d'élimination de MO par CZC-HT (a), et le pH_{PZC} de CZC-HT (b).

Dans la plage de pH basique, à un pH supérieur à pH_{PZC} , le degré de protonation de la surface diminue progressivement et donc, le nombre de sites chargés positivement diminue et le nombre de sites chargés négativement augmente à la surface de l'adsorbant. Cela a affaibli l'interaction entre la surface du matériau et les colorants anioniques. Les répulsions électrostatiques entre la surface d'adsorbant chargée négativement et le colorant anionique, la présence dans la solution des groupements hydroxyles et des carbonates issus de la dissolution du CO_2 libre, ces derniers entrent en compétition avec les ions des colorants pour les sites actifs, étaient responsables de l'abaissement de l'élimination du polluant [283], [284].

Il ressort de ces résultats que cette argile peut être appliquée dans un environnement neutre, acide ou légèrement basique, avec une meilleure efficacité d'adsorption. Il s'agit d'une caractéristique très importante lorsque ce matériau est utilisé pour le traitement d'eaux usées. Cependant, nous avons décidé pour la suite de cette étude de travailler sans modifications du pH de la solution ($pH \approx 6,3$).

III.5.2. Étude de la cinétique d'adsorption et sa modélisation

La figure III.39 représente la variation de la capacité d'adsorption q_t (mg/g) en fonction du temps de contact, montre que l'adsorption de MO a atteint rapidement l'équilibre avec une concentration initiale de MO de 50 mg/L. Pour une concentration de 100 mg/L, l'adsorption est assez rapide dans les premières minutes, puis ralentit progressivement avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint au bout de 120 min, et donc ce processus d'adsorption du MO est devenu assez lent avec l'augmentation de la concentration. Les

raisons expliquant la modification du taux d'adsorption peuvent être décrites comme suit ; au début, les sites d'adsorption vacants étaient disponibles, alors qu'après un certain temps, ils étaient difficiles à occuper en raison des forces de répulsion entre les molécules de soluté sur l'adsorbant.

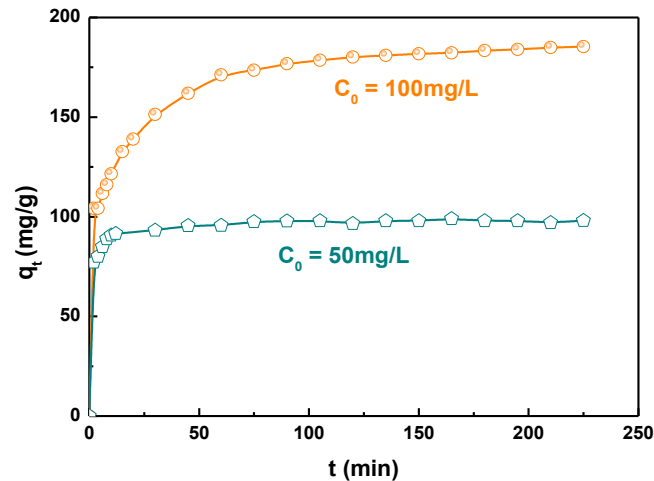


Figure III. 39. Influence de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du MO sur CZC-HT.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant peut s'expliquer par l'effet croissant de la force motrice (le gradient de concentration).

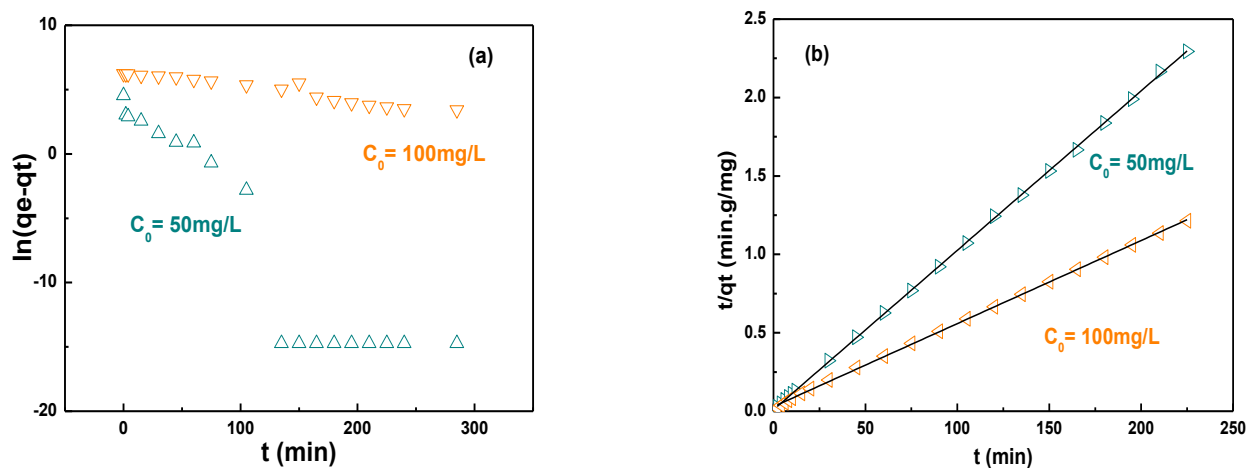


Figure III. 40. Représentation linéaire du modèle cinétique pseudo premier ordre (a) et pseudo second ordre (b).

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'interaction, les modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ont été appliqués sur les résultats expérimentaux pour simuler la cinétique d'adsorption de MO sur CZC-HT et les tracés de ses modèles sont représentés dans la figure III.40.

À partir des coefficients de corrélation R^2 élevées du tableau III.9, il est évident d'observer que l'adsorption de MO sur CZC-HT est mieux adaptée au modèle de pseudo-second ordre qu'au modèle de pseudo-premier ordre. Cela est aussi confirmé par les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre calculées par ce modèle, qui sont très proches aux valeurs trouvées expérimentalement. Par ailleurs, il apparait que la quantité adsorbée à l'équilibre q_e augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, tandis que la constante de vitesse k_2 diminue. Ce résultat indique que le processus gouvernant l'adsorption du MO sur la surface de l'HDL est une chimisorption qui implique des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Tableau III. 9. Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du MO sur CZC-HT.

		Modèle Pseudo premier ordre			Modèle Pseudo second ordre		
C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e (mg/g)	R^2
50	98,0563	0,0408	20,4354	0,5790	0,0108	98,3284	0,9998
100	185,3950	0,0374	158,9400	0,5173	0,0009	188,6792	0,9996

III.5.3. Isothermes d'adsorption

Après optimisation des paramètres influents sur l'adsorption du méthyle orange, l'isotherme d'adsorption est obtenue à partir des courbes : $q_e = f(C_e)$, en utilisant une dose 0,5 g/L de CZC-HT et à pH libre.

La courbe d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT représentée à la figure III.41 indique qu'au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre en colorant augmente, la quantité adsorbée augmente pour tendre vers une valeur limite correspondant à la quantité maximale adsorbée à cause de la diminution du nombre de sites vacants. Selon la classification de Giles et al, l'isotherme est de type L sous-groupe 2, Ce type d'isotherme signifie que l'adsorption se fait en monocouche, et qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant et l'adsorbat pour occuper les sites d'adsorption. De plus, les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

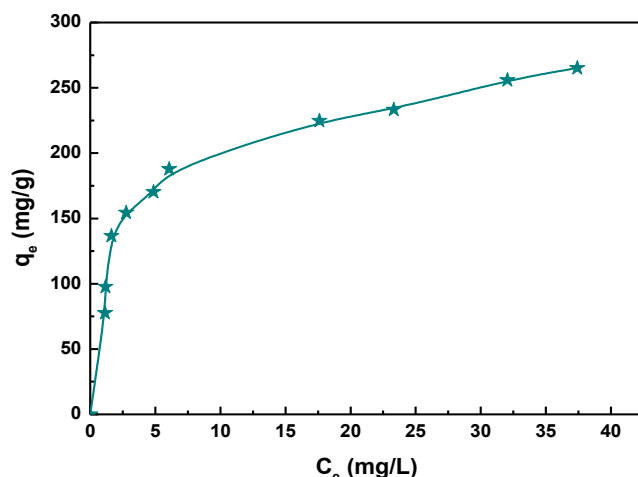


Figure III. 41. Isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.

Les modèles de Langmuir et Freundlich ont été appliqués pour simuler l'isotherme d'adsorption. Les tracés de ses données sont représentés sur les figures III.42, et les constantes relatives à chaque modèle sont regroupées dans le tableau III.10.

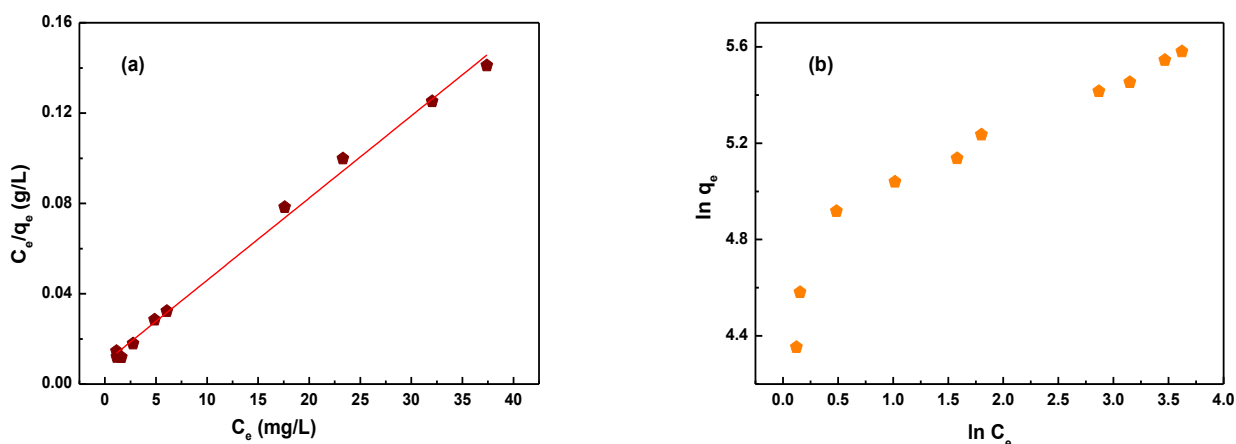


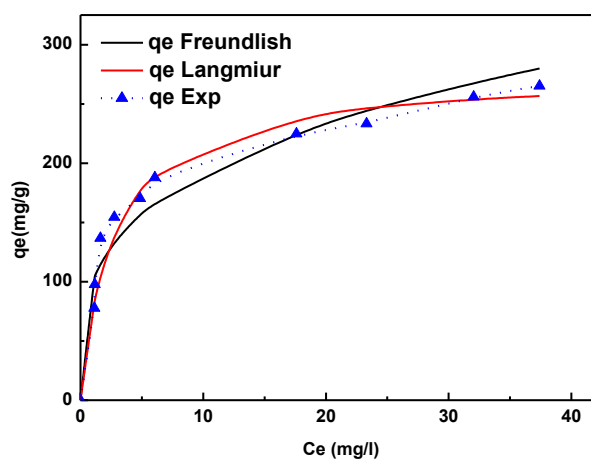
Figure III. 42. Modèles de (a) Langmuir (b) Freundlich d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.

D'après les résultats rassemblés dans le tableau III.10, il ressort clairement que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du Méthyle orange par l'adsorbant utilisé, ceci est confirmé par la valeur de coefficient de corrélation R^2 étant bien supérieure à celle du modèle de Freundlich, et par la valeur calculée de q_m étant proche à la valeur déterminée expérimentalement. De plus, le paramètre de Langmuir R_L « le paramètre adimensionnel de Hall » calculé indique que l'adsorption est favorable.

Tableau III. 10. Paramètres caractérisant les modèles d'isothermes d'adsorption du MO.

$q_{m \text{ exp}}$ (mg/g)	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir			
	K_F	$1/n$	R^2	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2
265,192	100,3124	0,2833	0,8771	274,7252	0,3803	0,0420-0,0160	0,9952

La figure III.43 représentant les deux formes non linéaires des deux modèles d'isotherme confirme que le modèle de Langmuir est plus significatif que celui de Freundlich.


Figure III. 43. Représentation non linéaire des modèles d'isotherme d'adsorption du MO sur CZC-HT.

III.5.4. Régénération de CZC-HT par effet mémoire

Les spectres IRTF du CZC-HT avant et après adsorption de MO sont présentés à la Figure III.44. Après adsorption de MO, le spectre montre que l'intensité des groupes OH à environ 3304 cm^{-1} diminue considérablement et se déplace vers les nombres d'onde minimalement plus élevés de 3342 cm^{-1} , confirmant l'existence de liaisons hydrogène dipôle-dipôle [285]. De plus, La diminution observée des intensités maximales pourrait être attribuée aux interactions entre le MO et l'HDL synthétisé [286]. Le pic à 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de l'étirement aromatique C=C et C=O [287], et les autres pics entre $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations de l'étirement du groupement sulfonate SO_3^- de MO [246]. Les pics à 2904 et 2990 cm^{-1} sont corrélés aux vibrations d'étirement de la liaison C-H [244]. Ces résultats ont indiqué que MO avait existé à la surface de l'HDL après adsorption.

L'échange d'anions peut être observé par des changements dans les réflexions (003) dans le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) à la suite du changement de l'espacement basale. Le diagramme DRX de CZC-HT après adsorption de MO montre toujours des pics typiques des HDLs, ce qui suggère une préservation de la structure en couches. Cependant, l'intensité des pics (003) et (006) a été légèrement diminuée indiquant une certaine réduction de la cristallinité. Les paramètres « a » et « c » calculés ont montré que la distance métal-métal dans la couche de cet HDL n'a quasiment pas changé après l'adsorption (le paramètre « a » égale 0,311 nm et 0,310 avant et après adsorption respectivement), tandis que la distance intercouche est passée de 0,769 nm à 0,755 nm. Elle est légèrement changée, cela signifie que l'échange se produit principalement sur les bords des inter-couches dans l'HDL contenant du CO_3^{2-} .

À partir des résultats susmentionnés, nous pouvons conclure que le mécanisme d'adsorption de MO sur CZC-HT peut être principalement attribué à une interaction électrostatique et accompagné à la fois de liaisons hydrogène et d'échange d'ions.

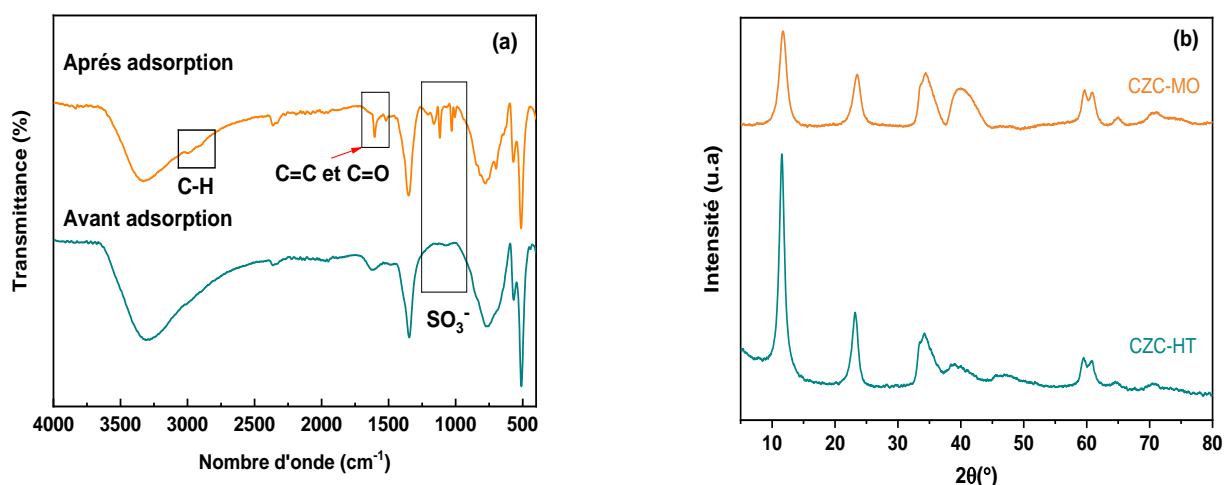


Figure III. 44. Spectre IRTF (a) et DRX (b) de CZC-HT avant et après adsorption de MO.

L'étude de la désorption a été réalisée par calcination de CZC-HT après adsorption à 200 °C pendant 2 h, avec une vitesse de 1 °C/min. Puis, en mettant en suspension la poudre récupérée (0,2 g) dans une solution de Na_2CO_3 (2 mM) et en agitant pendant 48 h. Le matériau a ensuite été séparé par décantation, lavé soigneusement avec de l'eau déminéralisée et séché à 60 °C pendant une nuit. Le méthyle orange adsorbé pourrait être presque complètement éliminé et l'adsorbant CZC-HT utilisé pourrait être reconverti en matériau de type HDL pour être réutilisé. L'adsorption du MO par le CZC-HT régénéré a été réalisée dans

les conditions déjà optimisées (0,025 g d'adsorbant dans 50 ml de la solution aqueuse de MO à 50 mg/L et à pH libre pendant 2 h).

Les résultats illustrés sur la figure III.45(a) indique que le pourcentage d'élimination du colorant est diminué de 97 à 43 %. Les diagrammes DRX de CZC-HT avant et après régénération sont représentés sur la figure III.45(b). L'effet mémoire est mis en évidence par l'apparition des pics caractéristiques de la structure en couches de type HT. Ces pics à 2θ environ $11,92^\circ$ et $23,95^\circ$ sont dus à la diffraction par les plans basaux (003) et (006), respectivement avec un léger décalage dans la réflexion (003) ce qui peut être interprété comme une diminution de l'espacement basal. De plus, toutes les réflexions s'élargissent, ce qui suggère que la cristallinité de l'échantillon déshydratée est diminuée par rapport au CZC-HT. Comme le proposent P. Kowalik et al. [144], après le traitement thermique de CuZnAl-HDL à 200°C , la quantité importante de groupes carbonate inter-couches est toujours présente, comme le révèlent l'analyse ATG. Par conséquent, lors de l'ajout d'eau, la structure de type HT est récupérée et ce processus peut en fait être considéré comme une réhydratation.

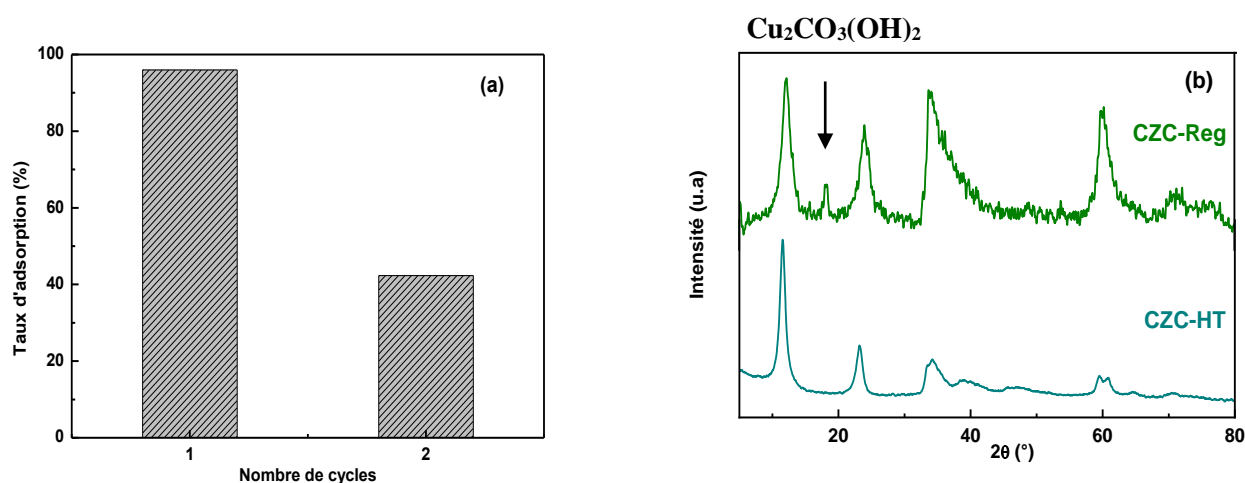


Figure III. 45. Efficacité de régénération du CZC-HT pour l'adsorption du MO(a), Diagramme DRX de CZC-HT avant et après régénération (b).

En outre, les raies de diffraction à 2θ situent entre $33,67^\circ$ et $38,58^\circ$ correspondent aussi aux oxydes de cuivre (II) et du zinc, et un nouveau pic observé à $2\theta = 18,30^\circ$ peut être attribué à la phase de type malachite. L'apparition de cette phase peut s'expliquer par l'effet Jahn-Teller due à la présence de l'ion Cu^{2+} , qui favorise la formation de structures octaédriques déformées [144]. De même, l'étude de Courty et al. [288] a montré que la réhydratation de CuZnAl-HT entraîne une diminution de la surface spécifique, une augmentation des

crystallites de CuO et améliore la ségrégation de phases particulières ce qui peuvent avoir une influence négative sur les propriétés catalytiques. Enfin, nous constatons que le CZC-HT subit une régénération partielle par effet mémoire.

Conclusion

Un hydroxyde double lamellaire contenant les cations Cu, Zn et Cr dans les couches de type brucite et comportant du carbonate dans la région inter-couche a été préparé avec succès à l'aide d'une simple technique de coprécipitation. Sa caractérisation et élimination du MO sont étudiées. Le diagramme DRX de poudre correspond bien à la phase HDL de type hydrotalcite. L'analyse BET montre que le CZC-HT possède une surface spécifique de 159,572 m²/g, avec une mésoporosité dominante, était beaucoup plus élevé en comparaison avec celui de certains autres HDL. Les analyses DRX, IRTF, et MEB montrent des modifications dans la structure de l'HDL après calcination.

Cette argile a montré une capacité d'adsorption élevée de MO à pH neutre, acide et légèrement basique avec une dose de l'adsorbant de 0,5 g/L. L'étude cinétique d'adsorption a révélé que le processus d'adsorption suivait un modèle cinétique du second ordre pour ce colorant. L'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle isotherme de Langmuir était bien adapté aux données d'isotherme par rapport au modèle de Freundlich en termes de valeur de coefficient de corrélation plus élevée, indiquant une adsorption monocouche de MO sur la surface de l'HDL. Les résultats d'analyse après adsorption suggèrent que le mécanisme d'adsorption de MO sur CZC-HT était dominé par des interactions électrostatiques accompagnées simultanément de liaisons hydrogène. D'ailleurs, il semble que le traitement thermique modéré puis le trempage dans une solution de Na₂CO₃ a affecté la cristallinité de la phase HDL reconstruite. D'autres analyses sont recommandées pour vérifier le changement de la taille des particules et la surface spécifique survenant au cours du processus de reconstruction, entraînant la diminution de la capacité d'adsorption du Méthyle orange.

Enfin, le CZC-HT peut être recommandé comme adsorbant promis et efficace pour le traitement des eaux polluées par le méthyle orange dans une large gamme de pH. Cependant, en ce qui concerne la réutilisation efficace de ce matériau HDL après adsorption, des recherches supplémentaires sont nécessaires.

III.6. ÉLIMINATION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR L'HDL SYNTHÉTISÉ**III.6.1. Procédé Fenton-like****III.6.1.1. Effet de la température de calcination**

Pour comparer l'activité catalytique de l'HDL préparé et ses phases calcinées, la dégradation du BM a été réalisée à pH libre, en utilisant des solutions avec des concentrations de 5 mg/L et 30 mM de BM et H₂O₂ respectivement, et une dose 0,5 g/L du catalyseur.

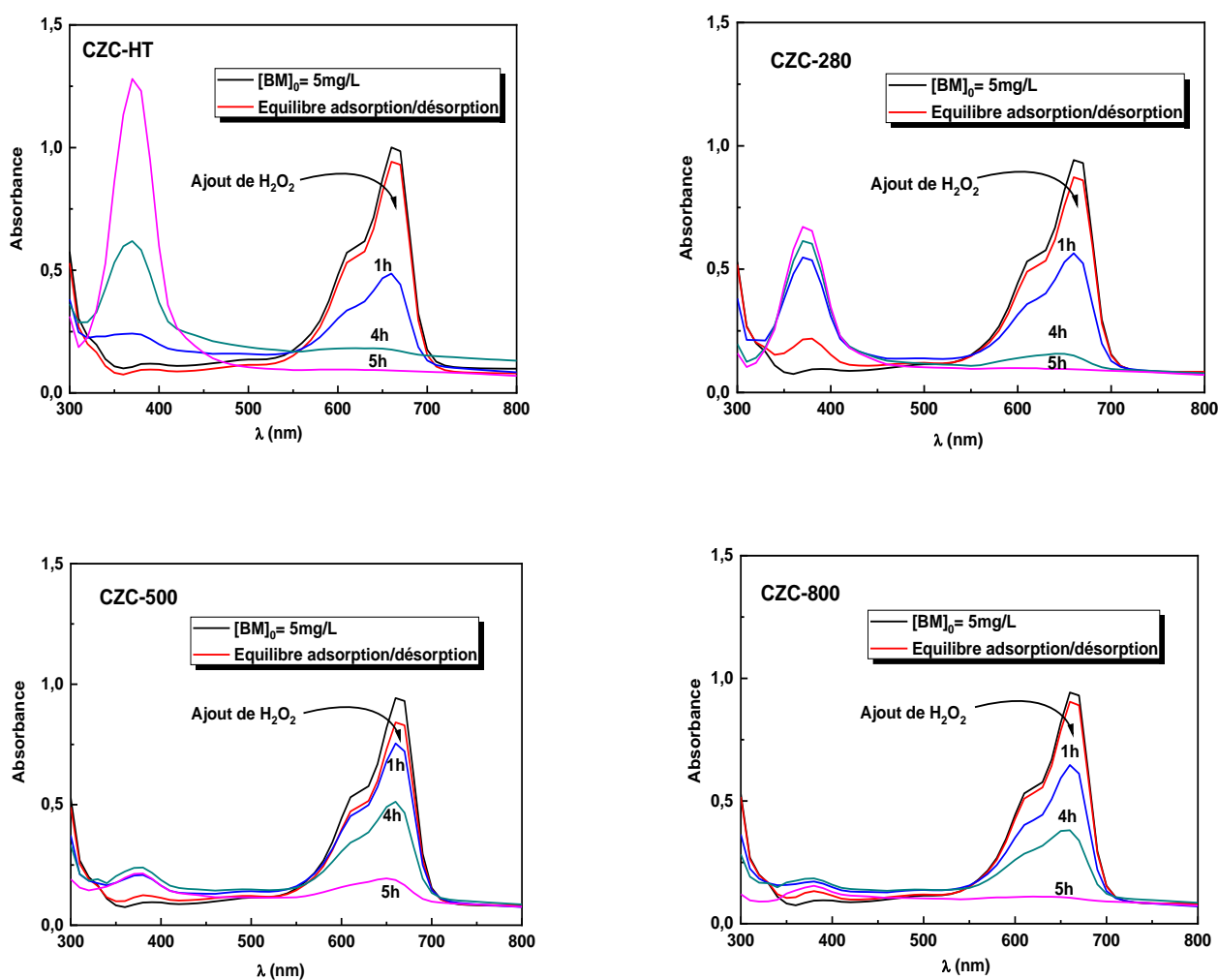
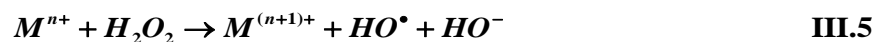


Figure III. 46. Évolution spectrale de l'absorbance au cours de la dégradation de BM par le procédé Fenton-like (CZC-HT ou CZC-T / H₂O₂).

Comme le montre la figure III.46, l'expérience à blanc sans H₂O₂ révèle que peu de BM peut être éliminé, ce qui indique que l'adsorption du BM sur l'HDL synthétisé et ses phases calcinées peut être ignorée. L'introduction de H₂O₂ induit une réaction de Fenton et améliore considérablement l'élimination du bleu de méthylène.

Il est à noter que la décomposition de H_2O_2 dans ce procédé d'oxydation avancé est effectuée par la réaction III.5 entre le H_2O_2 et les cations métalliques (M^{n+}) présents dans les couches de l'HDL pour former les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [289] :



Comme le montre les résultats présentés sur la figure III.49, la calcination de CZC-HT influence son activité catalytique pour l'oxydation du BM. Le CZC-800 montre une meilleure activité catalytique que CZC-500, CZC-250 et CZC-HT, et les résultats peuvent être attribués à la meilleure cristallinité des oxydes formés après calcination de l'HDL à 800 °C. Ainsi, CZC-800 a été choisi pour les études suivantes.

III.6.1.2. Effet du pH de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui influence les performances du procédé Fenton hétérogène et la stabilité du catalyseur (la lixiviation des éléments du catalyseur). Dans le cas du Fenton traditionnel la plage du pH optimale a été considérée comme étant de 2 à 3. Dans cette étude, l'effet du pH de la solution initiale sur l'élimination du BM (5 mg/L) par CZC-800 (0,5 g/L) a été étudié avec $[H_2O_2] = 30$ mM, et les résultats sont présentés sur la Figure III.47.

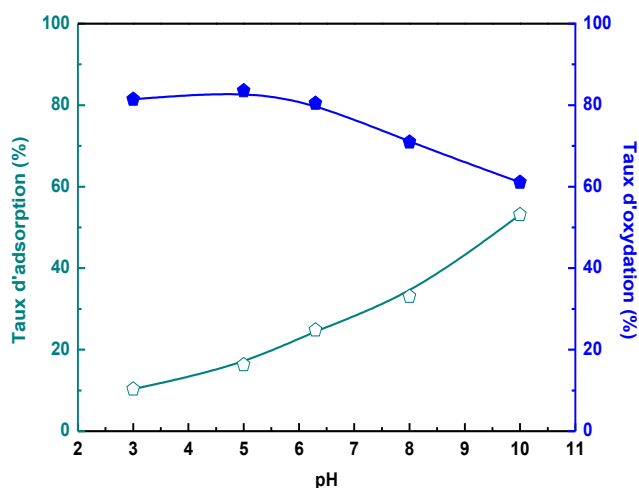


Figure III. 47. Effet du pH de la solution sur l'oxydation de BM par CZC-800.

D'après la figure III.47, la réaction d'oxydation est favorisée à pH=5, ce résultat est conforme à ce qui a été trouvé dans l'étude précédente de l'oxydation de MO par le procédé Fenton-like en utilisant le CF_2 . Il est intéressant de noter que le taux d'adsorption du BM augmente avec l'augmentation du pH, atteignant le 20% à pH libre.

Compte tenu à l'efficacité d'oxydation du BM élevée même à pH libre, le CZC-800 peut agir comme un catalyseur de Fenton actif pour éliminer le BM sans ajustement du pH, ce qui pourrait constituer une application prospective pour le traitement des eaux usées.

III.6.1.3. Effet de la masse du catalyseur et la concentration de H_2O_2

L'effet du dosage du catalyseur a été étudié (allant de 0,25 à 2,00 g/L) et les résultats sont représentés sur la figure III.48.a. L'augmentation de la dose du catalyseur jusqu'à une valeur égale à 1,5 g/L entraîne une amélioration de l'efficacité de décoloration du BM. Cependant, l'excès du catalyseur ne semble pas jouer un rôle positif dans le procédé d'élimination de BM. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'excès du catalyseur provoque des réactions secondaires consommant les radicaux hydroxyles [277]. Le taux d'élimination de BM par CZC-800 est augmenté légèrement en passant d'une dose de 1,0 à 1,5 g/L, pour cela, 1 g/L est la dose optimale choisie pour le reste de ce travail.

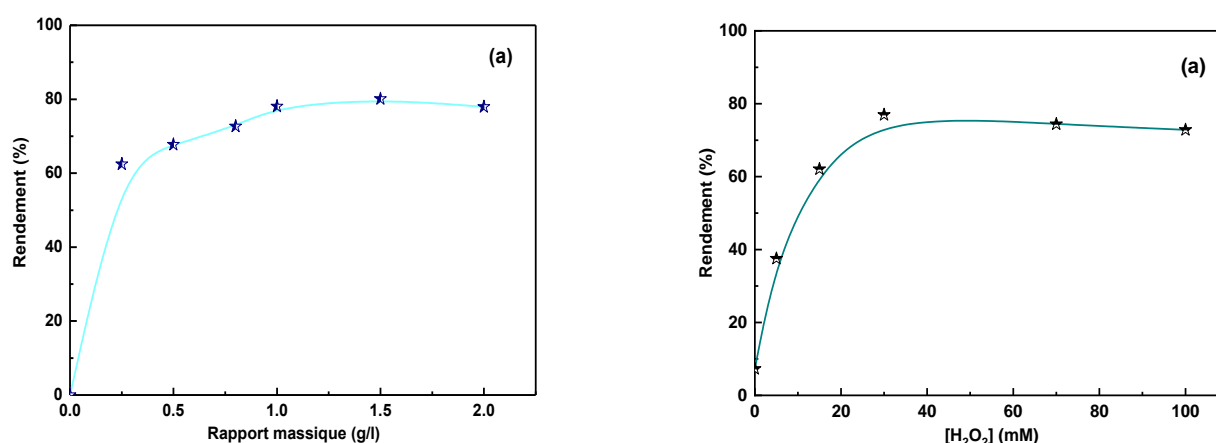


Figure III. 48. Efficacité de décoloration de BM en fonction du temps pour différentes valeurs du dosage (a) et de la concentration en H_2O_2 (b).

De même, l'effet de la concentration de H_2O_2 sur les performances d'élimination de BM (10 mg/L) par le CZC-800 (R=1 g/L) a été étudié (Figure III.48.b). D'après les résultats, l'augmentation de la concentration en H_2O_2 jusqu'à une valeur égale à 30 mM provoque un accroissement du taux de décoloration. Cependant, l'ajout supplémentaire de H_2O_2 entraîne une légère diminution de l'activité, Ceci est dû à l'excès de H_2O_2 qui favorise la recombinaison entre les radicaux hydroxyles et la réaction entre les radicaux hydroxyles et le H_2O_2 (réaction I.31) [290].

III.6.2. Procédé Photo Fenton-like

III.6.2.1. Effet de la concentration de H₂O₂

La figure III.49 montre l'effet du dosage de H₂O₂ sur l'élimination du BM par le procédé Fenton-like (CZC-800/H₂O₂/Irradiation).

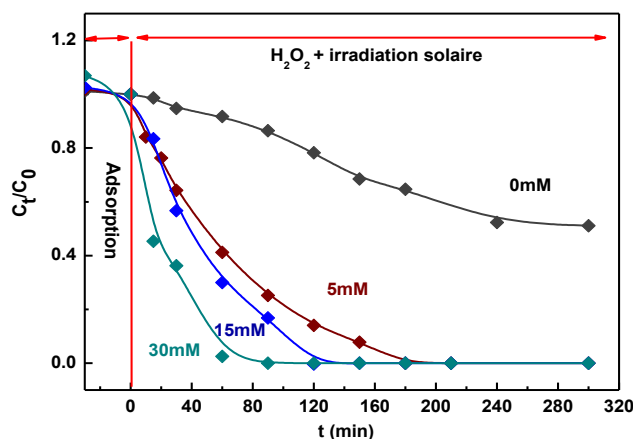


Figure III. 49. Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation de BM par le procédé Fenton-like.

Lorsque le dosage de H₂O₂ a été augmenté de 5 à 30 mM, le temps nécessaire pour atteindre une décoloration totale de la solution de BM diminue, en raison des concentrations plus élevées de radicaux hydroxyles générés. Pour ce colorant « le BM » les auteurs ont mentionnés dans la littérature qu'il n'est pas photolysable directement et n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène. L'expérience à blanc sans H₂O₂ révèle que peu de BM peut être dégradé, ce qui indique que CZC-800 est un photocatalyseur mais présente une faible activité.

III.6.2.2. Étude cinétique de la décoloration du BM par le procédé photo Fenton

D'après la figure III.50, nous constatons que la cinétique de dégradation de BM est lente lorsqu'on augmente la concentration initiale du colorant. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du colorant conduit à une augmentation du nombre de molécules de BM, alors que le nombre des radicaux hydroxyles reste constant (la concentration en H₂O₂ et la masse du catalyseur sont maintenues constantes), provoquant ainsi une diminution de la cinétique de la réaction de dégradation ainsi que de l'efficacité de décoloration.

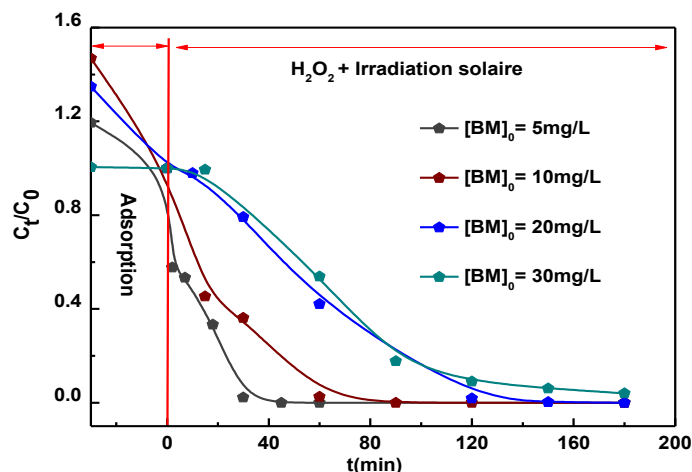


Figure III. 50. Etude cinétique de la décoloration de BM : $[H_2O_2] = 30 \text{ mM}$, $R = 1 \text{ g/L}$.

Dans ce travail, le modèle cinétique du pseudo premier ordre est utilisé pour étudier la cinétique de dégradation du BM à différentes concentrations par le procédé d'oxydation photo Fenton-like (équation III.6) :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{III.6}$$

Où C_t (mg/L) est la concentration du polluant au temps t et k_{app} (min^{-1}) est la constante de vitesse apparente.

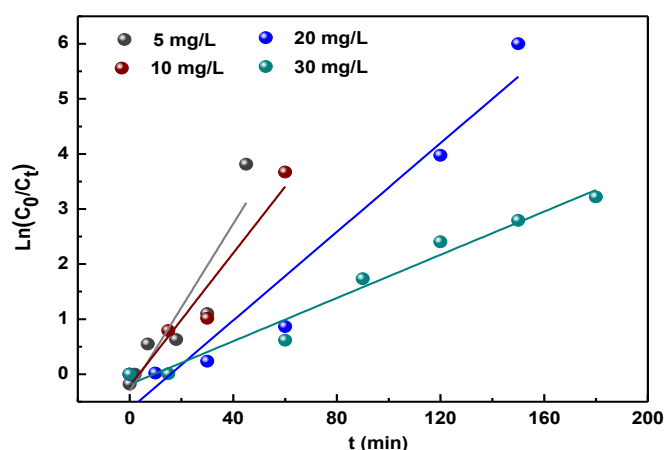


Figure III. 51. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour la dégradation du BM.

Les tracés de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps donnent une ligne droite (voir Figure III.51) indiquant une réaction de pseudo premier ordre pour la dégradation du BM. Les

résultats du tableau III.11 montrent également que la constante de vitesse apparente de pseudo-premier ordre (k_{app}) diminue en augmentant la concentration initiale du colorant.

Tableau III. 11. Paramètres cinétiques de la décoloration du BM.

C_0 (mg.L ⁻¹)	Modèle Pseudo premier ordre		
	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
5	0.076	9.120	0.8135
10	0.060	11.552	0.9091
20	0.040	17.328	0.9288
30	0.019	36.481	0.9688

III.6.2.3. Élimination de BM par le système CZC-800/H₂O₂-bicarbonate/Irradiation solaire

Récemment, l'activation du peroxyde d'hydrogène par le bicarbonate (BAP) directement avec les métaux redox est rapportée pour divers polluants organiques et colorants [291], [292]. Le bicarbonate est relativement non toxique, bon marché et simple, et l'activation du peroxyde d'hydrogène par le bicarbonate avec un catalyseur hétérogène sera un bon choix pour la dégradation des polluants. L'introduction du bicarbonate dans le traitement des polluants a conduit à des améliorations appréciables, non seulement en termes d'efficacité des procédés, mais également en termes de stabilité des procédés [293].

Afin d'étudier l'effet du bicarbonate sur le système CZC-800/H₂O₂/Irradiation solaire, et de minimiser la quantité de H₂O₂ utilisée, 0,5 g du CZC-800 est maintenu dans 500 ml d'une solution de BM. La solution a été agitée pendant 30 min à température ambiante pour assurer l'équilibre d'adsorption-désorption entre le catalyseur et la solution de colorant. Ensuite, 1,05 g de NaHCO₃ et 0,255 ml de H₂O₂ (30 %) ont été ajoutés à la solution. La solution réactionnelle résultante a été agitée pendant 30 min, puis irradiée par irradiation solaire. Après 1 h, le catalyseur a été centrifugé, lavé soigneusement avec de l'eau distillée et caractérisé par DRX dans le but d'évaluer sa stabilité.

L'activation du peroxyde produit différentes espèces réactives de l'oxygène, telles que [•]OH, l'oxygène singulet, le superoxyde, le radical d'ion carbonate et le peroxymonocarbonate [294]. D'après la figure III.52, il est évident que l'ajout du bicarbonate améliore l'élimination du BM par le système CZC-800/H₂O₂/irradiation solaire en utilisant une faible concentration de H₂O₂ (5 mM). Pour mieux comprendre l'efficacité du système CZC-800/H₂O₂-HCO₃⁻

/irradiation solaire, l'influence de différents paramètres de fonctionnement, notamment la quantité de H_2O_2 et du bicarbonate, l'effet du pH doit être étudiée.

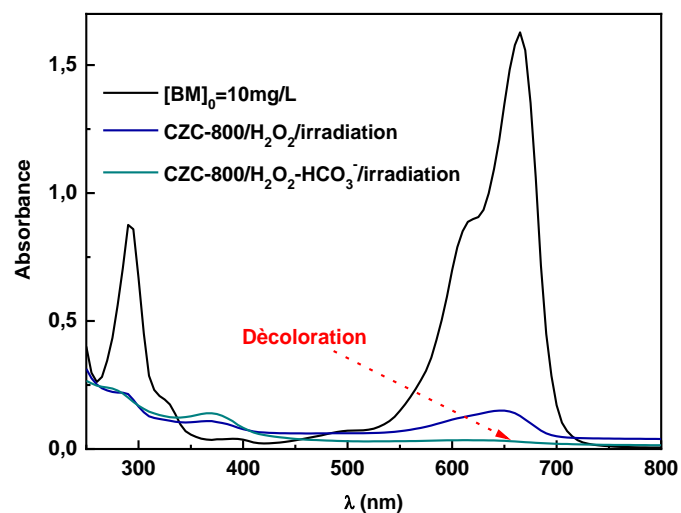


Figure III. 52. Evolution spectrale UV-vis dans le système CZC-800/ H_2O_2 /irradiation solaire sans et avec bicarbonate. Conditions : $[\text{BM}]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $\text{NaHCO}_3 (25 \text{ mM})$, $\text{H}_2\text{O}_2 (5 \text{ mM})$, dose du catalyseur 1 g/L , 120 min).

Le diagramme DRX de CZC-800 après utilisation représenté sur la figure III.53 est similaire à celui avant utilisation ceci confirme la stabilité du catalyseur.

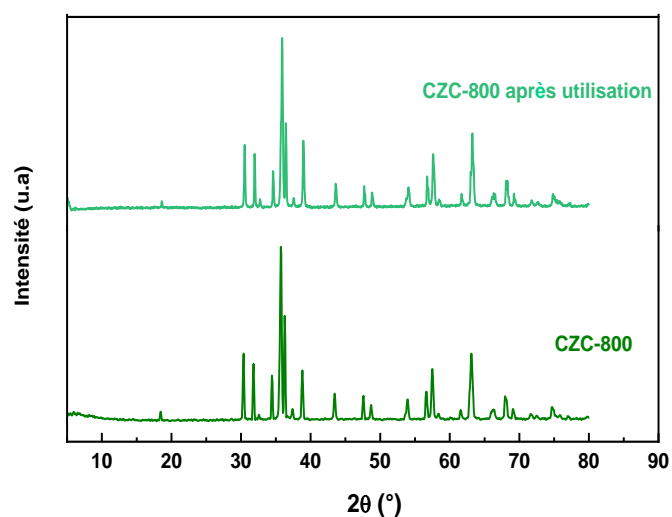


Figure III. 53. Diagramme DRX de CZC-800 avant et après utilisation dans le système : CZC-800/ H_2O_2 - HCO_3^- /irradiation solaire.

Conclusion

À l'issu de ce travail consacré à l'étude de la décoloration du bleu de méthylène « BM » par H_2O_2 en présence de l'HDL à base de Cu (CZC-HT) précédemment synthétisé et ses phases calcinées comme catalyseurs de type Fenton. L'argile calcinée à $800\text{ }^\circ\text{C}$ (CZC-800) présent les meilleures performances dans la réaction Fenton et l'irradiation solaire permet la diminution du temps de décoloration. Les conditions opératoires favorisant la réaction d'oxydation de BM (pour une concentration initiale égale à 10 mg/L) sont : le pH libre de la solution, une dose $0,5\text{ g/L}$ du catalyseur et une concentration en H_2O_2 de 30 mM . La réaction est favorisée à faible concentration initiale du colorant et les résultats ont montré que la cinétique d'oxydation de BM suit le modèle de pseudo premier ordre. De plus, 100% du BM pouvait être efficacement éliminé en différents temps de réaction qui dépend de la concentration initiale de la solution dans les conditions expérimentales optimales. Ce système constitue une méthode simple et efficace par rapport à ceux précédemment rapportés pour l'oxydation du BM.

L'activation de H_2O_2 par le bicarbonate améliore significativement le rendement du procédé photo Fenton-like, notamment réduit le temps de traitement et en utilisant une concentration faible de H_2O_2 (5 mM). Ces résultats rendaient le procédé écologique et également économiques.

L'avantage du procédé hétérogène est de la possibilité d'utiliser le catalyseur pour plusieurs cycles successifs de la réaction. Pour que le catalyseur soit rentable et efficace, il doit rester stable pendant la réaction. Le catalyseur hétérogène utilisé CZC-800 reste stable et peut donc être réutilisable. Enfin, l'élimination du BM par le système CZC-800/ H_2O_2 - HCO_3^- /Irradiation solaire donne des résultats encourageants qui peuvent être sérieusement envisagée et améliorés en augmentant par exemple la concentration du bicarbonate de sodium.

III.7. ÉLIMINATION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE ET DE MÉTHYLE ORANGE PAR OXYDATION ANODIQUE

Les HDLs et leurs dérivés (oxydes, hybrides) sont utilisés comme matériaux d'électrodes depuis plusieurs décennies. Ils sont appliqués au stockage d'énergie en tant que supercondensateurs, à l'électrocatalyse pour la réaction de dégagement d'oxygène (OER), et également en électroanalyse avec la conception des capteurs et des biocapteurs. Cependant, aucun travail n'a été rapporté sur l'utilisation de ce type des matériaux comme anodes pour l'élimination des polluants par oxydation anodique. L'objectif de cette partie est d'étudier l'électro-oxydation de deux différents colorants le BM et le MO.

III.7.1. Oxydation anodique de bleu de méthylène

III.7.1.1. Choix d'électro-catalyseur

Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution de BM à 5 mg.L^{-1} avant et après le traitement électrochimique au potentiel appliqué par l'HDL synthétisé non calciné CZC-HT et calciné CZC-800 sont présentés à la Figure III.54. Après une heure d'électrolyse, la décoloration de la solution était observée pour les deux électrodes, ceci est confirmé par la disparition de la bande d'absorption caractéristique du BM présent à 665 nm. Mais, dans le cas de CZC-800 un pic d'absorbance dans le domaine UV à 310 nm est apparu qui peut être attribué à des sous-produits formés lors de la dégradation de la molécule de BM. Nous pouvons conclure que l'électrode de CZC-HT présente une meilleure efficacité d'élimination de BM.

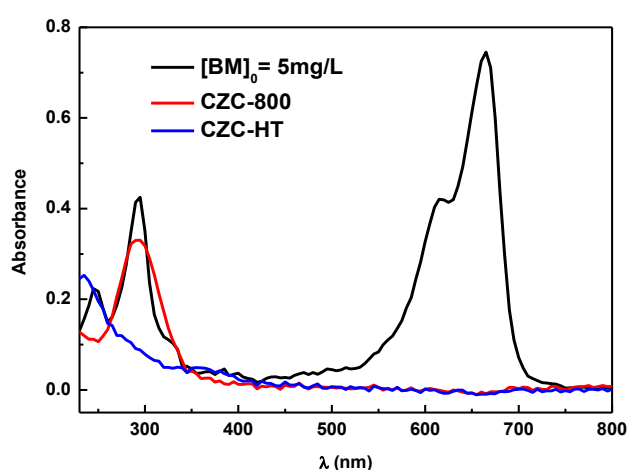


Figure III. 54. Comparaison entre les performances de l'électro-oxydation de CZC-HT et CZC-800. Conditions : $[\text{BM}] = 5 \text{ mg/l}$, pH libre, $E=6 \text{ V}$, $[\text{NaCl}]=0,1 \text{ M}$ et $t=1 \text{ h}$.

La suite de ce travail a comme but l'optimisation des paramètres influant l'électro-oxydation du BM par CZC-HT.

III.7.1.2. Optimisation des paramètres influençant l'électro-oxydation de BM par CZC-HT

Quelques paramètres ont été étudiés afin d'optimiser le rendement de décoloration de ce colorant par le procédé d'électro-oxydation : le type de l'électrolyte et sa concentration, le potentiel appliqué, la concentration initiale de la solution de BM, son pH et le temps d'électrolyse.

III.7.1.2.1. Type de l'électrolyte

L'utilisation d'un électrolyte support permet d'augmenter la conductivité de l'effluent de colorant et réduire le temps d'électrolyse. C'est un facteur indispensable dans les processus d'oxydation électrochimique des composés organiques. Afin d'explorer l'influence de type d'électrolyte, le NaCl et le Na₂SO₄ ont été utilisés comme électrolyte support ayant une concentration de 0.1 M dans l'expérience d'électro-oxydation avec une tension appliquée de 6V et au pH libre d'une solution de BM (5 mg/L).

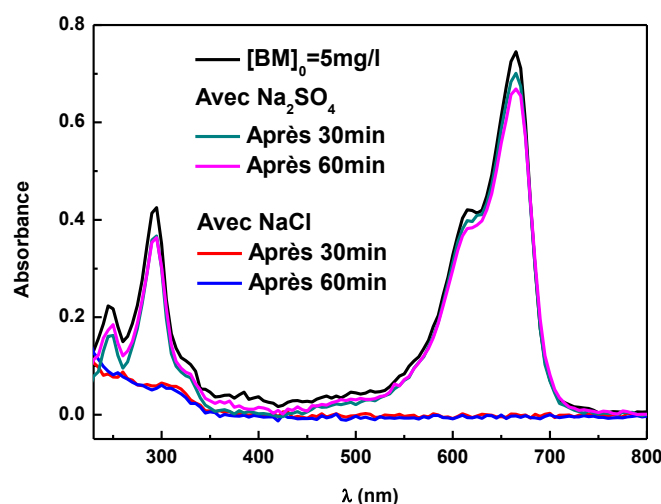
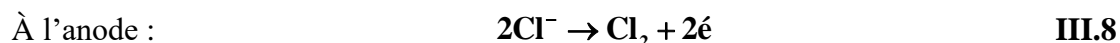
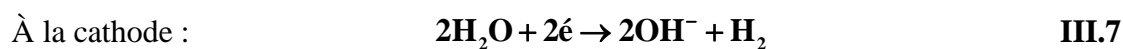


Figure III. 55. Effet de type de l'électrolyte sur l'électro-oxydation du BM par CZC-HT.

La figure III.55 montre l'évolution spectrale de l'absorbance de BM en utilisant les deux types électrolytes support. Il est clair qu'en présence de NaCl, une décoloration complète de la solution s'est produite dans les premières 30 minutes, contrairement à ce qui se passe en utilisant le Na₂SO₄ qui entraîne une très faible diminution de la bande d'absorbance à 665 nm. D'après ce résultat, nous pouvons conclure que l'anode (CZC-HT) favorise la plus

grande production du chlore actif Cl_2 , qui attaque beaucoup plus facilement les molécules organiques que les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot -}$).

Les ions hypochlorite générés agissent comme agent oxydant principal dans la dégradation du polluant [295], [296] et ont été classés comme électro-oxydation indirecte du polluant. Le mécanisme possible de dégradation électrochimique est donné ci-dessous :



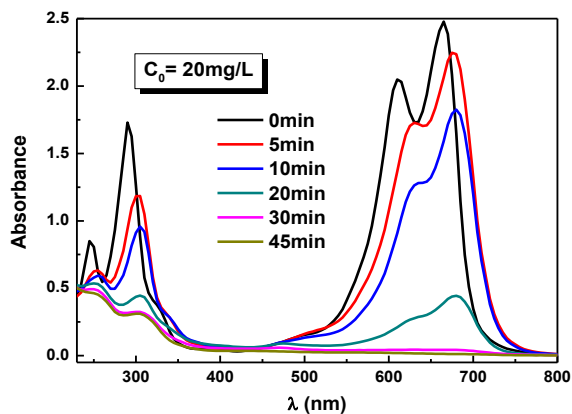
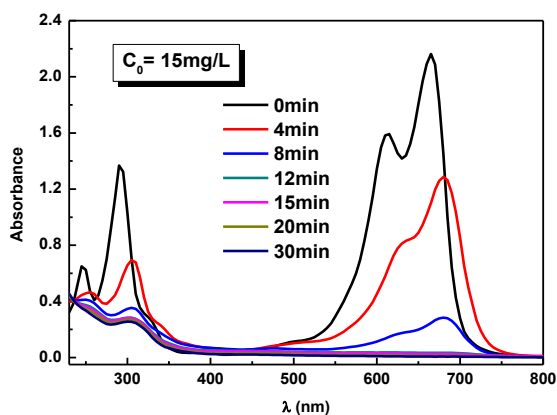
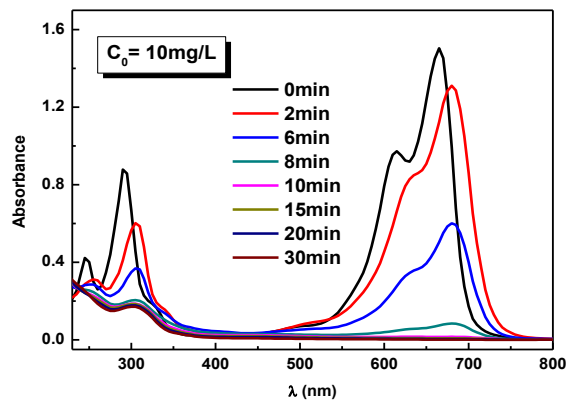
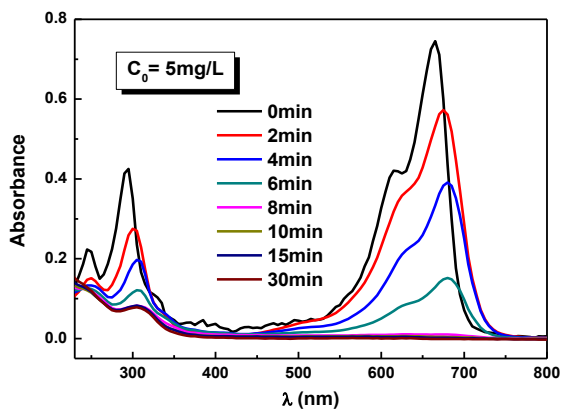
Les oxydants actifs générés tels que le chlore Cl_2 , HOCl et OCl^- dans les réactions ci-dessus sont responsables du clivage par oxydation des groupements chromophores présents dans le colorant BM, ce qui se traduit par la diminution de la densité optique de l'effluent.

Afin de confirmer la présence d'oxydants actifs, le pH de la solution est mesuré. Le Cl_2 est un gaz et ne modifie pas le pH de la solution. Cependant, lorsque le chlore gazeux est dissous dans l'eau, HOCl sera produit comme décrit dans la réaction III.10. Le HOCl est de nature acide, ce qui diminue le pH de la solution. Alors, la baisse du pH de 6,67 à 3,8 après dégradation électrochimique confirme la génération d'oxydants réactifs Cl_2 et HOCl qui sont responsables de l'oxydation [297]. En fait, nous avons aussi remarqué qu'il y avait une odeur d'hypochlorite pendant le procédé de traitement en présence de NaCl . D'autre part, la légère dégradation du colorant BM en présence de Na_2SO_4 comme électrolyte support peut être due à la formation d'ions peroxydisulfates $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ [298], [299], ou bien au phénomène d'adsorption. Les peroxydisulfates sont des agents oxydants puissants utilisés pour l'oxydation de divers composés organiques, mais la vitesse d'oxydation est plus favorable à plus haute température [300].

Par conséquent, il est clair que le NaCl est le meilleur électrolyte support pour la dégradation du colorant BM.

III.7.1.2.2. Effet de la concentration de BM et du temps d'électrolyse

L'influence de la concentration de BM dans le procédé d'oxydation électrochimique a été étudiée entre 5 et 50 mg/L en fixant le potentiel imposé à 6 V au pH de la solution avec une solution de NaCl (0,1 M) comme électrolyte support.



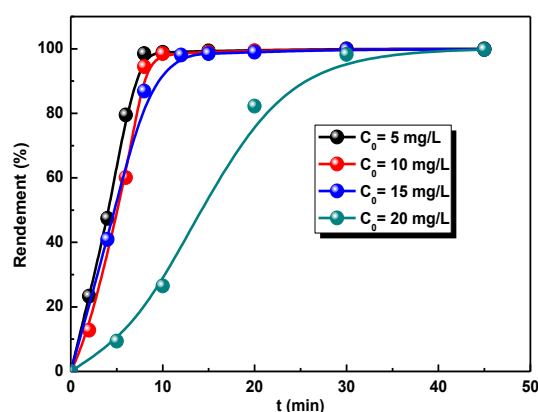


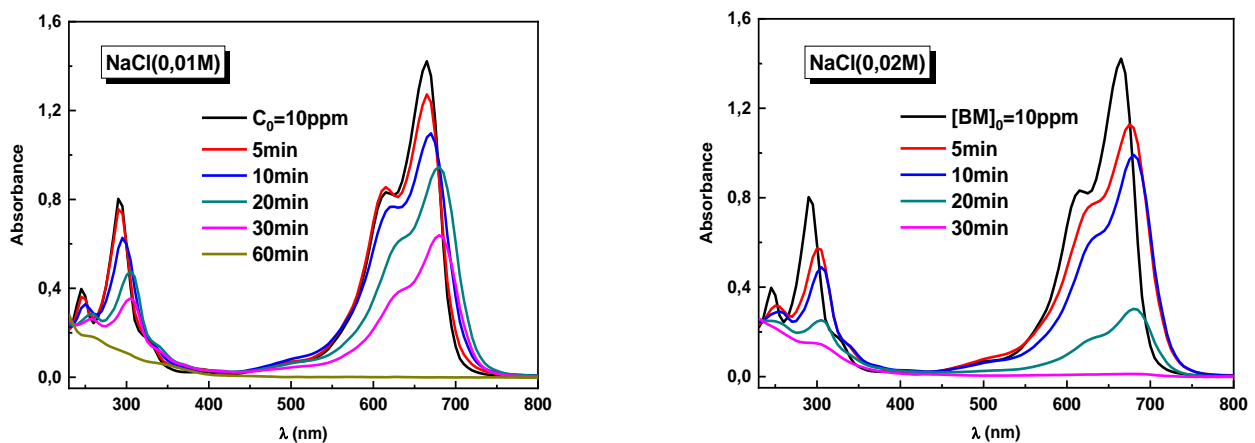
Figure III. 56. Effet de la concentration initiale sur la décoloration d'une solution de BM par CZC-HT.

Les résultats illustrés sur la Figure III.56 montrent une totale décoloration de la solution de BM avec les concentrations initiales 5 et 10 mg/L au temps de la réaction d'environ 10 min. À des faibles concentrations de polluant organique, la cinétique des réactions de dégradation électrochimique est plus rapide que la vitesse de transfert de masse du contaminant à la surface de l'anode, ainsi l'efficacité d'élimination des polluants organiques est augmentée et en d'autres termes, les performances de la réaction d'élimination électrochimique sont améliorées. Cependant, en augmentant la concentration initiale de BM, d'avantage de contaminants se rapprochent de la surface de l'anode, et d'avantage d'intermédiaires se produisent lors de l'oxydation qui entrent en compétition avec les molécules mères du polluant par réaction avec ces oxydants [298],[301]. Ils peuvent aussi être adsorbés sur la surface de l'anode, ce qui peut conduire à inactiver les sites d'électrocatalyseur [302], [303]. En outre, il a été possible d'observer une dissolution de la surface de l'anode au cours de la réaction d'électro oxydation à partir d'une concentration de 20 mg/L. Cependant, un pourcentage d'élimination de 100% a été obtenu même avec des concentrations élevées de 30 et 50 mg/L après 1 h (les résultats ne sont pas présentés). Donc, avec une concentration accrue, le groupe chromophore s'est lentement décomposé cependant la réaction électrochimique a toujours montré une efficacité élevée [304].

Par conséquent, une concentration de BM de 10 mg/L est choisie pour les expériences ultérieures.

III.7.1.2.3. Effet de la concentration de l'électrolyte NaCl

La concentration de l'électrolyte support est également un paramètre important dans le procédé de dégradation électrochimique. La variation des spectres d'absorbance et du pourcentage de dégradation avec le temps à différentes concentrations de NaCl sont illustrées à la figure III.57. Cette figure montre que la disparition de ce colorant par ce procédé électrochimique est rapide même avec une faible concentration d'électrolyte de 0,01 M. Le pic d'absorbance à $\lambda = 665$ nm diminue progressivement puis disparaît complètement au bout de 60 min. Ceci peut être assimilé à la coupure de la liaison $-N=N-$, ce qui peut être attribué en raison de la réaction entre les ions hypochlorite électro-généré et la molécule de colorant. De plus, L'augmentation de la concentration de NaCl a accéléré la vitesse de dégradation, permettant une décoloration de l'effluent en 30 min pour $[NaCl]= 0,02$ M et 0,05 M et en 20 min pour une concentration de 0,1 M de NaCl. L'augmentation de la concentration d'électrolyte améliore la conductivité de la solution en facilitant le transfert d'électrons, et en augmentant le taux de production des radicaux oxydants à la surface de l'anode [298].



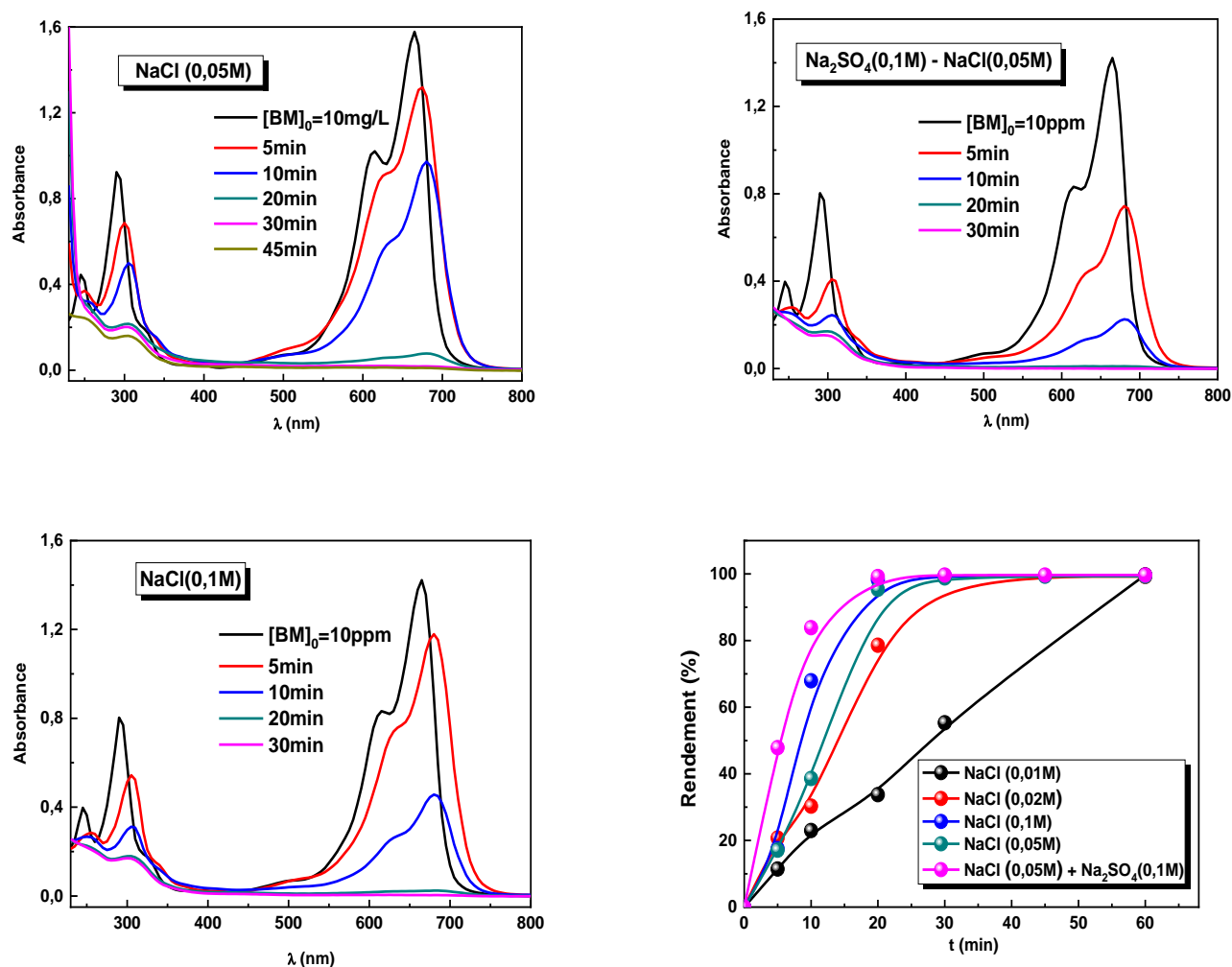
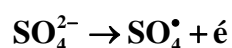


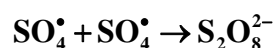
Figure III. 57. Effet de la concentration de l'électrolyte sur la décoloration de BM.

Les résultats ont démontré que même à de très faibles concentrations de chlorure, suffisamment du chlore libre peut être produit électro-chimiquement pour décolorer et même désinfecter efficacement l'eau. Donc, cette méthode d'électro-oxydation peut être appliquée à différents types de l'eau à teneur en chlorure beaucoup plus faible.

D'autre part, les réactions ont été menées à pH naturel à partir de chaque solution, Cependant, au cours de l'expérience, le pH a chuté pour atteindre 4,82, 4,01, 3,92 et 3,59 pour les concentrations de NaCl ; 0,01 ; 0,02 ; 0,05 et 0,1 M, respectivement. Le pH acide favorise la formation des espèces oxydantes présentées aux réactions III.11 et III.12 [305], [306]. Et ceci était confirmé par l'amélioration d'efficacité de décoloration par l'introduction de Na₂SO₄ (Figure III.60.d).



III.11



III.12

Sur la base de ces informations, il est possible de supposer que l'anode CZC-HT est capable de produire les radicaux sulfate et chlore à partir des anions en solution. Il est intéressant de noter que même si l'espèce $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a un plus grand potentiel d'oxydation ($E^\circ = 2,01 \text{ V}$) par rapport à HClO ($E^\circ = 1,5 \text{ V}$) et ClO^- ($E^\circ = 0,89 \text{ V}$), les espèces chlorées sont générées en plus grande quantité [307].

Les spectres d'absorption de BM lors du processus d'électro-oxydation ont montré des diminutions progressives des intensités maximales avec un décalage vers le rouge « effet bathochrome ». Cela indique que, les ions chlorures peuvent modifier les caractéristiques d'absorption des chromophores au cours du processus électrochimique. Ce phénomène a été expliqué par le travail de K. Sarmah et S. Pratihari [308] comme suit.

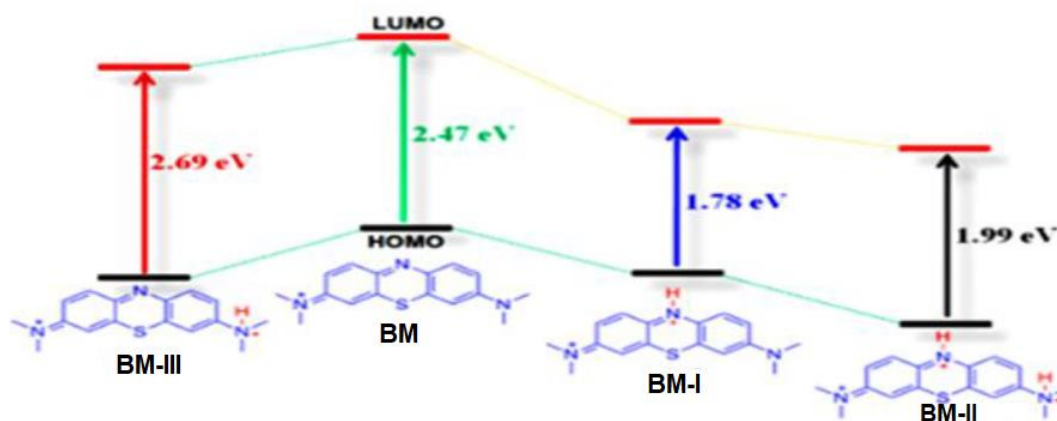


Figure III. 58. Différentes espèces protonées et leur niveau d'énergie HOMO-LUMO calculé théoriquement [308].

Pour connaître les espèces réelles responsables du déplacement des pics de BM à pH acide, un calcul théorique a été effectué avec des espèces protonées plausibles de BM. La protonation dans BM peut se produire soit dans deux groupes NMe_2 , soit au niveau de l'atome d'azote central de BM, soit les deux en tandem. La stabilité de toutes les espèces protonées plausibles de BM a été calculée à partir de l'énergie libre (ΔG) correspondante de formation du produit à partir de la différence d'énergie libre entre le produit et le réactif avec des énergies de point zéro (ZPE) et des corrections thermiques à 298 K. En termes de ΔG , BM-I est plus stable par rapport à BM-II, ce qui indique la plus grande tendance à la protonation au niveau de l'azote central par rapport aux deux autres NMe_2 . D'autre part, une diminution de la bande interdite d'énergie HOMO-LUMO a été trouvée dans les espèces protonées (Figure III.58), ce qui justifie également le décalage vers le rouge dans le spectre UV-vis de BM en

solution acide.

III.7.1.2.4. Le potentiel appliqué

Parmi les variables affectant le procédé d'oxydation électrochimique, la densité de courant s'est avérée être l'une des variables les plus vitales pouvant contrôler la vitesse de la réaction de dégradation électrochimique [309], [310]. L'influence du potentiel appliqué sur la décoloration de BM a été étudiée avec 4, 5, 6 et 7 V en maintenant les autres paramètres constants ($[BM]_0 = 10 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0,05 \text{ M}$ et pH libre). Les résultats sont représentés sur la figure III.59.

Comme nous pouvons l'observer, la décoloration complète est atteinte, avec 5V et 6V, après 30 minutes de traitement électrochimique. Avec un potentiel de 7V, une situation identique est obtenue après 12 minutes. Donc, un temps plus long est nécessaire pour un potentiel appliqué plus faible.

L'augmentation des performances des systèmes d'oxydation électrochimique en augmentant le potentiel appliqué à un temps constant de 4V à 5V est due à l'augmentation du taux d'oxydation de Cl^- à la surface de l'anode et à l'amélioration du taux de production de Cl^{\cdot} . Une augmentation supplémentaire du potentiel à 7V permet juste de minimiser le temps de décoloration. D'autre part, l'application du plus grand potentiel à la cellule électrochimique empêche l'inactivation des sites électro-chimiquement actifs sur la surface de l'anode par les intermédiaires produits pendant le processus d'électrolyse. Cependant, un potentiel beaucoup plus élevé peut encore améliorer les réactions immédiates et indésirables du dégagement d'oxygène à la surface de l'anode, qui entre en compétition avec l'oxydation de la matière organique à la surface de l'anode et finalement réduit l'efficacité de l'élimination des polluants organiques dans les systèmes de dégradation électrochimique. [309], [311], [312]. De plus, il convient de noter qu'à des potentiels plus élevés, la consommation d'énergie était considérablement augmentée.

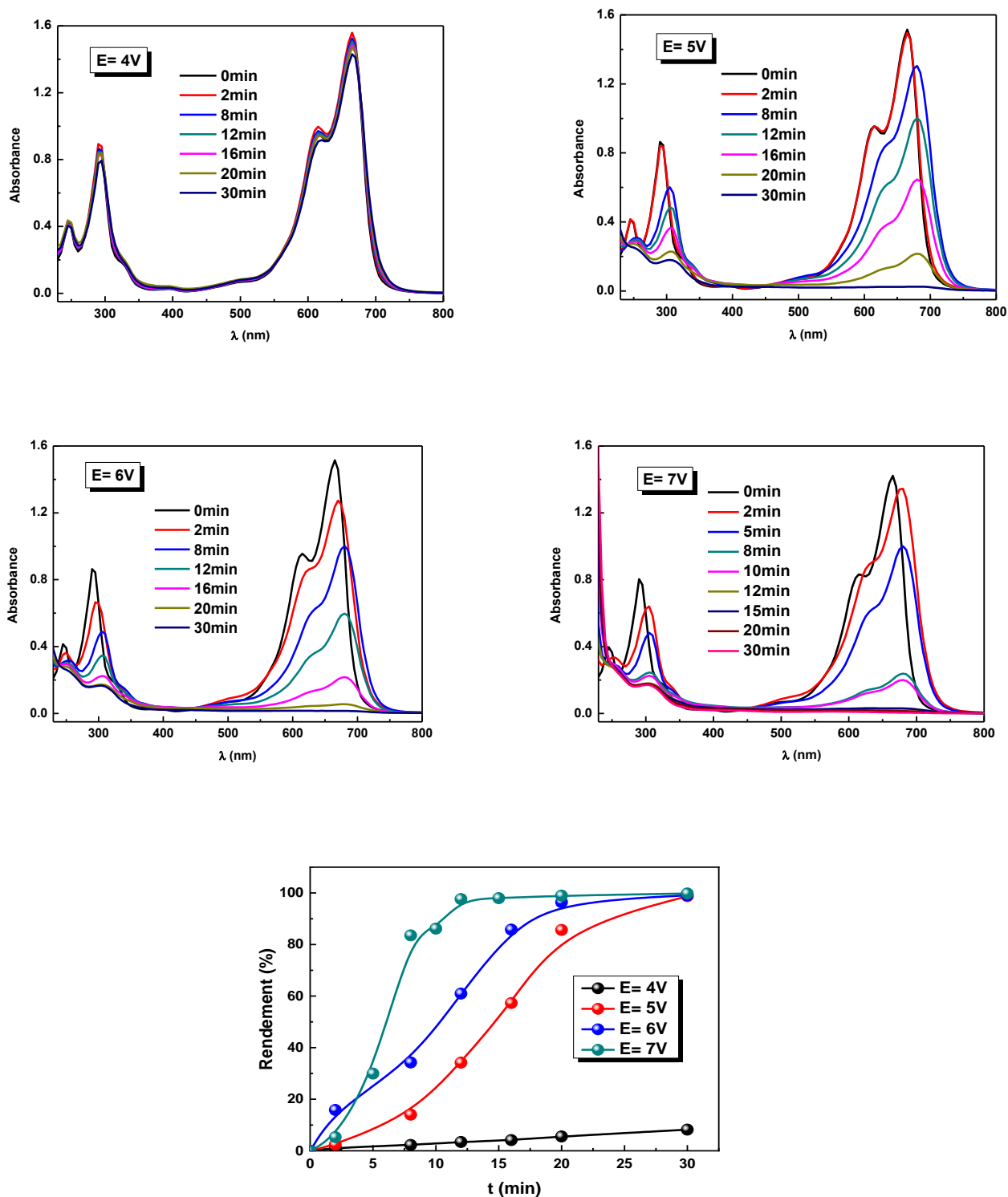


Figure III. 59. Effet du potentiel appliqué sur la décoloration de BM.

▪ Consommation d'énergie

Le principal coût d'exploitation est associé à la consommation d'énergie électrique pendant le procédé de dégradation électrochimique. La consommation d'énergie électrique

« CE » (kW.h.m^{-3}) nécessaire pour décomposer l'effluent à différentes tension appliquée peut être calculée à l'aide de l'équation III.13.

$$CE = \frac{E_{\text{cell}} \cdot I \cdot t}{V_s} \quad \text{III.13}$$

Où E_{cell} est la différence de potentiel entre les électrodes (la cathode et l'anode) (V) ; I est le courant appliqué (A) ; t est le temps nécessaire pour atteindre l'efficacité maximale (h) et V_s est le volume de solution (m^3).

La figure III.60 montre les données de la consommation d'énergie (kW.h) nécessaire pour dégrader 1 m^3 de la solution effluente, calculée en fonction de chaque tension appliquée.

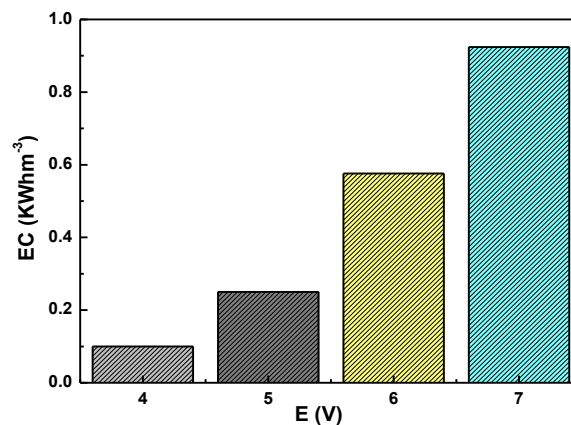


Figure III. 60. Consommation d'énergie en fonction du potentiel appliqué.

En général, la dégradation à l'aide de plus faibles potentiels a réduit la consommation d'énergie. Jagdeep Singh et A.S. Dhaliwal [313] ont étudié la dégradation électrochimique du bleu de méthylène à l'aide d'une électrode rGO/AgNWs synthétisé par galvanoplastie sur acier inoxydable. Les résultats ont montré qu'il y avait une augmentation du taux de dégradation de 30% à 97% avec l'augmentation de la tension appliqué de 0,5V à 2V. Un résultat similaire a été trouvé par Mohammad Reza Samarghandi et al. [298] dans l'étude de la dégradation électrochimique de ce colorant à l'aide d'une anode PbO_2 dopée au graphite. Différentes densités de courant ont été appliquées et il a été observé que l'efficacité de la décoloration augmentait avec l'augmentation de la densité de courant.

Dans cette étude, la CE est passée de 0,250 à 0,576 kW.h.m^{-3} lorsque le potentiel est augmenté de 5 à 6V. Compte tenu d'une efficacité d'élimination élevée et d'une valeur de la CE relativement faible, 5V est sélectionné comme la tension optimale. Sachant que les coûts

de l'électrolyte (NaCl) n'a pas été pris en compte, puisque les effluents réels de l'industrie de la teinture textile contiennent une plus grande quantité de chlorure de sodium dissous [314].

III.7.1.2.5. Le pH de la solution

L'efficacité de la dégradation électrochimique des colorants dépend fortement au pH de la solution à traiter. Dans notre étude, l'effet du pH sur le taux de décoloration de BM en fonction du temps a été effectué en imposant un potentiel de 5V sur l'électrode de CZC-HT et de platine dans une solution aqueuse 10 mg/L de BM. Les résultats sont représentés sur la Figure III.61.

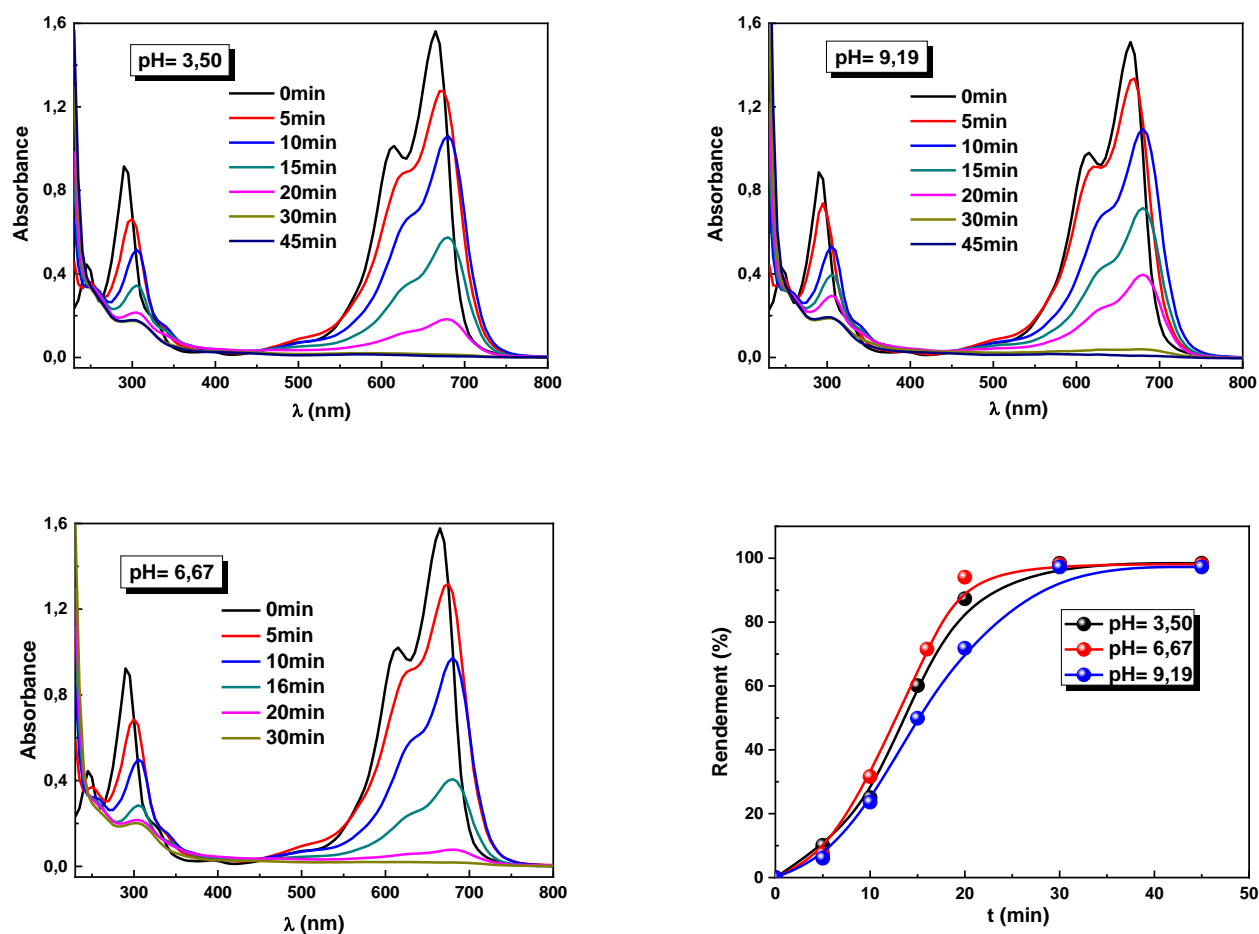


Figure III. 61. Effet du pH de la solution sur l'électro-oxydation de BM.

D'après la figure III.61, Il est clair qu'une efficacité d'élimination importante est obtenue à différentes valeurs de pH, ce qui indique que la plage de pH de l'électro-oxydation est large. Cependant, L'existence d'espèces chlorées particulières dans la solution dépend du pH. L'espèce Cl_2 est prédominante à un pH inférieur à 3, HClO est la forme principale dans la plage de pH 3 à 8, tandis que ClO^- existe à des valeurs de pH supérieures à 8.

Dans ce cas, la plus rapide dégradation de ce colorant a été obtenue à une acidité relativement faible proche de la neutralité en raison de la présence de HClO.

III.7.1.3. Caractérisation électrochimique par voltammétrie cyclique (VC)

Les réactions redox qui se produisent entre la surface de l'électrode CZC-HT et le colorant BM dans l'électrolyte support NaCl ont été étudiées à l'aide de la VC. La Figure III.62 représente le comportement de l'électrode CZC-HT en absence et en présence de 5 mg/L de BM à pH libre. Les deux VC étaient similaires et aucun pic supplémentaire n'a été observé lorsque le BM a été ajouté à l'électrolyte, ce qui indique que le transfert direct d'électrons ne s'est pas produit. Par conséquent, l'élimination du BM pourrait être obtenue par oxydation électrochimique indirecte, médiée par les radicaux $\cdot\text{OH}$ électro générés et le chlore actif.

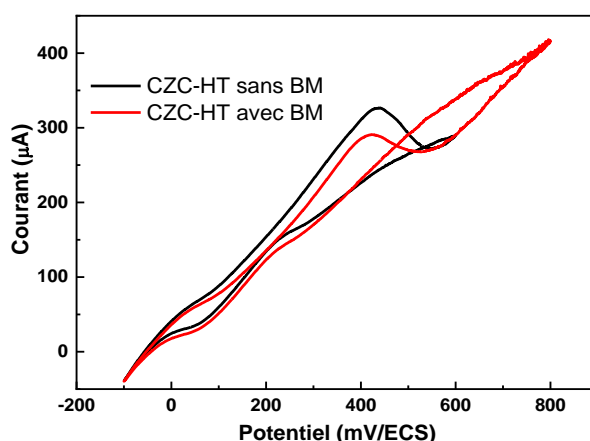


Figure III. 62. Courbes VC de l'électrolyte NaCl (0,1M) sans BM et avec BM en utilisant l'électrode de CZC-HT et une vitesse de balayage de 2 mV/s.

La stabilité de l'électrode a également été étudiée par la soumission de l'électrode à un balayage consécutif de trois cycles dans un mélange des solutions de NaCl (0,1 M) et de BM (5 mg/L) dans la plage de potentiel -0,1 ; 0,8 V à une vitesse de balayage de 25 mV/s.

D'après les données présentées sur la figure III.63, il ressort que les balayages cycliques successifs ne montrent aucun changement substantiel en termes de courants de pic, ce qui suggère que pendant la période de la VC, l'électrode CZC-HT ne subit aucune passivation de surface. En outre, ces mesures confirment et la stabilité chimique élevée de l'électrode [315].

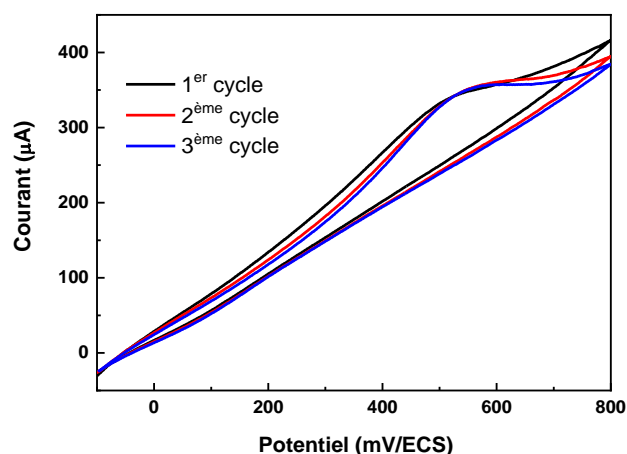


Figure III. 63. Courbes CV de balayages cycliques successifs en utilisant l'électrode de CZC-HT.

III.7.1.4. Procédé séquentiel d'oxydation anodique (OA) suivi de la photolyse (CZC-HT-OA/photolyse)

Dans cette étude, l'irradiation solaire a été réalisée pendant 30 min après la décoloration électrochimique de la solution de BM (10 mg/L) à pH libre avec un voltage de 5V.

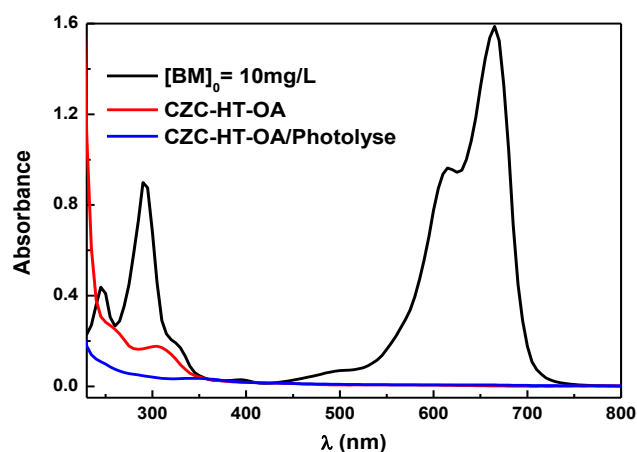


Figure III. 64. Spectre d'absorbance de BM avant et après le procédé d'oxydation anodique simple et suivi de la photolyse.

Les spectres d'absorbance UV-vis représentés sur la figure III.64, montre une diminution de l'absorbance dans le domaine UV après l'irradiation solaire, Par conséquent, le couplage OA/Photolyse s'est révélé plus efficace pour l'élimination du BM par rapport à une électro-oxydation simple.

Des résultats similaires ont été obtenus par A. Belghit et al. [316] pour la dégradation du colorant Reactive green 12 (RG12) par procédé UV/chlore. En outre, l'étude de la dégradation de divers contaminants organiques tels que le chloramphénicol et le triméthoprime [317], [318] a également montré une forte synergie lorsque la chloration est couplée à une irradiation ultraviolette à 254 nm.

III.7.1.5. Étude de la réutilisabilité et de la stabilité du CZC-HT

Une activité électro-catalytique élevée ainsi qu'une grande réutilisabilité sont les principales caractéristiques d'une anode idéale pour une utilisation dans les procédés d'oxydation électrochimique [319]. Dans cette étude, la réutilisation de l'anode CZC-HT préparée a été étudiée lors de cinq expériences d'oxydation électrochimique consécutives dans les conditions optimales : $E = 5V$, $[BM] = 10 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0,05 \text{ M}$, 1h du temps de la réaction de chaque cycle et le pH libre.

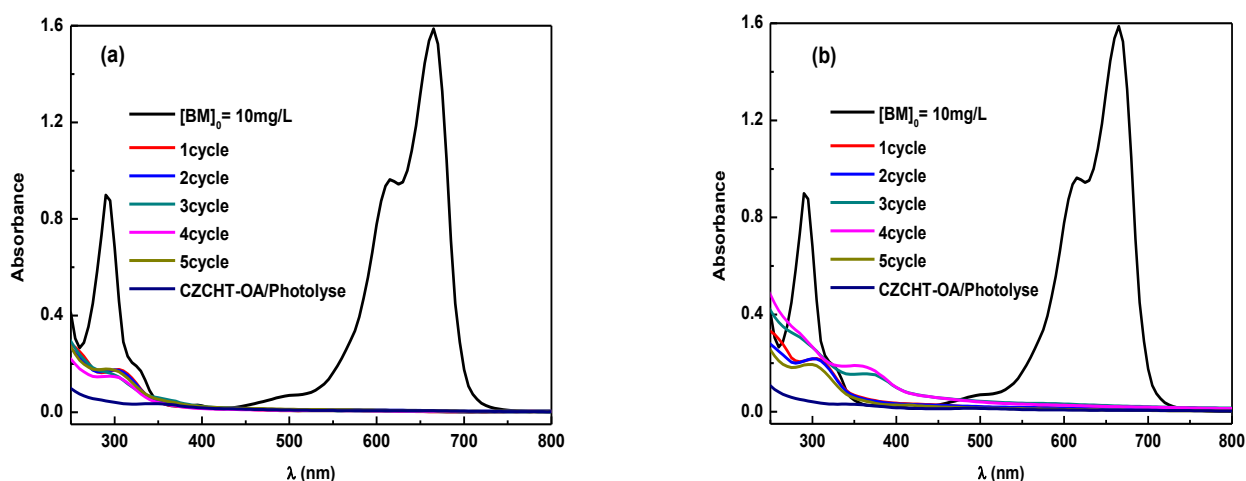


Figure III. 65. Réutilisation et stabilité de l'électrode CZC-HT (a) avec polissage, (b) sans polissage.

D'après les résultats présentés sur la figure III.65, avec l'augmentation du nombre de cycles, les performances de l'électrode CZC-HT à éliminer le BM étaient similaires même sans polissage après chaque utilisation de cette électrode. Ces résultats, nous laissent constater que la surface de l'électrode n'est pas affectée par l'adsorption des molécules BM ou des sous-produits de l'oxydation.

Comme le montre la figure III.66, le diagramme DRX de l'électrode n'est pas changé de manière significative après utilisation en OA, et il ne présente que les pics de diffraction de

l'HDL. Tous les résultats ci-dessus indiquent que l'électrode CZC-HT présente une bonne réutilisabilité et stabilité.

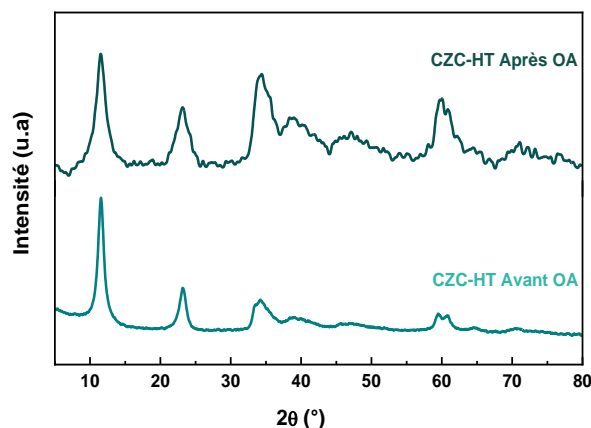


Figure III. 66. Diagramme DRX de CZC-HT avant et après utilisation sans polissage.

III.7.2. Oxydation anodique du méthyle orange

L'électro-oxydation a été utilisée dans cette partie de travail à fin d'éliminer un autre type de colorant le Méthyle orange et de tester la sélectivité du catalyseur synthétisé. À cet effet, nous avons étudié, l'influence de certains paramètres importants, en particulier, le type de l'électrocatalyseur, le temps de contact, le voltage, le type et la concentration de l'électrolyte. Les tests de l'électrooxydation de MO ont été réalisés par le même montage expérimental utilisé précédemment.

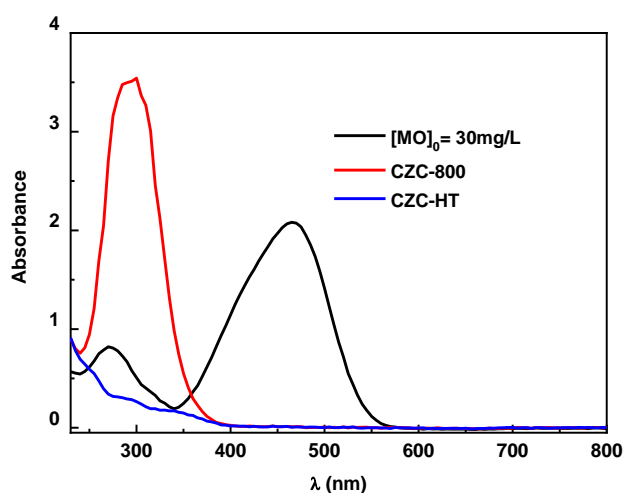


Figure III. 67. Effet de type de l'électrode sur l'électro-oxydation du MO.

Afin de choisir le meilleur électro-catalyseur, l'HDL non calciné et calciné à 800 °C ont été testés en utilisant une solution de MO à 30 mg/L et un voltage de 6V. D'après les

résultats présentés à la Figure III.67, les spectres UV-visible après 1 h d'électro-oxydation ont la même allure trouvée avec le BM. Nous pouvons conclure que CZC-HT permet une meilleure décoloration de MO par rapport à CZC-800. Par conséquent, l'optimisation des paramètres influant l'électro-oxydation de MO par CZC-HT est l'objectif de la suite de ce travail.

III.7.2.1. Effet de la concentration de MO

L'effet de la concentration initiale du colorant MO a été étudié en utilisant ces différentes concentrations 30, 50 et 100 mg.L⁻¹, un voltage de 5V et une concentration de NaCl de 0,1 mol/L.

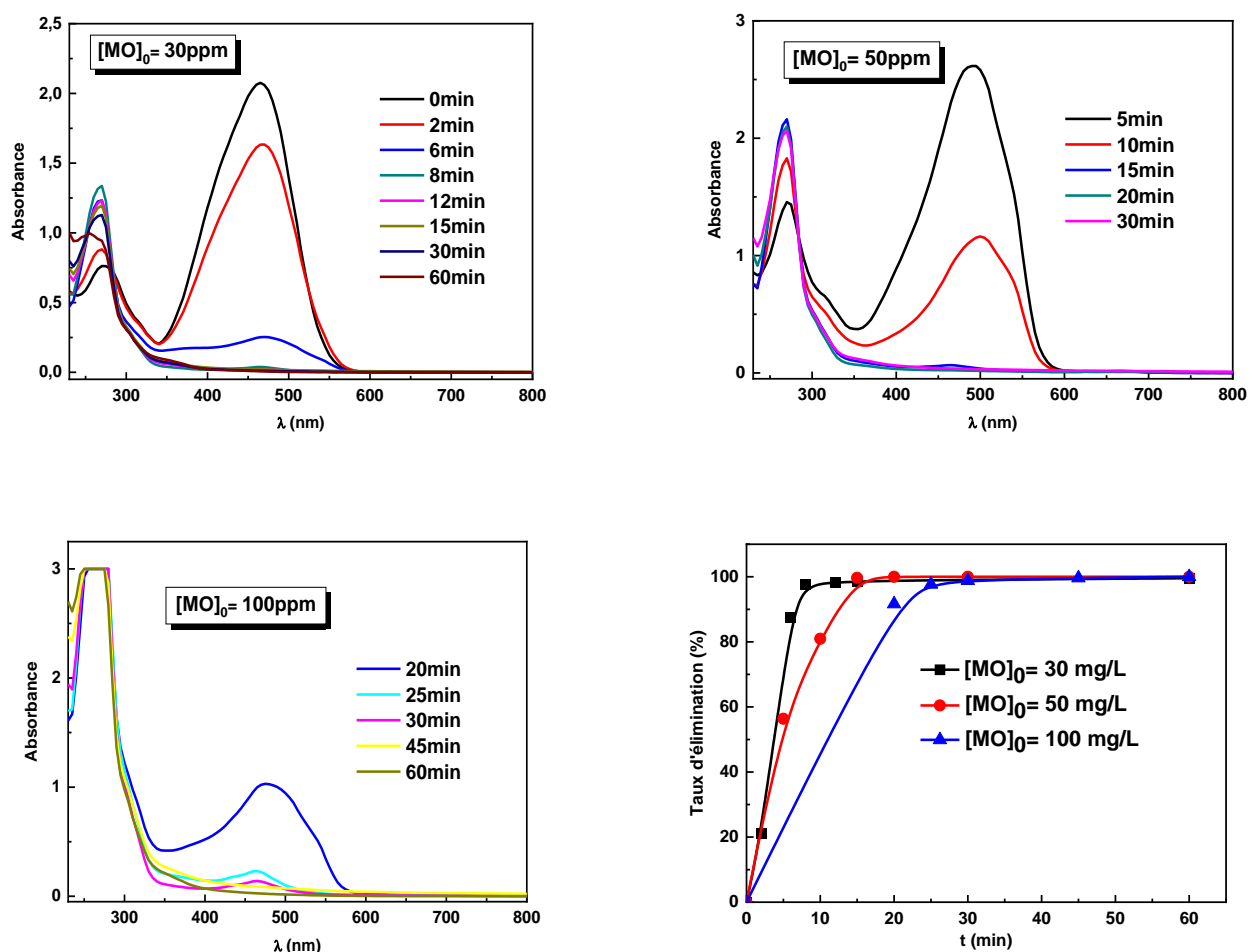


Figure III. 68. Effet de la concentration de l'électrolyte sur l'électro-oxydation du MO.

Sur la figure III.68 nous pouvons observer que le taux de décoloration augmente rapidement et atteint 100% après 8, 15 et 30 min pour les concentrations initiales de 30, 50 et 100 mg.L⁻¹ respectivement. Nous notons que le temps de décoloration augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en MO. Cela peut être attribué au fait que la

dégradation du colorant est un procédé contrôlé par la diffusion. À des concentrations de colorant inférieures, la réaction électrochimique est plus rapide que la diffusion, ce qui élimine complètement le colorant à l'interface. Lorsque la concentration initiale augmente, davantage de substances organiques à la surface de l'électrode ne peuvent pas être dégradées dans le temps, ce qui réduit le taux de dégradation [320].

Les spectres d'absorbance UV-*vis* illustrés sur la figure III.68 montre que la minéralisation de la solution de MO est plus difficile que sa décoloration. La diminution de l'intensité de la bande d'absorption à ~665 nm et l'augmentation simultanée de l'intensité d'une nouvelle bande à ~267 nm avec le temps de la réaction, indique une dégradation des molécules de méthyle orange par le clivage possible de la liaison azoïque et la formation de produits aromatiques. L'émergence d'un nouveau pic dans le domaine ultraviolet indique que la décoloration de la solution était due à la dégradation au lieu de la seule adsorption de ce colorant sur l'anode CZC-HT. N. Cyril, et *al.*, [321] interprète l'augmentation simultanée de l'absorbance à 250 nm par la réduction de la liaison azoïque ($-N=N-$) dans le colorant MO en amine incolore correspondante ($-NH-NH-$). Par conséquent, la disparition de la couleur orange du colorant indique une conversion complète du colorant en composés amines correspondantes.

En effet, l'intensité de la bande d'absorbance dans la région ultra violette augmente avec l'augmentation de la concentration de MO. Les résultats peuvent être expliqués en supposant que la dégradation des molécules de colorant survienne à la surface de l'électrode par l'intermédiaire des radicaux chlorés. Plus la concentration du MO est grande plus le nombre de molécules des sous-produits non dégradées est grand. De plus, le taux de production d'espèces de chlorure actives est constant dans certaines conditions et elles ont une propriété non sélective. Lorsque la concentration initiale de colorant augmente, le chlore actif a tendance à attaquer davantage de composés intermédiaires produits dans le procédé d'électrolyse [322]. De plus, à des concentrations élevées la quantité adsorbée de MO est élevée ce qui peut bloquer la surface de l'électrode et empêcher la dégradation des sous-produits. La diminution de pic dans l'ultraviolet après 12 min avec une concentration de 30 mg/L peut être expliquée par la dégradation continue des sous-produits au cours du temps.

III.7.2.2. Effet de la concentration de l'électrolyte

Pour confirmer l'effet de la concentration de l'électrolyte support (NaCl) sur la dégradation électrochimique d'une solution de MO (30 mg/L), des expériences ont été réalisées à pH libre et un potentiel de 5V avec différentes concentrations de NaCl.

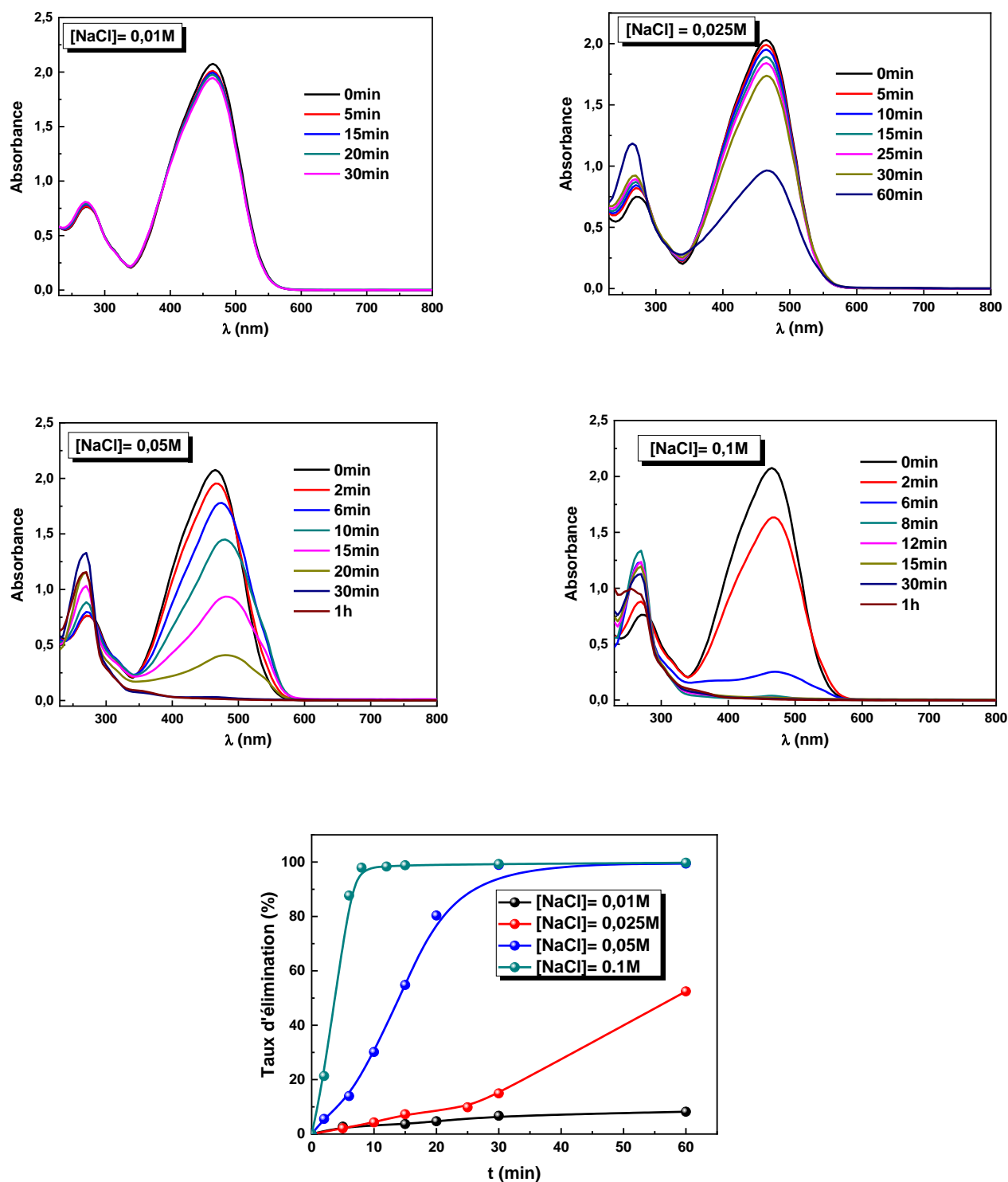


Figure III. 69. Effet de la concentration de NaCl sur l'électro-oxydation du MO.

Nous observons sur la figure III.69 que la dégradation du colorant s'est produite à partir une concentration de 0,025 M de l'électrolyte dans la solution du colorant, et la décoloration a été achevée en environ 30 min et 8 min pour les concentrations de 0,05 M et 0,1M de NaCl respectivement. Par ailleurs, un taux d'élimination rapide de la couleur est

obtenu avec les concentrations élevées de NaCl. Lorsque la quantité de NaCl dans la solution du méthyle orange est augmentée, davantage d'ions chlorure sont transportés vers la surface de l'anode et davantage d'espèces de chlorure actives seraient générées. Ceci augmente ainsi la conductivité de la solution. L'ajout de Cl^- est donc bénéfique pour la décoloration du méthyle orange.

III.7.2.3. Effet du potentiel appliqué

Pour étudier l'influence du potentiel appliqué, nous avons effectué des électrolyses de la solution MO (30 mg/L) sur l'électrode CZC-HT à deux potentiels 4V et 5V. L'effet du voltage a été effectué à pH libre en utilisant une concentration de 0,05 M de NaCl.

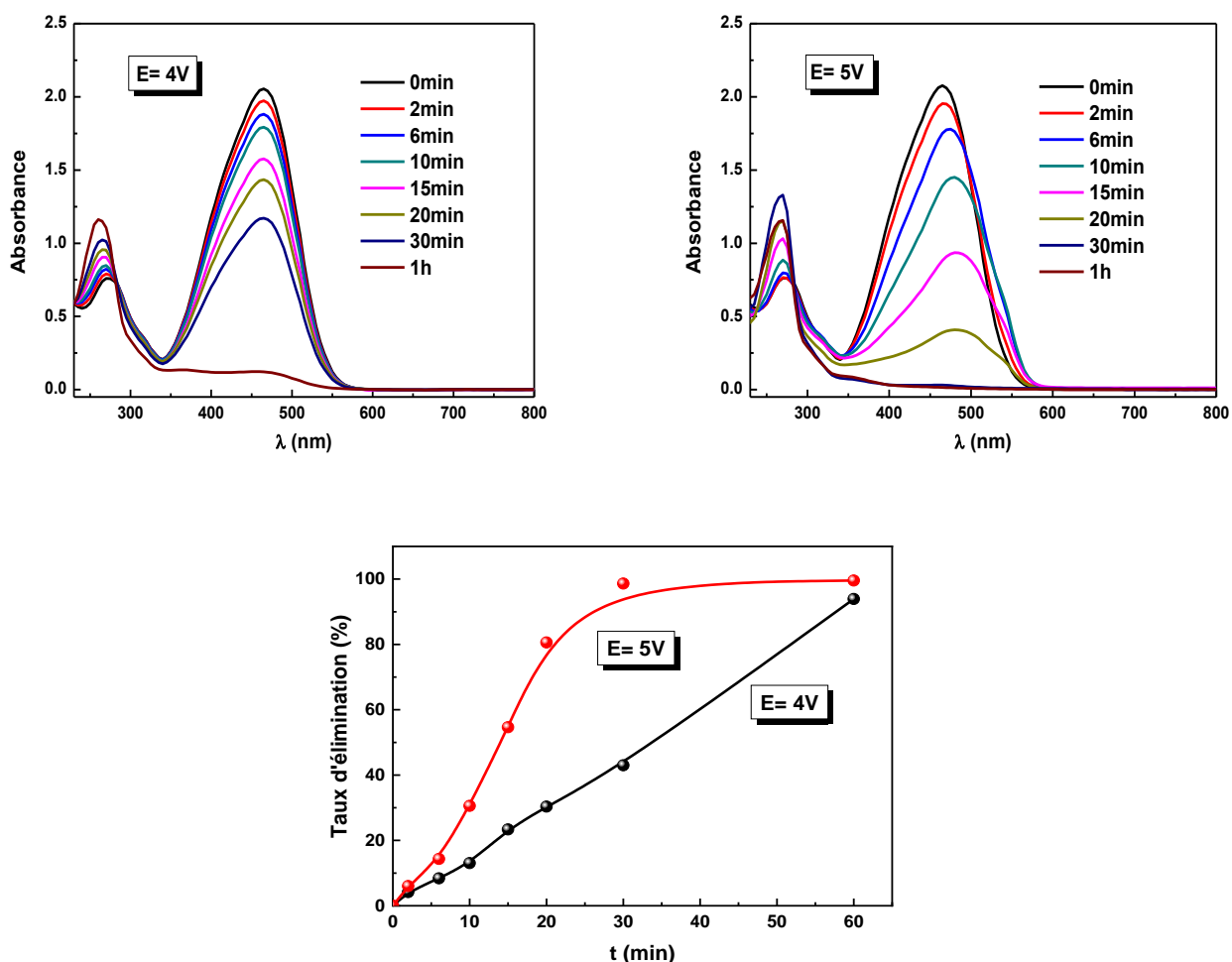


Figure III. 70. Effet de Voltage sur l'électro-oxydation du MO.

Nous pouvons constater que les pourcentages de décoloration (figure III.70) augmentent avec l'augmentation du potentiel appliquée. En effet, après 30 min d'électrolyse, le pourcentage de décoloration atteint 43% et 98,65% pour 4 et 5V respectivement. Ceci est probablement dû à l'augmentation du taux de formation des radicaux Cl^\bullet avec le potentiel. Ce

qui indique que la tension appliquée est la force motrice de la réaction électrolytique et l'augmentation de la tension augmenterait le taux de production des radicaux oxydants, ce qui considérablement favoriser le processus d'oxydation indirecte dans l'électrolyte [323].

De plus, La consommation d'énergie électrique calculée en utilisant l'équation III.13 au potentiel optimal de 5V après 30 min était de **0,305 kW.h.m⁻³**. Ce résultat remarquable ajoute une grande valeur à ce travail, car il y a une économie d'énergie significative, qui est un facteur majeur affectant le coût d'exploitation pour une telle application.

III.7.2.4. Effet du pH

La dégradation d'une solution de Méthyle orange à différentes valeurs de pH par oxydation anodique avec l'électrode CZC-HT a été étudiée. Pour cela, un mélange des solutions de MO (30 mg/L) et de NaCl (0,05 M) est électrolysé à potentiel constant de 5V pour des valeurs de pH fixé à 3,97 ; 6,20 et 10,83 par ajout, soit de l'acide sulfurique (0,1 M), soit de l'hydroxyde de sodium (0,1 M). Des prélèvements ont été pris le long d'une heure et les résultats sont résumés sur la figure III.71.

Pour les trois milieux, une diminution progressive de la bande d'absorption à 464 nm est observée, ainsi qu'un déplacement vers des longueurs d'onde plus élevées (à 485 nm) seulement dans le cas du milieu neutre. Cela a été mis en évidence par un changement de la couleur orange caractéristique de la solution MO à une couleur rougeâtre qui peut être attribuée à la protonation de la molécule du méthyle orange en raison de la diminution du pH de la solution. Ceci confirme la génération d'oxydants réactifs Cl₂ et HOCl (réactions III.8 et III.9) au cours du procédé d'oxydation.

Il ressort de la figure III.71 que le rendement de décoloration des solutions MO suit une augmentation jusqu'à 100% pour les trois valeurs de pH. Ce résultat prouve que la dégradation de MO est efficace à n'importe quel pH par oxydation anodique avec CZC-HT.

Toutefois, le milieu acide s'avère le plus favorable qu'en milieu alcalin en raison du potentiel standard plus élevé de Cl₂ ($E^\circ = 1,36$ V) et HClO ($E^\circ = 1,49$ V) par rapport à ClO⁻ ($E^\circ = 0,89$ V) [324]. Une compétition pour la réaction de dégagement d'oxygène se produit avec la dégradation oxydative de la matière organique sur l'anode. La réaction de dégagement d'oxygène est difficile dans les solutions acides à fort potentiel de dégagement d'oxygène. À l'inverse, la réaction de dégagement d'oxygène a tendance à se produire dans un environnement alcalin avec un faible potentiel de dégagement d'oxygène. Par conséquent,

augmenter le pH de la solution diminuera le potentiel de dégagement d'oxygène, tout en augmentant le taux de dégagement d'oxygène à la surface de l'anode, ce qui ralentira le taux de diffusion des matières organiques vers l'anode. De plus, les électrolytes sont consommés de manière excessive dans un environnement alcalin, et par la suite la conductivité de la solution est réduite par manque d'électrolyte [325].

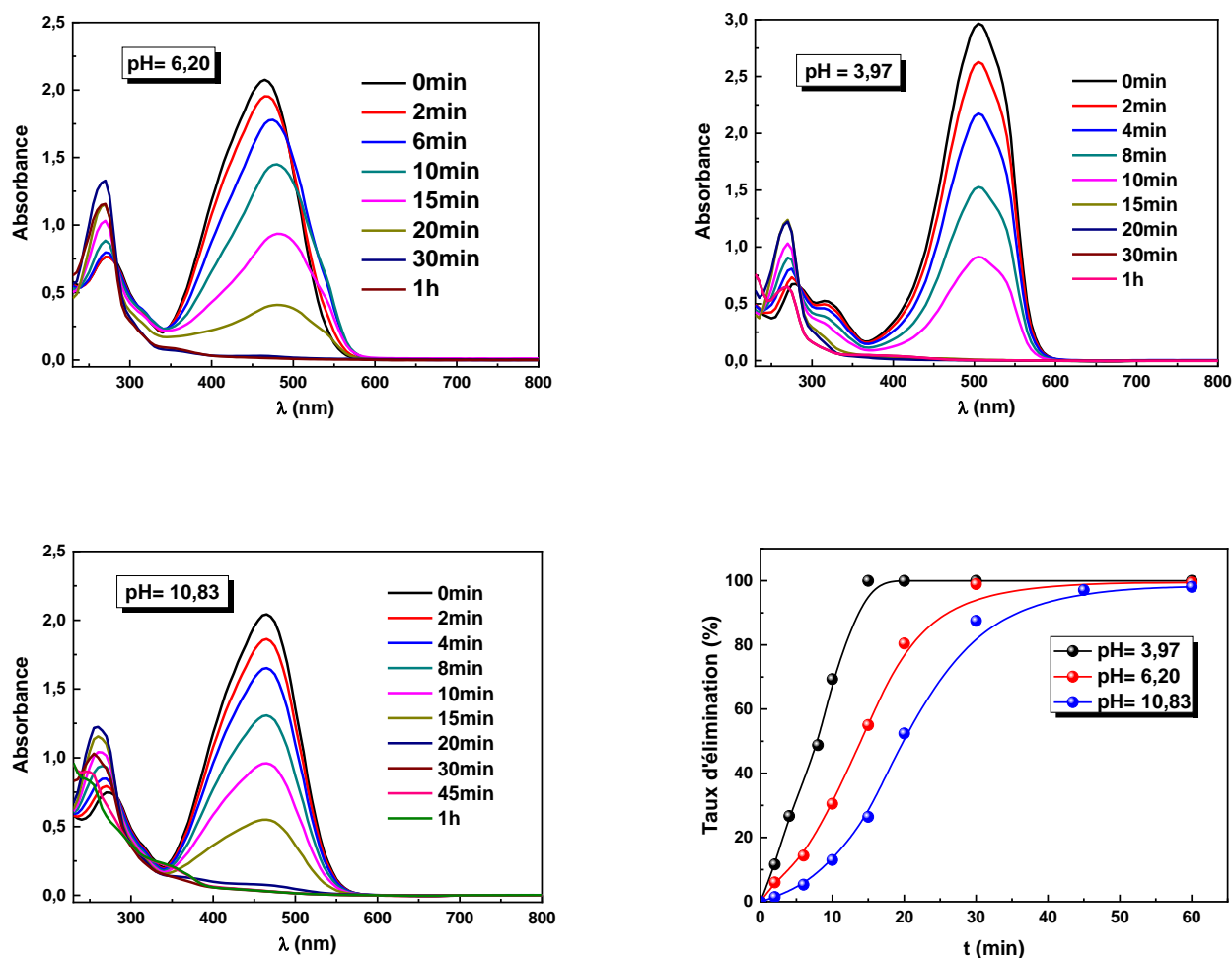


Figure III. 71. Effet de pH de la solution sur l'électro-oxydation du MO.

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction d'oxydation anodique. Afin d'éviter l'adsorption élevée de MO sur la surface de CZC-HT, nous avons travaillé en milieu neutre pour les études ultérieures.

III.7.2.5. Modélisation de la cinétique d'oxydation de MO

La cinétique d'oxydation électrochimique du MO a été étudiée en utilisant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, comme décrit dans l'équation III.6.

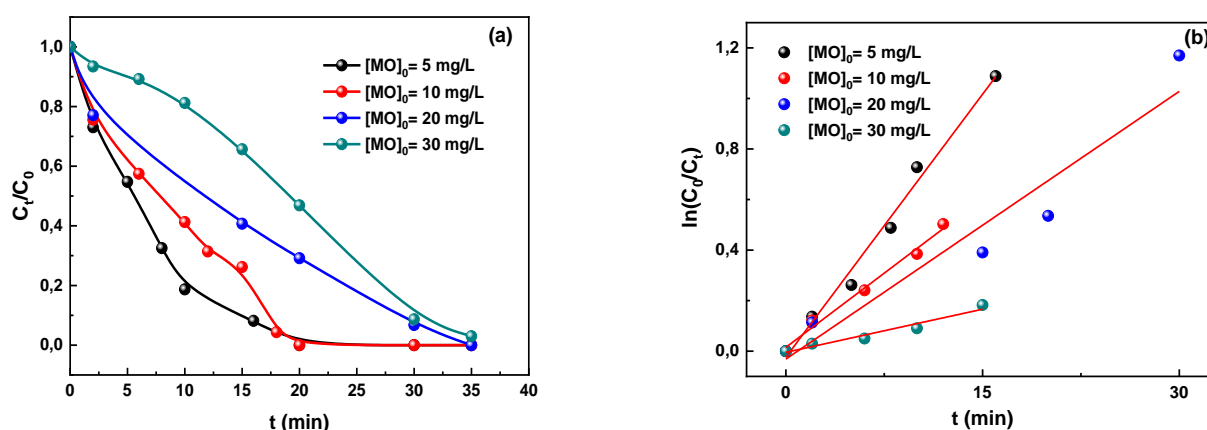


Figure III. 72. Cinétique d'électro-oxydation du MO (a) et représentation linéaire du modèle cinétique pseudo-premier ordre (b).

Les résultats illustrés sur la Figure III.72 montrent que $\ln(C_0/C_t)$ augmente avec le temps dans une relation linéaire, confirmant que la dégradation électrochimique suit une réaction de pseudo premier ordre, ce qui est en accord avec les résultats trouvés dans la littérature.

Tableau III. 12. Paramètres de cinétique de la réaction de pseudo premier ordre de différentes concentrations du procédé de décoloration du MO.

Concentration initial (mg.L ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
5	0.069	0.9847
10	0.039	0.9841
20	0.035	0.9089
30	0.011	0.9353

Comme le montre le tableau III.12 les valeurs de la constante de vitesse apparente k_{app} diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de MO. C'est logique, car dans des conditions de concentration élevée, davantage de polluants organiques ne pourraient pas être éliminés au temps, ce qui entraînerait la génération d'une énorme quantité d'intermédiaires. De plus, le taux de production de substances actives est constant sous certaines conditions et les substances actives ne sont pas sélectives. Un grand nombre de substances actives réagiraient avec les intermédiaires, limitant ainsi la réaction entre les substances actives et les molécules MO [326].

III.7.2.6. Étude de la réutilisabilité et de la stabilité de l'électrode CZC-HT après électro-oxydation de MO

La réutilisation de l'anode CZC-HT a été étudiée lors de six expériences d'oxydation électrochimique consécutives dans les conditions optimales : $E = 5V$, $[MO] = 30 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0,05 \text{ M}$, pH libre et 30 min du temps de la réaction de chaque cycle.

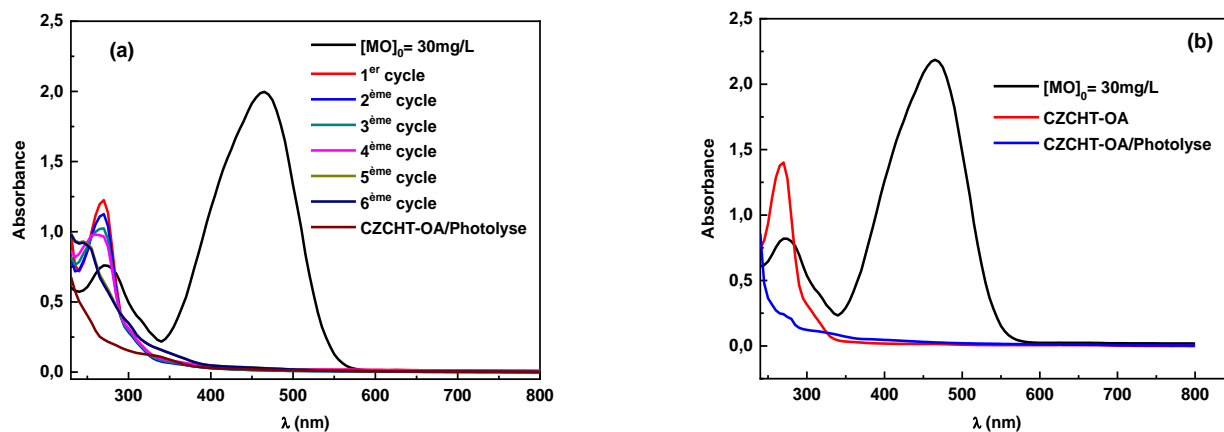


Figure III. 73. Décoloration de MO par oxydation anodique en six cycles consécutifs (a).

Effet de l'irradiation solaire après oxydation anodique sur l'élimination de MO (b).

Comme le montre la figure III.73.a, après six cycles l'efficacité d'élimination du MO n'a été réduite. Ces résultats, nous laissons constater que la surface de l'électrode n'est pas affectée par l'adsorption des molécules MO ou des sous-produits de l'oxydation. Ceci montre la grande réutilisabilité et stabilité de l'anode CZC-HT. De plus, la bande existe dans le domaine UV est disparu après la soumission de la solution résultante de l'oxydation à l'irradiation solaire pendant 30 min (Figure III.73.b), indiquant une meilleure efficacité obtenue par le procédé d'oxydation anodique couplé avec la photolyse.

III.7.3. Oxydation anodique d'un mélange de colorants

Les effluents réels comprennent souvent plus d'un composant et l'étude des interactions possibles entre différents chromophores sera très utile pour le traitement des effluents réels.

Une fois le traitement électrochimique testé sur des solutions monocomposantes, nous avons tenté de déterminer l'efficacité de décoloration d'un mélange des deux types de colorants par oxydation anodique. L'expérience a été réalisée dans la cellule électrochimique déjà utilisée avec les électrodes de CZC-HT et de platine plongées dans le mélange des solutions de colorants BM et MO (à des concentrations de 10 mg/L et 30 mg/L

respectivement). Une tension constante (5V) a été appliquée aux électrodes et la variation de l'absorbance en fonction du temps a été suivie jusqu'à la décoloration complète.

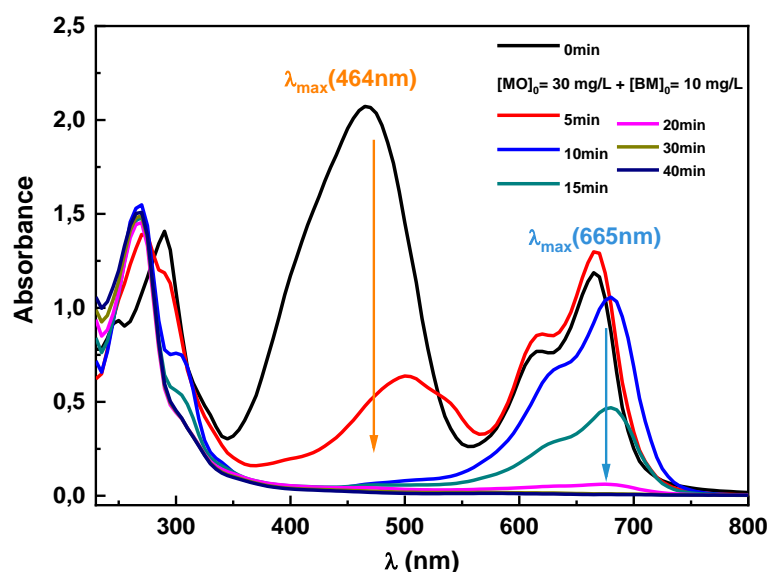


Figure III. 74. Variation spectrale de l'absorbance d'un mélange de BM et MO lors de l'oxydation anodique.

La figure III.74 illustre que lorsque les colorants étaient mélangés, le chevauchement des pics d'absorbance n'est pas observé, par conséquent les longueurs d'ondes des pics d'absorbance de MO et BM ne change pas, et l'évaluation de la décoloration à partir du spectre d'absorption aux longueurs d'onde maximales ($\lambda = 464$ nm et $\lambda = 665$ nm) représente la diminution réelle de la couleur dans l'échantillon.

Il est remarquable que l'absorbance de chaque colorant ait clairement diminuée lorsque la technique a été appliquée au mélange et une décoloration totale du mélange a été atteinte en 30 min. En revanche, le MO était pratiquement décoloré dans la solution mono-composante en 30 min, mais dans le mélange, sa dégradation était atteinte dans seulement 10 min. Cela signifie que la présence de bleu de méthylène améliore la dégradation du méthyle orange. D'autre part, la molécule du méthyle orange était dégradée plus rapidement que la molécule du bleu de méthylène. Des résultats similaires ont été obtenus dans tous les mélanges des colorants étudiés par M.A. Sanromán et al. [327] et ce comportement a été expliqué par le fait que dans un premier temps le colorant de petite taille se dégrade (faible nombre de noyaux aromatiques).

Conclusion

Les principales conclusions de l'étude d'électro-oxydation du BM et MO peuvent être résumées dans les points suivants :

- La réalisation du traitement proposé en présence de NaCl comme électrolyte support montre des résultats préférables qu'en Na₂SO₄ car l'anode CZC-HT favorise la plus grande production de chlore actif, qui attaque beaucoup plus facilement les molécules organiques que les radicaux sulfates et hydroxyles.
- La capacité d'oxydation élevée se produit principalement en raison de l'oxydation indirecte du polluant médiée par des espèces de chlore actif à haut pouvoir oxydant. Les espèces chlorées sont générées en plus grande quantité en fonction de la propriété électro-catalytique de l'électrode CZC-HT pour la réaction de détachement du chlore, ce qui permet son application dans l'industrie chlore-alcalis.
- Le temps de décoloration augmente lorsque la concentration initiale du colorant (BM ou MO) augmente. De même, il augmente avec le pH de la solution du MO. Cependant, une efficacité d'élimination importante est obtenue à différentes valeurs de pH, ce qui indique que la plage de pH de l'électro-oxydation est large.
- L'augmentation du potentiel appliqué et de la concentration de l'électrolyte support ont un effet positif sur la décoloration de la solution colorante.
- La consommation d'énergie augmente avec le potentiel appliqué.
- L'analyse cinétique a montré que la décoloration de MO suit une cinétique de pseudo-premier ordre et que la constante apparente diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant.
- Un taux élevé de décoloration avec un potentiel de 5V est obtenu sur une courte période et une consommation d'énergie réduite.
- Dans un mélange, la molécule du méthyle orange (ayant un faible nombre de noyaux aromatiques) a été dégradée plus rapidement que la molécule du bleu de méthylène.
- La photolyse du chlore électro-générés montre une amélioration de la dégradation des colorants, et comprendre la formation d'oxydants réactifs pendant ce procédé est essentiel pour les futures applications d'oxydation ou de désinfection avancées.

Les résultats ci-dessus suggèrent la faisabilité d'appliquer l'électrode en HDL synthétisé « CZC-HT » comme une anode efficace dans le traitement des eaux usées industrielles contenant un colorant ou un mélange plus complexe de colorants. Des recherches plus approfondies sont nécessaires pour déterminer le mécanisme précis de dégradation des colorants par oxydation électrochimique suivie par la photolyse. Enfin, le couplage oxydation anodique/photolyse du chlore électro-généré apparaît comme une alternative intéressante aux POAs traditionnels.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux usées contenant des colorants de différents types. Il a comme objectif la synthèse des hydroxydes à base de cuivre, qui peuvent être appliqués dans les différents procédés de dépollution de l'eau.

Des matériaux de type $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé au fer avec différent rapport molaire (Cu/Fe) ont été synthétisés avec succès à l'aide de la technique simple de coprécipitation. Le dopage par le fer pourrait bien stabiliser la phase paratacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ à température ambiante.

L'étude comparative d'adsorption de deux colorants anioniques (le Rouge congo et le Méthyle orange) indique que ces derniers ont été différemment adsorbés sur la surface de dichlorure de cuivre tribasique dopé synthétisé. Les deux colorants RC et MO ont montré une capacité d'adsorption élevée à pH neutre et acide respectivement. La modélisation d'isothermes d'adsorption indique que le modèle de Freundlich est plus significatif que celui de Langmuir, en particulier dans le cas d'adsorption de RC. Ce qui exprime une adsorption en multicouche avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées.

Certains des avantages de l'intégration de l'adsorption avec les procédés d'oxydation avancés incluent des performances plus élevées, une durée de traitement plus courte et la régénération des adsorbants usés. La dégradation du RC et MO adsorbés, via le procédé Fenton-like et en présence de H_2O_2 comme agent oxydant, a permis de régénérer l'adsorbant usé comme décrit dans cette étude. En outre, les taux d'élimination de ces colorants à partir des solutions atteignent 99% et 92% respectivement. Dans le cas du MO, il a été trouvé que le meilleur adsorbant ne présente pas les meilleures performances dans la réaction Fenton.

Sur la base de ces résultats, nous pouvons conclure que le $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé avec le rapport molaire Cu/Fe égale à 2 (CF_2), était un adsorbant efficace et prometteur. Il peut être utilisé pour éliminer **les colorants anioniques** tel que le RC et le MO avec la possibilité de sa régénération par le procédé Fenton-like à pH neutre ou légèrement acide, surmontant l'inconvénient des systèmes classiques de type Fenton. De plus une stabilité satisfaisante de CF_2 a été confirmée après adsorption de RC.

La présente étude pourrait non seulement ouvrir une nouvelle voie pour la construction du catalyseur Fenton à base d'adsorbant avec une activité catalytique améliorée, mais également fournir une approche pratique préférable pour traiter la pollution des eaux usées industrielles.

Le matériau HDL à base de Cu (CZC-HT) bifonctionnel synthétisé présente des performances d'adsorption et catalytiques améliorées. Cette argile a montré une capacité **d'adsorption** élevée d'un **colorant anionique** (le MO) à pH neutre, acide et légèrement basique. L'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir était bien adapté aux données de l'isotherme indiquant une adsorption monocouche de MO sur la surface de l'HDL. Les résultats de l'analyse après adsorption suggèrent que le mécanisme d'adsorption était dominé par des interactions électrostatiques accompagnées simultanément de liaisons hydrogène. D'ailleurs, il semble que le phénomène de reconstruction de CZC-HT par effet mémoire soit un processus efficace. Cependant, Cela a affecté la cristallinité de la phase HDL reconstruite.

Les résultats de cette étude ont indiqué que CZC-HT et ses oxydes mixtes pourraient être utilisés comme **catalyseurs de type Fenton** pour la dégradation de **colorants cationiques** tels que le bleu de méthylène « BM ». L'argile calcinée à 800 °C (CZC-800) présente les meilleures performances dans la réaction Fenton à pH libre et l'irradiation solaire permet la diminution du temps de décoloration. De plus, l'activation de H₂O₂ par le bicarbonate améliore significativement le rendement de procédé photo Fenton-like, notamment réduit le temps de traitement en utilisant une concentration faible de H₂O₂ (5 mM). Ces résultats rendaient le procédé écologique et également économiques. De plus ce catalyseur reste stable et réutilisable. Par conséquent, l'élimination du BM par le système CZC-800/H₂O₂-HCO₃⁻/Irradiation solaire donne des résultats encourageants qui peuvent être sérieusement envisagés et améliorés.

L'HDL synthétisé a été utilisé pour la première fois comme matériau d'anode. D'après les résultats obtenus de l'étude **d'électro-oxydation** des **deux différents colorants BM et MO** nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La faisabilité d'appliquer l'électrode en HDL synthétisé « CZC-HT » comme une anode efficace dans le traitement des eaux usées industrielles contenant un colorant ou un mélange plus complexe de colorants. Ce qui est **non sélective**, très efficace, économique et respectueux de l'environnement.
- La capacité d'oxydation élevée se produit principalement en raison de l'oxydation indirecte du polluant médiée par des espèces de chlore actif à haut pouvoir oxydant. Les espèces chlorées sont générées en plus grande quantité en fonction de la propriété électro-catalytique

de l'électrode CZC-HT pour la réaction de détachement du chlore, ce qui permet son application dans l'industrie chlore-alcalis.

- L'augmentation du potentiel appliqué et de la concentration de l'électrolyte support ont un effet positif sur la décoloration de la solution colorante.
- La photolyse après oxydation montre une amélioration de la dégradation des colorants.
- Un taux élevé de décoloration est obtenu sur une courte période et une consommation d'énergie réduite.
- Les travaux actuels visaient uniquement l'amélioration du procédé d'oxydation et la réduction de la consommation d'énergie, en utilisant des potentiels plus faibles ou des temps de réaction décroissants. Pour cette raison, la concentration finale des sels d'électrolytes et le dégagement de chlore gazeux n'ont pas été mesurés.

Les résultats ci-dessus suggèrent que cet HDL (CZC-HT) pourrait être utilisée dans de nombreuses applications telles que l'adsorption, l'oxydation catalytique et électro-catalytique de différents types de colorants.

Perspectives

À travers le travail effectué, la faisabilité des procédés basés sur l'utilisation de matériaux hydroxyde le $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé au fer et l'HDL à base de Cu synthétisés pour l'élimination des colorants a été démontrée. Cette étude devrait attirer davantage d'attention sur les matériaux hydroxydes à base de cuivre et apporte de nouvelles améliorations dans ce domaine prometteur. Cependant, certains aspects doivent être intégrés pour valider ces matériaux et leurs usages dans le traitement de l'eau :

- Etude de la minéralisation de la molécule polluante (détermination des mécanismes précis de dégradation des colorants, mesure du COT) ;
- Détermination des concentrations des métaux dans la solution à la fin de traitement pour prouver que les procédés ne subissent pas à une pollution secondaire ;
- Comprendre la formation d'oxydants réactifs pendant la photolyse du chlore électro-générés est essentiel pour les futures applications d'oxydation ou de désinfection avancées.
- Des essais sur des rejets réels sont recommandés pour étudier les effets des interférents sur la performance des procédés.

RÉFÉRENCES

- [1] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115. Elsevier, p. 107891, 2020. doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [2] A. Marzec, "The effect of dyes, pigments and ionic liquids on the properties of elastomer composites. Polymers," Université Claude Bernard - Lyon I; Uniwersytet Łódzki, 2014.
- [3] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, and A. Idris, "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 1–13, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.07.019.
- [4] A. A. Attia, W. E. Rashwan, and S. A. Khedr, "Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment," *Dye. Pigment.*, vol. 69, no. 3, pp. 128–136, Jan. 2006, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2004.07.009.
- [5] S. I. Siddiqui *et al.*, "Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms: A Review," *A Rev. Process.*, vol. 11, p. 807, 2023, doi: <https://doi.org/10.3390/pr11030807>.
- [6] C. Clavijo and J. F. Osma, "Functionalized Leather: A Novel and Effective Hazardous Solid Waste Adsorbent for the Removal of the Diazo Dye Congo Red from Aqueous Solution," *Water*, vol. 11, no. 9, p. 1906, 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/w11091906>.
- [7] C. J. Cooksey, "Quirks of dye nomenclature. 2. Congo red," *Biotech. Histochem.*, vol. 89, no. 5, pp. 384–387, 2014, doi: 10.3109/10520295.2014.880513.
- [8] L. P. Hammett and A. J. Deyrup, "A series of simple basic indicators. I. The acidity functions of mixtures of sulfuric and perchloric acids with water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 7, pp. 2721–2739, 1932, doi: 10.1021/ja01346a015.
- [9] F. P. Sejie and M. S. Nadiye-Tabbiruka, "Removal of Methyl Orange (MO) from Water by adsorption onto Modified Local Clay (Kaolinite)," *Phys. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 39–48, 2016, doi: 10.5923/j.pc.20160602.02.
- [10] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, "A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes," *Mater. Today Proc.*, vol. 31, pp. A141–A150, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.
- [11] Z. Salahshoor and A. Shahbazi, "REVIEW OF THE USE OF MESOPOROUS SILICAS FOR REMOVING DYE FROM TEXTILE WASTEWATER," *Eur. J. Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 116–130, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.14712/23361964.2014.7>.
- [12] I. N. C. for Biotechnology, "PubChem Compound Summary for CID 11313, Congo red." [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Congo-red>.
- [13] I. N. C. for Biotechnology, "PubChem Compound Summary for CID 23673835, Methyl orange." [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl-orange>.
- [14] I. N. C. for Biotechnology, "PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene Blue." [Online]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue>.
- [15] K. Marungrueng and P. Pavasant, "High performance biosorbent (*Caulerpa lentillifera*)

- for basic dye removal,” *Bioresour. Technol.*, vol. 98, no. 8, pp. 1567–1572, May 2007, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2006.06.010.
- [16] E. Eren, “Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 88–93, Jul. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.11.011.
- [17] G. Sriram *et al.*, “Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 282, p. 102198, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.CIS.2020.102198.
- [18] U. Yunusa, B. Usman, and M. Bashir Ibrahim, “Cationic dyes removal from wastewater by adsorptive method: A systematic in-depth review,” *Alger. J. Chem. Eng.*, vol. 02, pp. 6–40, 2021, [Online]. Available: <http://www.journal.acse.science/index.php/ajce/indexhttp://dx.doi.org/10.5281/zenodo.5101197>
- [19] M. Manimohan, S. Pugalmani, K. Ravichandran, and M. A. Sithique, “Synthesis and characterisation of novel Cu(ii)-anchored biopolymer complexes as reusable materials for the photocatalytic degradation of methylene blue,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 31, pp. 18259–18279, 2020, doi: 10.1039/d0ra01724h.
- [20] E. N. El Qada, S. J. Allen, and G. M. Walker, “Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm,” *Chem. Eng. J.*, vol. 124, no. 1–3, pp. 103–110, Nov. 2006, doi: 10.1016/J.CEJ.2006.08.015.
- [21] I. Khan *et al.*, “Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation,” *Water*, vol. 14, no. 2, p. 242, 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [22] S. Mendes, A. Farinha, C. G. Ramos, J. H. Leitão, C. A. Viegas, and L. O. Martins, “Synergistic action of azoreductase and laccase leads to maximal decolourization and detoxification of model dye-containing wastewaters,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 21, pp. 9852–9859, Nov. 2011, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2011.07.108.
- [23] G. Sun and X. Xu, “Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 808–812, 1997, doi: 10.1021/ie9603833.
- [24] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, “Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review,” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 277–296, Mar. 2010, doi: 10.1016/J.CEJ.2010.01.007.
- [25] A. Demirbas, “Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 1–9, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.114.
- [26] S. K. Nataraj, K. M. Hosamani, and T. M. Aminabhavi, “Nanofiltration and reverse osmosis thin film composite membrane module for the removal of dye and salts from the simulated mixtures,” *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 12–17, Nov. 2009, doi: 10.1016/J.DESAL.2009.06.008.
- [27] K. Singh, P. Kumar, and R. Srivastava, “An overview of textile dyes and their removal techniques: Indian perspective,” *Pollut. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 790–797, 2017.
- [28] J. Joseph, R. C. Radhakrishnan, J. K. Johnson, S. P. Joy, and J. Thomas, “Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 242, p. 122488, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122488.

- [29] C. Kathing and G. Saini, "A Review of Various Treatment Methods for the Removal of Dyes from Textile Effluent," *Recent Prog. Mater.*, vol. 04, no. 04, pp. 1–15, 2022, doi: 10.21926/rpm.2204028.
- [30] A. Dąbrowski, "Adsorption - From theory to practice," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.
- [31] S. J. Allen and B. Koumanova, "Decolourisation of Water / Wastewater Using Adsorption (Review)," *J. Univ. Chem. Technol. Metall.*, vol. 40, no. 3, pp. 175–192, 2005.
- [32] A. Boukhemkhem and K. Rida, "Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène (Doctoral dissertation)," Jijel, 2018.
- [33] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 387–395, Jan. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.03.110.
- [34] S. Wang, Q. Ma, and Z. H. Zhu, "Characteristics of unburned carbons and their application for humic acid removal from water," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 3, pp. 375–380, Mar. 2009, doi: 10.1016/J.FUPROC.2008.10.010.
- [35] C. Valderrama, X. Gamisans, X. de las Heras, A. Farrán, and J. L. Cortina, "Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using granular activated carbon: Intraparticle diffusion coefficients," *J. Hazard. Mater.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 386–396, Sep. 2008, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.12.119.
- [36] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [37] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, May 1916, doi: 10.1021/ja02268a002.
- [38] W. J. Lo, Y. P. Lee, J. H. M. Tsai, and J. S. Beckman, "Ultraviolet absorption spectra of cis and trans potassium peroxydinitrite (KOONO) in solid argon," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 147–152, Aug. 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00702-6.
- [39] H. Freundlich, "Über die Adsorption in Lösungen," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57U, no. 1, pp. 385–470, 1907, doi: 10.1515/zpch-1907-5723.
- [40] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 755–765, 1974, doi: 10.1007/s41193-016-0111-5.
- [41] C. H. GILES, T. H. MACEWAN, S. N. NAKHWA, and D. SMITH, "786. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids," *J. Chem. Soc.*, pp. 3973–3993, 1960, doi: <https://doi.org/10.1039/JR9600003973>.
- [42] I. A. W. Tan, A. L. Ahmad, and B. H. Hameed, "Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk : Equilibrium , kinetic and thermodynamic studies," vol. 154, pp. 337–346, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.031.
- [43] M. Hema and S. Arivoli, "Comparative study on the adsorption kinetics and

- thermodynamics of dyes onto acid activated low cost carbon,” *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 2, no. 1, pp. 10–17, 2007.
- [44] A. Ahmad *et al.*, “Recent advances in new generation dye removal technologies: Novel search for approaches to reprocess wastewater,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 39, pp. 30801–30818, 2015, doi: 10.1039/c4ra16959j.
- [45] K. Piaskowski, R. Świdorska-Dąbrowska, and P. K. Zarzycki, “Dye removal from water and wastewater using various physical, chemical, and biological processes,” *J. AOAC Int.*, vol. 101, no. 5, pp. 1371–1384, 2018, doi: 10.5740/jaoacint.18-0051.
- [46] K. G. Bhattacharyya and A. Sarma, “Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder,” *Dye. Pigment.*, vol. 57, no. 3, pp. 211–222, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0143-7208(03)00009-3.
- [47] Z. Aksu and G. Dönmez, “A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye,” *Chemosphere*, vol. 50, no. 8, pp. 1075–1083, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00623-9.
- [48] C. H. Huang, K. P. Chang, H. De Ou, Y. C. Chiang, E. E. Chang, and C. F. Wang, “Characterization and application of Ti-containing mesoporous silica for dye removal with synergistic effect of coupled adsorption and photocatalytic oxidation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 2–3, pp. 1174–1182, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.11.125.
- [49] R. Munter, “Advanced oxidation processes—current status and prospects,” *Proc. Est. Acad. Sci. Chem*, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, 2001.
- [50] A. Babuponnusami and K. Muthukumar, “A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 557–572, 2014, doi: 10.1016/j.jece.2013.10.011.
- [51] D. M. Bulman, S. P. Mezyk, and C. K. Remucal, “The Impact of pH and Irradiation Wavelength on the Production of Reactive Oxidants during Chlorine Photolysis,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, pp. 4450–4459, 2019, doi: 10.1021/acs.est.8b07225.
- [52] R. G. L. Gonçalves *et al.*, “Fenton-like degradation of methylene blue using Mg/Fe and MnMg/Fe layered double hydroxides as reusable catalysts,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 187, p. 105477, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.CLAY.2020.105477.
- [53] H. J. H. Fenton, “LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron,” *J. Chem. Soc.*, vol. 65, pp. 899–910, 1894.
- [54] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [55] F. Zavisca, P. Droguì, G. Mercier, and J.-F. Blais, “Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment: Application to degradation of refractory pollutants,” *Rev. des Sci. l’Eau*, vol. 22, no. 4, pp. 461–573, 2009, doi: <https://doi.org/10.7202/038330ar>.
- [56] X. Teng *et al.*, “Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 41, pp. 24712–24720, 2020, doi: 10.1039/d0ra03963b.
- [57] T. Zhou, T. T. Lim, and X. Wu, “Sonophotolytic degradation of azo dye reactive black 5 in an ultrasound/UV/ferric system and the roles of different organic ligands,” *Water*

- Res.*, vol. 45, no. 9, pp. 2915–2924, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.WATRES.2011.03.008.
- [58] N. Wang, T. Zheng, G. Zhang, and P. Wang, “A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 762–787, 2016, doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016.
- [59] L. Szyrkowicz, C. Juzzolino, and S. N. Kaul, “A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent,” *Water Res.*, vol. 35, no. 9, pp. 2129–2136, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(00)00487-5.
- [60] S. You, L. Ma, Q. Xie, and K. Li, “Advanced treatment of molasses alcohol wastewater using Fenton-like reagent,” *2011 2nd Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng. MACE 2011 - Proc.*, pp. 1911–1913, 2011, doi: 10.1109/MACE.2011.5987339.
- [61] Q. Wang, S. Tian, J. Long, and P. Ning, “Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue,” *Catal. Today*, vol. 224, pp. 41–48, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.11.031.
- [62] J. Bai, Y. Liu, X. Yin, H. Duan, and J. Ma, “Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 416, pp. 45–50, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.117.
- [63] H. Lu *et al.*, “Fenton-Like Catalysis and Oxidation/Adsorption Performances of Acetaminophen and Arsenic Pollutants in Water on a Multimetal Cu-Zn-Fe-LDH,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 38, pp. 25343–25352, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b08933.
- [64] A. A. Oladipo, A. O. Ifebajo, and M. Gazi, “Magnetic LDH-based CoO–NiFe₂O₄ catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye via Fenton-like reactions,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 243, pp. 243–252, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.10.050.
- [65] X. Wu, B. B. Luo, F. Chen, and F. Yang, “Heterogeneous Fenton degradation of azo dye 4BS over Co–Mn–Fe ternary hydrotalcites,” *Chem. Pap.*, vol. 72, no. 10, pp. 2433–2441, 2018, doi: 10.1007/s11696-018-0489-4.
- [66] S. Zhou, Z. Qian, T. Sun, J. Xu, and C. Xia, “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 4, pp. 627–633, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.05.013.
- [67] H. Wang, Z. Zhang, M. Jing, S. Tang, Y. Wu, and W. Liu, “Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 186, p. 105433, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2019.105433.
- [68] H. Wang, M. Jing, Y. Wu, W. Chen, and Y. Ran, “Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 353, pp. 53–61, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.053.
- [69] K. Ito, W. Jian, W. Nishijima, A. U. Baes, E. Shoto, and M. Okada, “Comparison of ozonation and AOPs combined with biodegradation for removal of THM precursors in treated sewage effluents,” *Water Sci. Technol.*, vol. 38, no. 7, pp. 179–186, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0273-1223(98)00620-9.
- [70] H. yan Xu, M. Prasad, and Y. Liu, “Schorl: A novel catalyst in mineral-catalyzed Fenton-like system for dyeing wastewater discoloration,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 165, no. 1–3, pp. 1186–1192, Jun. 2009, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2008.10.108.
- [71] S. Hashemian, “Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and

- thermodynamic study,” *J. Chem.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/809318.
- [72] H. Y. Xu, W. C. Liu, S. Y. Qi, Y. Li, Y. Zhao, and J. W. Li, “Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction,” *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 79, no. 3, pp. 361–377, 2014, doi: 10.2298/JSC130225075X.
- [73] A. R. Rahmani, K. Godini, D. Nematollahi, and G. Azarian, “Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 56, no. 8, pp. 2234–2245, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.958761.
- [74] E. Brillas and C. A. Martínez-Huitle, “Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 166–167, pp. 603–643, May 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2014.11.016.
- [75] M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, and A. Ansari, “Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater,” *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 6847–6864, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.06.038.
- [76] A. El-Ghenymy *et al.*, “Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors,” *Electrochim. Acta*, vol. 130, pp. 568–576, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.03.066.
- [77] C. A. Basha, J. Sendhil, K. V. Selvakumar, P. K. A. Muniswaran, and C. W. Lee, “Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems,” *Desalination*, vol. 285, pp. 188–197, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.desal.2011.09.054.
- [78] H. Olvera-Vargas, N. Oturan, E. Brillas, D. Buisson, G. Esposito, and M. A. Oturan, “Electrochemical advanced oxidation for cold incineration of the pharmaceutical ranitidine: Mineralization pathway and toxicity evolution,” *Chemosphere*, vol. 117, no. 1, pp. 644–651, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.084.
- [79] N. Tran, P. Drogui, T. L. Doan, T. S. Le, and H. C. Nguyen, “Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 38, no. 23, pp. 2939–2948, 2017, doi: 10.1080/09593330.2017.1284268.
- [80] F. Nabizadeh Chianeh and J. Basiri Parsa, “Decolorization of azo dye C.I. Acid Red 33 from aqueous solutions by anodic oxidation on MWCNTs/Ti electrodes,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 43, pp. 20574–20581, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1110716.
- [81] M. Samadi, M. Zirak, A. Naseri, E. Khorashadizade, and A. Z. Moshfegh, “Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” *Thin Solid Films*, vol. 605. Elsevier, pp. 2–19, Apr. 30, 2016. doi: 10.1016/j.tsf.2015.12.064.
- [82] M. P. Casaletto, T. De Caro, G. M. Ingo, and C. Riccucci, “Production of reference ‘ancient’ Cu-based alloys and their accelerated degradation methods,” *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 83, no. 4, pp. 617–622, 2006, doi: 10.1007/s00339-006-3545-9.
- [83] “Dicopper chloride trihydroxide.” [Online]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Dicopper_chloride_trihydroxide
- [84] A. F. WeLLS, “The crystal structure of atacamite and the crystal chemistry of cupric

- compounds,” *Acta Cryst.*, vol. 2, pp. 175–180, 1949, doi: 10.1107/S0365110X49000461.
- [85] M. STERNS, J. B. PARISE, and C. J. HOWARD, “The Structure of Atacamite and its Relationship to Spinel,” *Crystal. Struc. Comm.*, vol. C42 (10), pp. 1277–1280, 1986.
- [86] T. Malcherek, M. D. Welch, and P. A. Williams, “The atacamite family of minerals – a testbed for quantum spin liquids,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 74, no. 6, pp. 519–526, 2018, doi: 10.1107/S2052520618017079.
- [87] “Botallackite.” [Online]. Available: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Botallackite>
- [88] F. C. Hawthorne, “Refinement of the crystal structure of botallackite,” *Mineral. Mag.*, vol. 49, no. 350, pp. 87–89, Mar. 1985, doi: 10.1180/minmag.1985.049.350.12.
- [89] S. V. Krivovichev, F. C. Hawthorne, and P. A. Williams, “Structural complexity and crystallization: the Ostwald sequence of phases in the $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ system (botallackite–atacamite–clinoatacamite),” *Struct. Chem.*, vol. 28, pp. 153–159, 2017, doi: 10.1007/s11224-016-0792-z.
- [90] M. E. Fleet, “The crystal structure of paratacamite, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. B31, pp. 183–187, 1975, doi: 10.1107/s0567740875002324.
- [91] A. R. Kampf *et al.*, “Paratacamite-(Mg), $\text{Cu}_3(\text{Mg,Cu})\text{Cl}_2(\text{OH})_6$; a new substituted basic copper chloride mineral from Camerones, Chile,” *Mineral. Mag.*, vol. 77, no. 8, pp. 3113–3124, 2013, doi: 10.1180/minmag.2013.077.8.06.
- [92] R. S. W. Braithwaite, K. Mereiter, W. H. Paar, and A. M. Clark, “Herbertsmithite, $\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, a new species, and the definition of paratacamite,” *Mineral. Mag.*, vol. 68, no. 3, pp. 527–539, 2004, doi: 10.1180/0026461046830204.
- [93] J. L. Jambor, J. E. Dutrizac, A. C. Roberts, J. D. Grice, and J. T. Szymanski, “Clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, and its relationship to paratacamite and “anarakite,” *Can. Mineral.*, vol. 34, no. 1, pp. 61–72, 1996.
- [94] J. D. Grice, J. T. Szymanski, and J. L. Jambor, “The crystal structure of clinoatacamite, a new polymorph of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,” *Can. Mineral.*, vol. 34, no. 1, pp. 73–78, 1996.
- [95] H. W. Richardson, *Handbook of Copper Compounds and Applications*. CRC Press, New York, 1997.
- [96] L. M. Brigandi, P. A. Leber, and C. H. Yoder, “Synthesis and Analysis of Copper Hydroxy Double Salts,” *J. Chem. Educ.*, vol. 82, no. 11, p. 1662, 2005.
- [97] J. B. Yang, T. Ko, S. Jung, and J. Oh, “Preparation of CuO Nanopowder in Aqueous Solution by Applying Ultrasonic and Its CO Gas Sensitivity,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 544–545, pp. 901–904, 2007, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.544-545.901.
- [98] C. L. Zhu, C. N. Chen, L. Y. Hao, Y. Hu, and Z. Y. Chen, “Template-free synthesis of $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ nanoribbons and use as sacrificial template for CuO nanoribbon,” *J. Cryst. Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 473–479, Mar. 2004, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2003.11.003.
- [99] S. C. Lee, S. H. Park, S. M. Lee, J. B. Lee, and H. J. Kim, “Synthesis and H_2 uptake of $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and CuO nanocrystal aggregate,” *Catal. Today*, vol. 120, no. 3–4 SPEC. ISS., pp. 358–362, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.cattod.2006.09.009.
- [100] S. Elzey, J. Baltrusaitis, S. Bian, and V. H. Grassian, “Formation of paratacamite nanomaterials via the conversion of aged and oxidized copper nanoparticles in hydrochloric acidic media,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 9, pp. 3162–3169, 2011, doi:

10.1039/c0jm03705b.

- [101] C. Engelbrekt *et al.*, “Selective synthesis of clinoatacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ and tenorite CuO nanoparticles by pH control,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 8, pp. 1–12, 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2562-4.
- [102] A. Punnoose, M. S. Seehra, B. C. Dunn, and E. M. Eyring, “Characterization of $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$ /activated carbon catalysts for the synthesis of diethyl carbonate,” *Energy and Fuels*, vol. 16, no. 1, pp. 182–188, 2002, doi: 10.1021/ef010180d.
- [103] A. M. POLLARD, R. G. THOMAS, and P. A. WILLIAMSP, “The copper chlorides system and corrosion: a complex interplay of kinetic and thermodynamic factors,” in *Dialogue/89: The Conservation of Bronze Sculpture in the Outdoor Environment*, T. WEISSER, DRAYMAN, National Association of Corrosion Engineers, Texas, 1992, pp. 123–133.
- [104] S. L. Lewin and S. M. Alexander, “The composition and structure of natural patinas. Part I: Copper and copper alloys. Section A: Antiquity to 1929,” *Art Archaeol. Tech. Abstr.*, vol. 6, no. 201, 1967.
- [105] S. L. Lewin and S. M. Alexander, “The composition and structure of natural patinas. Part I. Copper and copper alloys. Section B. 1930 to 1967,” *Art Archaeol. Tech. Abstr.*, vol. 7, no. 1, pp. 279–366, 1968.
- [106] A. Scott, “BRONZE DISEASE: A REVIEW OF SOME CHEMICAL PROBLEMS AND THE ROLE OF RELATIVE HUMIDITY,” vol. 29, pp. 193–206, 1990.
- [107] K. TRONNER, A. G. NORD, and G. C. BORG, “CORROSION OF ARCHAEOLOGICAL BRONZE ARTEFACTS IN ACIDIC SOIL,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 85, pp. 2725–2730, 1995.
- [108] X. D. Liu, X. G. Zheng, D. D. Meng, X. L. Xu, and Q. X. Guo, “Raman spectroscopic study of the frustrated spin 1/2 antiferromagnet clinoatacamite,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 25, 2013, doi: 10.1088/0953-8984/25/25/256003.
- [109] J. D. Nairn, S. G. Skennerton, and A. Atrens, “Comparative atmospheric corrosion of primary and cold rolled copper in Australia,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 5, pp. 995–1005, 2003, doi: 10.1023/A:1022337511592.
- [110] R. G. Snyman, A. J. Reinecke, and S. A. Reinecke, “Field application of a lysosomal assay as biomarker of copper oxychloride exposure, in the snail *Helix aspersa*,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 69, no. 1, pp. 117–122, 2002, doi: 10.1007/s00128-002-0017-6.
- [111] E. D. Park and J. S. Lee, “Stabilization of molecular Pd species in a heterogenized wacker-type catalyst for low temperature CO oxidation,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 130, pp. 2309–2314, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0167-2991(00)80813-7.
- [112] J. S. Lee and E. D. Park, “In situ XAFS characterization of supported homogeneous catalysts,” *Top. Catal.*, vol. 18, no. 1–2, pp. 67–72, 2002, doi: 10.1023/a:1013834317787.
- [113] D. N. Briggs, K. H. Lawrence, and A. T. Bell, “An investigation of carbon-supported $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2$ catalysts for diethyl carbonate synthesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 366, no. 1, pp. 71–83, Sep. 2009, doi: 10.1016/J.APCATA.2009.06.032.
- [114] M. S. Han, B. G. Lee, B. S. Ahn, H. S. Kim, D. J. Moon, and S. I. Hong, “The role of copper chloride hydroxides in the oxidative carbonylation of methanol for dimethyl carbonate synthesis,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 203, no. 1–2, pp. 137–143, Sep.

- 2003, doi: 10.1016/S1381-1169(03)00131-6.
- [115] Z. Xiong, L. L. Zhang, and X. S. Zhao, "Visible-Light-Induced Dye Degradation over Copper-Modified Reduced Graphene Oxide," *Chem. Eur. J.*, vol. 17, no. 8, pp. 2428–2434, 2011, doi: 10.1002/chem.201002906.
- [116] X. Yang, Q. Zhang, W. Gu, and F. Teng, "Facile self assembly of uniform $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ nanoflowers and its photo-Fenton degradation performance for dye wastewater," *J. Cryst. Growth*, vol. 541, no. January, p. 125681, 2020, doi: 10.1016/j.jcrysro.2020.125681.
- [117] W. Wei, P. Gao, J. Xie, S. Zong, H. Cui, and X. Yue, "Journal of Solid State Chemistry Uniform $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ hierarchical microspheres : A novel adsorbent for methylene blue adsorptive removal from aqueous solution," *J. Solid State Chem.*, vol. 204, pp. 305–313, 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.06.009.
- [118] E. Géraud, "Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses," Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2006.
- [119] J. H. Thomassin and J. C. Touray, "L'hydrotalcite, un hydroxycarbonate transitoire précocement formé lors de l'interaction verre basaltique-eau de mer," *Bull. Minéralogie*, vol. 105, no. 3, pp. 312–319, 1982.
- [120] R. Allmann, "The crystal structure of pyroaurite," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 24, no. 7, pp. 972–977, Jul. 1968, doi: 10.1107/S0567740868003511.
- [121] H. F. W. Taylor, "Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite," *Mineral. Mag.*, vol. 37, no. 287, pp. 338–342, Sep. 1969, doi: 10.1180/minmag.1969.037.287.04.
- [122] W. T. Reichle, "Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)," *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 135–141, Dec. 1986, doi: 10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- [123] J. Tronto, A. C. Bordonal, Z. Naal, and J. B. Valim, "Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites," *Mater. Sci. - Adv. Top.*, pp. 3–32, 2013, doi: 10.5772/54803.
- [124] H. Besson, S. Caillère, and S. Hénin, "Conditions de formation de divers hydrocarbonates voisins de l'hydrotalcite," *Bull. du Groupe français des Argiles*, vol. 26, no. 1, pp. 79–90, 1974.
- [125] R. M. Taylor and R. M. McKenzie, "The Influence of Aluminum on Iron Oxides. VI. The Formation of Fe(II)-Al(III) Hydroxy-Chlorides, -Sulfates, and -Carbonates as New Members of the Pyroaurite Group and Their Significance in Soils," *Clays Clay Min.*, vol. 28, pp. 179–187, 1980, doi: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280303>.
- [126] M. Meyn, K. Beneke, and G. Lagaly, "Anion-Exchange Reactions of Layered Double Hydroxides," *Inorg. Chem.*, vol. 29, no. 26, pp. 5201–5207, 1990, doi: 10.1021/ic00351a013.
- [127] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. I. Kadokawa, and K. Chiba, "Preparation of hydroxy double salts exchanged by organic compounds," *J. Mater. Res.*, vol. 13, no. 4, pp. 848–851, 1998, doi: 10.1557/JMR.1998.0112.
- [128] V. Rives, M. del Arco, and C. Martín, "Intercalation of drugs in layered double hydroxides and their controlled release: A review," *Appl. Clay Sci.*, vol. 88–89, pp. 239–269, 2014, doi: 10.1016/j.clay.2013.12.002.

- [129] G. W. Brindley and S. Kikkawa, "A crystal-chemical study of Mg, Al and Ni, Al hydroxy-perchlorates and hydroxy- carbonates," *Am. Mineral.*, vol. 64, no. 7–8, pp. 836–843, 1979.
- [130] P. C. Pavan, E. L. Crepaldi, and J. B. Valim, "Sorption of Anionic Surfactants on Layered Double Hydroxides," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, no. 2, pp. 346–352, Sep. 2000, doi: 10.1006/JCIS.2000.7031.
- [131] E. Angelescu, O. D. Pavel, R. Zăvoianu, and R. Bârjega, "Cyanoethylation of ethanol over mixed oxides obtained from hydrotalcite precursors," *Rev. Roum. Chim.*, vol. 49, no. 3–4, pp. 367–375, 2004.
- [132] C. Del Hoyo, "Layered double hydroxides and human health : An overview ✕," vol. 36, pp. 103–121, 2007, doi: 10.1016/j.clay.2006.06.010.
- [133] S. Miyata, "Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds," vol. 31, no. 4, pp. 305–311, 1983.
- [134] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, "Applied Clay Science Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 139–150, 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.02.007.
- [135] C. Prasad, H. Tang, Q. Q. Liu, S. Zulfiqar, S. Shah, and I. Bahadur, "An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications," *J. Mol. Liq.*, vol. 289, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111114.
- [136] P. S. Braterman, Z. P. Xu, and F. Yarberry, "Layered double hydroxides (LDHs)," in *Handbook of layered materials*, 2004, pp. 373–474.
- [137] H. A. Hamad, M. M. A. El-latif, A. B. Kashyout, W. A. Sadik, and M. Y. Feteha, "Study on Synthesis of Superparamagnetic Spinel Cobalt Ferrite Nanoparticles as Layered Double Hydroxides by Co-precipitation Method 1," *Russ. J. Gen. Chem.*, vol. 84, no. 10, pp. 2031–2036, 2014, doi: 10.1134/S1070363214100296.
- [138] H. W. Olf, L. O. Torres-Dorante, R. Eckelt, and H. Kosslick, "Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties," *Appl. Clay Sci.*, vol. 43, no. 3–4, pp. 459–464, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.10.009.
- [139] C. Vaysse, "Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo,W) ou acrylate intercalés," Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2001.
- [140] A. Di Bitetto, "Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires : du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux," Université de Lorraine - Faculté des Sciences et Technologies Ecole doctorale SESAMES, 2018.
- [141] T. Yamaoka, M. Abe, and M. Tsuji, "Synthesis of Cu□Al hydrotalcite like compound and its ion exchange property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 10, pp. 1183–1199, Oct. 1989, doi: 10.1016/0025-5408(89)90193-1.
- [142] X. Duan and D. G. Evans, *Layered double hydroxides*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [143] G. Mishra, B. Dash, and S. Pandey, "Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials," *Applied Clay Science*, vol. 153, pp. 172–186, 2018. doi: 10.1016/j.clay.2017.12.021.
- [144] P. Kowalik, M. Konkol, M. Kondracka, W. Próchniak, R. Bicki, and P. Wiercioch,

- “Memory effect of the CuZnAl-LDH derived catalyst precursor - In situ XRD studies,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 464–465, pp. 339–347, 2013, doi: 10.1016/j.apcata.2013.05.048.
- [145] L. Moyo, N. Nhlapo, and W. W. Focke, “A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layered double hydroxides,” *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 18, pp. 6144–6158, 2008, doi: 10.1007/s10853-008-2935-0.
- [146] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, and R. Vivani, “New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds - Characterisation and Properties of the Obtained Materials,” *Eur. J. Inorg. Chem*, vol. 1998, no. 10, pp. 1439–1446, 1998.
- [147] Y. Zhao, S. He, M. Wei, D. G. Evans, and X. Duan, “Hierarchical films of layered double hydroxides by using a sol – gel process and their high adaptability in water treatment,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 17, pp. 3031–3033, 2010, doi: 10.1039/b926906a.
- [148] J. Prince *et al.*, “Proposed General Sol - Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides : Synthesis , Characterization , and Envisaged Application,” *Chem. Mater*, vol. 21, no. 24, pp. 5826–5835, 2009, doi: 10.1021/cm902741c.
- [149] J. S. Valente, M. S. Cantu, J. G. H. Cortez, R. Montiel, X. Bokhimi, and E. Lo’pez-Salinas, “Preparation and Characterization of Sol - Gel MgAl Hydrotalcites with Nanocapsular Morphology,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 2, pp. 642–651, 2007.
- [150] J. Wang *et al.*, “Magnetic, luminescent Eu-doped Mg-Al layered double hydroxide and its intercalation for ibuprofen,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 48, pp. 14404–14411, 2010, doi: 10.1002/chem.201000602.
- [151] R. L. Goswamee, P. Sengupta, K. G. Bhattacharyya, and D. K. Dutta, “Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 21–34, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0169-1317(98)00010-6.
- [152] T. Türk, I. Alp, and H. Deveci, “Adsorption of As(V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT),” *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 665–670, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.052.
- [153] G. N. Pshinko, “Layered double hydroxides as effective adsorbents for U(VI) and toxic heavy metals removal from aqueous media,” *J. Chem.*, vol. 2013, p. 9, 2013, doi: 10.1155/2013/347178.
- [154] S. A. Kulyukhin, E. P. Krasavina, I. A. Rumer, and I. V Gredina, “Sorption of 60 Co from Aqueous Solutions on Layered Double Hydroxides of Mg , Al , and Nd,” *Radiochemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 253–257, 2012, doi: 10.1134/S106636221203006X.
- [155] Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Wang, and X. Gao, “Catalytic performance and mechanism of potassium-promoted Mg–Al hydrotalcite mixed oxides for soot combustion with O₂,” *J. Catal.*, vol. 271, no. 1, pp. 12–21, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.JCAT.2010.01.022.
- [156] R. Yang, Y. Gao, J. Wang, and Q. Wang, “Layered double hydroxide (LDH) derived catalysts for simultaneous catalytic removal of soot and NO_x,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 27, pp. 10317–10327, 2014, doi: 10.1039/c3dt52896k.
- [157] L. Tabana, S. Tichapondwa, F. Labuschagne, and E. Chirwa, “Adsorption of phenol from wastewater using calcined magnesium-zinc-aluminium layered double hydroxide clay,” *Sustain.*, vol. 12, no. 10, 2020, doi: 10.3390/su12104273.
- [158] J. S. Calisto *et al.*, “Adsorption kinetic and thermodynamic studies of the 2, 4 – dichlorophenoxyacetate (2,4-D) by the [Co–Al–Cl] layered double hydroxide,” *Heliyon*,

- vol. 5, no. 12, pp. 0–8, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02553.
- [159] E. Li, L. Liao, G. Lv, Z. Li, C. Yang, and Y. Lu, “The interactions between three typical PPCPs and LDH,” *Front. Chem.*, vol. 6, no. MAR, pp. 1–9, 2018, doi: 10.3389/fchem.2018.00016.
- [160] Y. Chen *et al.*, “Acid-salt treated CoAl layered double hydroxide nanosheets with enhanced adsorption capacity of methyl orange dye,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 548, pp. 100–109, Jul. 2019, doi: 10.1016/J.JCIS.2019.03.107.
- [161] K. El Hassani, B. H. Beakou, D. Kalnina, E. Oukani, and A. Anouar, “Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 140, pp. 124–131, May 2017, doi: 10.1016/J.CLAY.2017.02.010.
- [162] J. Gao *et al.*, “Efficient removal of methyl orange and heavy metal ion from aqueous solution by nife-cl-layered double hydroxide,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 35, no. 4, pp. 373–381, 2018, doi: 10.1089/ees.2017.0023.
- [163] Z. Jiang *et al.*, “Low-temperature synthesis of carbonate-intercalated NiFe-layered double hydroxides for enhanced adsorption properties,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 531, p. 147281, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147281.
- [164] F. Ling *et al.*, “A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: High adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of Cr(VI),” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 234, pp. 230–238, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.07.015.
- [165] Y. Lu *et al.*, “High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption,” *Chemosphere*, vol. 152, pp. 415–422, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2016.03.015.
- [166] S. Saghir, E. Fu, and Z. Xiao, “Synthesis of CoCu-LDH nanosheets derived from zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) as an efficient adsorbent for azo dye from waste water,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 297, p. 110010, May 2020, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2020.110010.
- [167] R. Shabbir *et al.*, “Highly efficient removal of congo red and methyl orange by using petal-like Fe-Mg layered double hydroxide,” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 102, no. 5, pp. 1060–1077, 2022, doi: 10.1080/03067319.2020.1730343.
- [168] Y. M. Zheng, N. Li, and W. De Zhang, “Preparation of nanostructured microspheres of Zn–Mg–Al layered double hydroxides with high adsorption property,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 415, pp. 195–201, Dec. 2012, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2012.10.014.
- [169] A. L. Johnston, E. Lester, O. Williams, and R. L. Gomes, “Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105197, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105197.
- [170] J. Červený, J. Šplíchalová, P. Kačer, F. Kovanda, M. Kuzma, and L. Červený, “Molecular shape selectivity of hydrotalcite in mixed aldol condensations of aldehydes and ketones,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 150–154, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.molcata.2008.01.029.
- [171] B. M. Choudary, M. Lakshmi Kantam, C. R. Venkat Reddy, K. Koteswara Rao, and F. Figueras, “The first example of Michael addition catalysed by modified Mg-Al hydrotalcite,” in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, Oct. 1999, pp. 279–284. doi: 10.1016/S1381-1169(99)00099-0.

- [172] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Izumi, "Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides," *J. Catal.*, vol. 279, no. 1, pp. 123–135, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.jcat.2011.01.004.
- [173] A. F. Lucrédio and E. M. Assaf, "Cobalt catalysts prepared from hydrotalcite precursors and tested in methane steam reforming," *J. Power Sources*, vol. 159, no. 1 SPEC. ISS., pp. 667–672, Sep. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.108.
- [174] C. Dang, W. Yang, J. Zhou, and W. Cai, "Porous Ni-Ca-Al-O bi-functional catalyst derived from layered double hydroxide intercalated with citrate anion for sorption-enhanced steam reforming of glycerol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 298, p. 120547, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120547.
- [175] Z. H. Xie, H. Y. Zhou, C. S. He, Z. C. Pan, G. Yao, and B. Lai, "Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 414, p. 128713, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.128713.
- [176] C. A. Antonyraj and S. Kannan, "Influence of co-bivalent ions in cu-containing ldhs and solvent on hydroxylation of benzene to phenol," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 297–304, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.clay.2011.01.024.
- [177] Z. Z. Yang *et al.*, "Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: A review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, no. 8, pp. 4141–4173, 2020, doi: 10.1039/c9ta13522g.
- [178] Y. Zhao *et al.*, "A family of visible-light responsive photocatalysts obtained by dispersing CrO₆ octahedra into a hydrotalcite matrix," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 17, no. 47, pp. 13175–13181, 2011, doi: 10.1002/chem.201101874.
- [179] K. Parida, L. Mohapatra, and N. Baliarsingh, "Effect of Co²⁺ substitution in the framework of carbonate intercalated Cu/Cr LDH on structural, electronic, optical, and photocatalytic properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 42, pp. 22417–22424, 2012, doi: 10.1021/jp307353f.
- [180] R. L. Frost and Z. Ding, "Thermal activation of copper oxide based upon the copper hydrotalcites of the type $Cu_xZn_{6-x}Cr_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$," *Thermochim. Acta*, vol. 405, no. 2, pp. 207–218, 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00194-1.
- [181] Y. Wu *et al.*, "Thermal and chemical stability of Cu-Zn-Cr-LDHs prepared by accelerated carbonation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 3–4, pp. 591–596, 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.07.001.
- [182] A. Calafat and J. Laine, "The effect of cobalt concentration, methanol, and ethanol on the alcohol synthesis over a CuZnCr catalyst," *J. Catal.*, vol. 147, no. 1, pp. 88–95, May 1994, doi: 10.1006/jcat.1994.1117.
- [183] H. Jiang *et al.*, "Photocatalytic reduction of CO₂ on Cu₂O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 783–790, May 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.11.011.
- [184] M. A. Othman, W. M. Zahid, and A. E. Abasaed, "Selectivity of layered double hydroxides and their derivative mixed metal oxides as sorbents of hydrogen sulfide," *J. Hazard. Mater.*, vol. 254–255, no. 1, pp. 221–227, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.030.
- [185] Agilent Technologies, "The Basics of UV-Vis Spectrophotometry," The basics of UV-Vis Spectrophotometry. [Online]. Available:

<https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf>

- [186] J. Escalante *et al.*, “Pyrolysis of lignocellulosic, algal, plastic, and other biomass wastes for biofuel production and circular bioeconomy: A review of thermogravimetric analysis (TGA) approach,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 169, no. May, p. 112914, 2022, doi: 10.1016/j.rser.2022.112914.
- [187] S. H. Kim, C. M. Lee, and K. Kafle, “Characterization of crystalline cellulose in biomass : Basic principles , applications , and limitations of XRD , NMR , IR , Raman , and SFG,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 12, pp. 2127–2141, 2013, doi: 10.1007/s11814-013-0162-0.
- [188] A. Chauhan and P. Chauhan, “Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology,” *J Anal Bioanal Tech.*, vol. 5, no. 5, p. 212, 2014, doi: 10.4172/2155-9872.1000212.
- [189] P. Senthil Kumar, K. Grace Pavithra, and M. Naushad, “Characterization techniques for nanomaterials,” in *Nanomaterials for Solar Cell Applications*, Elsevier Inc., 2019, pp. 97–124. doi: 10.1016/B978-0-12-813337-8.00004-7.
- [190] P. Brouwer, “Theory of XRF,” *Almelo PANalytical BV*, p. 59, 2010.
- [191] N. Hwang and A. R. Barron, “BET Surface Area Analysis of Nanoparticles,” *connexions Proj.*, pp. 1–11, 2011, doi: 10.1353/hph.2003.0120.
- [192] S. Yurdakal, C. Garlisi, L. Özcan, M. Bellardita, and G. Palmisano, “(Photo)catalyst characterization techniques: Adsorption isotherms and BET, SEM, FTIR, UV-Vis, photoluminescence, and electrochemical characterizations,” in *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*, 2019, pp. 87–152. doi: 10.1016/B978-0-444-64015-4.00004-3.
- [193] M. Naderi, “Surface Area: Brunauer-Emmett-Teller (BET),” in *Progress in Filtration and Separation*, Academic Press, 2015, pp. 585–608. doi: 10.1016/B978-0-12-384746-1.00014-8.
- [194] R. Bardestani, G. S. Patience, and S. Kaliaguine, “Experimental methods in chemical engineering : specific surface area and pore size distribution measurements — BET , BJH, and DFT,” *Can J Chem Eng.*, vol. 97, no. August, pp. 2781–2791, 2019, doi: 10.1002/cjce.23632.
- [195] V. Perrichon, “Caractérisation texturale des catalyseurs,” *J. la Société Algérienne Chim.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–34, 1993.
- [196] U. Kuila and M. Prasad, “Application of nitrogen gas-adsorption technique for characterization of pore structure of mudrocks,” *Lead. Edge*, vol. 32, no. 12, pp. 1478–1485, 2013.
- [197] J. J. M. Órfão *et al.*, “Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 296, no. 2, pp. 480–489, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2005.09.063.
- [198] B. Ghatak, S. B. Ali, N. Debabhuti, and P. Sharma, “Discrimination of Tomatoes Based on Lycopene Using Cyclic Voltammetry,” *Sens. Lett.*, vol. 15, no. 10, pp. 827–836, 2017, doi: 10.1166/sl.2017.3884.
- [199] G. Pandey and S. Dixit, “Growth mechanism and optical properties determination of CdS nanostructures,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 36, pp. 17633–17642, 2011, doi: 10.1021/jp2015897.

- [200] W. Widanarto, M. R. Sahar, S. K. Ghoshal, R. Arifin, M. S. Rohani, and K. Hamzah, "Effect of natural Fe₃O₄ nanoparticles on structural and optical properties of Er³⁺-doped tellurite glass," *J. Magn. Mater.*, vol. 326, pp. 123–128, 2013, doi: 10.1016/j.jmmm.2012.08.042.
- [201] X. Liu, L. Xu, Y. Huang, H. Cheng, and H. J. Seo, "Paratacamite phase stability and improved optical properties of Cu₂(OH)₃Cl crystal via Ni-doping," *Mater. Des.*, vol. 121, pp. 194–201, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.071.
- [202] C. L. Zhu, C. N. Chen, L. Y. Hao, Y. Hu, and Z. Y. Chen, "Template-free synthesis of Cu₂Cl(OH)₃ nanoribbons and use as sacrificial template for CuO nanoribbon," *J. Cryst. Growth*, vol. 263, no. 1–4, pp. 473–479, 2004, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2003.11.003.
- [203] H. Wang, Z. Zhang, M. Jing, S. Tang, Y. Wu, and W. Liu, "Synthesis of CuNiSn LDHs as highly efficient Fenton catalysts for degradation of phenol," *Appl. Clay Sci.*, vol. 186, no. July 2019, p. 105433, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2019.105433.
- [204] Š. Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, C. Forano, G. Maillhot, and V. Prevot, "Insight into the photocatalytic activity of ZnCr-CO₃ LDH and derived mixed oxides," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170–171, pp. 25–33, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.01.029.
- [205] N. BOUANIMBA, "MODELISATION ET OPTIMISATION DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE POLLUANTS ORGANIQUES EN SOLUTION AQUEUSE," 2009.
- [206] S. He, X. Sun, and H. Zhang, "Influence of the protonation state on the binding mode of methyl orange with cucurbiturils," *J. Mol. Struct.*, vol. 1107, pp. 182–188, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2015.11.039.
- [207] H. P. de Oliveira, "Determination of pK_a of dyes by electrical impedance spectroscopy," *Microchem. J.*, vol. 88, no. 1, pp. 32–37, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.microc.2007.09.002.
- [208] J. Oakes and P. Gratton, "Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, no. 12, pp. 2563–2568, 1998, doi: 10.1039/a807272h.
- [209] K. M. Tawarah, "A thermodynamic study of the inclusion processes of α - and β -cyclodextrins with the acid forms of methyl orange and methyl yellow," *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.*, vol. 14, no. 3–4, pp. 195–204, 1992, doi: 10.1007/BF01045980.
- [210] K. F. and I. L. PD Bolton, J. Ellis, "Protonation of azobenzene derivatives," *Aust. J. Chem.*, vol. 26, no. 5, pp. 1005–1014, 1973.
- [211] E. Pigorsch, A. Elhaddaoui, and S. Turrell, "Spectroscopic study of pH and solvent effects on the structure of Congo red and its binding mechanism to amyloid-like proteins," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 50, no. 12, pp. 2145–2152, Nov. 1994, doi: 10.1016/0584-8539(94)00151-0.
- [212] Z. Yermiyahu, I. Lapidés, and S. Yariv, "Thermo-visible-absorption spectroscopy study of the protonated Congo-red montmorillonite complex," *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 1–11, Jun. 2007, doi: 10.1016/J.CLAY.2006.10.006.
- [213] S. Mondal, M. E. De Anda Reyes, and U. Pal, "Plasmon induced enhanced photocatalytic activity of gold loaded hydroxyapatite nanoparticles for methylene blue degradation under visible light," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 14, pp. 8633–8645, 2017, doi: 10.1039/C6RA28640B.
- [214] P. A. R. Tafulo, R. B. Queirós, and G. González-Aguilar, "On the 'concentration-

- driven' methylene blue dimerization," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 73, no. 2, pp. 295–300, 2009, doi: 10.1016/j.saa.2009.02.033.
- [215] S. Kratochvil and E. Matijević, "Preparation of copper compounds of different compositions and particle morphologies," *J. Mater. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 766–777, Apr. 1991, doi: 10.1557/JMR.1991.0766.
- [216] I. U. Haq, K. Akhtar, and K. Malook, "Synthesis and characterization of monodispersed copper oxide and their precursor powder," *Mater. Res. Bull.*, vol. 57, pp. 121–126, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.materresbull.2014.05.028.
- [217] J. B. Sharkey and S. Z. Lewin, "Thermochemical properties of the copper(ii) hydroxychlorides," *Thermochim. Acta*, vol. 3, no. 3, pp. 189–201, Jan. 1972, doi: 10.1016/0040-6031(72)85029-9.
- [218] L. K. G. Bhatta, U. M. Bhatta, S. K. G., and K. Venkatesh, "An experimental study on thermal decomposition of microwave synthesized $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ to copper oxide nanoparticles," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 12, p. 1250j8, Feb. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab55b6.
- [219] G. Pozo *et al.*, "Spin transition nanoparticles made electrochemically," *Nanoscale*, vol. 12, no. 9, pp. 5412–5421, 2020, doi: 10.1039/c9nr09884d.
- [220] Y. Liu, W. Ren, and H. Cui, "Large-scale synthesis of paratacamite nanoparticles with controlled size and Morphology," *Micro Nano Lett.*, vol. 6, no. 10, pp. 823–826, Oct. 2011, doi: 10.1049/mnl.2011.0401.
- [221] X.-D. Liu, D.-D. Meng, M. Hagihala, and X.-G. Zheng, "Microstructured hydroxyl environments and Raman spectroscopy in selected basic transition-metal halides," *Chinese Phys. B*, vol. 20, no. 8, p. 087801, Aug. 2011, doi: 10.1088/1674-1056/20/8/087801.
- [222] X. D. Liu, M. Hagihala, X. G. Zheng, and Q. X. Guo, "Vibrational spectroscopic properties of botallackite-structure basic copper halides," *Vib. Spectrosc.*, vol. 56, no. 2, pp. 177–183, 2011, doi: 10.1016/j.vibspec.2011.02.002.
- [223] E. Angelescu, O. D. Pavel, R. Bîrjega, M. Florea, and R. Zăvoianu, "The impact of the 'memory effect' on the catalytic activity of Mg/Al; Mg,Zn/Al; Mg/Al,Ga hydrotalcite-like compounds used as catalysts for cyclohexene epoxidation," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 341, no. 1–2, pp. 50–57, 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.12.022.
- [224] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, and P. M. Torres, "Etherification of glycerol to polyglycerols over MgAl mixed oxides," *Catal. Today*, vol. 167, no. 1, pp. 84–90, 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.062.
- [225] G. Wu *et al.*, "Fluorine-modified mesoporous Mg-Al mixed oxides: Mild and stable base catalysts for O-methylation of phenol with dimethyl carbonate," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 329, pp. 106–111, 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2007.06.031.
- [226] R. Xu, C. Yang, W. Wei, W. H. Li, Y. H. Sun, and T. D. Hu, "Fe-modified CuMnZrO_2 catalysts for higher alcohols synthesis from syngas," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 221, no. 1–2, pp. 51–58, Nov. 2004, doi: 10.1016/J.MOLCATA.2004.07.003.
- [227] M.-G. LIN, K.-G. FANG, D.-B. LI, and Y.-H. SUN, "Effect of Zn and Mn Promoters on Copper-Iron Based Catalysts for Higher Alcohol Synthesis", Accessed: Apr. 19, 2023. [Online]. Available: <https://www.ingentaconnect.com/content/apcs/apcs/2008/00000024/00000005/art00019#.ZD-Tb66hMt4.mendeley>

- [228] Y. Xie *et al.*, “Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II),” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 536, pp. 440–455, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.JCIS.2018.10.066.
- [229] I. D. Mall, V. C. Srivastava, G. V. A. Kumar, and I. M. Mishra, “Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 278, no. 1–3, pp. 175–187, Apr. 2006, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2005.12.017.
- [230] S. Padmapriya, V. Sudha, and S. Harinipriya, “Paratacamite doped polypyrrole for effective hydrogen storage,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 13, pp. 6773–6786, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.191.
- [231] M. Saha, A. Gayen, and S. Mukherjee, “Microstructure, morphology, and methylene blue degradation over nano-CuFe₂O₄ synthesized by a modified complexometric method,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 54, pp. 513–522, 2018, doi: 10.1007/s41779-018-0180-9.
- [232] X. Liu, L. Xu, Y. Huang, H. Cheng, and H. J. Seo, “Paratacamite phase stability and improved optical properties of Cu₂(OH)₃Cl crystal via Ni-doping,” *Mater. Des.*, vol. 121, pp. 194–201, May 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.02.071.
- [233] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, and A. Pal, “Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements,” *Vacuum*, vol. 43, no. 4, pp. 313–316, Apr. 1992, doi: 10.1016/0042-207X(92)90163-Q.
- [234] Š. Paušová, J. Krýsa, J. Jirkovský, C. Forano, G. Mailhot, and V. Prevot, “Insight into the photocatalytic activity of ZnCr–CO₃ LDH and derived mixed oxides,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170–171, pp. 25–33, Jul. 2015, doi: 10.1016/J.APCATB.2015.01.029.
- [235] E. M. Seftel *et al.*, “LDH and TiO₂/LDH-type nanocomposite systems: A systematic study on structural characteristics,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 203, no. C, pp. 208–215, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.10.029.
- [236] G. Carja, R. Nakamura, and H. Niiyama, “Copper and iron substituted hydrotalcites: properties and catalyst precursors for methylamines synthesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 91–102, Sep. 2002, doi: 10.1016/S0926-860X(02)00277-6.
- [237] M. Crivello *et al.*, “Synthesis and characterization of Cr/Cu/Mg mixed oxides obtained from hydrotalcite-type compounds and their application in the dehydrogenation of isoamylic alcohol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 317, no. 1, pp. 11–19, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.APCATA.2006.08.035.
- [238] N. Ahmed, Y. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Izumi, “Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc–copper–M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides,” *J. Catal.*, vol. 279, no. 1, pp. 123–135, Apr. 2011, doi: 10.1016/J.JCAT.2011.01.004.
- [239] S. Kannan, V. Rives, and H. Knözinger, “High-temperature transformations of Cu-rich hydrotalcites,” *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 1, pp. 319–331, Jan. 2004, doi: 10.1016/J.JSSC.2003.08.023.
- [240] W. T. Reichle, “Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite),” *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 135–141, Dec. 1986, doi: 10.1016/0167-2738(86)90067-6.
- [241] A. V. Radha, P. V. Kamath, and C. Shivakumara, “Order and disorder among the layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 63, no. 2, pp. 243–250, 2007, doi:

10.1107/S010876810700122X.

- [242] F. Ling *et al.*, “A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: High adsorption amount for methyl orange dye and fast removal of Cr(VI),” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 234, pp. 230–238, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.07.015.
- [243] H. Zhou, Z. Jiang, and S. Wei, “A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 153, no. November 2017, pp. 29–37, 2018, doi: 10.1016/j.clay.2017.11.033.
- [244] Y. Xie *et al.*, “Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II),” *J. Colloid Interface Sci.*, no. ii, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.066.
- [245] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, and J. Zhao, “Adsorption of arsenate on Cu / Mg / Fe / La layered double hydroxide from aqueous solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 239–240, pp. 279–288, 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.08.075.
- [246] I. M. Ahmed and M. S. Gasser, “Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg – Fe – CO₃ layered double hydroxide (LDH),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, pp. 650–656, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.092.
- [247] L. Tian, Y. Zhao, S. He, M. Wei, and X. Duan, “Immobilized Cu – Cr layered double hydroxide films with visible-light responsive photocatalysis for organic pollutants,” *Chem. Eng. J.*, vol. 184, pp. 261–267, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.070.
- [248] D. Chen, Y. Li, J. Zhang, J. Zhou, Y. Guo, and H. Liu, “Magnetic Fe₃O₄ / ZnCr-layered double hydroxide composite with enhanced adsorption and photocatalytic activity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 185–186, no. 3, pp. 120–126, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.059.
- [249] I. P. T. I. and E. Suharyadi, “Crystallite Size-Lattice Strain Estimation and Optical Properties of Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ Nanoparticles,” *J. Phys. Conf. Ser. 1011*, pp. 0–5, 2018.
- [250] M. Qayoom, R. Bhat, K. A. Shah, A. H. Pandit, A. Firdous, and G. N. Dar, “Modified Solution Combustion Synthesis of Nickel-Doped Magnetite Nanoparticles and the Influence of Annealing on Their Optical , Electrical , and Magnetic Properties,” 2019, doi: 10.1007/s11664-019-07755-w.
- [251] H. El Ghandour, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, and M. I. M. Ismail, “Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, pp. 5734–5745, 2012.
- [252] J. S. Valente, J. Hernandez-Cortez, M. S. Cantu, G. Ferrat, and E. López-Salinas, “Calcined layered double hydroxides Mg-Me-Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts,” *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 340–345, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.08.020.
- [253] F. Kovanda, K. Jiráťová, J. Rymeš, and D. Koloušek, “Characterization of activated Cu/Mg/Al hydrotalcites and their catalytic activity in toluene combustion,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 18, no. 1–2, pp. 71–80, Jan. 2001, doi: 10.1016/S0169-1317(00)00032-6.
- [254] D. Bharali and R. C. Deka, “Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 525, pp. 64–76, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.060.
- [255] M. Kostić *et al.*, “Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered

- double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 159, pp. 332–341, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.05.015.
- [256] B. K. Nandi, A. Goswami, and M. K. Purkait, “Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 387–395, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.110.
- [257] Z. Yang *et al.*, “Magnetic nanomaterial derived from graphene oxide/layered double hydroxide hybrid for efficient removal of methyl orange from aqueous solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 408, no. 1, pp. 25–32, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.07.011.
- [258] Z. Tong, P. Zheng, B. Bai, H. Wang, and Y. Suo, “Adsorption performance of methyl violet via α -Fe₂O₃@porous hollow carbonaceous microspheres and its effective regeneration through a Fenton-like reaction,” *Catalysts*, vol. 6, no. 4, p. 58, 2016, doi: 10.3390/catal6040058.
- [259] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, and J. Liu, “Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes,” *Desalination*, vol. 268, no. 1–3, pp. 111–116, Mar. 2011, doi: 10.1016/J.DESAL.2010.10.006.
- [260] L. R. Bonetto, F. Ferrarini, C. De Marco, J. S. Crespo, R. Guégan, and M. Giovanela, “Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent,” *J. Water Process Eng.*, vol. 6, pp. 11–20, Jun. 2015, doi: 10.1016/J.JWPE.2015.02.006.
- [261] F. C. Wu, R. L. Tseng, S. C. Huang, and R. S. Juang, “Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 151, no. 1–3. Elsevier, pp. 1–9, Aug. 15, 2009. doi: 10.1016/j.cej.2009.02.024.
- [262] M. I. El-Khaiary, G. F. Malash, and Y. S. Ho, “On the use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems,” *Desalination*, vol. 257, no. 1–3, pp. 93–101, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.02.041.
- [263] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D. G. Evans, C. Forano, and X. Duan, “Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 125, no. 1–3, pp. 89–95, Oct. 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.04.037.
- [264] Z. He *et al.*, “Mechanistic insight into the charge carrier separation and molecular oxygen activation of manganese doping BiOBr hollow microspheres,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 629, pp. 355–367, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.jcis.2022.08.164.
- [265] Y. Li and F. S. Zhang, “Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash,” *Chem. Eng. J.*, vol. 158, no. 2, pp. 148–153, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.12.021.
- [266] Z. He, Y. Xia, J. Su, and B. Tang, “Fabrication of magnetically separable NiFe₂O₄/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ nanocomposites and excellent photocatalytic performance under visible light irradiation,” *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 88, pp. 195–203, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2018.11.025.
- [267] Z. He *et al.*, “Novel Z-scheme In₂S₃/Bi₂WO₆ core-shell heterojunctions with synergistic enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride,” *J. Clean. Prod.*, vol. 339, p. 130634, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2022.130634.
- [268] I. M. Ahmed and M. S. Gasser, “Adsorption study of anionic reactive dye from

- aqueous solution to Mg-Fe-CO₃ layered double hydroxide (LDH),” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, pp. 650–656, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.092.
- [269] R. Miandad *et al.*, “Untapped conversion of plastic waste char into carbon-metal LDOs for the adsorption of Congo red,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 511, pp. 402–410, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2017.10.029.
- [270] A. Zourou *et al.*, “Graphene oxide-CuFe₂O₄ nanohybrid material as an adsorbent of Congo red dye,” *Carbon Trends*, vol. 7, p. 100147, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.cartre.2022.100147.
- [271] R. Rahimi, H. Kerdari, M. Rabbani, and M. Shafiee, “Synthesis, characterization and adsorbing properties of hollow Zn-Fe₂O₄ nanospheres on removal of Congo red from aqueous solution,” *Desalination*, vol. 280, no. 1–3, pp. 412–418, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.04.073.
- [272] C. Kong, J. Li, F. Liu, Y. Song, and P. Song, “Synthesis of NiFe₂O₄ using degreasing cotton as template and its adsorption capacity for Congo Red,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 24, pp. 11337–11347, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1043589.
- [273] S. Rani, K. Sumanjit, and R. K. Mahajan, “Synthesis of mesoporous material SBA-3 for adsorption of dye congo red,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 8, pp. 3720–3731, 2016, doi: 10.1080/19443994.2014.985730.
- [274] G. Qi *et al.*, “Synthesis of mono-dispersed mesoporous Mn₂O₃ powders with micro-nanostructure for removing Congo red dye from aqueous solution,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 30, no. 5, pp. 930–939, May 2019, doi: 10.1016/j.appt.2019.02.007.
- [275] Y. Jia, J. Ni, P. Y. Wu, F. Fang, and Y. X. Zhang, “Fast removal of Congo red from aqueous solution by adsorption onto micro/nanostructured NiO microspheres,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 270, p. 115228, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115228.
- [276] M. A. Hasnat, M. M. Uddin, A. J. F. Samed, S. S. Alam, and S. Hossain, “Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 471–477, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.040.
- [277] S. Hammami, “Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d’oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels,” Université de Marne la Vallée, 2008.
- [278] H. Hassan and B. H. Hameed, “Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 912–918, Jul. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.04.040.
- [279] M. Muruganandham and M. Swaminathan, “Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology,” *Dye. Pigment.*, vol. 63, no. 3, pp. 315–321, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.dyepig.2004.03.004.
- [280] N. Panda, H. Sahoo, and S. Mohapatra, “Decolourization of Methyl Orange using Fenton-like mesoporous Fe₂O₃-SiO₂ composite,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 1, pp. 359–365, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.042.
- [281] H. A. A. Medien and S. M. E. Khalil, “Kinetics of the oxidative decolorization of some organic dyes utilizing Fenton-like reaction in water,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 147–153, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jksus.2010.04.002.
- [282] B. Royer *et al.*, “Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions-Kinetic and

- equilibrium study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1213–1222, May 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.028.
- [283] J. Feng, Y. Liu, L. Zhang, J. Zhu, J. Chen, and H. Xu, “Effects of calcination temperature on organic functional groups of TiO₂ and the adsorption performance of the TiO₂ for methylene blue,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 00, no. 00, pp. 1–12, 2019, doi: 10.1080/01496395.2019.1574822.
- [284] I. Harizi, D. Chebli, A. Bouguettoucha, S. Rohani, and A. Amrane, “A New Mg – Al – Cu – Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye : Characterization , Kinetics and Isotherm Analysis,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 5245–5261, 2019, doi: 10.1007/s13369-018-3526-2.
- [285] V. P. Dinh *et al.*, “Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 44, pp. 25847–25860, 2019, doi: 10.1039/c9ra04296b.
- [286] E. E. Abdel-Hady, R. Mahmoud, S. H. M. Hafez, and H. F. M. Mohamed, “Hierarchical ternary ZnCoFe layered double hydroxide as efficient adsorbent and catalyst for methanol electrooxidation,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 17, pp. 1922–1941, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.042.
- [287] N. Rattanachueskul, A. Saning, S. Kaowphong, N. Chumha, and L. Chuenchom, “Magnetic carbon composites with a hierarchical structure for adsorption of tetracycline, prepared from sugarcane bagasse via hydrothermal carbonization coupled with simple heat treatment process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 226, pp. 164–172, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2016.12.024.
- [288] J. L. G. Fierro, I. Melián-Cabrera, and M. López Granados, “Reverse topotactic transformation of a Cu-Zn-Al catalyst during wet Pd impregnation: Relevance for the performance in methanol synthesis from CO₂/H₂ mixtures,” *J. Catal.*, vol. 210, no. 2, pp. 273–284, 2002, doi: 10.1006/jcat.2002.3676.
- [289] S. Jauhar, S. Singhal, and M. Dhiman, “Manganese substituted cobalt ferrites as efficient catalysts for H₂O₂ assisted degradation of cationic and anionic dyes: Their synthesis and characterization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 486, pp. 210–218, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.apcata.2014.08.020.
- [290] Z. Xie, J. Zhou, J. Wang, C. P. François-Xavier, and T. Wintgens, “Novel Fenton-like catalyst Γ -Cu-Al₂O₃-Bi₁₂O₁₅Cl₆ with electron-poor Cu centre and electron-rich Bi centre for enhancement of phenolic compounds degradation and H₂O₂ utilization: The synergistic effects of Σ -Cu-ligand, dual-reaction centres and oxygen vaca,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 253, pp. 28–40, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.04.032.
- [291] A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, and Q. Zeng, “Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (II)-bicarbonate complexes with hydrogen peroxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 1–2, pp. 37–43, Feb. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.11.022.
- [292] X. S. Li, L. D. Xu, Y. B. Shan, B. F. Yuan, and Y. Q. Feng, “Preparation of magnetic poly(diethyl vinylphosphonate-co-ethylene glycol dimethacrylate) for the determination of chlorophenols in water samples,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1265, pp. 24–30, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.chroma.2012.09.083.
- [293] A. Jawad, Z. Chen, and G. Yin, “Bicarbonate activation of hydrogen peroxide: A new emerging technology for wastewater treatment,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 37, no. 6, pp. 810–825, 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61100-7.

- [294] A. Jawad, Y. Li, X. Lu, Z. Chen, W. Liu, and G. Yin, "Controlled leaching with prolonged activity for Co-LDH supported catalyst during treatment of organic dyes using bicarbonate activation of hydrogen peroxide," *J. Hazard. Mater.*, vol. 289, pp. 165–173, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.056.
- [295] N. Mohan, N. Balasubramanian, and C. A. Basha, "Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse," *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no. 1–2, pp. 644–651, Aug. 2007, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2007.01.063.
- [296] P. Kariyajjanavar, "Degradation of Textile Wastewater by Electrochemical Method," *J. Waste Water Treat. Anal.*, vol. 02, no. 01, 2011, doi: 10.4172/2157-7587.1000110.
- [297] J. Singh and A. S. Dhaliwal, "Electrochemical and photocatalytic degradation of methylene blue by using rGO/AgNWs nanocomposite synthesized by electroplating on stainless steel," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 160, p. 110358, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.JPCS.2021.110358.
- [298] M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, and A. Ansari, "Electrochemical degradation of methylene blue dye using a graphite doped PbO₂ anode: Optimization of operational parameters, degradation pathway and improving the biodegradability of textile wastewater," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 6847–6864, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.ARABJC.2020.06.038.
- [299] E. M. Cuerda-correa, M. F. Alexandre-franco, and C. Fern, "Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview," *Water*, vol. 12, p. 102, 2019.
- [300] D. A. House, "Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate," *Chem. Rev.*, vol. 62, no. 3, pp. 185–203, 1962, doi: 10.1021/cr60217a001.
- [301] S. Song *et al.*, "Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂–Sb/PbO₂ electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 11, pp. 3606–3613, Apr. 2010, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2010.01.101.
- [302] H. Lin, J. Niu, J. Xu, Y. Li, and Y. Pan, "Electrochemical mineralization of sulfamethoxazole by Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode: Kinetics, reaction pathways, and energy cost evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 97, pp. 167–174, May 2013, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.03.019.
- [303] Y. Wang, Z. Shen, and X. Chen, "Effects of experimental parameters on 2,4-dichlorophenol degradation over Er-chitosan-PbO₂ electrode," *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 867–874, Jun. 2010, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2010.02.018.
- [304] T. A. Kenova, G. V. Kornienko, O. A. Golubtsova, V. L. Kornienko, and N. G. Maksimov, "Electrochemical degradation of Mordant Blue 13 azo dye using boron-doped diamond and dimensionally stable anodes: influence of experimental parameters and water matrix," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, no. 30, pp. 30425–30440, 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2977-z.
- [305] J. L. D. da S., M. L., G. L. de M., S. J.I., and C. L. Z. de P. e S., "Electrochemical process and Fenton reaction followed by lamellar settler to oil/surfactant effluent degradation," *J. Water Process Eng.*, vol. 31, p. 100841, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JWPE.2019.100841.
- [306] O. Simond, V. Schaller, and C. Comminellis, "Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 42, no. 13–14, pp. 2009–2012, Jan. 1997, doi: 10.1016/S0013-4686(97)85475-8.
- [307] D. H. S. Santos *et al.*, "Electrochemical degradation and toxicity evaluation of reactive

- dyes mixture and real textile effluent over DSA® electrodes,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 153, no. February, p. 107940, 2020, doi: 10.1016/j.cep.2020.107940.
- [308] K. Sarmah and S. Pratihari, “Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Application of Iron Oxalate Capped Fe, Fe-Cu, Fe-Co, and Fe-Mn Oxide Nanomaterial,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 310–324, 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b01673.
- [309] A. Ansari and D. Nematollahi, “A comprehensive study on the electrocatalytic degradation, electrochemical behavior and degradation mechanism of malachite green using electrodeposited nanostructured β -PbO₂ electrodes,” *Water Res.*, vol. 144, pp. 462–473, Nov. 2018, doi: 10.1016/J.WATRES.2018.07.056.
- [310] K. C. Nakamura *et al.*, “Electrochemically-driven mineralization of Reactive Blue 4 cotton dye: On the role of in situ generated oxidants,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 840, pp. 415–422, May 2019, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2019.04.016.
- [311] Y. Wang, C. Shen, L. Li, H. Li, and M. Zhang, “Electrocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution by a cobalt-doped modified lead dioxide electrode: influencing factors and energy demand,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 36, pp. 30598–30610, 2016, doi: 10.1039/c5ra27382j.
- [312] Y. Yao, M. Li, Y. Yang, L. Cui, and L. Guo, “Electrochemical degradation of insecticide hexazinone with Bi-doped PbO₂ electrode: Influencing factors, intermediates and degradation mechanism,” *Chemosphere*, vol. 216, pp. 812–822, Feb. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.10.191.
- [313] J. Singh and A. S. Dhaliwal, “Electrochemical and photocatalytic degradation of methylene blue by using rGO/AgNWs nanocomposite synthesized by electroplating on stainless steel,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 160, no. May 2021, p. 110358, 2022, doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110358.
- [314] D. Rajkumar, B. J. Song, and J. G. Kim, “Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds,” *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.dyepig.2005.07.015.
- [315] R. M. Belal, M. A. Zayed, R. M. El-Sherif, and N. A. A. Ghany, “Electrochemical Degradation and Degree of Mineralization of the BY28 Dye in a Supporting Electrolyte Mixture Using an Expanded Dimensionally Stable Anode,” *Electrocatalysis*, vol. 13, pp. 26–36, 2022, doi: 10.1007/s12678-021-00680-9.
- [316] A. Belghit, S. Merouani, O. Hamdaoui, A. Alghyamah, and M. Bouhelassa, “Influence of processing conditions on the synergism between UV irradiation and chlorine toward the degradation of refractory organic pollutants in UV/chlorine advanced oxidation system,” *Sci. Total Environ.*, vol. 736, p. 139623, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139623.
- [317] H. Dong, Z. Qiang, J. Hu, and J. Qu, “Degradation of chloramphenicol by UV/chlorine treatment: Kinetics, mechanism and enhanced formation of halonitromethanes,” *Water Res.*, vol. 121, pp. 178–185, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.watres.2017.05.030.
- [318] Z. Wu *et al.*, “Roles of reactive chlorine species in trimethoprim degradation in the UV/chlorine process: Kinetics and transformation pathways,” *Water Res.*, vol. 104, pp. 272–282, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.08.011.
- [319] X. Li, H. Xu, and W. Yan, “Effects of twelve sodium dodecyl sulfate (SDS) on electro-

- catalytic performance and stability of PbO₂ electrode,” *J. Alloys Compd.*, vol. 718, pp. 386–395, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.147.
- [320] D. Rajkumar, B. J. Song, and J. G. Kim, “Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds,” *Dye. Pigment.*, vol. 72, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.DYEPIG.2005.07.015.
- [321] N. Cyril, J. B. George, L. Joseph, and V. P. Sylas, “Catalytic Degradation of Methyl Orange and Selective Sensing of Mercury Ion in Aqueous Solutions Using Green Synthesized Silver Nanoparticles from the Seeds of *Derris trifoliata*,” *J. Clust. Sci.*, vol. 30, no. 2, pp. 459–468, 2019, doi: 10.1007/s10876-019-01508-9.
- [322] W. He, Y. Liu, J. Ye, and G. Wang, “Electrochemical degradation of azo dye methyl orange by anodic oxidation on Ti₄O₇ electrodes,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 16, pp. 14065–14072, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9538-6.
- [323] C. A. Martı and S. Ferro, “Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes,” pp. 1324–1340, 2006, doi: 10.1039/b517632h.
- [324] A. P. T. Ossowski and R. B. E. Siedlecka, “Electrochemical degradation of textile dyes in a flow reactor: effect of operating conditions and dyes chemical structure,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 929–942, 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1704-0.
- [325] H. Yang, J. Liang, L. Zhang, and Z. Liang, “Electrochemical oxidation degradation of methyl orange wastewater by Nb/PbO₂ electrode,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 1121–1134, 2016, doi: 10.1016/s1452-3981(23)15910-4.
- [326] G. Wang, Y. Liu, J. Ye, Z. Lin, and X. Yang, “Electrochemical oxidation of methyl orange by a Magnéli phase Ti₄O₇ anode,” *Chemosphere*, vol. 241, p. 125084, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125084.
- [327] M. A. Sanromán, M. Pazos, M. T. Ricart, and C. Cameselle, “Electrochemical decolourisation of structurally different dyes,” *Chemosphere*, vol. 57, no. 3, pp. 233–239, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.06.019.

RÉSUMÉ

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement des nouveaux matériaux hydroxydes/oxydes pour le traitement des eaux usées. Le but étant d'éliminer deux types de colorants par différentes techniques. Dans cette optique, une synthèse des hydroxydes à base de cuivre ont été menée par la méthode de coprécipitation, ensuite la caractérisation structurale et morphologique a été réalisée.

Le nouveau matériau mésoporeux $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ dopé au fer préparé a été ensuite utilisé comme adsorbant pour éliminer deux colorants anioniques : le Rouge congo et le Méthyle orange. Il est caractérisé par une surface spécifique très élevée par rapport au $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ non dopé permettant une capacité d'adsorption élevée. Le procédé de type Fenton a produit un matériau facilement régénérable avec une faible perte de capacité d'adsorption. Ce matériau a fourni des performances stables qui permettent son utilisation prolongée dans le traitement des eaux usées contenant surtout le Rouge congo.

L'hydroxyde double lamellaire à base de cuivre synthétisé (HDL) a été également utilisé comme adsorbant et catalyseur de type Fenton, ainsi que comme électro-catalyseur dans le but d'éliminer le Méthyle orange et le Bleu de méthylène. Cette argile a montré une capacité d'adsorption élevée de Méthyle orange à différentes valeurs de pH. Cependant, en ce qui concerne la réutilisation efficace de ce matériau par effet mémoire, des recherches supplémentaires sont nécessaires. D'autre part, le BM pouvait être efficacement éliminé par le procédé photo-Fenton. Ainsi que l'activation de H_2O_2 par le bicarbonate améliore significativement le rendement de ce procédé. Les résultats de cette étude suggèrent aussi la faisabilité d'appliquer l'électrode en HDL synthétisé « CZC-HT » comme une anode efficace dans le traitement des eaux usées industrielles contenant un colorant ou un mélange plus complexe de colorants.

Mots clés : Dichlorure de cuivre tribasique, Hydroxydes doubles lamellaires, Adsorption, Procédé Fenton-like, Oxydation anodique, Colorants.

Abstract

This thesis is part of the development of new hydroxides/oxides materials for wastewater treatment. The goal is to eliminate two types of dyes using different techniques. With this in mind, the synthesis of copper-based hydroxides was carried out by the coprecipitation method, then the structural and morphological characterization was carried out.

The new iron-doped mesoporous $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ material was prepared and then used as an adsorbent to remove two anionic dyes: Congo red and Methyl orange. It is characterized by

a very high specific surface area compared to undoped $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ allowing a high adsorption capacity. The Fenton-type process produced an easily regenerable material with little loss of adsorption capacity. This material provided stable performance allowing its prolonged use in the treatment of wastewater containing mainly Congo Red.

The synthesized copper-based layered double hydroxide (LDH) was also used as an adsorbent and Fenton-type catalyst, as well as an electrocatalyst to eliminate Methyl orange (MO) and Methylene blue (MB). This clay showed a high adsorption capacity of Methyl orange at different pH values. However, regarding the effective reuse of this material through the memory effect, further research is needed. On the other hand, MB could be effectively removed by the photo-Fenton process. As well as the activation of H_2O_2 by bicarbonate significantly improves the yield of this process. The results of this study also suggest the feasibility of applying the synthesized LDH electrode "CZC-HT" as an effective anode in the treatment of industrial wastewater containing a dye or a more complex mixture of dyes.

Key words: Tribasic copper dichloride, Double layered hydroxides, Adsorption, Fenton-like process, Anodic oxidation, Dyes.

ملخص

تعد هذه الأطروحة جزءًا من تطوير مواد هيدروكسيد/أكسيد جديدة لمعالجة المياه الملونة. الهدف هو القضاء على نوعين من الأصباغ باستخدام تقنيات مختلفة. ومع أخذ ذلك في الاعتبار، تم تحضير هيدروكسيدات النحاس بطريقة الترسيب، ثم إجراء التوصيف الهيكلي والمورفولوجي.

تم تحضير مادة $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ الجديدة المنشط بالحديد ثم استخدامها كمادة ممتزة لإزالة صبغتين أنيونيتين أحمر الكونغو والميثيل البرتقالي، التي تتميز بمساحة سطحية محددة عالية جدًا مقارنة بـ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ غير المنشط، مما يسمح بقدرة امتزاز عالية. أنتجت العملية من نوع فنتون مادة قابلة للتجديد بسهولة مع فقدان قليل لقدرة الامتزاز. قدمت هذه المادة أداءً مستقرًا مما يسمح باستخدامها لفترة طويلة في معالجة مياه المياه الملونة التي تحتوي بشكل أساسي على اللون أحمر الكونغو.

تم أيضًا استخدام هيدروكسيد الصفائح المزدوج المحضر "CZC-HT" المركز على النحاس كمتز ومحفز من نوع فنتون، بالإضافة إلى محفز كهربائي بهدف التخلص من الميثيل البرتقالي وأزرق الميثيل. أظهر هذا الأخير قدرة امتزاز عالية للميثيل البرتقالي عند قيم pH مختلفة. ومع ذلك، فيما يتعلق بإعادة الاستخدام الفعال لهذه المواد من خلال فعل الذاكرة هناك حاجة إلى مزيد من البحث. من ناحية أخرى، يمكن إزالة أزرق الميثيل بشكل فعال من خلال عملية فنتون الضوئية. وكذلك تفعيل H_2O_2 بواسطة البيكربونات أدى إلى تحسين مردود هذه العملية بشكل ملحوظ. تشير نتائج هذه الدراسة أيضًا إلى إمكانية استعمال القطب الكهربائي "CZC-HT" المحضر كأداة فعالاً في معالجة المياه الملونة التي تحتوي على صبغة أو خليط أكثر تعقيداً من الأصباغ.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي كلوريد النحاس، هيدروكسيدات الصفائح المزدوجة، الامتزاز، عملية تشبه الفنتون، الأكسدة الأنودية، الأصباغ.

