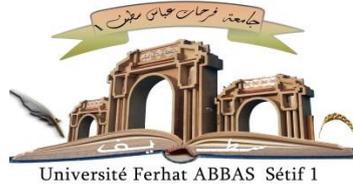


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie Des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Chimique

Par

MANAA Zoubir

THÈME

Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène.

Soutenue le 06 / 02 / 2020 devant le Jury:

**BENAICHA Mohamed
CHEBLI Derradji**

**Professeur Univ. Ferhat Abbas Sétif 1
M.C.A Univ. Ferhat Abbas Sétif 1**

**Président
Directeur de
thèse**

**BOUGUETTOUCHA
Abdellah**

Professeur Univ. Ferhat Abbas Sétif 1

Co-Directeur

**OUANNES Ali
REFFAS Abdelbaki
KAHOUL Fares**

**Professeur Univ. Kasdi Merbah Ouargla
M.C.A Univ. Mohamed Boubiaf M'sila
M.C.A Univ. Mohamed Boubiaf M'sila**

**Examineur
Examineur
Examineur**

REMERCIEMENTS

C'est tout à fait logique que mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse monsieur **CHEBLI Derradji**, qui m'a donné l'opportunité de réaliser ce travail, m'a permis de m'enrichir sur le plan scientifique. Je le remercie pour sa compréhension, de nos longues discussions, ses conseils, sa patience et sa présence inconditionnelle qui ont fortement contribué aux résultats de ce travail.

J'adresse mes profonds et sincères remerciements au professeur **BOUGUETTOUCHE Abdallah**, co-directeur de cette thèse, qui m'a apporté leur aide, par leurs conseils ou leurs connaissances scientifiques.

Je tiens à remercier monsieur **AMRANE Abdeltif**, pour sa contribution et recommandation durant la rédaction de l'article.

Je tiens à remercier monsieur **BENAICHA Mohamed** Professeur de l'Enseignement Supérieur à la Faculté des Technologie de l'université Ferhat Abbas Sétif-1, de l'honneur qu'il m'a témoigné en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur **REFFAS Abdelbaki** maître de conférences A à l'université de Mohamed Boudiaf M'sila pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et pour avoir accepté d'être examinateur de ce travail.

Je tiens également à remercier monsieur **KAHOUL Fares** maître de conférences A à l'université de Mohamed Boudiaf M'sila, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner et de juger ce travail.

J'exprime ma reconnaissance à **Monsieur OUANNES Ali**, Professeur de l'Enseignement Supérieur à l'université Kasdi Merbah Ouargla, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Grand merci à mon ami Dr **ATOUT Hicham** pour tous leurs aides, leurs conseils, et leur accompagnement durant la réalisation de ce travail. Merci à tous les post-doctorants et doctorants du laboratoire LGPC, qui m'ont soutenu et dont la joie de vivre et la bonne humeur ont rendu mon séjour dans ce laboratoire inoubliable.

Je n'oublie pas de remercier vivement monsieur **REJACHETAT Abdelhamid**, mon chef de laboratoire de répression de fraude de Sétif et tous mes collègues pour les compréhensions et les encouragements.

Résumé

Ce travail a été effectué afin d'évaluer les différents procédés du type Fenton en particulier photo Fenton-like et Fenton-like couplé avec le microonde en milieu homogène et hétérogène. Les procédés sont appliqués pour la dégradation d'une molécule organique choisie comme modèle d'une micropolluante « le BPV » dans une solution. Le premier procédé étudié est le photo Fenton-like homogène en utilisant le fer et le cuivre comme catalyseur et le H₂O₂ comme oxydant. Les résultats obtenus montrent que le Fe³⁺ est largement efficace en comparaison avec le Cu²⁺, avec la possibilité du recyclage de la boue du fer. L'étude des différents paramètres a permis de mettre en évidence que l'UV, les concentrations des polluants et les concentrations des réactifs de Fenton ont une incidence significative sur la performance du procédé. Dans le deuxième procédé, des catalyseurs hétérogènes à base des métaux de transition de type hydrotalcite et ses dérivés ont été testés. Dans ce cas, la dégradation du BPV est suivie d'un mécanisme différent et plus compliqué. Les matériaux synthétisés sont caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques (pH_{pzc}, DRX, FTIR, granulométrie, UV-DRS, ATG/ATD, MEB-EDX). En plus, les principaux paramètres qui peuvent affecter l'efficacité de dégradation ont été étudiés. L'étude de la durabilité des solides montre que le matériau HDLC500 reste plus stable en comparaison avec HDL après leurs réutilisations. Le procédé Fenton-like homogène et hétérogène assisté par l'irradiation des micro-ondes montre une efficacité remarquable pour la dégradation du bleu patenté V, notamment un taux de dégradation élevé dans un temps de traitement très court (quelques minutes). Les mécanismes réactionnels proposés de chaque procédé sont expliqués en détail pour mettre en évidence toutes les réactions et les interactions entre les réactifs, les catalyseurs, la molécule cible et les intermédiaires...etc.

Mots clés : Fenton-like, dégradation, polluant, catalyseur homogène, catalyseur hétérogène.

Abstract

This work was carried out in order to evaluate the various processes of the homogeneous and heterogeneous Fenton-like to degrade the patent blue V as pollutant (PBV) model in aqueous solution. The first process studied is the homogeneous photo Fenton-like using iron and copper in the presence of the H₂O₂. The results obtained show that Fe³⁺ is most effective in comparison with Cu²⁺. The study of the different parameters revealed that the UV, the pollutant concentrations and the Fenton reagents concentrations (catalyst and oxidant) have a significant impact on the process performance. In the second process, synthetic materials (hydrotalcites and derivatives) containing the transition metals iron and copper were tested. In this case, the degradation of PBV is followed by a different and more complicated mechanism. The synthesized materials are characterized by several methods (pH_{pzc}, DRX, FTIR, granulometry, UV-DRS, ATG/ATD, MEB-EDX). In addition, the main parameters that can affect the degradation efficiency have been studied. The stability of the solids was evaluated by determining iron and dissolved copper concentrations and reuse in successive cycles. The homogeneous and heterogeneous Fenton-like process assisted by the irradiation of microwaves shows a remarkable efficiency for the degradation of the patent blue V, in particular a high degradation rate in a very short treatment time (a few minutes). The proposed reaction mechanisms of each process are explained in detail to demonstrate all the reactions and interactions between the reagents, the catalysts, the target molecule and the intermediates ... etc.

Keywords : Fenton-like, degradation, pollutant, homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst

ملخص

يهدف هذا العمل الى توضيح مختلف الطرق المعروفة باسم الفنتون او شبه الفنتون من اجل معالجة مادة عضوية ملوثة في محلول. اخترنا الملون الغدائي BPV للقيام بهذه الدراسة. في البداية استعملنا الفوطو الفنتون المتجانس باستعمال العنصرين Fe³⁺ و Cu²⁺ حيث بينا مختلف العوامل المؤثرة في التفاعل واستنتجنا ان المحفز Fe³⁺ اعطى فعالية كبير في عملية التخلص من الملوث مقارنة بالمحفز Cu²⁺ كما انه اكثر اقتصادية و اقل تأثير سلبي على البيئة. الطريقة الاخرى من بين انواع تفاعلات الفنتون هي الفوطوفنتون الغير متجانس و الذي جاء لمعالجة سلبيات الفنتون المتجانس. في هذه الطريقة استعملنا محفزات صلبة محضرة في المختبر و التي هي عبارة عن هيدروتالسيت و مشتقاتها. قمنا في هذه المرحلة بدراسة مختلف العوامل التي لها تأثير على كفاءة العملية في معالجة الملوث موضوع الدراسة. من اجل اثبات مردودية المحفز و استقراره اثناء عملية الفنتون قمنا بتحديد نسب المعادن الفعالة المتحللة و ايضا امكانية تدويره لعدة عمليات متتالية. اخيرا اختبرنا فعالية نوع اخر من الفنتون و هو استبدال الاشعاع الضوئي بالاشعاع الكهرومغناطيسي و ذلك باستخدام نوعي المحفزين المتجانس و غير المتجانس مع دراسة مختلف العوامل المؤثرة في التفاعل. النتائج برهنت بوضوح الكفاءة و المردودية العالية لهذه الطريقة حيث حصلنا على نسبة تدهور عالية للملوث في وقت صغير جدا (بضع دقائق). الية التفاعل لكل طريقة من الطرق المدروسة و التي تم اقتراحها من خلال هذا العمل هي من اجل توضيح و شرح مختلف التفاعلات و التجاذبات بين مختلف العناصر من محفزات و المواد الملوثة و مشتقاتها, الى غير ذلك.

الكلمات المفتاح : الفنتون و شبه الفنتون, التدهور, الملوث, المحفز المتجانس, المحفز غير المتجانس

SOMMAIRE

Remerciement

Liste des tableaux

Listes des figures

Introduction générale.....1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : synthèse bibliographique.....4

I. Introduction : Enjeux des eaux dans le monde et dans l'Algérie.....4

II. Pollution des ressources en eau par les rejets industriels.....5

II.1 Définition.....5

II.2 Problématique des micropolluants : causes et conséquences.....5

III. Procédés d'élimination des micropolluants dans les eaux.....8

III.1 Procédés classiques d'élimination des micropolluants dans les eaux.....8

III.1.1 Méthodes physiques.....8

III.1.2 Méthodes biologique.....9

III.1.3 Méthodes classiques d'oxydation chimiques.....9

III.2 Procédés d'oxydations avancées.....10

III.2.1 Généralité.....10

III.2.2 Caractéristiques des radicaux libres OH^\bullet12

III.2.3 Réactivité des radicaux d'hydroxyle.....13

III.2.4 Procédés de Fenton.....14

III.2.4.1 Généralité.....14

III.2.4.2 Mécanisme réactionnel de Fenton.....14

III.2.4.3 Procédé de Fenton-like homogène.....15

III.2.4.3.1 Métaux de transition.....15

III.2.4.3.2 Procédé de Fenton-like homogène Fe³⁺/H₂O₂.....	16
III.2.4.3.3 Procédé de Fenton-like homogène Cu²⁺/H₂O₂.....	19
III.2.4.4 Procédé de Fenton-like hétérogène.....	21
III.2.4.4.1 Minéraux à base du fer ou/et du cuivre.....	21
III.2.4.4.2 Hydroxyde double lamellaire (HDL).....	21
III.2.4.4.2.1 Généralité.....	21
III.2.4.4.2.2 Méthodes de synthèse.....	23
III.2.4.4.2.3 Application des hydroxydes doubles lamellaires et leurs dérivées dans le procédé Fenton-like hétérogène.....	25
III.2.4.4.2.4 Mécanisme réactionnelle du procédé de Fenton hétérogène.....	28
III.2.4.5 Procédés de Fenton-like modifié.....	30
III.2.4.5.1 Procédé de photo Fenton-like.....	30
III.2.4.5.2 Procédé de Fenton-like assisté par les microondes.....	32
III.2.4.5.2.1 Généralité.....	32
III.2.4.5.2.2 Mécanisme de réaction de Fenton assisté par l'irradiation des microondes.....	32
III.2.4.5.2.3 Application de l'irradiation par les microondes dans la réaction de Fenton.....	34
Conclusion.....	35
Références du chapitre I.....	36

**CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES
ANALYTIQUES**

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques.....	52
Introduction.....	52

I. Réactifs chimiques.....	52
I.1 Le polluant modèle.....	52
I.2 Réactifs.....	53
II. Equipements et dispositifs expérimentaux.....	54
III Méthodes et techniques analytiques.....	56
III.1 Méthodes de préparation des catalyseurs.....	56
III.1.1 Catalyseur homogène.....	56
III.1.2 Catalyseur hétérogène.....	56
III.1.2.1 Optimisation de la composition du HDL.....	56
III.1.2.2 Application du plan expérimental de mélange pour déterminer la composition optimale de l'hydroxyde double lamellaire MgCuFe-CO₃.....	57
III.2 Méthode de caractérisation.....	58
III.2.1 Point isoélectrique.....	58
III.2.2 Diffraction des rayons X.....	59
III.2.3 Analyse thermique (ATG/ATD).....	59
III.2.4 Spectroscopie Infrarouge.....	60
III.2.5 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX).....	60
III.2.6 Analyse granulométrique.....	60
III.2.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (SRD).....	61
III.3 Techniques analytiques.....	61
III.3.1 Détermination des concentrations de BPV.....	61
III.3.2 Dosage de fer et de cuivre dissous.....	62
III.3.3 Détermination des sous produits de minéralisation de BPV.....	62
VI. Protocoles expérimentales.....	67
VI.1 Procédé de photo Fenton-like homogène.....	67
VI.2 Procédé de photo Fenton-like hétérogène.....	67

VI.3 Procédé de Fenton-like homogène assisté par l'irradiation des microondes.....	68
VI.4 Procédé de Fenton-like hétérogène assisté par l'irradiation des microondes.....	69
Références de chapitre II.....	70
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
Chapitre III : Résultats et discussions.....	72
I. Etude de la dégradation du BPV par le procédé photo Fenton-like homogène.....	72
I.1 Etude de dégradation de BPV par le système UV/Fe³⁺/H₂O₂.....	72
I.1.1 Effet de l'irradiation par UV.....	72
I.1.2 Effet de pH.....	73
I.1.3 Effet de concentration du polluant BPV.....	75
I.1.4 Effet de concentration de l'oxydant H₂O₂.....	76
I.1.5 Effet de concentration du catalyseur Fe³⁺.....	77
I.1.6 Réutilisation des boues générées dans le procédé de photo Fenton-like.....	79
I.2 Etude de dégradation de BPV par le système UV/Cu²⁺/H₂O₂.....	80
I.2.1 Effet de l'irradiation par UV.....	80
I.2.2 Effet de pH.....	81
I.2.3 Effet de concentration du polluant BPV.....	82
I.2.4 Effet de concentration de l'oxydant H₂O₂.....	83
I.2.5 Effet de concentration du catalyseur Cu²⁺.....	84
I.3 Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par les procédés UV/Fe³⁺/H₂O₂ et UV/Cu²⁺/H₂O₂.....	86
II. Etude de dégradation du BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène.....	87
II.1 Détermination de la composition optimale du HDL non calciné et calciné.....	87
II.2 Optimisation.....	88

II.3 Caractérisation des catalyseurs.....	92
II.3.1 Point isoélectrique.....	92
II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	94
II.3.3 Spectroscopie infrarouge.....	95
II.3.3 Analyse de microscopie électronique de balayage MEB/EDX.....	95
II.3.4 Analyse de distribution des tailles des pores.....	97
II.3.5 Analyse thermogravimétrique.....	98
II.3.6 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (SRD).....	100
II.4 Etude des paramètres influençant sur l'efficacité du procédé photo Fenton-like hétérogène.....	101
II.4.1 Effet du pH initial.....	101
II.4.2 Effet de concentration du BPV.....	103
II.4.3 Effet de concentration du catalyseur.....	104
II.4.4 Effet de concentration de H₂O₂.....	106
II.5 Etude de stabilité et réutilisation des catalyseurs.....	108
II.6 Mécanisme de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène en utilisant HDL_{opt} et HDLC500_{opt}.....	111
III. Etude de dégradation de BPV par le procédé Fenton-like assisté par l'irradiation des microondes.....	112
III.1 Etude de dégradation de BPV par Fenton-like homogène.....	112
III.1.1 Etude de dégradation de BPV par le système MO/Fe³⁺/H₂O₂.....	112
III.1.2 Etude de la dégradation du BPV par le système MO/Cu²⁺/H₂O₂.....	117
III.1.3 Mécanisme proposé de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like homogène assisté par les microondes.....	122

III.2 Etude de la dégradation du BPV par Fenton-like hétérogène sous l'irradiation du MO.....	123
III.2.1 Etude de la dégradation du BPV par le système MO/ HDL_{opt}/H₂O₂.....	123
III.2.2 Etude de la dégradation de BPV par le système MO/HDLC500_{opt}/H₂O₂.....	124
III.2.3 Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène assisté par les microondes.....	125
IV Etude de minéralisation de la molécule BPV	126
Références de chapitre III.....	128

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1 : Potentiel d'oxydation de quelques radicaux.....	11
Tableau I-2 : Principaux inconvénients de procédé Fenton et les solutions proposées dans la littérature.....	18
Tableau I-3 : Principaux publications de l'application des HDLs ou ses dérivées dans le procédé Fenton-like hétérogène.....	27

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

Tableau II-1 : Les propriétés physico-chimiques du BPV.....	53
Tableau II-2 : les réactifs utilisés pour la réalisation de ce travail.....	54
Tableau II-3 : Rapport de composition de la matrice de la phase HDL.....	57
Tableau II-4 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système photo Fenton-like homogène.....	67
Tableau II-5 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système photo Fenton-like hétérogène.....	68
Tableau II-6 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système Fenton-like homogène assisté par les micro-ondes.....	68
Tableau II-7 : Les conditions opératoires de la réaction de dégradation du BPV par le système Fenton hétérogène assisté par les micro-ondes.....	69

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : Taux d'élimination par adsorption et par photo Fenton-like hétérogène pour toutes les matrices.....	90
Table III.2 : Analyse de variance et les paramètres statistiques du modèle pour le HDL...	91
Tableau III.3 : Analyse de variance et les paramètres statistiques du modèle pour le HDLC500.....	93
Tableau III-4 : Composition élémentaire de l'analyse EDX pour le HDL _{opt} et le HDLC500 _{opt}	98

Table III-5 : Concentrations de Fe et Cu dissout dans les solutions.....	110
Tableau III-6 : Sous produits de minéralisation de BPV par le procédé photo Fenton-like homogène.....	126

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Répartition du volume d'eau douce sur la terre.....	5
Figure I-2 : Classification des différents procédés d'oxydations avancées.....	12
Figure I-3 : Mécanisme de la réaction de Fenton-lik Fe^{3+}/H_2O_2	17
Figure I-4 : Mécanisme de la réaction de Fenton-lik Fe^{3+}/H_2O_2	20
Figure I-5 : Représentation schématique d'une phase de type HDL.....	22
Figure I-6 : Méthodes de synthèse du HDL.....	23
Figure I-7 : Dispositif expérimental da la méthode de co-précipitation.....	25
Figure I-8 : Mécanisme réactionnel de Fenton hétérogène.....	30
Figure I-9 : Principaux réactions de procédé photo Fenton homogène.....	31
Figure I-10 : Mécanisme de la réaction de Fenton homogène assisté par l'irradiation des micro-ondes.....	33
Figure I-11 : Mécanisme réactionnel de procédé Fenton hétérogène assisté par les microondes.....	34

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

Figure II-1 : Le spectre et la structure chimique du bleu patent V.....	52
Figure II-2 : Dispositif expérimental de photo Fenton-like.....	55
Figure II-3 : Dispositif expérimental de Fenton-like sous irradiation du MO.....	55
Figure II-4 : Courbe d'étalonnage du colorant BPV.....	62
Figure II-5 : Courbe d'étalonnage des sulfates	64

Figure II-6 : Courbe d'étalonnage des sulfates.....65

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III-1 : Effet de l'irradiation par UV sur l'efficacité de dégradation de BPV.....72

Figure III-2 : Effet de pH sur l'efficacité de dégradation de BPV.....74

Figure III-3 : Effet de la concentration du polluant BPV sur l'efficacité de dégradation.....75

Figure III-4 : Effet de la concentration de l'oxydant H₂O₂ sur l'efficacité de dégradation du BPV.....76

Figure III-5 : Effet de la concentration du catalyseur Fe³⁺ sur l'efficacité de dégradation du BPV.....78

Figure III-6a : Représentation schématique du recyclage des boues généré dans le processus de photo Fenton-like homogène.....79

Figure III-6b: Efficacités de dégradation de PBV pour 4 cycles de réutilisation.....79

Figure III-7 : Effet de l'irradiation par UV sur l'efficacité de dégradation de BPV.....81

Figure III-8 : Effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BPV.....82

Figure III-9 : Effet de concentration de BPV sur l'efficacité de dégradation de BPV.....83

Figure III-10 : Effet de concentration de H₂O₂ sur l'efficacité de dégradation de BPV.....84

Figure III-11 : Effet de la concentration de Cu²⁺ sur l'efficacité de dégradation du BPV...85

Figure III-12 : Mécanisme proposé pour la dégradation de BPV par les systèmes homogènes UV/H₂O₂/Fe²⁺ et UV/Cu²⁺/H₂O₂.....86

Figure III-13 : Représentation triangulaire du mélange ternaire (Mg, Cu, Fe) pour le HDL.....90

Figure III-14 : Représentation triangulaire du mélange ternaire (Mg, Cu, Fe) pour le HDLC500.....91

Figure III-15 : Point de zéro charge pHPZC (a) les matrices HDL (M1 à M7), (b) HDL optimale.....93

Figure III-16 : Diffraction des rayons X des HDL _{opt} et HDLC500 _{opt}	94
Figure III-17 : Spectroscopie infrarouge des HDL _{opt} et HDLC500 _{opt}	95
Figure III-18 : Images MEB: (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	96
Figure III-19 : Distribution granulométrique de l'hydroxyde double lamellaire (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	98
Figure III-20 : ATG et ATD du HDL _{opt} et HDLC500 _{opt}	100
Figure III-21 : Spectre de réflectance diffuse UV-Vis de LDH _{opt} , LDHC500 _{opt}	101
Figure III-22 : Effet de pH sur l'élimination du BPV par adsorption et photo Fenton-like hétérogène (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	102
Figure III-23 : Effet de concentration du BPV sur l'efficacité de dégradation (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	104
Figure III-24 : Effet de concentration des catalyseurs sur l'efficacité de dégradation : (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	106
Figure III-25 : Effet de concentration de H ₂ O ₂ sur l'efficacité de dégradation: (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	108
Figure III-26 : Réutilisation des catalyseurs (a) HDL _{opt} , (b) HDLC500 _{opt}	109
Figure III-27 : Mécanisme proposé de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène en utilisant les catalyseurs HDL _{opt} et HDLC500 _{opt}	111
Figure III-28 : Les principaux facteurs influençant le système Fenton-like homogène MO/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ . (a) : Effet de pH, (b) : Effet de concentration de BPV, (c) : Effet de concentration de Fe ³⁺ , (d) : Effet de H ₂ O ₂ , (e) : Effet de la puissance du MO.....	115
Figure III-29 : Les principaux facteurs influençant le système Fenton-like homogène MO/Cu ²⁺ /H ₂ O ₂ . (a) : Effet de pH, (b) : Effet de concentration de BPV, (c) : Effet de concentration du Fe ³⁺ , (d) : effet de H ₂ O ₂ , (e) effet de la puissance du MO.....	120
Figure III-30 : Mécanisme proposé de la réaction d'oxydation de BPV par le procédé Fenton-like homogène sous l'irradiation par le MO.....	122

Figure III-31 : Dégradation de BPV par le système MO/HDL _{opt} /H ₂ O ₂	123
Figure III-32 : Dégradation de BPV par le système MO/HDLC500 _{opt} /H ₂ O ₂	124
Figure III-33 : Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène assisté par les micro-ondes.....	125

Liste des abréviations

ACE	Acetaminophene
ANOVA	Analyse de variance
AO	Acridine
AOG	Acide Orange G
ATD	Analyse thermodifférentiel.
ATG	Analyse thermogravimétrique.
BP	Bisphénol
BPV	Bleu Patenté V
DBO	Demande biologique d'oxygène
DCO	Demande chimique d'oxygène
DDT	Déchlorophényl (insecticide)
DO	Densité optique
DRX	Diffraction des rayons X
EB	Ethylenebenzene
EDX	Rayon X à dispersion d'énergie.
FTIR	Infrarouge à transformé de Fourier.
HDL	Hydroxyde double lamellaire
HDLC500	Hydroxyde double lamellaire calcinée à 500 °C.
HDL _{opt}	Hydroxyde double lamellaire optimale.
HDLC500 _{opt}	Hydroxyde double lamellaire optimale calcinée à 500 °C.
HT	Hydrotalcite
MEB	Microscopie électronique de balayage
MO	Microonde
MV	Méthyle violet
MW	Microonde (en Eng microwave).
OD	oxygène dissous

pH	Potentiel d'hydrogène
Ph	Phénol
PMS	Peroxymonosulfate
POA	Procédés d'oxydations avancées
Ppm	Partie par million.
PS	Persulfate.
RB	Rhodamine
RC	Rouge Congo
RSM	La méthode de surface des réponses.
SAA	Spectroscopie d'absorption atomique.
UE	Union Européen.
UV	Ultraviolet
UV-DRS	Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse.
XPS	Spectrométrie de photoélectron X.

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est de développer et étudier des procédés innovants et efficaces pour dégrader une molécule organique polluante dans une solution.

L'eau est un élément clé dans le développement lié aux activités humaine, l'accroissement exponentiel de la population associé à l'urbanisation et à l'industrialisation exige à fournir une quantité suffisante de l'eau pure pour répondre à ces besoins grandissants.

La pollution des milieux aqueux par les composés organiques, notamment les colorants synthétiques pose un problème sérieux sur l'environnement et la santé humaine. En particulier, les colorants azoïques et leurs produits dérivés génèrent une toxicité élevée avec des effets cancérigènes et génotoxiques sur la vie aquatique. De plus, ces polluants généralement ne sont pas biodégradables. Quotidiennement, des quantités énormes des eaux usées contenant des colorants et des pigments provenant de plusieurs activités industrielles (papier, textile, produits alimentaires, etc.) ont rejeté dans la nature. En conséquence, ces molécules trouvent leur chemin vers les ressources en eau, de surface ou souterraine, en raison de l'inefficacité des méthodes classiques de traitement des eaux usées.

L'apparition des procédés d'oxydations avancées ces dernières années donnent aux traitements des eaux usées une valeur très importante, due aux leurs efficacités et rentabilités économiques et environnementales remarquable. Les POAs capable à éliminer une large gamme des micropolluants persistants tels que les colorants synthétiques.

Parmi les POAs, les procédés de Fenton homogène et hétérogène semblent comme des procédés pratiques, économiques et simples à utiliser, soit seul (c'est-à-dire utiliser uniquement l'oxydant et le catalyseur), soit modifié (c'est-à-dire renforcer le procédé par une source d'irradiation tels que la lumière UV ou les micro-ondes).

Récemment, l'application des hydrotalcites (nommées couramment hydroxyde double lamellaire) dans le procédé de Fenton-like hétérogène, attire l'attention de beaucoup des chercheurs dus aux réponses très avantageuses aux exigences écologiques et économiques.

Dans ce travail, on mit en évidence des différents procédés de Fenton-like homogène et hétérogène assisté par l'irradiation de l'UV et les micro-ondes pour dégrader une molécule organique polluante choisie comme modèle « le BPV » dans un milieu aqueux.

Le laboratoire de génie des procédés chimique (LGPC) récemment donne une importance à étudier des nouveaux procédés de traitement des eaux contenant des polluants persistants, en particulier, la photocatalyse et les oxydations Fenton et photo Fenton.

Ce travail est composé de trois chapitres principaux, le premier chapitre donne une revue détaillée de problématique liée aux pollutions aquatiques par les produits chimiques, notamment les micropolluants organiques et leurs effets néfastes sur l'environnement et la vie de l'être humain. Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes méthodes de traitement des eaux usées avec la mise en évidence les limites de traitement classique pour l'élimination des composés organiques persistants. Dans ce contexte, nous avons présenté les avantages des POAs, particulièrement, les procédés de Fenton homogène et hétérogène en utilisant des catalyseurs à base des métaux de transition. On a expliqué également le mécanisme réactionnel de chaque procédé avec ses spécificités et ses perspectives très prometteuses, basant sur un fond documentaire très riche.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales. L'analyse est le point crucial aussi bien sur le liquide que sur les solides mis en œuvre. En phase liquide, la quantification de colorant dans tous les procédés étudiés est effectuée par le spectrophotomètre UV-vis. La dissolution de fer et de cuivre est aussi suivie par l'absorption atomique pour évaluer la durabilité et la rentabilité des catalyseurs solides. Ce chapitre également présent les méthodes de synthèse des différents catalyseurs homogène et hétérogène utilisés dans ce travail. Les solides sont caractérisés par : pH_{pzc} , DRX, granulométrie, microscopies (MEB, EDX), ATG/ATD, FTIR et UV-DRS. Nous avons détaillé dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales avec les différentes conditions opératoires.

Le chapitre III présent l'essentiel des résultats avec les discussions, il comporte trois partie, chaque partie consacre un procédé différent de type Fenton.

La première partie étudie le procédé photo Fenton-like homogène, c'est la partie qui a été la pulpe d'une publication dans un journal international. Nous avons étudié dans cette partie les facteurs essentiels influençant la dégradation de la micropolluante BPV en utilisant deux catalyseurs homogènes « le fer et le cuivre ». On a essayé d'expliquer le mécanisme réactionnel de l'oxydation de BPV par ce procédé.

Dans la deuxième partie, on a passé à étudier un procédé hétérogène dite photo Fenton-like hétérogène, en utilisant des matériaux synthétiques contenant dans leurs structures des

espèces actives catalytiquement « le fer et le cuivre ». Ces matériaux connus sous le nom hydroxyde double lamellaire ou hydrotalcite. En premier lieu, nous avons optimisé la composition élémentaire de ces matériaux en utilisant la méthode de surface de réponse (Response surface méthodologie RSM). Les paramètres qui peuvent influencer le procédé ont été étudiés et un mécanisme réactionnel possible est détaillé.

Dans la troisième partie, le procédé Fenton-like est assisté par l'irradiation des micro-ondes au lieu d'irradiation UV, les mêmes catalyseurs utilisés dans les procédés précédents ont testé dans cette partie. Pour expliquer la différence entre l'oxydation en phase homogène et hétérogène, un mécanisme réactionnel proposé selon les démonstrations de plusieurs chercheurs qui examine bien cette discipline.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction : Les enjeux des eaux dans le monde et dans l'Algérie

L'eau est un élément clé pour tous les êtres vivants sur la planète. Au cours des derniers siècles, l'accroissement exponentiel de la population associé à l'urbanisation et à l'industrialisation entraînera des pressions accrues sur la disponibilité des ressources en eau. Le nombre exact de personnes vivant dans le monde au cours des prochaines décennies est incertain, mais nous savons que la population continuera de croître, ce qui aura une incidence sur la disponibilité de l'eau [1, 2].

L'eau peut sembler abondante, mais moins d'un pour cent de l'eau mondiale peut être utilisé pour les besoins de l'homme [3]. Cette quantité doit être partagée par de nombreux utilisateurs concurrents. Le stress sur les ressources en eau douce dû à la demande croissante entraîne déjà une pénurie d'eau dans de nombreux endroits. La rareté de l'eau est mesurée de différentes manières, notamment la disponibilité par habitant et le pourcentage de ressources en eau utilisées [4]. Tandis que les facteurs politiques, sociaux et économiques contribuent tous à déterminer l'accès à l'eau, les mesures de la disponibilité physique de l'eau constituent un point de départ pour évaluer la pénurie actuelle et future en eau [4, 5]. L'une des mesures les plus couramment utilisées de la disponibilité en eau, est la disponibilité en eau douce par habitant à l'intérieur des frontières nationales [5]. À titre de référence générale, les pays peuvent être classés comme des ressources en eau rares s'il ya moins de 1 000 mètres cubes d'eau douce renouvelable disponibles par personne et par an et des zones classées comme stressées s'il ya entre 1 000 et 1 667 mètres cubes disponibles par personne et par an [6]. Autour de 2.6 milliards de personnes vivent actuellement dans des zones confrontées à un stress hydrique ou à une pénurie [7]. La pénurie d'eau affecte tous les secteurs sociaux et économiques et menace la santé des écosystèmes.

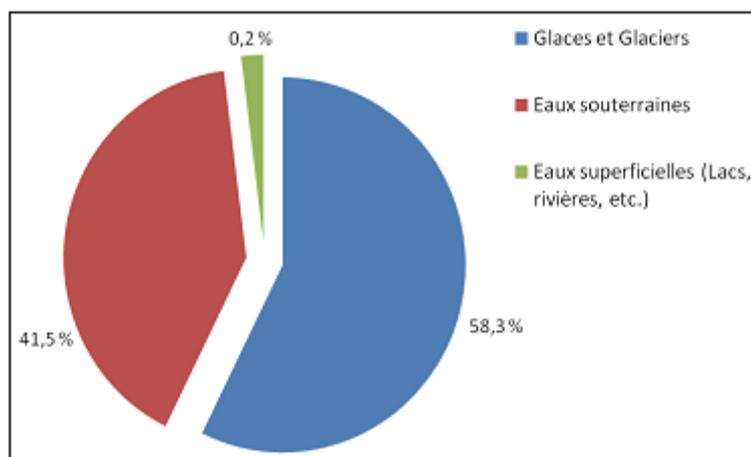


Figure I-1 : Répartition du volume d'eau douce sur la terre [8]

L'Algérie est un pays qui peut considérer comme un pays pauvre en ressources en eau, malgré la capacité de réserve en eaux souterraine notamment au grand sud saharien, qui n'a pas bien investiguée jusqu'à maintenant. L'augmentation de la population en Algérie qui peut être estimée à 46 millions en 2020, soit une consommation en eau potable et industrielle de l'ordre de 6 milliards de m³/an, en inclure les eaux d'irrigations et les fuites dans les conduites, soit au total 10 milliards de m³ d'eau, un réel défi à relever mais surtout une stratégie et une politique à définir [9, 10]. En matière de traitement des eaux usées, l'Algérie disposait jusqu'en 2000, de 48 stations d'épuration pour un volume épuré de 200 millions de m³. Le volume rejeté peut atteindre 1.15 milliards de m³ en 2020 [10].

II. Pollution des ressources en eau par les rejets industriels

II.1 Définition

La pollution peut être définie comme étant une altération physique, chimique ou biologique de l'eau liée aux activités humaines, et entraînant des effets nuisibles pour l'écosystème et par conséquent affecte la vie quotidienne de l'être humain.

II.2 Problématique des micropolluants : causes et conséquences

Au cours de ces dernières décennies, le monde a subi les conséquences néfastes du développement incontrôlé des activités humaines dans l'industrie, les transports, l'agriculture et l'urbanisation [11, 12]. Ces activités humaines rejettent de nombreux types de micropolluants dans l'environnement [13]:

- ***Sous produits des industries pharmaceutiques et cosmétiques*** : certains de ces matériaux sont nouveaux dans les systèmes naturels (xénobiotiques), ce qui signifie qu'ils n'existaient pas sur la planète avant d'être fabriqués par l'homme. Les écosystèmes peuvent être très inefficaces pour détoxifier les nouveaux produits chimiques, donc, ils peuvent être persistants et particulièrement s'accumuler dans l'environnement.
- ***Pesticides*** : l'utilisation de ces produits a connu une augmentation remarquable, due aux activités agricoles, les pesticides persistants peuvent s'accumuler dans les organismes et avoir des effets nocifs sur l'environnement et voire polluer les ressources en eau.
- ***Les engrais*** : dont, les composés azotés et phosphorés sont les plus importants quantitativement.
- ***Les égouts urbains*** : riches en matières organiques, en azote et en phosphore (engrais végétaux ou nutriments) et véhiculant des agents pathogènes: les matières organiques contenues dans les eaux usées peuvent éliminer l'oxygène des systèmes aquatiques, et les nutriments peuvent stimuler la croissance des plantes et altérer la structure et le fonctionnement de l'écosystème.
- ***Sous produits des activités industrielles*** : cette catégorie comprend les matériaux en papier, plastique, verre, métaux, produits chimiques tels que les produits cosmétiques et les détergents, les produits pharmaceutiques et les colorants, qui deviennent des déchets après leur utilisation et se retrouvent, sous une forme ou une autre dans l'environnement.

La pollution des milieux aquatique par les micropolluants peut conduire à des impacts graves sur la santé humaine, et tous les êtres vivants de l'écosystèmes, ce qui cause des dommages de la biodiversité de l'écosystème [14].

Impact sur la santé humaine :

Il existe plusieurs exemples de problèmes de santé humaine associés aux pollutions des eaux:

- Les agents pathogènes présents dans les eaux usées transmettent des maladies, ces agents pathogènes comprennent le choléra, la typhoïde, la shigelle et les virus, provoquant des maladies telles que la diarrhée, la poliomyélite, la méningite et l'hépatite. À l'échelle mondiale, une estimation de 12 millions des morts est enregistrées annuellement, due à l'absence de traitement approprié des polluants [1].

- Les métaux lourds, tels que le mercure, le plomb, ...etc, ces métaux en faibles traces peuvent provoquer des maladies graves, l'empoisonnement au mercure est mortel (l'exemple de la maladie de la baie de Minimata à la fin de 1950) [15]. L'exposition au plomb peut réduire la croissance et causer des difficultés d'apprentissage et des problèmes neurologiques [16].
- Les résidus des produits organiques, tels que les médicaments, les pesticides et les colorants alimentaires et non alimentaires, à l'état original ou modifié peuvent provoquer des complications inévitables, s'ils sont présentés dans l'eau potable (voir tous les réglementations mondiales des eaux de consommations exigent une absence presque totale des contaminants organiques) [17].

Impact sur les écosystèmes et perte de biodiversité

Les micropolluants présentés dans l'environnement peuvent nuire aux organismes. Les organismes terrestres peuvent être exposés aux micropolluants tout au long de la chaîne alimentaire, par inhalation ou par contact direct. Les organismes aquatiques peuvent également absorber les micropolluants directement de l'eau [14].

- Lorsque le niveau de contamination est élevé, les organismes peuvent être exposés à une toxicité aiguë et mortelle. Par exemple, la mort des poissons qui a été causée par les rejets industriels contenant des pesticides agricoles [18]. La mort de la faune aquatique et aviaire est souvent le résultat immédiat et visible des grands déversements du pétrole, bien que la toxicité résiduelle à long terme puisse également nuire la biodiversité des milieux aquatiques [19].
- Substances ne sont pas mortelles en eux-mêmes mais ils changent le comportement ou la biologie des organismes. Un exemple bien connu est l'utilisation généralisée du DDT et ses effets sur les oiseaux de niveau trophique élevé, qui ne sont pas morts par cette substance mais ne pouvaient pas se reproduire. À l'heure actuelle, on craint que d'autres produits chimiques, tels que les perturbateurs hormonaux, affectent les organismes. Certains d'entre eux peuvent perturber les systèmes hormonaux de certains organismes, leur comportement ou leur physiologie et par conséquent réduire leur capacité de survie ou de reproduction [20].
- Les écosystèmes peuvent être endommagés par des modifications de leur composition chimique. Par exemple, les pluies acides, dues aux émissions de

soufre et d'azote provenant des unités industrielles, des véhicules et de l'agriculture, peuvent modifier la nature du sol. Cela affecte la végétation et modifie la composition des lacs et des rivières au point de rendre la vie des poissons impossible dans ces milieux [21].

III. Procédés d'élimination des micropolluants dans les eaux

L'augmentation de la population mondiale, le développement de l'industrie et les nouveaux modes de consommation génèrent des masses croissantes des micropolluants qui peuvent trouver leurs chemins vers les ressources en eau. Le rejet en milieu naturel d'eaux non traitées ou mal traitées, génère une pollution catastrophique pour la biodiversité et la qualité des ressources en eau. C'est pourquoi il est nécessaire de traiter les eaux, et de favoriser leur réutilisation, afin de préserver la santé publique et la ressource en eau.

III.1 Procédés classiques d'élimination des micropolluants dans les eaux

La technique utilisée pour traiter les eaux varie en fonction de la taille des polluants et la quantité et la qualité des eaux usées provenant d'une industrie. Ces techniques peuvent être classées comme chimiques, physiques et biologiques en fonction de la méthode de la mise en œuvre et du principe de fonctionnement, ainsi que de la nature de l'effluent. La contamination est généralement indiquée en termes de demande chimique en oxygène (DCO), de demande biologique en oxygène (DBO) et d'oxygène dissous (OD)... etc. Il est nécessaire de connaître ces termes car ils sont utilisés pour définir la nature de la toxicité associée aux eaux usées.

La classification des techniques d'élimination ou de réduction des contaminants en fonction des besoins et de la technique disponible est la suivante:

III.1.1 Méthodes physiques

La méthode physique de traitement des eaux consiste à éliminer les polluants par mode de séparation, il regroupe la filtration, les techniques membranaires, l'adsorption, coagulation-floculation...etc.

- **Filtration**, c'est une séparation physique des particules solides à travers des filtres, généralement en sable ou d'autres matériaux granuleux, qui a la capacité de stopper les polluants dans le volume intrinsèque [22].
- **Techniques membranaires**, se sont des techniques nouvelles de séparation, leurs tailles des pores très fines permettant de séparer les micropolluants, ils comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, leurs applications restent limitées dues au problème du colmatage et les dépenses énergétiques élevés [23, 24].

- **Adsorption**, l'élimination des micropolluants dans un milieu aqueux par adsorption sur charbon actif ou d'autres matériaux tels que les argiles, est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide à une phase solide, sous l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques. Dans la littérature l'élimination des micropolluants par adsorption est largement étudié sur des matériaux biosorbants ou synthétisés [24–26].

Les méthodes physiques de séparation ont une capacité et efficacité non négligeable pour éliminer une large gamme des micropolluants, mais ils sont limités de point de vue économique et environnementale, parce qu'ils transfèrent les particules polluantes d'une phase à une autre et ils ne les détruisent pas, ce qui nécessite d'un procédé approprié pour traiter cette pollution secondaire.

III.1.2 Méthodes biologiques

Le traitement biologique fait partie intégrante de l'installation de traitement des eaux usées provenant de l'industrie ou de l'assainissement contenant des micropolluants. L'avantage économique en terme de coût d'investissement ou de traitement par rapport à d'autres procédés tels que les procédés membranaires et l'oxydation chimique, rend le traitement biologique pris sa place dans toutes les stations d'épuration des eaux, notamment les eaux usées [24].

Le procédé biologique appliqué pour la dégradation des micropolluants est basé sur l'action des principales bactéries anaérobies [27, 28], ou aérobie [29], ou une combinaison entre les deux [30] pour donner du dioxyde de carbone et des boues.

La limite de ce procédé est bien remarquable pour plusieurs micropolluants qui ne sont pas biodégradables, tels qu'une large gamme des colorants, les produits cosmétiques, les pesticides... etc.

III.1.3 Méthodes classiques d'oxydation chimiques

L'application des procédés chimiques de traitement des eaux afin d'éliminer les polluants de nature organique conduit à la destruction ou la dégradation de la molécule polluante. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont H_2O_2 , O_2 , O_3 , Cl_2 , $NaOCl$ et MnO_4 , et pour la réduction, le $Na_2S_2O_4$ [31].

Bien que le procédé d'oxydation chimique détruise les molécules organiques, mais il reste incapable et inefficace pour la plupart des polluants persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydations avancées.

III.2 Procédés d'oxydations avancées

La limite de l'efficacité de traitement des eaux contenant des polluants persistants et non biodégradables par les procédés classiques, oblige les chercheurs à trouver des méthodes efficaces et écologiques pour éliminer ou réduire la pollution des milieux aqueux. Dans ce contexte, l'apparition des procédés basés sur la génération des radicaux libres depuis quelques années, faite part une grande solution pour purifier les eaux polluées par des pesticides, des composés phénoliques, des produits pharmaceutiques et des colorants. Les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont été utilisés à la fois pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques et par la suite, ils seront traités biologiquement, ou pour les minéraliser totalement [32, 33].

III.2.1 Généralité

La première fois que les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont été proposé pour le traitement des eaux, était en 1980 [34]. Principalement, les POAs sont appliquées pour la dégradation ou la destruction des molécules organiques polluantes telles que les pesticides [35], les phénols [36], les produits pharmaceutiques [37], les colorants [38], ou inorganiques [39]. Toutes les POAs sont caractérisées par la production des radicaux libres, particulièrement, les OH^\bullet en quantité suffisante pour permettre d'éliminer les micropolluants dans les eaux [40]. En effet, les radicaux OH^\bullet sont des espèces extrêmement réactives, ils attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^6 - $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$ [33]. Le radical OH^\bullet est un radical très puissant possède un potentiel d'oxydation le plus élevé après le fluor ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (tableau I-1) [41].

Tableau I-1 : Potentiel d'oxydation de quelques radicaux [42]

Couple	Potentiel d'oxydation (V/ESH à 25 °C)
F^{\bullet}/F^{-}	3,6
$OH^{\bullet}, H^{+}/H_2O$	2,73
Cl^{\bullet}/Cl^{-}	2,60
$SO_4^{\bullet-}/SO_4^{2-}$	2,47
$Cl_2^{\bullet-}/2Cl^{-}$	2,30
OH^{\bullet}/OH^{-}	1,90
$CO_3^{\bullet-}/CO_3^{2-}$	1,59
$HO_2^{\bullet}, H^{+}/H_2O_2$ (pH=0)	1,48
$O_3/O_3^{\bullet-}$	1,01
NO_2^{\bullet}/NO_2	1,00
$O_2/O_2^{\bullet-}$	0,65

Récemment, les radicaux de sulfates générés par l'activation des persulfates ou des peroxydisulfates par les POAs, sont largement étudiés par les chercheurs, et les résultats obtenus montrent une efficacité remarquable de la dégradation des micropolluants à l'échelle laboratoire [43, 44].

Les POAs impliquent plusieurs méthodes différentes dans la génération des radicaux libres, et le mécanisme de dégradation des micropolluants. D'après Miklos et al [45], les POAs peuvent classer comme suit :

- À base d'ozone (O_3/H_2O_2),
- À base d'UV (UV/H_2O_2 , UV/SO_4^{2-} , UV/Fe^{2+}),
- Electrochimique (Electro-Fenton),
- Catalytique (Photocatalyse, Photo-Fenton hétérogène),
- Physique (Sonochimie, la réaction de Fenton assisté par les microondes ou les ultrasons),

Cette classification n'est pas idéale, car plusieurs procédés peuvent être combinés entre eux et ressortait d'autres catégories ($UV/MW/H_2O_2$, UV/O_3 , Sonochimie/Fenton...etc). La figure I-2 représente une classification simple des POAs.

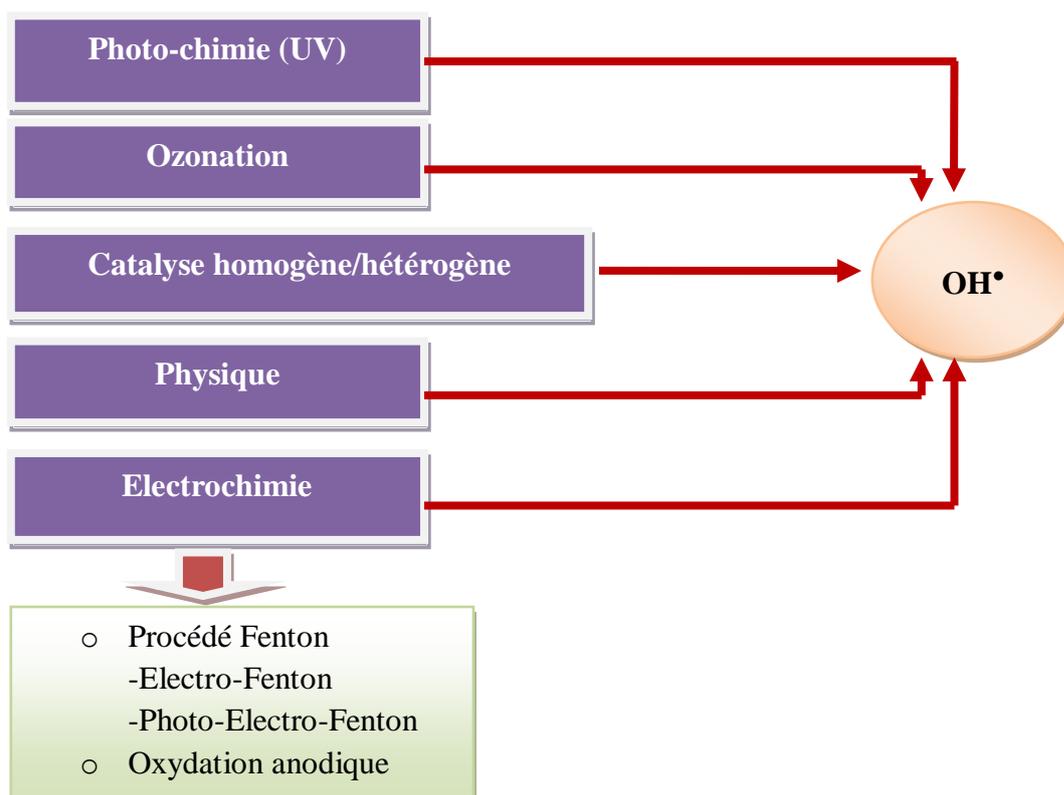


Figure I-2 : Classification des différents procédés d'oxydations avancées [33, 45]

III.2.2 Caractéristiques des radicaux libres OH^\bullet

Les radicaux d'hydroxyle (OH^\bullet) sont des molécules composées d'un atome d'oxygène lié à l'hydrogène possédant un électron non apparié (électron libre) sur son orbital externe [33]. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Les radicaux hydroxyles sont les radicaux les plus susceptibles d'être appliqués aux réactions d'oxydations des micropolluants organiques due aux caractéristiques positives suivantes [33, 34]:

- Ne pas induire une pollution secondaire,
- Être capable d'attaquer une large gamme des composés organiques (aromatique ou aliphatique), inorganiques et bactériennes dues au leurs polarité fort,
- Douce pour les installations et les équipements,
- Non sélective, efficace, rentable, et hautement réactive caractérisé par une demi-vie de l'ordre 10^{-9} s, et une constante de vitesse de réaction de l'ordre de 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$,

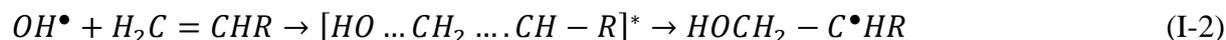
III.2.3 Réactivité des radicaux d'hydroxyle

Les radicaux OH^\bullet sont des espèces très puissantes, ils sont capables d'attaquer les molécules organiques et inorganiques d'une manière non sélective, la plupart de ses réactions sont limitées par la diffusion (réactions très rapides) [45, 46]. Les réactions d'oxydation des composés organiques en présence des radicaux OH^\bullet sont des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [47].

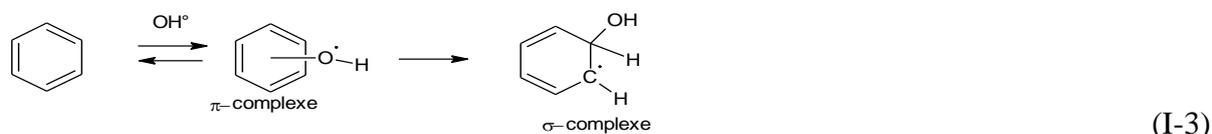
- **Réaction avec les composés organiques saturés**, l'arrachement de l'atome d'hydrogène H se fait principalement à partir de la liaison C-H, et les réactions conduisent à la production des racines radicalaires carboniques R^\bullet (réaction I-1), c'est la réaction qui nécessite plus d'énergie en comparaison avec les autres réactions de OH^\bullet [42].



- **Réaction avec les composés organiques saturés**, toutes les réactions d'addition OH^\bullet sur des liaisons non saturées conduisent à des radicaux autour de C ou hétéroatomes via une espèce transitoire, comme le montre l'exemple de la réaction I-2.



- **Réaction avec les cycles aromatiques**, l'attaque de OH^\bullet conduit en premier lieu à un complexe π , qui a un court temps de vie en équilibre avec le composé initial, et par la suite il évolue à un complexe σ (radical hydroxycyclohexadiényle) dans laquelle la fonction OH est lié à l'atome C, comme montrait la réaction I-3 [42, 47] :



- **Les réactions de transfert électronique**, pourraient impliquer des composés inorganiques et organiques. Dans les deux cas, la première étape consiste à former un radical adduit lié à deux centres et trois électrons (3c-2e) suivi du transfert d'électrons. Par exemple, les réactions OH^\bullet avec des ions halogènes (par exemple bromure, chlorure) se produisent un radical intermédiaire BrOH^\bullet (réaction I-4) à des vitesses presque contrôlées par diffusion ($k_{\text{OH}^\bullet, \text{X}^-} \sim 10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) via une liaison à trois électrons (liaison faible $\sigma\sigma^*$), dans lequel se produit le transfert d'électrons avec la

formation d'un ion hydroxyde (OH^-) et d'un atome d'halogène réactif (réaction I-5). L'atome d'halogène réagit rapidement avec l'ion halogénure pour former un complexe d'anion radicalaire dihalogénure (réaction I-6). Toutes ces réactions dépendent du pH [45, 48, 49].



Les réactions de transfert d'électron se produisent également avec les ions inorganiques (exemple : SCN^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , NO_2^- , AsO_2^- , Fe^{2+} , Ce^{3+}), ainsi avec certains composés organiques (exemple : le diméthyle sulfite).

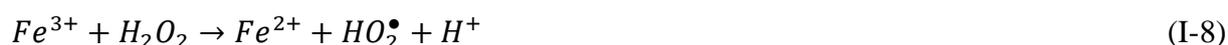
III.2.4 Procédés de Fenton

III.2.4.1 Généralité

Parmi les procédés d'oxydations avancées, les plus couramment étudiées et appliquées pour le traitement des effluents industrielles, on trouve le procédé Fenton qui utilise le fer comme catalyseur et l'eau oxygénée H_2O_2 comme oxydant. La réaction de Fenton a été découverte en 1849 par H.J.H Fenton [50], il a utilisé le fer en combinaison avec l'eau oxygénée pour oxyder l'acide tartrique. Cette réaction n'a pas été appliquée comme processus de dégradation des molécules organiques qu'à la fin de 1960 [51]. Récemment, la réaction de Fenton a été efficacement utilisée dans le processus de traitement des eaux usées pour éliminer de nombreux micropolluants persistant dans les eaux usées [52].

III.2.4.2 Mécanisme réactionnel de Fenton

La réaction de Fenton classique est effectuée par la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les ions ferreux (Fe^{2+}) selon des réactions successives complexes pour produire les radicaux d'hydroxyle (OH^\bullet) comme montrer l'équation I-7 et I-8 [53].



En présence d'un composé organique ($\text{R} - \text{H}$), le radical hydroxyle arrache un atome d'hydrogène du substrat organique ($\text{R} - \text{H}$) et génère un radical organique (R^\bullet), qui subit ensuite à une série de transformations chimiques pour former des divers produits intermédiaires [52, 53]. En l'absence de l'effet des réactions parasites qui peuvent être

concurrentes à la consommation des OH^\bullet , l'utilisation de l'excès de concentration de Fe^{2+} et de H_2O_2 devrait, en principe, convertir complètement tous les composés organiques en CO_2 , eau et produits minéraux.

Due au non sélectivité des radicaux hydroxyles OH^\bullet vers les substrats organiques ou inorganiques, des réactions parallèles peuvent être entrées en concurrence avec les réactions d'oxydation principales, et par conséquent, affectent sur l'efficacité et le rendement de la réaction.



Sous pH neutre et près de neutre, les ions de Fe^{3+} générés selon les équations (I-7) et (I-8) forment des précipités ferriques insolubles $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [54, 55], ce qui conduit à une réduction de l'efficacité de l'oxydation, et par conséquent, il doit ajouter en continu du catalyseur Fe^{2+} . En plus, à pH neutre, la réaction principale de Fenton (réaction I-7) qui produit des radicaux non sélectifs OH^\bullet , peut remplacer par une réaction produit des espèces très sélectifs (Fe^{4+}) [53]. C'est l'inconvénient majeur du procédé Fenton classique, la limite de pH de milieu réactionnel qui doit être dans la gamme étroite 2,5-3,5 [56]. La plupart des études dans ce stade ont été basés sur l'élimination ou le réduire de ce problème. Des modifications ont été apportées sur le procédé de Fenton classique et le nom de la réaction a été classé comme réaction de Fenton-like.

III.2.4.3 Procédé de Fenton-like homogène

III.2.4.3.1 Métaux de transition

Dans les procédés de Fenton-like homogène, les catalyseurs d'oxydation sont principalement des métaux et des sels des métaux, notamment les métaux de transition.

Un métal de transition, ou élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC, « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique d incomplète, ou qui peut former des cations dont la sous-couche électronique d est incomplète » [57]. Les radicaux hydroxyles qui sont responsables de l'oxydation des différentes molécules organiques, ont été formés selon la réaction ci-dessous :



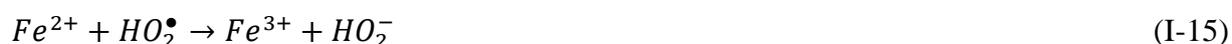
Dans cette réaction, « n » est le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont le fer (Fe) [58], le chrome (Cr VI) [59], le titane (Ti) [59, 60], le cuivre (Cu) [61], le manganèse (Mn) [62, 63], le cobalt (Co) [64, 65] et l'aluminium (Al) [66].

III.2.4.3.2 Procédé de Fenton-like homogène Fe^{3+}/H_2O_2

La réaction de Fenton-like est une réaction similaire à celle de Fenton classique, mais elle est plus lente. La génération de l'ion ferrique Fe^{2+} est effectuée en premier lieu par la combinaison entre l'ion ferrique (Fe^{3+}) et l'oxydant (H_2O_2), d'autre part la réaction de Fenton-like conduit également à la production des radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet) [52].



Les radicaux hydroperoxydes (HO_2^\bullet) peuvent également attaquer les micropolluants organiques, mais ils sont moins sensibles que les radicaux hydroxyles [52]. D'autre part, la régénération des ions ferriques (Fe^{3+}) est produite selon la réaction suivante [52, 67]:



Plusieurs réactions peuvent être contribuées dans le mécanisme du procédé, par conséquent, ils affectent sur le rendement d'oxydation, il s'agit des réactions de consommation des radicaux ou de l'oxydant :



En présence ou en absence des molécules organiques cible de l'oxydation, la décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en oxygène (O_2) et en eau (H_2O) selon la réaction (I-20), conduit à une consommation énorme de l'oxydant, et par conséquent augmente le coût du procédé [67].



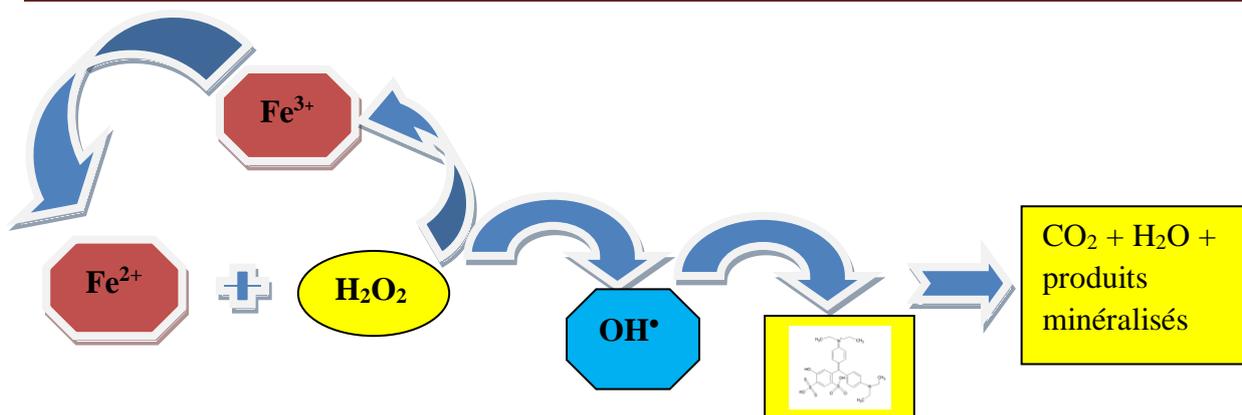


Figure I-3 : Mécanisme de la réaction de Fenton-like $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$

➤ *Avantages et inconvénients*

Le procédé de Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) peut être effectué dans les conditions de température ambiante et pression atmosphérique. De plus, les réactifs requis sont disponibles et relativement moins chères, faciles à stocker et à manipuler, sûrs et ne causent aucun dommage environnemental grave [68, 69].

Néanmoins, trois inconvénients majeurs du procédé peuvent être notés [40, 52, 54]:

- Gaspillage des réactifs, notamment l'oxydant, due aux réactions parasites (I-16, I-17 et I-19) qui sont concurrentes à la réaction principale.
- Formation d'une boue solide qui nécessite un traitement approprié, et par conséquent, cette boue a une incidence non négligeable sur l'aspect économique et environnemental.
- Le milieu de la réaction doit être acide (2,5-3,5), alors que les effluents en général ont une valeur de pH près de neutre, ce qui nécessite des dépenses supplémentaires pour rendre le milieu des eaux usées à traiter acide (consommation des produits chimiques).

Pour résoudre les problèmes liés à l'application du procédé Fenton pour le traitement des eaux usées, et améliorer le rendement et l'efficacité d'élimination des micropolluants ; des études ont été rapportées par pas mal des chercheurs. Le tableau I-2 suivant cite quelques propositions pour réduire les inconvénients du procédé Fenton.

Tableau I-2 : Principaux inconvénients de procédé Fenton et les solutions proposées dans la littérature.

Inconvénient	Solution	Référence
- pH du milieu doit être acide.	- utiliser d'autres métaux de transition tels que le cuivre (Cu), le cobalt (Co), l'aluminium (Al).	Iboukhoulé et al [61], Shen et al [64]
	- Utiliser une énergie extérieure pour promouvoir le processus tel que l'irradiation par l'UV.	Bandila et al [70], Neamtu et al [71]
	- Utiliser des catalyseurs solides à base des métaux de transition capable d'être efficace pour une large gamme de pH.	Luo et al [72], Chen et [73], Yao et al [74]
	- Exécution de la réaction à pH près de neutre.	Ortega-Gomez et al [75], Cheng et al [76], Deng et al [77].
- production d'une boue solide polluante.	- Utiliser des catalyseurs solides stables et durables.	Wu et al [78], Tang et al [79]
	- Valorisation de la boue produite, pour la réutiliser.	Bolobajev et al [80], Gamaralalage et al [55].
- Une consommation continue des réactifs (le fer et l'oxydant).	- Le système hétérogène est la solution idéale pour arrêter de consommer en vrac le fer.	Zhang et al [81], Liu et al [82]
	- D'autres oxydants peuvent être utilisés pour le procédé Fenton tels que, les persulfates, les peroxymonosulfates ...etc.	Han et al [83], Chen et al [43]
- Les réactions parallèles, qui réduisent la rentabilité et l'efficacité du procédé.	- Optimisation des concentrations du catalyseur et de l'oxydant.	Lucas et al [84], Li et al [85]

III.2.4.3.3 Procédé de Fenton-like homogène $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

En terme de réactivité vis-à-vis le peroxyde d'hydrogène, le cuivre présente des propriétés d'oxydation remarquable similaire au fer. Le cuivre en leur état d'oxydation monovalent (Cu^+) et divalent (Cu^{2+}) réagit facilement avec le H_2O_2 . Le mécanisme principal du système $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ est peut-être représenté comme suit [53, 86]:



Le Cu^+ peut se former également par réduction de Cu^{2+} avec le HO_2^\bullet (réaction I-26) et/ou avec les radicaux organique R^\bullet (réaction I-27) [87].

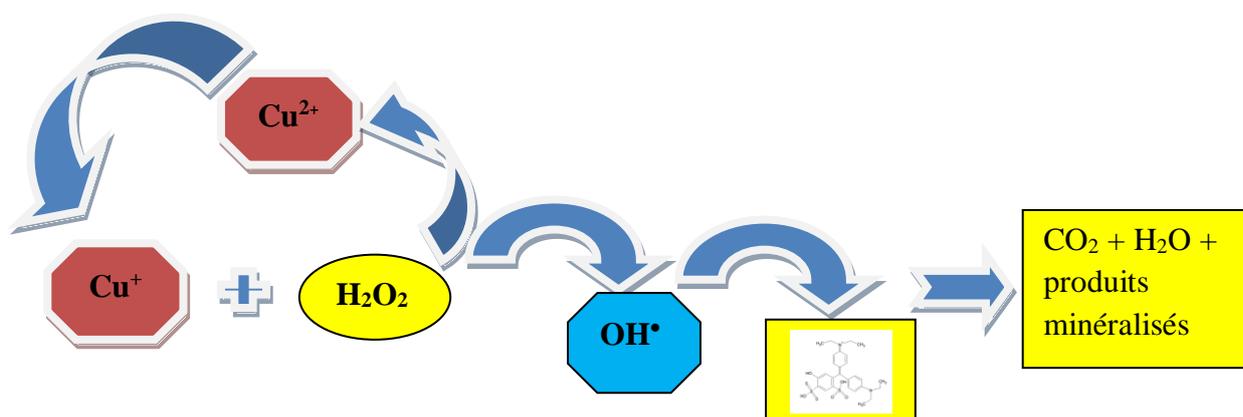


Figure I-4 : Mécanisme de la réaction de Fenton-lik $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

➤ *Avantages et inconvénients*

Autre que le système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, le procédé Fenton-like $\text{Cu}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ peut fonctionner sur une large plage de pH, notamment à pH neutre ($\text{pH} > 5$), ça est due à la forte solubilité du complexe $[(\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6)]^{2+}$ en comparaison avec le complexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ correspond du fer

(Fe³⁺) [88]. En plus, les complexes de Cu²⁺ avec les intermédiaires des produits organiques dégradés (notamment les acides), se décomposent facilement par les radicaux OH[•], par contre, les complexes du Fe³⁺ sont plus stables [87]. Par conséquent, la formation des complexes de cuivre ne réduit pas l'efficacité de la réaction de Fenton-like, contrairement pour le cas du complexe ferrique, et donc, le Cu²⁺ satisfait à tous les critères de base d'oxydoréduction requis pour activer le H₂O₂ dans les conditions neutres et près de neutre [89].

Néanmoins, la présence de l'oxygène peut inhiber sévèrement la réaction de Fenton-like (Cu²⁺/H₂O₂) en milieu acide ou près de neutre, car l'oxygène réduit le Cu⁺ l'élément responsable de la génération des OH[•] en Cu²⁺, selon la réaction suivante [90]:



Cette contrainte pour le système Cu²⁺/H₂O₂ est nettement absente en système Fe³⁺/H₂O₂, car ce dernier est indépendant à la concentration de l'oxygène, notamment dans le milieu acide.

En terme économique et rentabilité, le procédé Fenton-like en utilisant le Cu²⁺ est plus coûteux à celle du procédé à base de Fe³⁺, car, il nécessite un excès de H₂O₂ pour récupérer la quantité de Cu⁺ réduite par l'oxygène O₂. En plus, cet excès devient un inhibiteur (effet de scavenger) pour la réaction d'oxydation, due à la consommation parallèle des OH[•] selon l'équation suivante [41]:



Un autre désavantage lié à l'utilisation de Cu²⁺ en phase homogène dans le procédé de traitement des eaux, c'est la toxicité aiguë de cuivre pour l'être humain, et les animaux marins [91]. Pour cette raison, les réglementations internationales pour la présence de cuivre dans les effluents industriels ont été strictement limités, par exemple, dans les Etats-Unis, l'agence nationale de la protection d'environnement a été imposé une concentration de cuivre qui ne doit pas dépasser 1 ppm dans les effluents des eaux usée [92]. Par conséquent, l'utilisation de cuivre comme catalyseur dans les procédés Fenton-like est bien exploité dans le système hétérogène, c-t-d implanter le cuivre dans un support solide poreux et stable (la stabilité vis-à-vis de la dissolution de l'espèce active (Cu) dans le milieu réactionnel) [91, 93], ou également utilisé des matériaux synthétiques qui contiennent le cuivre dans leur structure, comme par exemple l'hydroxyde double lamellaire MgCuFe qu'on va étudier dans ce travail.

III.2.4.4 Procédé de Fenton-like hétérogène

Le système de Fenton-like hétérogène est apparu pour éliminer ou réduire les inconvénients qui accompagnent l'application du système homogène qu'on a cité au-dessus. Plusieurs chercheurs rapportent pas mal des travaux concernant l'élimination d'une vaste gamme des micropolluants par le procédé de Fenton-like hétérogène en utilisant des matériaux à base des métaux de transition tels que le fer et le cuivre [94, 95].

III.2.4.4.1 Minéraux à base du fer ou/et du cuivre

La capacité des différents minéraux à base de fer à dégrader les polluants organiques en présence d' H_2O_2 ou d'autre oxydants est relativement bien étudiée ces dernières années [96]. Parmi ces composés, nous pouvons citer la magnétite (Fe_3O_4 : mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+}) [97, 98], l'hématite (Fe_2O_3) [72, 99], la goethite (FeOOH) [100], le fer de zéro valent Fe^0 [101] et les composites contenant le fer exemple fer-graphène [102].

La réaction catalytique en présence des minéraux de fer est fortement influencée par le pH du milieu. Notamment, la dissolution des oxydes de fer à pH acide peut conduire à des réactions du type Fenton homogène et affect la stabilité et la durabilité des catalyseurs [37, 41].

Le cuivre et les matériaux contenant du cuivre sont les catalyseurs les plus étudiés après le fer dans la discipline de la chimie verte [103], à cause de leur possibilité d'appliquer dans le procédé de Fenton hétérogène dans une large plage de pH, et par conséquent, éviter l'un des majeurs inconvénients de système Fenton (la limite de pH) [104].

Parmi les matériaux qui apparaissent comme des excellents catalyseurs dans les procédés d'oxydation des micropolluants, précisément, le procédé de Fenton hétérogène, on cite **les hydroxydes doubles lamellaires et leurs dérivés.**

III.2.4.4.2 Hydroxyde double lamellaire (HDL)

III.2.4.4.2.1 Généralité

Les d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ou argiles anioniques, connus aussi sous le nom d'hydrotalcite, sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [105, 106]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité [107], qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [108]. Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans

d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'inter feuillets d'anions hydratés [109].

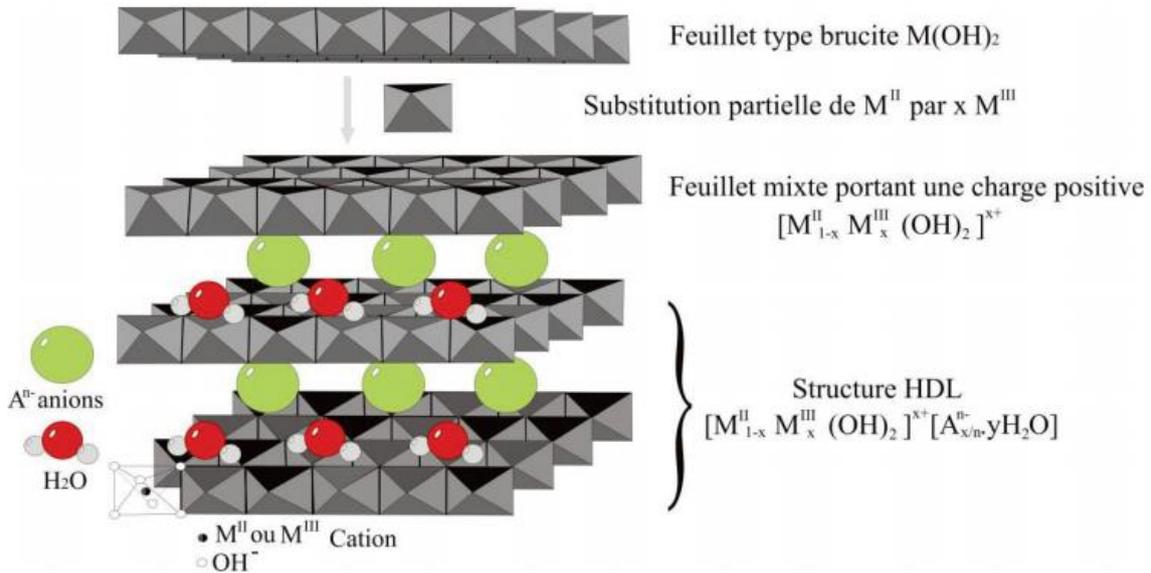
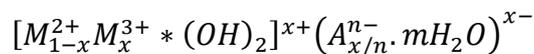


Figure I-5 : Représentation schématique d'une phase de type HDL [110]

La structure brucitique de l'hydrotalcite peut être composée de différents cations divalents (Mg, Zn, Co, Ni, Mn, Fe), mais certains d'entre eux sont remplacés par des cations trivalents (Al, Cr, Co, Fe), conférant alors une charge positive au feuillet [26]. L'espace intermédiaire du composé doit incorporer des anions pour maintenir l'électroneutralité. Les couches s'empilent ensuite les unes sur les autres pour former la structure tridimensionnelle. Une grande variété d'anions peut agir en tant qu'anions intercouches, y compris des anions inorganiques ou organiques tels que $RCOO^-$, NO_3^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} [111, 112].

La formule générale de ces matériaux peut présenter comme suit :



Où : M^{2+} et M^{3+} sont les cations divalents et trivalents respectivement, x est la valeur qui peut être rangé généralement entre 0,2 et 0,4, c'est la valeur qui détermine la densité de charge de feuillet, et la capacité d'échange anionique, c-t-d la quantité des sites qui peuvent être occupé par les anions à intercaler, il est égale à $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ [113]. A^{n-} désigne l'anion dans l'espace interfoliaire [114].

III.2.4.4.2 Méthodes de synthèse

Différentes méthodes pour l'obtention des HDLs ont été développées par les chercheurs dans les laboratoires, les plus importantes sont : la coprécipitation à pH constant [115, 116], la coprécipitation assistée par les ultrasons [117], la méthode de l'hydrothermal [118], et la méthode de l'hydrolyse de l'urée [119]. Il existe des méthodes de synthèse par voie indirecte telle que la méthode par échange anionique [120] et la reconstruction de la phase HDL après calcination (effet de mémoire) [121, 122]. Les méthodes de synthèse montrent une variation dans les propriétés des HDLs, notamment, la taille des cristallites, la morphologie, l'aire spécifique...etc. Nous allons détailler par la suite les deux méthodes de synthèse du HDL, méthode de coprécipitation à pH constant, et la méthode de reconstruction.

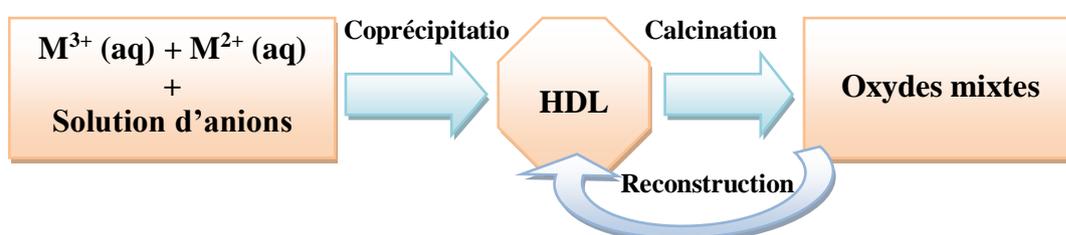


Figure I-6 : Méthodes de synthèse du HDL

➤ La coprécipitation à pH constant

Les HDLs peuvent être synthétisées facilement dans les laboratoires par la méthode classique de coprécipitation [123]. La coprécipitation à pH constant est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires [124]. Elle consiste à précipiter simultanément des cations métalliques divalents et trivalents, par l'ajout d'une solution basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates approprié [110, 125]. La solution basique peut contenir l'hydroxyde de sodium et carbonate de sodium afin d'obtenir une intercalation des anions des carbonates [126]. Si on souhaite d'éviter l'intercalation des carbonates en cas de nécessiter une intercalation des autres anions, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂. Des oxydes mixtes ont été obtenus si le HDL subit à un traitement thermique, c'est-à-dire calcination à une température généralement 500 °C [108].

Généralement, il existe deux types de coprécipitation, à savoir la coprécipitation à faible sursaturation et la coprécipitation à forte sursaturation. La coprécipitation à faible sursaturation est réalisée par l'addition lente des solutions mixtes des sels des métaux divalents et trivalents avec un rapport choisi dans un réacteur contenant une solution aqueuse de l'anion à intercaler. Une seconde solution alcaline est ajoutée simultanément avec la

solution des sels dans le réacteur à une vitesse permettant de maintenir le pH désiré constant [127, 128]. Contrairement à la méthode précédente, la coprécipitation à forte sursaturation nécessite l'ajout d'une solution des sels mixtes à une solution alcaline contenant l'anion intercalaire souhaité plus rapidement. Le matériau obtenu par la méthode de coprécipitation à forte sursaturation est généralement moins cristallisé que ceux à faible sursaturation [127, 128].

Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle du pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs.....) [115]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite. Il est généralement entre 8 et 12 [119], une gamme pour laquelle, la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent.

➤ *Calcination-reconstruction*

En général, la calcination à une température de l'ordre de 450°C des hydrotalcites (HT) conduite à la formation des oxydes mixtes, et également à la perte de leur structure en couche [129, 130]. Il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se récupérer la forme initiale par simple remise en solution aqueuse [108]. On parle alors, de "l'effet de mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [129]. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit dégradable totalement sans former de composition stable avec les métaux présents [64, 109]. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant des phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques [26, 64]. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler [26, 131]. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [131].

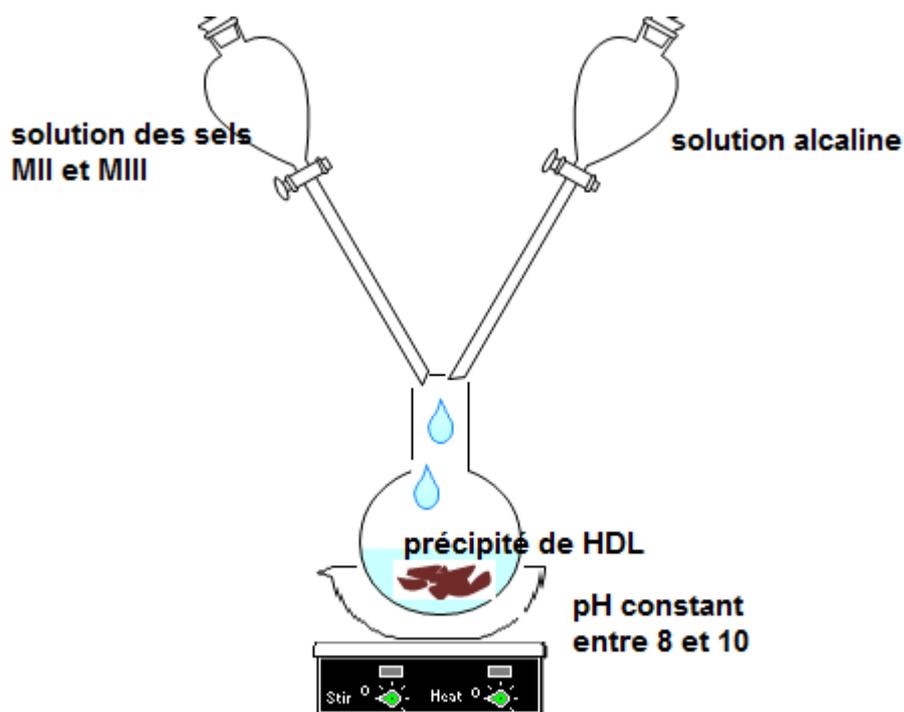


Figure I-7 : Dispositif expérimental de la méthode de co-précipitation

III.2.4.4.2.3 Application des hydroxydes doubles lamellaires et leurs dérivées dans le procédé Fenton-like hétérogène

La morphologie, la surface spécifique, la capacité d'échange ionique, l'effet de mémoire, le processus de synthèse relativement simple et l'ensemble des propriétés précédemment évoquées explique l'intérêt porté aux HDLs dans le domaine de catalyse, soit sous la forme lamellaire MII-MIII- X^- ($X^- = CO_3^{2-}, NO_3^{2-}, Cl^-, RCOO^- \dots$), ou sous forme d'oxyde mixte MII-MIII-O obtenu par calcination. L'exploitation des HDLs pour la dégradation des micropolluants organiques par le procédé Fenton-like hétérogène est très récente et reste encore au cœur de l'attention des chercheurs. Les travaux qui rapportent l'utilisation des HDLs et leurs dérivées des oxydes mixtes comme catalyse hétérogène montrent que ces matériaux sont capables de dégrader une large gamme des polluants organiques, tels que les phénols, les pesticides, les produits pharmaceutiques et les colorants.

Une petite recherche sur les travaux concernant l'application des HDLs dans le procédé Fenton hétérogène montre que l'application des HDLs dans sa forme lamellaire ou sous forme des oxydes mixtes ce n'était connu que dans cette dernière décennie. À cet égard, Thao and Trang [132], et Wang et al [133] ont utilisé des HDLs Fe-Mg-Al et Fe^{2+} - Fe^{3+} respectivement

comme des catalyseurs hétérogènes de Fenton pour la dégradation du bleu de méthylène, et ont montré que le fer était l'espèce active dans la réaction d'oxydation. Jawad et al [134] ont rapporté que le HDL Co-Mg-Al pourrait dégrader les chlorophénols en utilisant une solution d'oxydant contenant le bicarbonate et l' H_2O_2 . Bai et al [135] ont trouvé une dégradation complète (100%) de nitrobenzène en utilisant une HDL Co-Fe à $\text{pH} = 2,7$.

Récemment, beaucoup d'attention a été accordée à la production des radicaux des sulfates $\text{SO}_4^{\bullet-}$ pour la dégradation des micropolluants organiques sous l'activation des catalyseurs de type hydrotalcite. Gong et al [136] ont rapporté que le Fe-Co HDL pourrait bien activer de manière hétérogène le peroxymonsulfate (PMS) pour produire le $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et présenterait une performance de dégradation bien supérieur à celui du système Fe-Co HDL/ H_2O_2 .

Dû au défi de la stabilité et la durabilité des HDLs comme catalyseur à leur état d'origine (dissolution des espèces actives, notamment à pH acide) l'utilisation des oxydes mixtes dérivés à partir de la calcination des HDLs, généralement à $500\text{ }^\circ\text{C}$, montre une rentabilité remarquable dans les réactions Fenton hétérogène. Mendoza-Damian et al [137] ont rapporté une dégradation totale de 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) dans 60 min par les oxydes mixtes dérivés à partir de Mg-Al HDL et Mg-Al-Ti HDL en présence de la lumière UV sans utilisation aucun oxydant, c'est la réaction dite photocatalyse.

Le tableau suivant représente quelques travaux de l'application des HDLs dans le procédé Fenton-like hétérogène pour la dégradation des micropolluants organiques.

Tableau I-3 : Principaux publications de l'application des HDLs ou ses dérivées dans le procédé Fenton-like hétérogène

Le procédé	Le micropolluant	Les conditions opératoires	Taux de dégradation	de	La référence
CuNiFe-HDL/H₂O₂	Phénol (Ph)	pH = 6,5 M _{H₂O₂} /M _{Phénol} =37	98,9 % dans 60 min		H.Wang et al [138]
CoFeNi-HDL/PMS	Rouge de Congo (RC) Rhodamin B (RB)	RC= 20 mg/L RB= 20 mg/L	100 % dans 6 min 100 % dans 10 min		Zeng et al [139]
CuFe-HDL/PS	Méthyle Violet (MV)	HDL= 0,2 g/L PS= 0.2 g/L pH = 3 à 9	100 % dans 18 min		Ma et al [140]
CoMn-HDL/PMS	Acide Orange G (AOG)	HDL = 0,025 g/L PMS= 0,1 g/L AOG= 50 mg/L pH= 3-10	100 % dans 240 s		Zhao et al [141]
MgCuFe-HDL/PMS	Acetaminophen (ACE) Rhodamine B (RB)	HDL= 0,3 g/L PMS = 0,5 mM ACE = 5 mg/L RB = 5 mg/L	ACE = 93% dans 20 min RB = 99,5 % dans 45 min		Zhu et al [142]
AlSr-oxyde mixte/ UV-vis	Acridine Orange (AO)	AO = 0.03 mM HDL = 1 g/L pH= 3-12	90 % dans 90 min		Ali Khan et al [143]
AlCd-HDL/UV-vis			50 % dans 90 min		
CuMgFe-HDL / H₂O₂	Ethylbenzene (EB)	EB = 0.08 mM HDL = 0,1 g/L H ₂ O ₂ = 0,16 mM	96,1 % dans 6 heures		Yan et al [104]

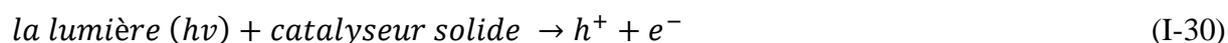
III.2.4.4.2.4 Mécanisme réactionnelle du procédé de Fenton hétérogène

Contrairement au mécanisme de Fenton homogène qui est bien clair, la réaction de Fenton hétérogène reste encore moins connue à cause des interactions complexes entre le solide, l' H_2O_2 , les composés organiques, les espèces d'oxygène, les sous-produits de dégradation, et plusieurs substrats co-existants [144]. Le comprendre du mécanisme de la réaction en phase hétérogène est un point critique dans le développement et l'application du procédé Fenton hétérogène, il nécessite des techniques analytiques très développées comme l'XPS [145].

La plupart des mécanismes proposés par les auteurs ont considéré que les réactions catalytiques de décomposition de l' H_2O_2 se font à la surface, notamment dans les sites actifs, et que la génération des radicaux libres OH^\bullet est similaire à celui du procédé homogène [146].

Concernant le mécanisme de l'oxydation d'un polluant organique catalysé par les HDLs, on peut citer deux manières différentes, la première est une réaction catalytique en absence d'un précurseur des radicaux (exp le H_2O_2), la deuxième est une réaction catalytique en présence d'un précurseur des radicaux libres.

- **Réaction catalytique sans ajouter d'un oxydant;** c'est une réaction qui nécessite un oxyde métallique qui peut être obtenu par la calcination des HDLs contenant dans leurs structures des métaux de transition, il s'agit des oxydes mixtes, dans ce cas, les électrons de l'oxyde de métal sont excités d'une bande de valence à une bande de conduction par l'irradiation de la lumière, dans la plupart des cas UV-visible. Un pair électron-trou (electron-hole) a été généré selon la réaction [147]:



La molécule d'eau réagit avec le trou (h^+) et produit des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), des ions hydrogène (H^+) et des peroxydes d'hydrogène (H_2O_2). Le H_2O_2 généré est décomposé en deux OH^\bullet qui joue le rôle principal dans la réaction de dégradation des micropolluants organiques [79, 145].



D'autre part, les électrons (e^-) dans la bande de conduction ont contribué à la génération des radicaux libres ($O_2^{\bullet-}$) [82, 145]. Ces radicaux hautement réactifs ont été combinés pour former la molécule de H_2O_2 , et par décomposition catalytique de cette dernière (réaction I-32), on aura, également une génération des radicaux OH^{\bullet} qui dégradent les polluants organiques, comme indiqué dans la réaction (I-33) [82].

➤ **Réaction catalytique en présence d'un oxydant;** la réaction dans ce cas est basée sur la décomposition radicalaire de l'oxydant (exp H_2O_2) sur les sites actifs du catalyseur (HDL) pour générer les radicaux libres OH^{\bullet} selon les réactions [78]:



Le radicale libre OH^{\bullet} est responsable de la dégradation de la molécule organique polluante. Une excitation par une lumière UV ou visible peut causer des transferts des électrons entre les métaux qui construisent la couche brucitique. Par exemple le fer Fe^{3+} peut réduire en Fe^{2+} et Cu^{2+} peut réduire en Cu^+ . Plusieurs propositions de mécanisme réactionnel du procédé de Fenton hétérogène ont été rapportées dans la littérature, en utilisant les HDLs comme catalyseurs. Xu et al [148] proposent une chaîne de réactions pour la dégradation de Bisphénol (BP) par l'interaction entre le H_2O_2 et le catalyseur Fe_3O_4 -Sep comme suit :



Yan et al [104], rapportent que la décomposition du H_2O_2 est initié par la formation des complexes entre les sites actifs sur la surface du catalyseur $CuMgFe$ -HDL selon les réactions I-39, I-40 et I-41. Ils montrent que l'effet du $\equiv Fe$ est négligeable devant le $\equiv Cu$.



Sachant que les HDLs et ses dérivés peuvent subir à une dissolution de leurs ions métalliques, notamment à pH acide, et le phénomène de catalyse homogène prend leur place et contribue à la réaction d'oxydation du polluant cible. Le mécanisme de ce système est bien détaillé au-dessus.

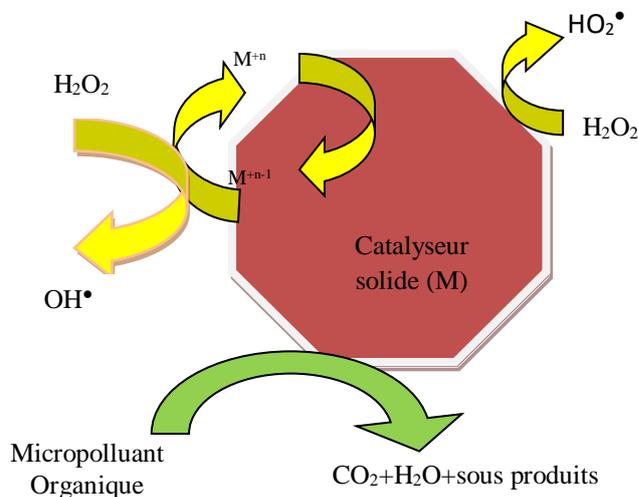


Figure I-8 : Mécanisme réactionnel de Fenton hétérogène

III.2.4.5 Procédés de Fenton-like modifié

Différents types de source d'énergie peuvent être appliqués pour renforcer le procédé Fenton ou Fenton-like, tels que : l'irradiation par l'UV ou le visible [149–151], l'irradiation par les microondes [61, 152], l'irradiation par les ultrasons [153], et l'énergie électrochimique [77]. Dans la présente étude, on va détailler seulement la réaction de Fenton-like assisté par l'irradiation d'UV appelé **photo Fenton-like** et par les microondes appelés **Fenton-like assisté par les microondes**.

III.2.4.5.1 Procédé de photo Fenton-like

Le procédé Fenton-like assisté par l'irradiation UV connu sous le nom de photo Fenton-like conduit à une amélioration significative de l'efficacité et de la rentabilité de la réaction d'oxydation des micropolluants [70, 71], parce que la présence des photons dans le milieu favorise la production des radicaux OH^{\bullet} , et également réduit la quantité du catalyseur utilisée [41]. Lee et al [154], montrent une amélioration significative de la dégradation de diclofenac et carbamazépine par le système UV/ Cu^{2+} / H_2O_2 en comparaison avec le système Cu^{2+} / H_2O_2 . D'autre part, la photolyse de H_2O_2 par l'utilisation d'une source lumineuse UV ($\lambda > 285$ nm),

et la photo-réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} , favorisent également la formation des OH^\bullet selon les réactions suivantes [42, 49] :



En plus, la photolyse du complexe de $Fe(OH)^{2+}$ peut efficacement régénérer les ions Fe^{2+} et également conduit à la formation des OH^\bullet selon la réaction (I-44).



Le mécanisme pour le cas de cuivre afin de produire les radicaux actifs, a été proposé par Lee et al [154] comme suit :

L'oxydant H_2O_2 absorbe les rayons d'UV et se décompose en deux molécules équivalentes de OH^\bullet (réaction I-42), c'est le radical responsable d'attaquer les molécules polluantes. Le OH^\bullet peut réagir également avec l'oxydant H_2O_2 pour former les OH_2^\bullet (c'est la réaction qui était prédominante surtout en présence d'excès de H_2O_2). Le OH_2^\bullet ou sa forme déprotonée $O_2^{\bullet-}$ (réaction I-22) réduit Cu^{2+} en Cu^+ (réaction I-26) qui a un rôle essentiel dans la réaction d'oxydation, notamment la génération des OH^\bullet (réaction I-24) [154].

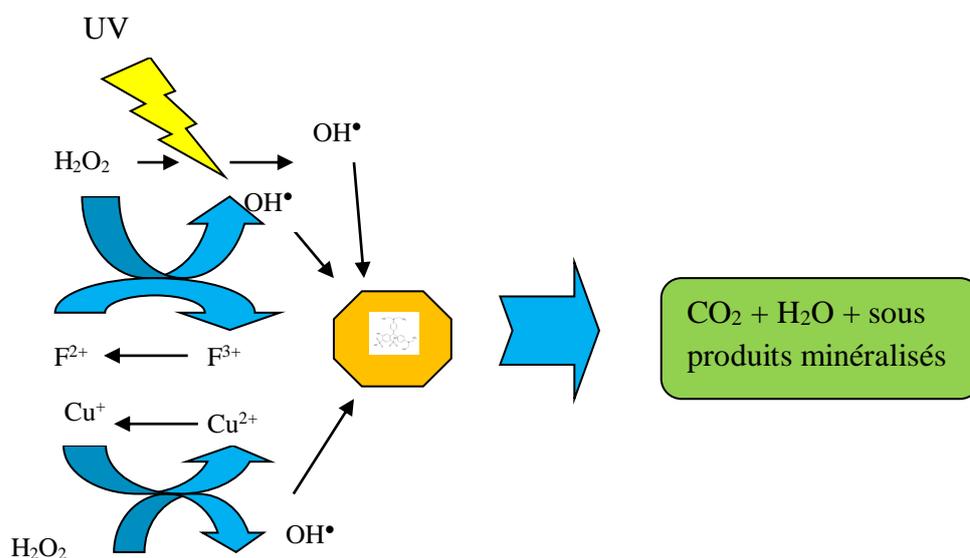


Figure I-9 : Principaux réactions de procédé photo Fenton homogène

III.2.4.5.2 Procédé de Fenton-like assisté par les microondes

III.2.4.5.2.1 Généralité

Les microondes sont des ondes électromagnétiques situées entre les radiofréquences et les infrarouges sur le spectre électromagnétique [155]. Ils se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière dans la gamme de fréquences comprise entre 300 MHz et 300 GHz [45]. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 0,01 à 1 mètre [156]. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz (2.45 GHz) correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours microondes de cuisine ayant une puissance de 150 à 800 W [155].

III.2.4.5.2.2 Mécanisme de réaction de Fenton assisté par l'irradiation des microondes

On distingue deux mécanismes de réaction :

- *Cas de la réaction homogène* : dans le cas de processus d'oxydation homogène assisté par l'irradiation des microondes, ces dernières provoquent la décomposition directe des oxydants H_2O_2 en radicaux libres OH^\bullet selon la réaction :



En présence des ions métalliques comme catalyseurs homogènes tels que le Fe^{3+} ou le Cu^{2+} , c'est le cas de Fenton-like, l'effet des microondes est basé sur l'accélération des réactions de réduction des métaux (exemple : Fe^{2+} et Cu^+) selon la réaction :



L'accélération de la vitesse de régénération des espèces actives par l'irradiation des microondes conduit à l'amélioration significative de l'efficacité de dégradation.

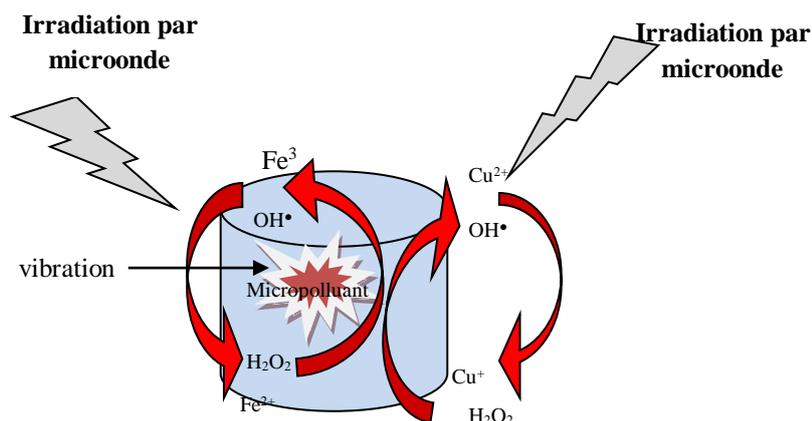


Figure I-10 : Mécanisme de la réaction de Fenton homogène assisté par l'irradiation des microondes

- **Cas de la réaction hétérogène** : généralement, dans les processus hétérogènes, l'irradiation par les microondes génère des points chauds (hot-spot) à la surface du catalyseur hétérogène [157, 158]. Comme illustré sur la figure (I-11), ces points chauds peuvent atteindre une température de 1000 à 1200 °C et plus, ce qui induit une favorisation des nombres des sites actifs sur la surface du catalyseur [157, 159]. Les molécules d'oxygènes dissous sont converties en des radicaux libres ($O_2^{\bullet-}$) à la surface du catalyseur, notamment, sur les sites actifs [160]. Par conséquent, il a été démontré que la purge de l'oxygène augmente l'efficacité de dégradation [160]. Sous l'influence des points chauds (hot-spot), les molécules d'eau sont converties en radicaux hydroxyles OH^{\bullet} pendant l'irradiation par les microondes [159]. D'autre part, les points chauds peuvent également provoquer l'oxydation directe des molécules micropolluantes, comme le montre la figure (I-11). Le mécanisme de chauffage de l'irradiation des microondes peut agir une vibration intense des molécules, notamment les molécules thermosensibles, et par conséquent peut conduire à leurs dégradations sous l'effet de décalage et frottement de ces molécules [160].

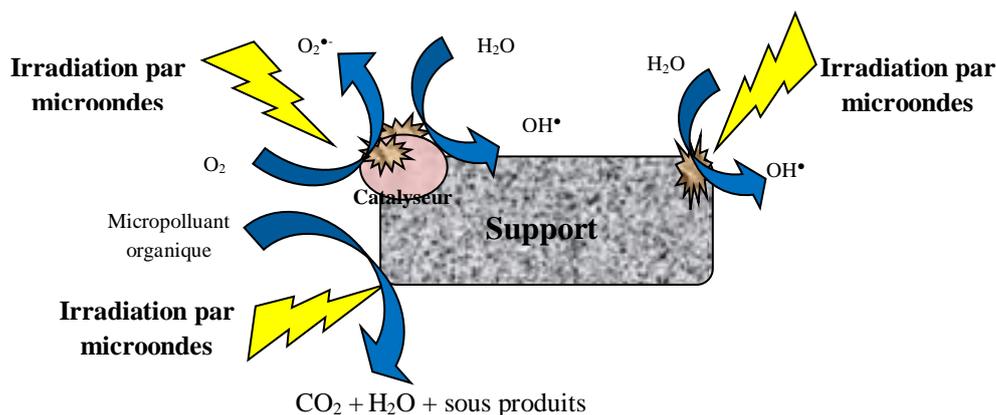


Figure I-11 : Mécanisme réactionnel de procédé Fenton hétérogène assisté par les microondes

III.2.4.5.2.3 Application de l'irradiation par les microondes dans la réaction de Fenton

La technologie de la microonde est une technique mature qui trouve une large application dans les domaines de la science des matériaux [161]. Elle est aussi utilisée dans diverses applications environnementales, y compris les procédés d'extraction [162], la décontamination des sols [163], l'assainissement des déchets dangereux et radioactifs [164], la désulfuration du charbon [165], le traitement des boues [166], la catalyse chimique [167] et la synthèse organique [168].

En outre, la technique de la microonde peut être couplée avec les procédés d'oxydation avancée [169]. L'avantage principal de cette combinaison est la favorisation de la production des radicaux libres et la polarisation rapide des molécules polluantes [41]. Cette combinaison conduit à l'obtention d'une température de réaction désirée dans un délai très court par rapport à la méthode d'oxydation thermique ou catalytique traditionnel [45].

L'amélioration du procédé de Fenton par l'irradiation des microondes attire l'attention de plusieurs chercheurs et devenait une technique innovante dans les procédés d'oxydations avancées.

Yang et al [170], utilisent le procédé $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ assisté par les microondes pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques, ils trouvent une amélioration significative de l'efficacité de traitement en comparaison avec le Fenton classique ou avec le Fenton assisté par chauffage conventionnel. Wang et al [152], rapportent une élimination de plus de 93 % de 3-nitroaniline dans une solution aqueuse, par le système Fenton-like homogène $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ sous l'irradiation des microondes. Cai et al [103] démontrent que l'irradiation par les microondes en combinaison avec le procédé Fenton améliore considérablement l'efficacité de dégradation

du colorant orange G (OG) qui atteint 99,9 % dans 15 min en utilisant un oxyde bimétallique CuFeO_2 .

Conclusion

Dans cette synthèse bibliographique, nous avons mis en évidence les principales techniques appliquées pour l'élimination des micropolluants, notamment, les procédés de Fenton homogène et hétérogène, classique et modifié.

La problématique des micropolluants provenant des activités humaines fait partie de l'attention de plusieurs chercheurs afin d'obtenir des meilleures méthodes en termes économiques et écologiques pour l'élimination ou la dégradation de ces molécules. Une large gamme des micropolluants, notamment, les produits pharmaceutiques, les composés phénoliques et pas mal des colorants synthétiques sont non biodégradables et persistants dans la nature. Les procédés d'oxydations avancées, particulièrement, les procédés de Fenton apparaissent comme une solution efficace pour la minéralisation de ces polluants toxiques. Le procédé de Fenton homogène malgré sa facilité de manipulation, non-toxicité et moins cher de ses réactifs et leur efficacité de détruire une large gamme des micropolluants, il a plusieurs inconvénients non négligeables dus aux problèmes économiques et écologiques qui accompagnent leurs applications. Les chercheurs tournent vers les procédés de Fenton hétérogène en utilisant des matériaux solides naturels ou synthétiques à base des métaux de transition. L'application du système hétérogène permet de manipuler à différentes valeurs de pH, notamment à pH neutre et par conséquent, le procédé capable d'éviter les majeures contraintes liées au système homogène (comme par exemple : plage de pH très étroite et la précipitation du fer). Plusieurs auteurs ont fait état de l'amélioration des performances du procédé Fenton grâce à des énergies externes telles que les rayons UV ou l'irradiation par microondes, et le mécanisme de réaction de différents processus a été proposé de différentes manières. Parmi les catalyseurs les plus étudiés et bien adaptés aux exigences de la catalyse hétérogène, à savoir la durabilité et la rentabilité, nous avons mentionné les hydroxydes doubles lamellaires.

Références de chapitre I

1. Pimentel, D., Berger, B., Filiberto, D., Newton, M., Wolfe, B., Karabinakis, E., Clark, S., Poon, E., Abbett, E., Nandagopal, S.: Water Resources: Agricultural and Environmental Issues. *BioScience*. 54, 909 (2004).
2. Oki, T.: Global Hydrological Cycles and World Water Resources. *Science*. 313, 1068–1072 (2006).
3. UNDP ed: Beyond scarcity: power, poverty and the global water crisis. UNDP, New York, NY (2006)
4. Arnell, N.W.: Climate change and global water resources: SRES emissions and socio-economic scenarios. *Global Environmental Change*. 14, 31–52 (2004).
5. Arnell, N.: Climate change and global water resources. *Global Environmental Change*. 9, 31–49 (1999).
6. Falkenmark, M.: Rapid Population Growth and Water Scarcity: The Predicament of Tomorrow's Africa. *Population and Development Review*. 16, 81 (1990).
7. UNDP ed: Human development for everyone. United Nations Development Programme, New York, NY (2016)
8. Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires. Thèse de doctorat, Université Laval, Canada (2014).
9. Programme Solidarité Eau. Accès à l'eau potable dans les pays en développement. 1^{ère} édition, juillet 2012. Paris, France.
10. Kettab, A.: Les ressources en eau en Algérie: stratégies, enjeux et vision. *Desalination*. 136, 25–33 (2001).
11. Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F.: Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*. 32, 147–156 (2015).
12. Truskewycz, A., Shukla, R., Ball, A.S.: Iron nanoparticles synthesized using green tea extracts for the Fenton-like degradation of concentrated dye mixtures at elevated temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 4409–4417 (2016).
13. Jiang, J.-Q., Zhou, Z., Sharma, V.K.: Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water — A review from global views. *Microchemical Journal*. 110, 292–300 (2013).

14. Zgheib, S., Moillon, R., Chebbo, G.: Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. *Techniques Sciences Méthodes*. 50–62 (2011).
15. Harada, M.: Minamata Disease: Methylmercury Poisoning in Japan Caused by Environmental Pollution. *Critical Reviews in Toxicology*. 25, 1–24 (1995).
16. Johnston, M.V.: Brain plasticity in paediatric neurology. *European Journal of Paediatric Neurology*. 7, 105–113 (2003).
17. Francis Chateauraynaud, Josquin Debaz.: Processus d'alerte et dispositifs d'expertise dans les dossiers sanitaires et environnementaux: Observatoire informatisé de veille sociologique. Rapport final. Ecole des hautes études en science sociale (2011).
18. Allison, E.H., Perry, A.L., Badjeck, M.-C., Neil Adger, W., Brown, K., Conway, D., Halls, A.S., Pilling, G.M., Reynolds, J.D., Andrew, N.L., Dulvy, N.K.: Vulnerability of national economies to the impacts of climate change on fisheries. *Fish and Fisheries*. 10, 173–196 (2009).
19. Peterson, C.H.: Long-Term Ecosystem Response to the Exxon Valdez Oil Spill. *Science*. 302, 2082–2086 (2003).
20. Segner, H., Carroll, K., Fenske, M., Janssen, C.R., Maack, G., Pascoe, D., Schäfers, C., Vandenberg, G.F., Watts, M., Wenzel, A.: Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 54, 302–314 (2003).
21. Guala, S., Vega, F.A., Covelo, E.F.: Modification of a soil–vegetation nonlinear interaction model with acid deposition for simplified experimental applicability. *Ecological Modelling*. 220, 2137–2141 (2009).
22. Storck, F.R., Schmidt, C.K., Lange, F.T., Henson, J.W., Hahn, K.: Factors controlling micropollutant removal during riverbank filtration. *Journal - American Water Works Association*. 104, 643–652 (2012).
23. Dudziak, M., Bodzek, M.: Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. *Desalination*. 240, 236–243 (2009).
24. Pavithra, K.G., P., S.K., V., J., P., S.R.: Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 75, 1–19 (2019).
25. Mohebali, S., Bastani, D., Shayesteh, H.: Methylene blue removal using modified celery (*Apium graveolens*) as a low-cost biosorbent in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*. 1173, 541–551 (2018).

26. Lopez, N.A., Luengo, C.V., Avena, M.J.: Uptake/release of vancomycin on/from Mg–Al layered double hydroxides. *Adsorption*. 25, 1349–1360 (2019).
27. Sandhya, S.: Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase. In: Atacag Erkurt, H. (ed.) *Biodegradation of Azo Dyes*. pp. 39–57. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2010)
28. Benabdallah El-Hadj, T., Dosta, J., Mata-Álvarez, J.: Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. *Water Science and Technology*. 53, 99–107 (2006).
29. Hai, F.I., Li, X., Price, W.E., Nghiem, L.D.: Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. *Bioresource Technology*. 102, 10386–10390 (2011).
30. Joss, A., Andersen, H., Ternes, T., Richle, P.R., Siegrist, H.: Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. *Environmental Science & Technology*. 38, 3047–3055 (2004).
31. Scott, J.P., Ollis, D.F.: Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: Review and recommendations. *Environmental Progress*. 14, 88–103 (1995).
32. Zhu, G., Wang, S., Yu, Z., Zhang, L., Wang, D., Pang, B., Sun, W.: Application of Fe-MOFs in advanced oxidation processes. *Research on Chemical Intermediates*. 45, 3777–3793 (2019).
33. Andreozzi, R.: Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. 53, 51–59 (1999).
34. Deng, Y., Zhao, R.: Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports*. 1, 167–176 (2015).
35. Hdiouech, S., Bruna, F., Batisson, I., Besse-Hoggan, P., Prevot, V., Mousty, C.: Amperometric detection of the herbicide mesotrione based on competitive reactions at nitroreductase@layered double hydroxide bioelectrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 835, 324–328 (2019).
36. Ouallal, H., Dehmani, Y., Moussout, H., Messaoudi, L., Azrour, M.: Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays. *Heliyon*. 5 (5), e01616 (2019).
37. Cuervo Lumbaque, E., Wielens Becker, R., Salmoria Araújo, D., Dallegrave, A., Ost Fracari, T., Lavayen, V., Sirtori, C.: Degradation of pharmaceuticals in different water

- matrices by a solar homo/heterogeneous photo-Fenton process over modified alginate spheres. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 6532–6544 (2019).
38. Farrokhi, A., Feizpour, F., Asaadzadeh, M.: Degradation of hazardous organic dyes with solar-driven advanced oxidation process catalyzed by the mixed metal–organic frameworks. *Applied Organometallic Chemistry*. 33, e4928 (2019).
39. Shan, C., Liu, Y., Huang, Y., Pan, B.: Non-radical pathway dominated catalytic oxidation of As(III) with stoichiometric H₂O₂ over nanoceria. *Environment International*. 124, 393–399 (2019).
40. Oturan, M.A., Aaron, J.-J.: *Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review*. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44, 2577–2641 (2014).
41. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P.: A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 762–787 (2016).
42. Stefan, M.I. ed: *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and applications*. IWA Publishing, London (2017)
43. Chen, X., Yang, B., Oleszczuk, P., Gao, Y., Yuan, X., Ling, W., Waigi, M.G.: Vanadium oxide activates persulfate for degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous system. *Chemical Engineering Journal*. 364, 79–88 (2019).
44. Huang, Y., Sheng, B., Yang, F., Wang, Z., Tang, Y., Liu, Q., Wang, X., Liu, J.: Chlorine incorporation into dye degradation by-product (coumarin) in UV/peroxymonosulfate process: A negative case of end-of-pipe treatment. *Chemosphere*. 229, 374–382 (2019).
45. Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U.: Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 139, 118–131 (2018).
46. Posner, M.I., Dement, W.C., Society for Neuroscience: Michael Posner, William C. Dement. Elsevier Academic Press, (2005)
47. Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J.-F.: Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau*. 22, 535 (2009).
48. Gligorovski, S., Strekowski, R., Barbati, S., Vione, D.: Environmental Implications of Hydroxyl Radicals ([•]OH). *Chemical Reviews*. 115, 13051–13092 (2015).

49. Wang, J.L., Xu, L.J.: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 42, 251–325 (2012).
50. Giannakis, S.: A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses. *Applied Catalysis B: Environmental*. 248, 309–319 (2019).
51. Zhang, Y., Zhou, M.: A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of Hazardous Materials*. 362, 436–450 (2019).
52. Babuponnusami, A., Muthukumar, K.: A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 557–572 (2014).
53. Bokare, A.D., Choi, W.: Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*. 275, 121–135 (2014).
54. Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J.: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 83, 1323–1338 (2008).
55. Gamaralalage, D., Sawai, O., Nunoura, T.: Reusing the generated sludge as Fe source in Fenton process for treating crepe rubber wastewater. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 21, 248–257(2019).
56. Naumova, L., Minakova, T., Gorlenko, N., Kurzina, I., Vasenina, I.: Oxidative Destruction of Organic Pollutants on the Polypropylene Fiber Modified by Nanodispersed Iron. *Environments*. 5, 82 (2018).
57. IUPAC compendium of chemical terminology 2nd ed. (the gold book) (1997).
58. De Laat, J., Gallard, H.: Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology*. 33, 2726–2732 (1999).
59. Matavos-Aramyan, S., Moussavi, M.: Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *Int. J. Environ. Sci. Nat. Resour*. 2, 1–18 (2017)

60. Liang, X., Zhong, Y., Zhu, S., Zhu, J., Yuan, P., He, H., Zhang, J.: The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium–titanium magnetite. *Journal of hazardous materials*. 181, 112–120 (2010).
61. Iboukhoulef, H., Amrane, A., Kadi, H.: Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment. *Environmental Technology*. 34, 853–860 (2013).
62. Kuan, W.-H., Chen, C.-Y., Hu, C.-Y., Tzou, Y.-M.: Kinetic Modeling for Microwave-Enhanced Degradation of Methylene Blue Using Manganese Oxide. *International Journal of Photoenergy*. 2013, 1–9 (2013).
63. Tušar, N.N., Maučec, D., Rangus, M., Arčon, I., Mazaj, M., Cotman, M., Pintar, A., Kaučič, V.: Manganese Functionalized Silicate Nanoparticles as a Fenton-Type Catalyst for Water Purification by Advanced Oxidation Processes (AOP). *Advanced Functional Materials*. 22, 820–826 (2012).
64. Shen, Y., Zhang, Z., Xiao, K.: Evaluation of cobalt oxide, copper oxide and their solid solutions as heterogeneous catalysts for Fenton-degradation of dye pollutants. *RSC Advances*. 5, 91846–91854 (2015).
65. Li, X., Huang, X., Xi, S., Miao, S., Ding, J., Cai, W., Liu, S., Yang, X., Yang, H., Gao, J., Wang, J., Huang, Y., Zhang, T., Liu, B.: Single Cobalt Atoms Anchored on Porous N-Doped Graphene with Dual Reaction Sites for Efficient Fenton-like Catalysis. *Journal of the American Chemical Society*. 140, 12469–12475 (2018).
66. Lien, H.-L., Zhang, W.: Novel Bifunctional Aluminum for Oxidation of MTBE and TAME. *Journal of Environmental Engineering*. 128, 791–798 (2002).
67. Pignatello, J.J., Oliveros, E., MacKay, A.: Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 36, 1–84 (2006).
68. Serra-Clusellas, A., De Angelis, L., Lin, C.-H., Vo, P., Bayati, M., Sumner, L., Lei, Z., Braga, N., Bertini, L.M., Mazza, J.: Abatement of 2, 4-D by H₂O₂ solar photolysis and solar photo-Fenton-like process with minute Fe (III) concentrations. *Water Research*. 144, 572-580 (2018).
69. Fiorentino, A., Cucciniello, R., Di Cesare, A., Fontaneto, D., Prete, P., Rizzo, L., Corno, G., Proto, A.: Disinfection of urban wastewater by a new photo-Fenton like process using Cu-iminodisuccinic acid complex as catalyst at neutral pH. *Water Research*. 146, 206-215 (2018).

70. Bandala, E.R., Peláez, M.A., Dionysiou, D.D., Gelover, S., Garcia, J., Macías, D.: Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186, 357–363 (2007).
71. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Kettrup, A.: Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 161, 87–93 (2003).
72. Luo, H., Zhao, Y., He, D., Ji, Q., Cheng, Y., Zhang, D., Pan, X.: Hydroxylamine-facilitated degradation of rhodamine B (RhB) and p-nitrophenol (PNP) as catalyzed by Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires. *Journal of Molecular Liquids*. 282, 13–22 (2019).
73. Chen, X., Kuo, D.-H., Wu, Z.-Y., Abdullah, H., Zhang, J., Lin, J.: Bimetal Seleno-Sulfide CuNiSeS Nanosheet Catalyst for Methylene Blue Degradation under Dark. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2018 (36), 4053-4062 (2018).
74. Yao, Y., Cai, Y., Wu, G., Wei, F., Li, X., Chen, H., Wang, S.: Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides (Co_xMn_{3-x}O₄) for Fenton-Like reaction in water. *Journal of Hazardous Materials*. 296, 128–137 (2015).
75. Ortega-Gómez, E., Ballesteros Martín, M.M., Carratalà, A., Fernández Ibañez, P., Sánchez Pérez, J.A., Pulgarín, C.: Principal parameters affecting virus inactivation by the solar photo-Fenton process at neutral pH and μ M concentrations of H₂O₂ and Fe^{2+/3+}. *Applied Catalysis B: Environmental*. 174–175, 395–402 (2015).
76. Cheng, M., Liu, Y., Huang, D., Lai, C., Zeng, G., Huang, J., Liu, Z., Zhang, C., Zhou, C., Qin, L., Xiong, W., Yi, H., Yang, Y.: Prussian blue analogue derived magnetic Cu-Fe oxide as a recyclable photo-Fenton catalyst for the efficient removal of sulfamethazine at near neutral pH values. *Chemical Engineering Journal*. 362, 865–876 (2019).
77. Deng, F., Qiu, S., Zhu, Y., Zhang, X., Yang, J., Ma, F.: Tripolyphosphate-assisted electro-Fenton process for coking wastewater treatment at neutral pH. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 11928–11939 (2019).
78. Wu, X., Luo, B., Chen, F., Yang, F.: Heterogeneous Fenton degradation of azo dye 4BS over Co–Mn–Fe ternary hydrotalcites. *Chemical Papers*. 72, 2433–2441(2018).
79. Tang, X., Liu, Y.: Heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under visible irradiation by iron tetrasulphophthalocyanine immobilized layered double hydroxide at circumneutral pH. *Dyes and Pigments*. 134, 397–408 (2016).

80. Bolobajev, J., Kattel, E., Viisimaa, M., Goi, A., Trapido, M., Tenno, T., Dulova, N.: Reuse of ferric sludge as an iron source for the Fenton-based process in wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 255, 8–13 (2014).
81. Zhang, H., Liu, J., Ou, C., Shen, J., Yu, H., Jiao, Z., Han, W., Sun, X., Li, J., Wang, L.: Reuse of Fenton sludge as an iron source for NiFe₂O₄ synthesis and its application in the Fenton-based process. *Journal of Environmental Sciences*. 53, 1–8 (2017).
82. Liu, Y., Zhang, G., Chong, S., Zhang, N., Chang, H., Huang, T., Fang, S.: NiFe (C₂O₄)_x as a heterogeneous Fenton catalyst for removal of methyl orange. *Journal of Environmental Management*. 192, 150–155 (2017).
83. Han, F., Ye, X., Chen, Q., Long, H., Rao, Y.: The oxidative degradation of diclofenac using the activation of peroxymonosulfate by BiFeO₃ microspheres—Kinetics, role of visible light and decay pathways. *Separation and Purification Technology*. 232, 115967 (2019).
84. Lucas, M.S., Peres, J.A.: Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and pigments*. 74, 622–629 (2007).
85. Li, X., Zhou, M., Pan, Y.: Degradation of diclofenac by H₂O₂ activated with pre-magnetization Fe⁰: Influencing factors and degradation pathways. *Chemosphere*. 212, 853-862 (2018).
86. Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Cabot, P. I. I. luís, Centellas, F., Arias, C., Brillas, E.: Electrochemical Degradation of Paracetamol from Water by Catalytic Action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA Light on Electrogenerated Hydrogen Peroxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 153 (1), D1-D9 (2006).
87. Salazar, R., Brillas, E., Sirés, I.: Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3. *Applied Catalysis B: Environmental*. 115–116, 107–116 (2012).
88. Nieto-Juarez, J.I., Pierzchła, K., Sienkiewicz, A., Kohn, T.: Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight. *Environmental Science & Technology*. 44, 3351–3356 (2010).
89. Aramyan, S.M.: Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. 2 (4), 115-132 (2017).
90. Sterckx, H., De Houwer, J., Mensch, C., Caretti, I., Tehrani, K.A., Herrebout, W.A., Van Doorslaer, S., Maes, B.U.W.: Mechanism of the Cu^{II} -catalyzed benzylic oxygenation of (aryl)(heteroaryl)methanes with oxygen. *Chemical Science*. 7, 346–357 (2016).

91. Lam, F.L.Y., Yip, A.C.K., Hu, X.: Copper/MCM-41 as a Highly Stable and pH-insensitive Heterogeneous Photo-Fenton-like Catalytic Material for the Abatement of Organic Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46, 3328–3333 (2007).
92. Zhang, X., Ding, Y., Tang, H., Han, X., Zhu, L., Wang, N.: Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO_2 microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 236, 251–262 (2014).
93. Atta, A.Y., Jibril, B.Y., Al-Waheibi, T.K., Al-Waheibi, Y.M.: Microwave-enhanced catalytic degradation of 2-nitrophenol on alumina-supported copper oxides. *Catalysis Communications*. 26, 112–116 (2012).
94. Mao, J., Quan, X., Wang, J., Gao, C., Chen, S., Yu, H., Zhang, Y.: Enhanced heterogeneous Fenton-like activity by Cu-doped BiFeO_3 perovskite for degradation of organic pollutants. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 12, (2018).
95. Wang, Y., Zhao, H., Zhao, G.: Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 164, 396–406 (2015).
96. Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A.A., Wan Daud, W.M.A.: Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production*. 64, 24–35 (2014).
97. Khorshidi, A., Fallah Shojaei, A., Shariati, S., Amin, R.: Efficient Fenton like degradation of Methylene blue in aqueous solution by using Fe_3O_4 nanoparticles as catalyst. *Chemistry of Solid Materials*. 2, 17–23 (2017).
98. Chen, Y., Pötschke, P., Pionteck, J., Voit, B., Qi, H.: Fe_3O_4 Nanoparticles Grown on Cellulose/GO Hydrogels as Advanced Catalytic Materials for the Heterogeneous Fenton-like Reaction. *ACS Omega*. 4, 5117–5125 (2019).
99. Yang, X., Cheng, X., Elzatahry, A.A., Chen, J., Alghamdi, A., Deng, Y.: Recyclable Fenton-like catalyst based on zeolite Y supported ultrafine, highly-dispersed Fe_2O_3 nanoparticles for removal of organics under mild conditions. *Chinese Chemical Letters*. 30, 324–330 (2019).
100. Larralde, A.L., Onna, D., Fuentes, K.M., Sileo, E.E., Hojamberdiev, M., Aldabe Bilmes, S.: Heterogeneous photo-Fenton process mediated by Sn-substituted goethites

- with altered OH-surface density. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 381, 111856 (2019).
101. Li, H., Li, X., Long, J., Li, K., Chen, Y., Jiang, J., Chen, X., Zhang, P.: Oxidation and removal of thallium and organics from wastewater using a zero-valent-iron-based Fenton-like technique. *Journal of Cleaner Production*. 221, 89–97 (2019).
102. Shahzad, A., Jawad, A., Ifthikar, J., Chen, Z., Chen, Z.: The hetero-assembly of reduced graphene oxide and hydroxide nanosheets as superlattice materials in PMS activation. *Carbon*. 155, 740–755 (2019).
103. Cai, M.-Q., Zhu, Y.-Z., Wei, Z.-S., Hu, J.-Q., Pan, S.-D., Xiao, R.-Y., Dong, C.-Y., Jin, M.-C.: Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO_2 . *Science of The Total Environment*. 580, 966–973 (2017).
104. Yan, J., Chen, Y., Gao, W., Chen, Y., Qian, L., Han, L., Chen, M.: Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. *Chemosphere*. 225, 157–165 (2019).
105. Jin, S., Fallgren, P.H., Morris, J.M., Chen, Q.: Removal of bacteria and viruses from waters using layered double hydroxide nanocomposites. *Science and Technology of Advanced Materials*. 8, 67–70 (2007).
106. Navalon, S., Alvaro, M., Garcia, H.: Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 99, 1–26 (2010).
107. Zhou, Y., Shuai, L., Jiang, X., Jiao, F., Yu, J.: Visible-light-driven photocatalytic properties of layered double hydroxide supported- Bi_2O_3 modified by Pd(II) for methylene blue. *Advanced Powder Technology*. 26, 439–447 (2015).
108. Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z.: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*. 42, 1343–1368 (2008).
109. Mostarih, R.: Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, (2006).
110. Djebbi Mohamed.: Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. Thèse de doctorat. Université de Lyon (2017).
111. Saiah, F.B.D., Su, B.-L., Bettahar, N.: Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption. *Journal of hazardous materials*. 165, 206–217 (2009).

112. Zhao, N., Fan, H., Zhang, M., Wang, C., Ren, X., Peng, H., Li, H., Jiang, X., Cao, X.: Preparation of partially-cladding NiCo-LDH/Mn₃O₄ composite by electrodeposition route and its excellent supercapacitor performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 796, 111–119 (2019).
113. Guerrero-Urbaneja, P., García-Sancho, C., Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P.: Glycerol valorization by etherification to polyglycerols by using metal oxides derived from MgFe hydrotalcites. *Applied Catalysis A: General*. 470, 199–207 (2014).
114. Herrero, M., Martos, A.M., Varez, A., Galván, J.C., Levenfeld, B.: Synthesis and characterization of polysulfone/layered double hydroxides nanocomposite membranes for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*. 39, 4016–4022 (2014).
115. Lin, X., Li, R., Lu, M., Chen, C., Li, D., Zhan, Y., Jiang, L.: Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni–Mg–Al layered double hydroxides: Influence of Ni loadings. *Fuel*. 162, 271–280 (2015).
116. Acharya, R., Alsharabasy, A.M., Saha, S., Rahaman, Sk.H., Bhattacharjee, A., Halder, S., Chakraborty, M., Chakraborty, J.: Intercalation of shRNA-plasmid in Mg–Al layered double hydroxide nanoparticles and its cellular internalization for possible treatment of neurodegenerative diseases. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 52, 500–508 (2019).
117. Yang, Q., Zhong, Y., Li, X., Li, X., Luo, K., Wu, X., Chen, H., Liu, Y., Zeng, G.: Adsorption-coupled reduction of bromate by Fe (II)–Al (III) layered double hydroxide in fixed-bed column: experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28, 54–59 (2015).
118. Li, L., Gu, W., Chen, J., Chen, W., Xu, Z.P.: Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles. *Biomaterials*. 35, 3331–3339 (2014).
119. Arai, Y., Ogawa, M.: Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Applied Clay Science*. 42, 601–604 (2009).
120. Lonkar, S.P., Morlat-Therias, S., Caperaa, N., Leroux, F., Gardette, J.-L., Singh, R.P.: Preparation and nonisothermal crystallization behavior of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites. *Polymer*. 50, 1505–1515 (2009).
121. Tao, Q., Zhu, J., Frost, R.L., Bostrom, T.E., Wellard, R.M., Wei, J., Yuan, P., He, H.: Silylation of layered double hydroxides via a calcination- rehydration route. *Langmuir*. 26, 2769–2773 (2009).

122. Yoshida, M., Koilraj, P., Qiu, X., Hirajima, T., Sasaki, K.: Sorption of arsenate on MgAl and MgFe layered double hydroxides derived from calcined dolomite. *Journal of environmental chemical engineering*. 3, 1614–1621 (2015).
123. Griffiths, H.: Layered double hydroxides: structure, synthesis and catalytic applications. Thèse de doctorat. Université de Huddersfield Repository (2012).
124. Frederik, L. Synthesis and Characterisation of Layered Double Hydroxides and their Application for Water Purification. Thèse de doctorat, Queensland university of technology, Australia (2012).
125. Aisawa, S., Takahashi, S., Ogasawara, W., Umetsu, Y., Narita, E.: Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*. 162, 52–62 (2001).
126. Parida, K.M., Mohapatra, L.: Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chemical engineering journal*. 179, 131–139 (2012).
127. Dussault, L.: Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. Université de Pau et des Pays de l'Adour (2005).
128. Grégoire, B.: Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. Université de Lorraine (2012).
129. Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J.: Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical engineering journal*. 219, 69–77 (2013).
130. Wang, Q., Wang, X., Tian, B.: Catalytic performances of Ni/Fe layered double hydroxides fabricated via different methods in Fenton-like processes. *Water Science and Technology*. 77(11-12), 2772-2780 (2018).
131. Langry, A.: Evaluation of IN SITU synthesis route of layered hydroxides in the presence of amphiphilic polymers in comparison with their corresponding physical mixtures. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II (2015).
132. Thao, N.T., Trang, D.T.: Decolorization of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Mg-Fe-Al Layered Double Hydroxides with H₂O₂. *Asian Journal of Chemistry*. 25, 8097–8101 (2013).

133. Wang, Q., Tian, S., Long, J., Ning, P.: Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue. *Catalysis Today*. 224, 41–48 (2014).
134. Jawad, A., Lu, X., Chen, Z., Yin, G.: Degradation of Chlorophenols by Supported Co–Mg–Al Layered Double Hydroxide with Bicarbonate Activated Hydrogen Peroxide. *The Journal of Physical Chemistry A*. 118, 10028–10035 (2014).
135. Bai, J., Liu, Y., Yin, X., Duan, H., Ma, J.: Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide. *Applied Surface Science*. 416, 45–50 (2017).
136. Gong, C., Chen, F., Yang, Q., Luo, K., Yao, F., Wang, S., Wang, X., Wu, J., Li, X., Wang, D., Zeng, G.: Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B. *Chemical Engineering Journal*. 321, 222–232 (2017).
137. Mendoza-Damián, G., Tzompantzi, F., Mantilla, A., Barrera, A., Lartundo-Rojas, L.: Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. 263, 67–72 (2013).
138. Wang, H., Jing, M., Wu, Y., Chen, W., Ran, Y.: Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. 353, 53–61 (2018).
139. Zeng, H., Zhang, W., Deng, L., Luo, J., Zhou, S., Liu, X., Pei, Y., Shi, Z., Crittenden, J.: Degradation of dyes by peroxymonosulfate activated by ternary CoFeNi-layered double hydroxide: Catalytic performance, mechanism and kinetic modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*. 515, 92–100 (2018).
140. Ma, Y., Chen, F., Yang, Q., Zhong, Y., Shu, X., Yao, F., Xie, T., Li, X., Wang, D., Zeng, G.: Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered double hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate. *Journal of Environmental Management*. 227, 406–414 (2018).
141. Zhao, X., Niu, C., Zhang, L., Guo, H., Wen, X., Liang, C., Zeng, G.: Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate. *Chemosphere*. 204, 11–21 (2018).
142. Zhu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Lu, H., Qiu, Y.: Efficient degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide. *RSC Advances*. 9, 2284–2291 (2019).

143. Khan, S.A., Arshad, T., Faisal, Md., Shah, Z., Shaheen, K., Suo, H., Asiri, A.M., Akhtar, K., Khan, S.B.: Al–Sr metal oxides and Al–Cd layered double hydroxides for the removal of Acridine orange dye in visible light exposure. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30, 15299–15312 (2019).
144. He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D.: Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 39, 97–109 (2016).
145. Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., Qiu, Y., Zhu, L., Küppers, S.: Fenton-Like Catalysis and Oxidation/Adsorption Performances of Acetaminophen and Arsenic Pollutants in Water on a Multimetal Cu–Zn–Fe-LDH. *ACS applied materials & interfaces*. 8, 25343–25352 (2016).
146. Velichkova, F.A.: Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2014).
147. Chen, C.-R., Zeng, H.-Y., Yi, M.-Y., Xiao, G.-F., Zhu, R.-L., Cao, X.-J., Shen, S.-G., Peng, J.-W.: Fabrication of Ag₂O/Ag decorated ZnAl-layered double hydroxide with enhanced visible light photocatalytic activity for tetracycline degradation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 172, 423–431 (2019).
148. Xu, X., Chen, W., Zong, S., Ren, X., Liu, D.: Magnetic clay as catalyst applied to organics degradation in a combined adsorption and Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*. 373, 140–149 (2019).
149. Tu, X., Pan, Y., Gao, H., Li, B., Song, Y.: Post-treatment of bio-treated acrylonitrile wastewater using UV/Fenton process: degradation kinetics of target compounds. *Environmental Science and Pollution Research*. 26, 24570–24580 (2019).
150. Ye, J., Liu, S.-Q., Liu, W.-X., Meng, Z.-D., Luo, L., Chen, F., Zhou, J.: Photocatalytic Simultaneous Removal of Nitrite and Ammonia via a Zinc Ferrite/Activated Carbon Hybrid Catalyst under UV–Visible Irradiation. *ACS Omega*. 4, 6411–6420 (2019).
151. Ebrahimi, R., Hossienzadeh, K., Maleki, A., Ghanbari, R., Rezaee, R., Safari, M., Shahmoradi, B., Daraei, H., Jafari, A., Yetilmezsoy, K., Puttaiah, S.H.: Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 17, 479–492 (2019).

152. Wang, N., Zheng, T., Jiang, J., Wang, P.: Cu(II)–Fe(II)–H₂O₂ oxidative removal of 3-nitroaniline in water under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 260, 386–392 (2015).
153. Jung, K.-W., Lee, S.Y., Lee, Y.J., Choi, J.-W.: Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like process for bisphenol A removal at neutral pH using hierarchically structured manganese dioxide/biochar nanocomposites as catalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*. 57, 22–28 (2019).
154. Lee, H.-J., Lee, H., Lee, C.: Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems. *Chemical Engineering Journal*. 245, 258–264 (2014).
155. Jacob, J.: Microwave Assisted Reactions in Organic Chemistry: A Review of Recent Advances. *International Journal of Chemistry*. 4, 29-43 (2012).
156. Gaba, M., Dhingra, N.: Microwave Chemistry: General Features and Applications. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*. 45 (2), 175-283 (2011).
157. Zhang, Z., Xu, Y., Ma, X., Li, F., Liu, D., Chen, Z., Zhang, F., Dionysiou, D.D.: Microwave degradation of methyl orange dye in aqueous solution in the presence of nano-TiO₂-supported activated carbon (supported-TiO₂/AC/MW). *Journal of Hazardous Materials*. 209–210, 271–277 (2012).
158. Liu, S.-T., Zhang, A.-B., Yan, K.-K., Ye, Y., Chen, X.-G.: Microwave-enhanced catalytic degradation of methylene blue by porous MFe₂O₄ (M = Mn, Co) nanocomposites: Pathways and mechanisms. *Separation and Purification Technology*. 135, 35–41 (2014).
159. Fang, X., Xiao, J., Yang, S., He, H., Sun, C.: Investigation on microwave absorbing properties of loaded MnFe₂O₄ and degradation of Reactive Brilliant Red X-3B. *Applied Catalysis B: Environmental*. 162, 544–550 (2015).
160. Zhang, L., Liu, X., Guo, X., Su, M., Xu, T., Song, X.: Investigation on the degradation of brilliant green induced oxidation by NiFe₂O₄ under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 173, 737–742 (2011).
161. Henam, S.D., Ahmad, F., Shah, M.A., Parveen, S., Wani, A.H.: Microwave synthesis of nanoparticles and their antifungal activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 213, 337–341 (2019).
162. Ibrahim, A.P., Omilakin, R.O., Betiku, E.: Optimization of microwave-assisted solvent extraction of non-edible sandbox (*Hura crepitans*) seed oil: A potential biodiesel feedstock. *Renewable Energy*. 141, 349–358 (2019).

163. Luo, H., Wang, H., Kong, L., Li, S., Sun, Y.: Insights into oil recovery, soil rehabilitation and low temperature behaviors of microwave-assisted petroleum-contaminated soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 377, 341–348 (2019).
164. Remya, N., Lin, J.-G.: Current status of microwave application in wastewater treatment—A review. *Chemical Engineering Journal*. 166, 797–813 (2011).
165. Jorjani, E., Rezai, B., Vossoughi, M., Osanloo, M.: Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85°C. *Fuel*. 83, 943–949 (2004).
166. Tyagi, V.K., Lo, S.-L.: Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18, 288–305 (2013).
167. Kumar, S., Engman, L.: Microwave-Assisted Copper-Catalyzed Preparation of Diaryl Chalcogenides. *The Journal of Organic Chemistry*. 71, 5400–5403 (2006).
168. Polshettiwar, V., Varma, R.S.: Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media. *Accounts of Chemical Research*. 41, 629–639 (2008).
169. Nascimento, U.M., Azevedo, E.B.: Microwaves and their coupling to advanced oxidation processes: Enhanced performance in pollutants degradation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 48, 1056–1072 (2013).
170. Yang, Y., Wang, P., Shi, S., Liu, Y.: Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 238–245 (2009).

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET METHODES ANALYTIQUES

Introduction

Ce chapitre consiste à :

- Présenter les réactifs et les matériels utilisés pour réaliser toutes les réactions de Fenton ;
- Expliquer les méthodes de préparation des solutions et de synthèse des catalyseurs solides et les protocoles expérimentaux ;
- Décrire les méthodes de caractérisation des catalyseurs hétérogènes et les techniques analytiques ;

I. Réactifs chimiques

I.1. Le polluant modèle

Le polluant choisi pour réaliser les réactions de dégradation est le bleu patenté V. La figure II-1 représente leur structure chimique et le pic de l'UV-vis.

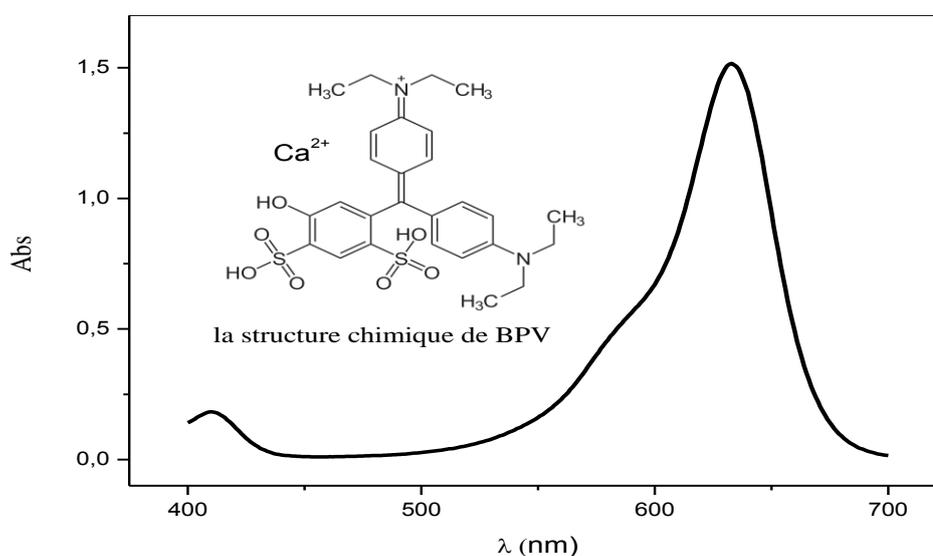


Figure II-1 : Le spectre et la structure chimique du bleu patenté V

Le bleu patenté V écrit par abréviation BPV est un colorant triphénylméthane de structure générale $C_{27}H_{31}CaN_2O_7S_2$ peut présenter en sel de calcium, sodium ou potassium. Le BPV est un colorant acide couramment utilisé pour une large gamme d'applications dans les cosmétiques, les textiles, les détergents et également comme additif alimentaire [1]. En Algérie, le BPV est autorisé en tant que substance colorante alimentaire (E133) avec une

limite quantitative de (50-500) mg/kg [décret exécutif n ° 14-212 du 15 mai 2012] [2]. Dans l'UE, le colorant BPV, également connu sous le nom de Blue Acid 3, est autorisé sous le code E133 dans l'industrie alimentaire avec une concentration limite qui ne dépasse pas 15 mg/kg et dans les produits cosmétiques sans limite de concentration. Contrairement à l'UE, l'utilisation du BPV dans les aliments n'est pas autorisée aux États-Unis, en Australie, au Canada, au Japon et en Nouvelle-Zélande [3]. Le tableau II-1 résume les caractéristiques physico-chimiques de PBV utilisé dans ce travail.

Tableau II-1: Les propriétés physico–chimiques du BPV.

Couleur	Bleu
	
Code	E 131
Nom usuel	Bleu patenté V
Structure	$C_{27}H_{36}CaN_2O_7S_2$
Masse molaire (g/mol)	560
λ_{max} (nm)	638
Fournisseur	Panréac
Pureté	98 % m/m

I.2. Réactifs

Les réactifs utilisés pour réaliser les essais de dégradation de BPV ont été regroupés dans le tableau II-2. Nous signalons que tous les réactifs sont de qualités analytiques utilisées directement sans aucune purification primaire. Le solvant utilisé pour la préparation des solutions est de l'eau distillée avec une conductivité inférieure de 20 μ s.

Tableau II-2 : les réactifs utilisés pour la réalisation de ce travail

Réactif	Formule chimique	Pureté	Fournisseur
Chlorures de fer	FeCl ₃ .6H ₂ O	97 %	Panreac
Chlorures de cuivre	CuCl ₂ .2H ₂ O	99 %	Panreac
Chlorure de magnésium	MgCl ₂ .6H ₂ O	99 %	Panreac
Eau oxygénée	H ₂ O ₂	30 %	Merck
Acide chlorhydrique	HCl	37 %	Panreac
Hydroxyde de sodium	NaOH	98 %	Panreac
Solution tampons standard	pH 4, 7 et 10	---	Panreac
Salicylate de sodium	C ₇ H ₅ NaO ₃	99.5-100 %	Panreac
Nitrates de sodium	NaNO ₃	99 %	Fluka
Chloroforme	CHCl ₃	99 %	Panreac
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95 %	Prolabo
Potassium sodium tartrate tetrahydrate	C ₄ H ₄ KNaO ₆ .4H ₂ O	---	Merck
Sulfates de sodium	Na ₂ SO ₄	99.7 %	Panreac
Tween 20	---	---	Panreac
Chlorure de Baryum	BaCl ₂ .2H ₂ O	99 %	Merck
Complexons III (EDTA)	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	99-100 %	Merck

II. Equipements et dispositifs expérimentaux

Les équipements utilisés pour performer les réactions d'oxydation du BPV par les procédés photo Fenton-like et Fenton-like assisté par les microondes sont :

- **pH-mètre:** Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre *inolab* muni d'une électrode de verre. Le calibrage de l'appareil est réalisé avec des solutions standard (pH = 4, 7 et 10).

Pour l'ajustement de pH, des solutions acides et basiques sont utilisées selon les cas.

- Une solution de HCl (0.1N et 1N)
- Une solution de NaOH (0.1 N et 1N).
- **Conductimètre :** le contrôle de la qualité de l'eau distillée est réalisé constamment par un instrument multiparamètre *EUTECH PC700* muni d'une électrode permet de mesurer la conductivité des solutions.

- **Agitateur magnétique** capable de régler la vitesse d'agitation permet d'homogénéiser les solutions.
- **Dispositif composé d'un réacteur cylindrique vertical et une lampe UV** émet un spectre à 365 nm, de marque *PHILIPS* de référence (*PL24W/10/4P*).

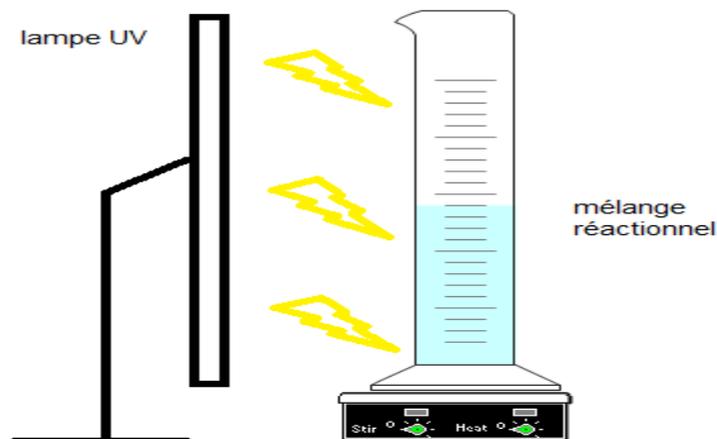


Figure II-2 : Dispositif expérimental de photo Fenton-like

- **Agitateur mécanique à hélice verticale** : l'utilisation d'un agitateur à hélice est nécessaire pour rendre les mélanges réactionnels homogènes dans toutes les réactions assistées par les microondes. Dans ce travail nous avons utilisé un agitateur mécanique de type *SELECTA SE-100* équipé par un bras long et une hélice.
- **Microonde domestique** : l'irradiation par les microondes pour promouvoir les réactions de Fenton-like a été réalisé à l'aide d'une microonde de modèle *Brand*, fréquence de 2450 MHz, avec une puissance input 1400 W. Il possède une puissance minimale 150 W et une puissance maximale de 800 W.

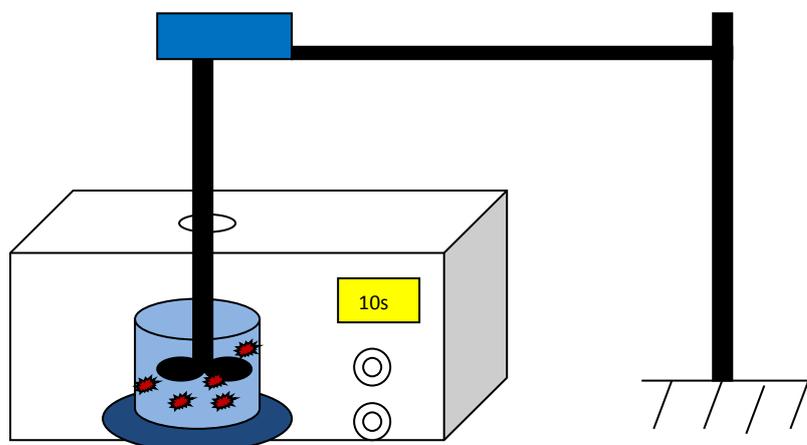


Figure II-3 : Dispositif expérimental de Fenton-like sous irradiation du MO

III. Méthodes et techniques analytiques

III.1 Méthodes de préparation des catalyseurs

III.1.1 Catalyseur homogène

Les catalyseurs homogènes utilisés dans la présente étude pour la minéralisation de BPV sont : le fer (Fe^{3+}) et le cuivre (Cu^{2+}). Des solutions mères de Fe^{3+} et Cu^{2+} avec des concentrations de 0.1 et 1 mg/L respectivement ont été préparées par la dissolution des sels de chlorures de fer et de cuivre dans l'eau distillée.

III.1.2 Catalyseur hétérogène

Les catalyseurs hétérogènes appliqués pour la dégradation du BPV sont des matériaux synthétiques : l'hydroxyde double lamellaire HDL et le mélange d'oxydes des métaux (HDLC500). Ces catalyseurs contiennent dans leurs structures le fer (Fe^{3+}), le cuivre (Cu^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}). Notamment le Fe^{3+} et le Cu^{2+} sont considérés comme des espèces actives pour la réaction de Fenton-like. Initialement, nous avons préparé l'HDL par la méthode de coprécipitation à pH constant rapportée par plusieurs auteurs [4–6]. Cette méthode consiste à précipiter simultanément d'un mélange de sels di et tri cationique en présence du précurseur de l'anion à intercaler dans la région interfoliaire. Le HDLC500 est obtenu à partir de la calcination sous courant d'air de l'hydroxyde double lamellaire (HDL) à 500 °C.

III.1.2.1 Optimisation de la composition du HDL

Une conception expérimentale est une approche statistique qui minimise le nombre de tests pour obtenir des résultats fiables reflétant la variation réelle du phénomène étudié en fonction de ses différents paramètres [7]. Parmi les modèles expérimentaux disponibles, le design de mélange appliqué à cette étude vise à traduire la variation d'une réponse en fonction des constituants du mélange selon la relation

$$Y = f(X_i) \quad (\text{II-1})$$

Avec $\sum X_i = 1$, i variant entre 1 et k (k est le nombre total des facteurs).

L'argile synthétique MgCuFe-CO_3 a été préparée par la méthode de la co-précipitation à pH constant. Des quantités de chlorure de métal ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été dissout dans 250 mL d'eau déionisée et précipitées goutte à goutte en 2 heures avec la solution de Na_2CO_3 0,5 M et NaOH 1 M, avec différents rapports molaires $\text{Mg}^{2+} : \text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, avec une quantité totale de cations molaires $n\text{Mg} + n\text{Cu} + n\text{Fe} = 1$ mole. Les solides obtenus ont été notés M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7, respectivement (tableau II-3). Un point

central (M4 (X1, X2, X3) = (0,333, 0,333, 0,333)) a été ajouté aux données de design pour renforcer la conception à 3 composants sélectionnés pour cette étude.

Le tableau II-1 représente la matrice de différente phase des HDL de M1 à M7

Tableau II-3 : Rapport de composition de la matrice de la phase HDL

Matrice/composition	Mg ²⁺	Cu ²⁺	Fe ³⁺
M1	0.45	0.1	0.45
M2	0.45	0.45	0.1
M3	0.1	0.8	0.1
M4	0.33	0.33	0.33
M5	0.8	0.1	0.1
M6	0.1	0.1	0.8
M7	0.1	0.45	0.45

Au cours de la synthèse, le pH et la température ont été maintenus constants à 10 et 60 °C respectivement. La préparation a été effectuée à l'air libre sous agitation vigoureuse. Le gel obtenu a été séparé par centrifugation, lavé par de l'eau déionisée, puis séché à l'étuve (80 °C) pour suffisamment de temps. Ensuite, le solide a été broyé. Pour synthétiser le HDL calciné, un traitement thermique a été appliqué dans un four à moufle électrique à 500 °C et pendant 2 heures sous un flux d'air; le produit obtenu est noté MxC500, x prenant une valeur comprise entre 1 et 7.

L'HDL optimale non calciné (appelé HDL_{opt}) et l'HDL calciné à 500 °C (appelé HDLC500_{opt}) ont été préparés en considérant la valeur du rapport molaire optimale déterminée par le plan expérimental du mélange, dans les mêmes conditions expérimentales et avec la même méthode de coprécipitation décrite précédemment.

III.1.2.2 Application du plan expérimental de mélange pour déterminer la composition optimale de l'hydroxyde double lamellaire MgCuFe-CO₃

Dans ce travail, la technique de design expérimental de mélange a été appliquée pour optimiser le rapport de composition élémentaire de l'hydroxyde double lamellaire en fonction du taux d'élimination du polluant; deux processus ont été comparés pour l'élimination du colorant, l'adsorption et le procédé de Fenton hétérogène. Le plan expérimental de mélange est une technique permettant de déterminer la relation entre les variables dépendantes

(réponse) et les variables indépendantes, ainsi que d'optimiser les processus pertinents. Si Y est une réponse, X1, X2 et X3 sont des variables indépendantes. La modélisation de la réponse est effectuée à l'aide de techniques de régression qui lient une réponse "Y" à un ensemble de facteurs "Xi" selon la relation suivante:

$$Y = f(X_1, X_2, X_3) \quad (\text{II-2})$$

Dans cette étude, trois composants ont été utilisés dans un modèle polynomial de second ordre. Ce modèle peut être décrit comme une bonne approximation de l'interaction et des effets de ces variables sur le phénomène étudié. Le modèle de réponse en surface du deuxième degré peut être écrit comme suit [8]:

$$Y = \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{II-3})$$

Où Y est la variable de réponse à modéliser (le taux d'élimination en % du polluant par l'adsorption et par la réaction de Fenton-like hétérogène); x_i et x_j sont les variables indépendantes (rapport des compositions HDL en % Mg, % Cu et % Fe); a_0 , a_i , a_{ij} sont les coefficients de régression; et ε est l'erreur.

Le modèle de second degré pour le mélange de trois composants peut être écrit comme suit:

$$Y = b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 \quad (\text{II-4})$$

Le modèle obtenu doit être validé par ANOVA (analyse de variance), ce qui permet de tester l'adéquation et la signification de chaque terme de l'équation (terme linéaire et terme d'interaction) et l'adaptation du modèle de régression obtenu est évaluée par la détermination de R^2 (carré) et le R^{2aj} (carré ajusté) [8]. Ensuite, les résultats peuvent être illustrés au moyen du diagramme de surface triangulaire qui permet d'obtenir des informations sur les principaux effets et les interactions entre les variables, ainsi que sur leur contribution à la réponse [9]. L'analyse des résultats a été réalisée avec un logiciel d'analyse statistique et graphique (JMP 9.0). Ce logiciel a été utilisé pour déterminer les coefficients de régression de l'équation, menant à une estimation des points optimaux.

III.2 Méthode de caractérisation

III.2.1 Point isoélectrique

Le point isoélectrique ou point de charge nulle pH_{PZC} est un paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle [10].

Les solides ont été caractérisés par la détermination du point isoélectrique (point de zero charge). Pour déterminer le pH_{PZC} des catalyseurs, nous avons utilisé la méthode connue sous le nom de dérivé de pH légèrement modifié décrit par Lopez-Ramon et al [11]. Une quantité de 50 mg de produits (M1 à M7 et M1C500 à M7C500) a été ajoutée à 50 mL d'eau distillée; les valeurs de pH initiales ont été ajustées en ajoutant une solution de NaOH (0,1 ou 1 M) ou de l'acide chlorhydrique (0,1 ou 1 M). Les solutions, avec des solides, sont restées sous agitation magnétique pendant 48 h à température ambiante; ensuite, les valeurs finales du pH ont été notées. La même méthode a été utilisée pour déterminer le pH_{PZC} de HDL_{opt} et HDLC500_{opt}.

III.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X ou radiocristallographie est une méthode non destructive largement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés [12]. L'analyse des hydroxalcalites synthétiques est effectuées principalement par la méthode des poudres (Powder X-ray Diffraction PXRD), cette méthode permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfoliaire. Pour les hydroxydes double lamellaires, les diagrammes se présentent sous formes des pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées [13, 14]. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme des feuillets faiblement cristallisés [13]. L'analyse DRX des échantillons (HDL_{opt}, HDLC500_{opt}) a été faite à température ambiante par l'utilisation d'un diffractomètre Bruker D8-500. La gamme de diffraction angulaire 2θ était entre 0 et 80°.

III.2.3 Analyse thermique (ATG/ATD)

La thermogravimétrie ou l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD) est une méthode permet de caractériser thermiquement les matériaux. La technique ATG/ATD examine les variations de masse d'un matériau soumis soit à une loi de chauffe définie par des paliers de température en fonction du temps (mode isotherme), soit à une loi déterminée par élévation constante de la vitesse de chauffe [12].

Le traitement thermique des hydroxydes doubles lamellaires conduit aux déshydratations, puis déshydroxylation et enfin à la destruction de structure lamellaire et formation des oxydes mixtes utilisés comme support ou précurseur de catalyseurs [15].

Une analyse thermique (ATG/ATD) a été réalisée à l'aide d'une thermobalance d'instrument TA, Q50, pour étudier le dégagement de chaleur des échantillons (HDL_{opt}, HDLC500_{opt}). Les expériences ont été effectuées sous un courant d'air synthétique et en utilisant environ 50 mg d'échantillon et une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

III.2.4 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique. L'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles OH⁻ d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part [13].

Les solides utilisés pour les réactions d'élimination du polluant organique BPV ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge FTIR Cary 600 series. Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de 500 - 4000 cm⁻¹ à température ambiante.

III.2.5 Microscopie électronique et analyse élémentaires (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique utilisée pour produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon par principe des interactions électron-matière. Ces images nous permettent d'obtenir des informations sur la texture des grains et la forme et la taille des cristaux. L'importance de cette analyse est apparue surtout dans l'application des matériaux en catalyse [13].

Les clichés obtenus dans ce travail ont été réalisés par microscopie électronique à balayage Zeiss SUPRA 55 avec une tension d'accélération de 20 kV, combiné avec la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) pour la détermination de la composition métallique sur la surface des matériaux.

III.2.6 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique (appelée aussi la distribution de taille des particules) a pour but de déterminer quantitativement la distribution des particules du matériau. La distribution des tailles de particules des solides étudiés dans ce travail a été caractérisée par l'analyseur de taille de particules au laser Malvern Mastersizer 2000.

III.2.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (SRD)

La méthode de spectroscopie SRD (DRS en anglais) a pour but de quantifier les photons réfléchis diffusés à la surface d'un solide. Le SRD permet de mesurer l'absorption des photons du solide et de connaître le domaine d'absorbance des matériaux afin de calculer leur bande interdite dans une gamme spectrale allant de 0 à 900 nm. Les valeurs de réflectance sont liées à l'absorbance du solide et sont données par la méthode de Kubelka-Munk [16].

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{II-5})$$

Où : R est le coefficient de réflectance, α est le coefficient de réflexion. L'énergie de la bande interdite est calculée par l'équation de Blank suivante :

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II-6})$$

Avec h est la constante de Planck est égale à $6.626 \cdot 10^{-34}$ J.s, C est la vitesse de la lumière est égale à $3 \cdot 10^8$ m/s, λ est la longueur d'onde mesurée en (nm).

L'UV-SRD des solides de la présente étude est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-3600 muni d'un accessoire de Harrick Mantis, les échantillons sont dilués par le KBr et comprimés avant de passer par l'analyseur.

III.3 Techniques analytiques

III.3.1 Détermination des concentrations de BPV

Le suivi de l'évolution de la dégradation du BPV est effectué par la spectroscopie UV-vis. Cette méthode est basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. La loi de Beer Lambert permet de déterminer la concentration du BPV en exploitant la courbe d'étalonnage présentée dans la figure II-4.

$$DO = \epsilon l C$$

D'où « DO » : la densité optique mesurée à la longueur d'onde 680 nm, « ϵ » et « l » sont le coefficient d'absorption molaire et le trajet optique, respectivement, ce sont des constants connus. « C » est la concentration de la solution à déterminer.

- **Courbe d'étalonnage de BPV** : la réalisation de la courbe d'étalonnage du BPV est faite par la dilution de plusieurs concentrations C du BPV en mesurant leurs densités optiques DO, à pH naturel (6.4 à 6.6).

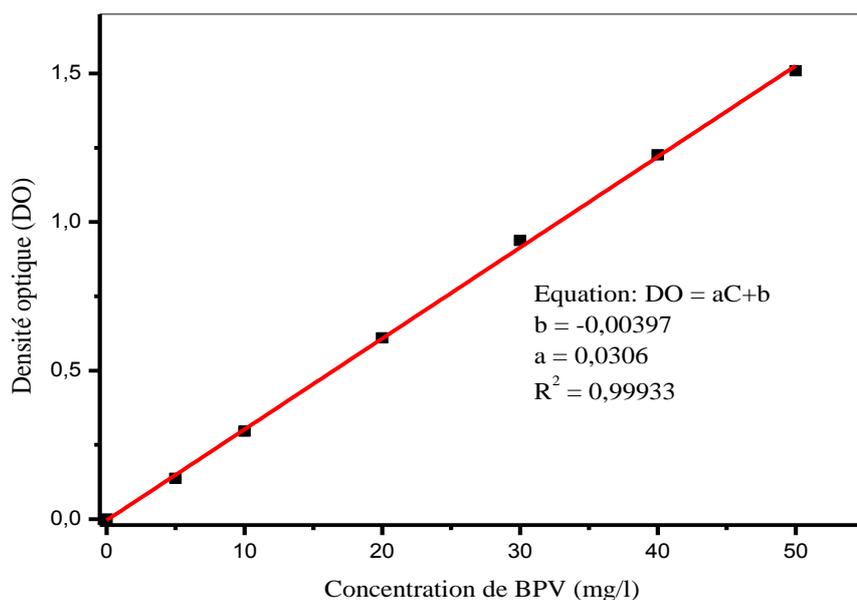


Figure II-4 : Courbe d'étalonnage du colorant BPV

III.3.2 Dosage de fer et de cuivre dissous

Cette analyse a pour but d'évaluer la stabilité des catalyseurs solides. La dissolution des espèces actives, notamment le fer et le cuivre dans le HDL_{opt} et le HDLC500_{opt} peut influencer sur leurs durabilités [17]. Le dosage des ions du fer et du cuivre se fait par spectroscopie d'absorption atomique SAA de marque Perkin Elmer analyst 100. Les échantillons prélevés sont filtrés par des microfiltres Nylon de 0.45 µm (Millipore Millex-HN) afin de séparer les particules solides. La courbe d'étalonnage a été effectuée par des solutions étalons préparés par dilution d'une solution mère de 1 ppm et 10 ppm de fer et de cuivre, respectivement. La lecture des échantillons a été effectuée directement sur l'appareil à 3 répétitions.

III.3.3 Détermination des sous produits de minéralisation de BPV

Pour confirmer la minéralisation du polluant BPV lors de leur dégradation par la réaction du Fenton-like, des essais de détermination de la concentration des ions sulfates, nitrates et calcium ont été réalisés selon l'équation théorique de la dégradation du BPV:



La détermination des produits d'oxydation tels que ; les ions de sulfates SO_4^{2-} et de nitrates NO_3^- ont été réalisée par des méthodes spectroscopiques décrites dans la littérature [18]. La détermination des ions calcium Ca^{2+} a été effectuée selon la méthode standard NFT 90-016.

➤ **Détermination des SO_4^{2-}**

Principe :

Les sulfates sont précipités en milieu acide à l'état de sulfates de baryum. Le précipité ainsi obtenu est stabilisé à l'aide d'une solution de « tween 20 ». Les suspensions homogènes sont mesurées au spectromètre.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique (1/10).
- Solution de Tween 20.
- Solution de Chlorure de baryum stabilisée (10 g de BaCl_2 + 20 mL de Tween 20 dilués dans 100 mL d'eau distillée).
- Solution étalon de SO_4^{2-} à 150 mg/L (0,221g de sulfates de sodium anhydre dans 1000 mL).

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Dans une série des tubes numérotés, introduire successivement :

N° du tube	T	I	II	III	IV
Solution étalon de SO_4^{2-} en mL	0	3	7	9	10
Eau distillée en mL	50	47	43	41	40
Acide chlorhydrique en mL	1	1	1	1	1
Solution de BaCl_2 stabilisée en mL	5	5	5	5	5
Concentration de SO_4^{2-} correspondante	0	9	21	27	30

Courbe d'étalonnage de SO_4^{2-}

La détermination des ions sulfates est effectuée à l'aide des courbes d'étalonnages illustrés sur la figure II-5.

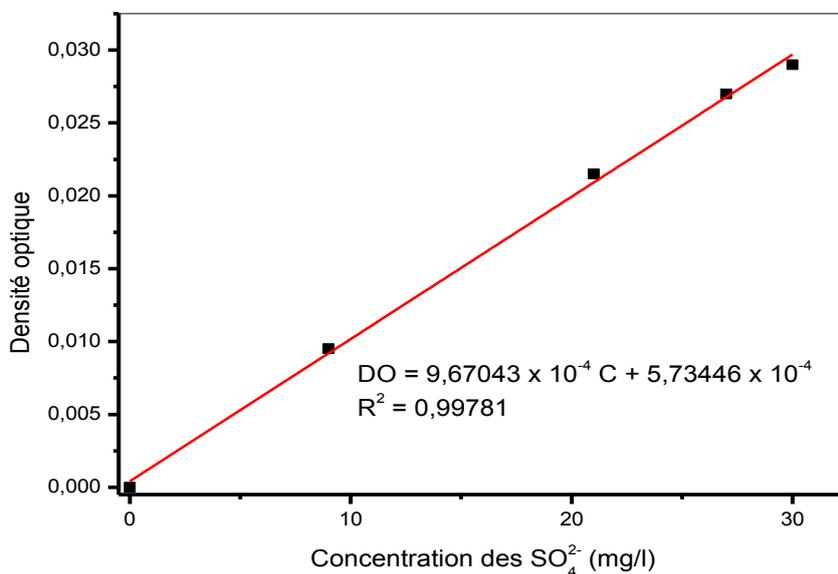


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage des sulfates.

➤ **Détermination des NO_3^-**

Appareillage et réactifs :

- Capsules de verre de 7 cm de diamètre.
- Fioles jaugées de 50 mL.
- Spectrophotomètre.
- Solution de salicylate de sodium 0.5 g/100 mL d'eau.
- Acide sulfurique concentré.
- Solution hydroxyde de sodium et de sel seignette.
- Solution mère de nitrates de sodium.
- Solution témoin de nitrates de sodium.

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Solution mère de NO_3^- : dissoudre 0.137 g de nitrates de sodium dans l'eau en ajoutant 1 mL de chloroforme, et compléter à 1l (cette solution peut être conservée pendant six mois).

Solution fille : diluer à 100 mL dans de l'eau 10 mL de solution mère (cette solution doit être préparée fraîchement).

Pour l'échantillon prendre 10 mL (avec des dilutions si nécessaire pour n'est pas excédé la courbe d'étalonnage).

- Dans des capsules numérotées introduire successivement :

Numéro	T (blanc)	1 et T	2	3
Solution fille de NaNO ₃ en mL	0	0.5	2.5	5
Eau distillée en mL	10	9.5	7.5	5
Salicylate de sodium en mL	1	1	1	1
Concentration de NO ₃ ⁻ correspondante (mg/L)	0	0.1	0.5	1

- Evaporer au bain marie jusqu'à dessiccation et refroidir, ajouter 1 mL d'acide sulfurique au résidu.
- Remuer à plusieurs reprises et laisser reposer 10 min et mélanger avec précaution
- Ajouter 10 mL d'eau distillée.
- Refroidir, et ajouter 7 mL de la solution d'hydroxyde de sodium et sel seignette.
- Refroidir et transvaser les solutions dans des fioles de 50 mL, rincer et compléter avec de l'eau distillée.
- Faire la lecture au spectromètre à une longueur d'onde 420 nm.

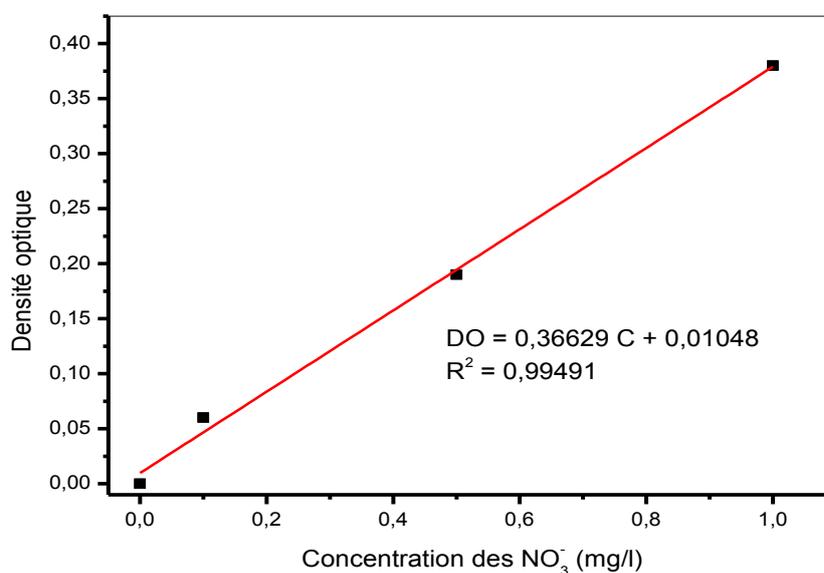


Figure II-6 : Courbe d'étalonnage des nitrates.

➤ **Dosage des Ca²⁺**

Principe :

A un pH élevé (12-13), le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'intervient pas. Par ailleurs, l'indicateur choisi, l'acide calcane carboxylique, ne se combine qu'avec le calcium pour former un complexe rouge.

Réactif :

- Solution d'EDTA 0,02 N (0,01 M) (Dissoudre 3,721 g de sel disodique de l'acide éthylène-diamine tétracétique dans un litre d'eau déionisée. À conserver dans un flacon en polyéthylène.
- Solution d'hydroxyde de sodium 2 N.
- Indicateur : acide calcéone carboxylique (0,2 g acide [hydroxy-2-(hydroxyl-2-sulfo-4-naphtyl-azo-1)-1 naphthalène carboxylique] ou HSN + 100g chlorure de sodium ou sulfate de sodium. Pulvériser l'indicateur et mélanger intimement avec le chlorure ou le sulfate de sodium).
- Solution étalon de calcium (0,01 M) (carbonate de calcium pur 1,001 g + acide chlorhydrique 2 N pour dissoudre + eau déionisée à 1 l). À conserver dans un flacon en polyéthylène.

Mode opératoire :

Étalonnage de l'EDTA :

- Dans une fiole conique de 100 mL, introduire successivement :
 - 20 mL de solution étalon de calcium
 - 50 mL d'eau déionisée.
 - 2 mL solution d'hydroxyde de sodium
 - 0,2 g indicateur.
- Ajouter la quantité nécessaire de solution d'EDTA jusqu'à virage au bleu.

Soit x le nombre de millilitres versés. Effectuer le dosage une deuxième fois. Prendre la moyenne de ces deux titrages, soit f le rapport entre le titre ainsi mesuré de la solution d'EDTA et le titre théorique (0,01 M).

Dosage proprement dit

- Dans une fiole conique de 250 mL, introduire successivement :
 - 50 mL d'eau à analyser
 - 2 mL de solution d'hydroxyde de sodium
 - 0,2 g environ de l'indicateur
- Ajouter la quantité de solution d'EDTA nécessaire pour avoir un virage au bleu. Soit y le nombre de millilitres versés. Effectuer le dosage une deuxième fois. Prendre la moyenne des deux résultats. Soit V le volume ainsi déterminé.

Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 50 mL, la teneur en calcium est égale à :

$$Ca^{2+} \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{V * f * 0.4008 * 1000}{50} \quad (II-8)$$

IV. Protocoles expérimentales

IV.1 Procédé de photo Fenton-like homogène

La dégradation du polluant cible BPV a été réalisée dans un réacteur cylindrique vertical constitué d'un agitateur, lampe UV et une éprouvette de 250 mL dans laquelle, on met une solution de concentration connue du BPV. À l'aide d'une pipette graduée, on ajoute des volumes de solution de chlorure de fer ou de cuivre, de façon à obtenir la concentration désirée dans le mélange réactionnel. De la même manière, on ajoute une quantité déterminée de l'oxydant H₂O₂. Toutes les réactions ont été réalisées sous des conditions environnementales ambiantes (température et pression).

Des aliquotes de 3 mL ont été prélevées dans un temps déterminé pendant la réaction de dégradation et analysé par la spectroscopie UV-vis.

Les paramètres qui peuvent affecter sur la réaction de photo Fenton-like homogène, tels que : la concentration de polluant, la concentration de l'oxydant et la concentration du catalyseur sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-4 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système photo Fenton-like homogène

Procédé	Paramètres étudiés			
	pH	Concentration de BPV	Concentration de H ₂ O ₂	Concentration de catalyseur
UV/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	3 ; 6.4 ; 10	5 ; 10 ; 20 ; 30 mg/L	0 ; 0.28 ; 0.57 ; 1.15 ; 2.3 ; 4.6 mM	0 ; 0.5 ; 1.96 ; 4 mg/L
UV/Cu ²⁺ /H ₂ O ₂	3 ; 6.4 ; 10	5 ; 10 ; 20 ; 30 mg/L	0 ; 1.15 ; 2.3 ; 4.6 mM	0 ; 0.5 ; 1 ; 2 mg/L

IV.2 Procédé de photo Fenton-like hétérogène

Avec le même réacteur, on réalise les réactions de dégradation de BPV en utilisant des catalyseurs hétérogène synthétiques ; HDL_{opt} et HDLC500_{opt}. Les échantillons prélevés pour des temps déterminés ont été filtrés par des microfiltres Nylon de 0.45 µm (millipore Millex-HN) afin de séparer les solides.

Les paramètres étudiés qui affectent la réaction de photo Fenton-like hétérogène, tels que : la concentration du polluant, la concentration de l'oxydant et la concentration des catalyseurs sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau II-5 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système photo Fenton-like hétérogène

Procédés	Paramètres étudiés			
	pH	Concentration du BPV	Concentration de l'H ₂ O ₂	Concentration du catalyseur
UV/HDL _{opt} /H ₂ O ₂	3 ; 6.4 ; 10	10 ; 20 ; 50 ; 100 mg/L	0 ; 2.76 ; 7.9 ; 15.8 ; 31.6 mM	0 ; 0.1 ; 0.5 ; 1 ; 2 g/L
UV/HDL _{C500opt} /H ₂ O ₂	3 ; 6.4 ; 10	10 ; 20 ; 50 ; 100 mg/L	0 ; 2.76 ; 7.9 ; 15.8 ; 31.6 mM	0 ; 0.1 ; 0.5 ; 1 ; 2 g/L

IV.3 Procédé de Fenton-like homogène assisté par l'irradiation des microondes

On ajoute à une solution aqueuse du colorant à étudier (BPV) de concentration connue, des quantités des catalyseurs (Fe³⁺ ou Cu²⁺) et de l'oxydant H₂O₂. Le mélange réactionnel est mis rapidement sous irradiation des microondes. On considère le temps 0 de la réaction, le temps de lancement de chauffage.

Des aliquotes de 3 mL ont été prélevées chaque 2 minutes pendant la réaction de dégradation et analysées par la spectroscopie UV-vis.

Le tableau suivant résume les paramètres étudiés et les conditions opératoires.

Tableau II-6 : Les conditions opératoires et les paramètres étudiés pour la dégradation du BPV par le système Fenton-like homogène assisté par les microondes.

Procédés	Paramètres étudiés				
	pH	Concentration du catalyseur	Concentration de l'oxydant	Puissance de MO	concentration de BPV
MO/Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	3 ; 6.55 ; 10	0 ; 0.5 ; 1 ; 1.96 mg/L	0 ; 0.28 ; 0.57 ; 1.15 ; 2.3 mM	0 ; 300 ; 450 ; 650 ; 800 W.	5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 50 mg/L
MO/Cu ²⁺ /H ₂ O ₂	3 ; 6.55 ; 10	0 ; 0.5 ; 1 ; 2 ; 4 mg/L	0 ; 0.28 ; 0.57 ; 1.15 ; 2.3 mM	0 ; 300 ; 450 ; 650 ; 800 W	5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 50 mg/L

IV.4 Procédé de Fenton-like hétérogène assisté par l'irradiation des microondes

La même démarche expérimentale a été suivie pour la réaction de dégradation du BPV par le système hétérogène. Dans ce cas, les échantillons prélevés ont été filtrés par des microfiltres Nylon de 0.45 µm (millipore Millex-HN) afin de séparer les particules solides du catalyseur.

Le tableau II-7 suivant représente les conditions opératoires de la réaction de dégradation du BPV par le système hétérogène en présence et en absence de l'oxydant.

Tableau II-7 : Les conditions opératoires de la réaction de dégradation du BPV par le système Fenton hétérogène assisté par les microondes.

Procédé	Conditions opératoires
MO/HDL _{opt}	pH initial = 6.55, Puissance de MO = 650 W, concentration de BPV = 10 mg/L, masse de HDL _{opt} = 0.5 g/L
MO/HDLC500 _{opt}	pH initial = 6.55, Puissance de MO = 650 W, concentration de BPV = 10 mg/L, concentration de HDLC500 _{opt} = 0.5 g/L
MO/HDL _{opt} /H ₂ O ₂	pH initial = 6.55, Puissance de MO = 650 W, concentration de BPV = 10 mg/L, concentration de HDL = 0.5 g/L, concentration de H ₂ O ₂ = 1.15 mM
MO/HDLC500 _{opt} /H ₂ O ₂	pH initial = 6.55, Puissance de MO = 650 W, concentration de BPV = 10 mg/L, concentration de HDLC500 _{opt} = 0.5 g/L, concentration de H ₂ O ₂ = 1.15 mM

N.B : Pour toutes les réactions de Fenton étudiés, une quantité de sulfite de sodium (Na₂SO₃) a été ajoutée à l'échantillon prélevé pour stopper la réaction afin de les analyser.

Références du chapitre II

1. Dalbhanjan, R.R., Pande, N.S., Banerjee, B.S., Hinge, S.P., Mohod, A.V., Gogate, P.R.: Degradation of patent blue V dye using modified photocatalytic reactor based on solar and UV irradiations. *Desalination and Water Treatment*. 57, 18217–18228 (2016)
2. Réglementation algérienne du Ministère du Commerce: Décret exécutif N° 12-214 du 15/05/2012, <https://www.commerce.gov.dz/reglementation/decret-executif-n-deg-12-214>
3. Lucová, M., Hojerová, J., Pažoureková, S., Klimová, Z.: Absorption of triphenylmethane dyes Brilliant Blue and Patent Blue through intact skin, shaven skin and lingual mucosa from daily life products. *Food and chemical toxicology*. 52, 19–27 (2013)
4. Bruna, F., Celis, R., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri, M.A.: Layered double hydroxides as adsorbents and carriers of the herbicide (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid (MCPA): Systems Mg–Al, Mg–Fe and Mg–Al–Fe. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 1476–1481 (2009).
5. Tang, X., Liu, Y.: Heterogeneous photo-Fenton degradation of methylene blue under visible irradiation by iron tetrasulphophthalocyanine immobilized layered double hydroxide at circumneutral pH. *Dyes and Pigments*. 134, 397–408 (2016).
6. Cardó, X., Salagre, P., Cesteros, Y.: Layered Double Hydroxides for the Catalytic Isomerization of Linoleic Acid to Conjugated Linoleic Acids (CLAs). *Chem Engineering*. 3, 30 (2019).
7. Vasti, C., Pfaffen, V., Ambroggio, E., Galiano, M.R., Rojas, R., Giacomelli, C.E.: A systematic approach to the synthesis of LDH nanoparticles by response surface methodology. *Applied Clay Science*. 137, 151–159 (2017).
8. Ghaedi, M., Khafri, H.Z., Asfaram, A., Goudarzi, A.: Response surface methodology approach for optimization of adsorption of Janus Green B from aqueous solution onto ZnO/Zn (OH) 2-NP-AC: kinetic and isotherm study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 152, 233–240 (2016).
9. Asfaram, A., Ghaedi, M., Goudarzi, A., Rajabi, M.: Response surface methodology approach for optimization of simultaneous dye and metal ion ultrasound-assisted adsorption onto Mn doped Fe₃O₄-NPs loaded on AC: kinetic and isothermal studies. *Dalton Transactions*. 44, 14707–14723 (2015).
10. Gulicovski, J.J., Čerović, L.S., Milonjić, S.K.: Point of Zero Charge and Isoelectric Point of Alumina. *Materials and Manufacturing Processes*. 23, 615–619 (2008).

11. Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F.: On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 37, 1215–1221 (1999)
12. Velichkova, F.A.: Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Thèse de doctorat. Université de Toulouse (2014).
13. Drici, N.: Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de doctorat. Université Sorbonne Paris Cité (2015).
14. Shan, R., Yan, L., Yang, Y., Yang, K., Yu, S., Yu, H., Zhu, B., Du, B.: Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 561–568 (2015)
15. Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J.: Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical engineering journal*. 219, 69–77 (2013).
16. Atout, H.: Dégradation des polluants organiques par des procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif-1 (2018).
17. Nidheesh, P.V.: Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *Rsc Advances*. 5, 40552–40577 (2015)
18. Rodier, J., Legube, B., Merlet, N., Brunet, R.: L'analyse de l'eau-9e éd.: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Dunod (2009)

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Etude de la dégradation du BPV par le procédé photo Fenton-like homogène

Dans cette partie nous discutons la dégradation de la molécule polluante BPV par les deux systèmes $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$ et $UV/Cu^{2+}/H_2O_2$ en phase homogène. Nous étudions les principaux paramètres affectant les réactions. En plus, nous évaluons le procédé photo Fenton-like homogène par le recyclage de la boue produite dans le système $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$.

I.1 Etude de dégradation de BPV par le système $UV/Fe^{3+}/H_2O_2$

I.1.1 Effet de l'irradiation par UV

L'effet de la lumière UV sur le taux de dégradation du polluant a été étudié en exposant une solution aqueuse de BPV à pH naturel (6,4) à une irradiation ultraviolette; l'évolution de la concentration de BPV en fonction de temps a été suivie. Pour évaluer l'effet de l'UV sur l'efficacité de la dégradation, les résultats obtenus ont été comparés à la dégradation du BPV par le procédé de Fenton-like dans l'obscurité.

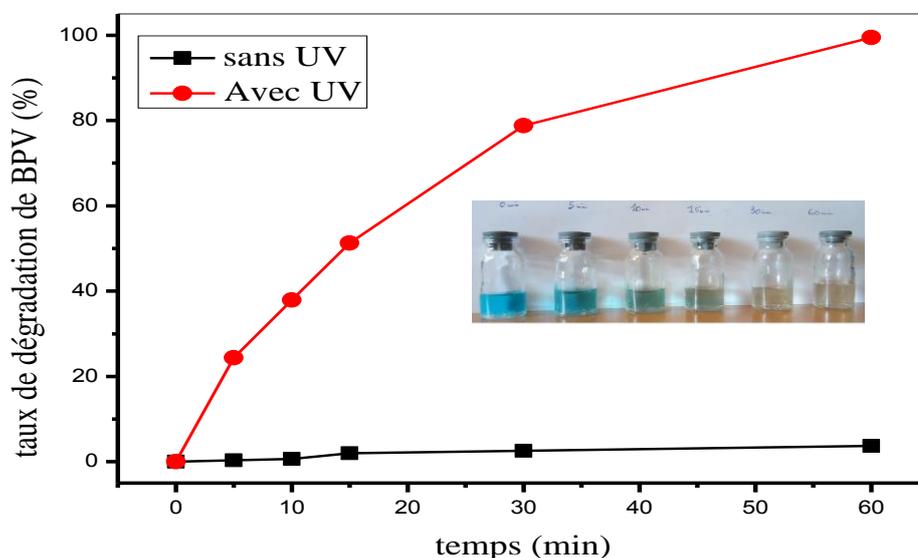


Figure III-1 : Effet de l'irradiation par UV sur l'efficacité de dégradation de BPV

Conditions opératoires: pH = 6.4, $[Fe^{3+}] = 0.98$ mg/L, $[H_2O_2] = 2.3$ mM, $[BPV] = 10$ mg/L.

Comme le montre la figure III-1, l'efficacité de la dégradation était clairement améliorée par la lumière UV. En 60 minutes, les molécules de BPV ont été totalement dégradées par le processus de Fenton-like en présence de la lumière UV. Par contre, en obscurité, on constate

très faible dégradation de BPV (3,74 %). Par conséquent, dans les conditions opératoires mentionnées au-dessus, le procédé Fenton-like est inefficace pour la dégradation de la molécule micropolluante BPV.

Bandala et al [1] ont été trouvés une bénéfice significative de l'utilisation d'une irradiation solaire pour la dégradation de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique par le procédé de Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). Neamtu et al [2] ont montré que la constante de vitesse de dégradation du colorant Jaune Réactif 84 est augmentée de $0,0875 \text{ min}^{-1}$ à l'obscurité à $0,2754 \text{ min}^{-1}$ en présence de la lumière UV dans le cas du procédé Fenton. L'utilisation de la photochimie dans le procédé Fenton homogène améliore clairement l'efficacité catalytique et permet de réduire la quantité du catalyseur utilisée [3]. Les photons de la lumière UV réagissent avec les ions ferreux et entraînent une augmentation des radicaux hydroxyles produits [4]. De plus, la photoréduction de Fe^{3+} a provoqué l'accélération de la production de OH^\bullet durant la réaction [2]:



Dans toutes les réactions qui conviennent dans cette partie nous avons réalisé les réactions de dégradation sous l'irradiation UV.

I.1.2 Effet de pH

Le pH dans tous les procédés Fenton est un paramètre crucial [5]. L'inconvénient majeur de Fenton classique est la gamme étroite de pH, notamment, il n'est efficace que dans un milieu très acide (2,5-3,5). Pour le Fenton modifié comme nous avons présenté dans le chapitre I, la réaction de dégradation peut être efficace pour un large domaine de pH. Dans la présente étude, nous avons testé la dégradation de BPV par le système UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 à différentes valeurs de pH allant du milieu acide au milieu alcalin 3, 6,4 et 10. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III-2.

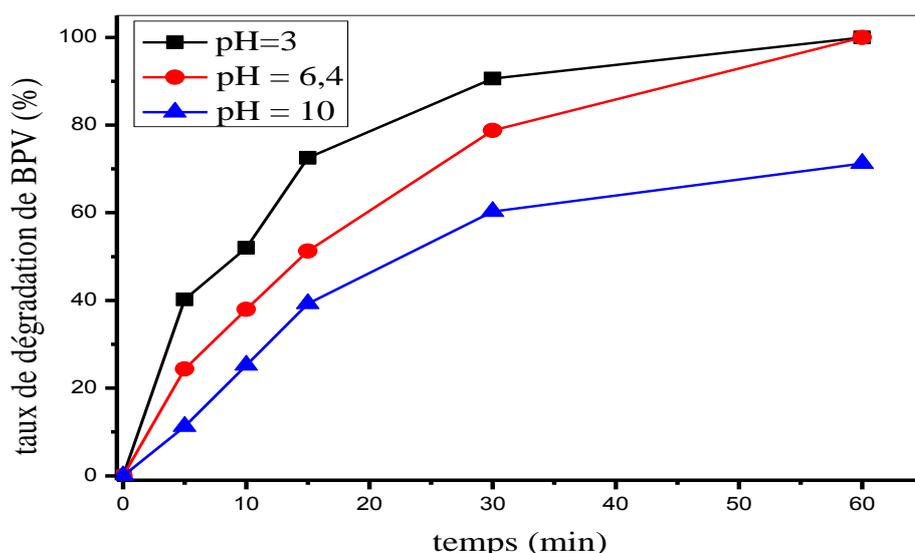


Figure III-2 : Effet de pH sur l'efficacité de dégradation de BPV

Conditions opératoires: $[Fe^{3+}] = 0.98 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2] = 2.3 \text{ mM}$, $[BPV] = 10 \text{ mg/L}$.

Il est clair que le pH affecte sur la réaction d'oxydation de BPV par le procédé photo Fenton-like homogène. A pH acide, la production des radicaux libre OH^\bullet qui sont responsable de la dégradation des molécules micropolluantes est plus facile et plus vite que le milieu neutre ou alcalin [3]. Cela est due essentiellement au précipitation des ions Fe^{3+} sous forme de $Fe(OH)_3$ en milieu neutre ou alcalin, et par conséquent réduction de la quantité des catalyseurs disponible dans le mélange réactionnel [6–8]. L'efficacité remarquable de la dégradation de BPV dans le milieu neutre (6,4) est due probablement à l'effet des photons d'UV qui peuvent libérer les ions Fe^{3+} selon la réaction [9]:



Comme il est possible que l'utilisation d'une faible concentration de fer Fe^{3+} , réduit l'effet négatif de la formation d'oxy-hydroxyde de fer.

I.1.3 Effet de concentration du polluant BPV

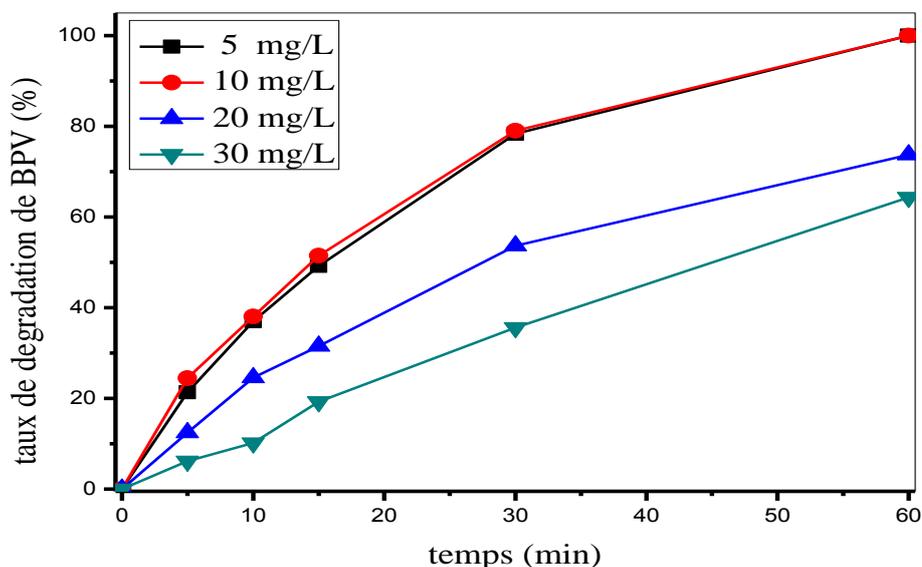


Figure III-3 : Effet de la concentration du polluant BPV sur l'efficacité de dégradation

Conditions opératoires: pH = 6.4, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.98 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.3 \text{ mM}$.

La concentration de polluant est un paramètre principal dans le traitement des eaux usées [10]. Dans ce contexte, nous avons étudié l'efficacité de la dégradation de BPV pour différentes concentrations initiales par le procédé photo Fenton-like. Les résultats illustrés sur la figure III-3 montrent une diminution dans l'efficacité de dégradation lorsque les concentrations initiales du polluant sont augmentées. Pour les concentrations du micropolluant BPV de 5 et 10 mg/L, une dégradation complète a été enregistrée (100 %), tandis que cette dégradation a diminué jusqu'à 73,69 et 64,30 % pour les concentrations initiales du micropolluant de 20 et 30 mg/L, respectivement. Il convient de noter que les concentrations de Fe^{3+} et de H_2O_2 ont été maintenues constantes (0,98 mg/L et 78,2 mg/L) dans toutes les expériences, par conséquent, cette diminution est donc principalement due au faible concentration des radicaux libres disponibles dans la solution en comparaison avec les molécules de BPV [11].

I.1.4 Effet de concentration de l'oxydant H₂O₂

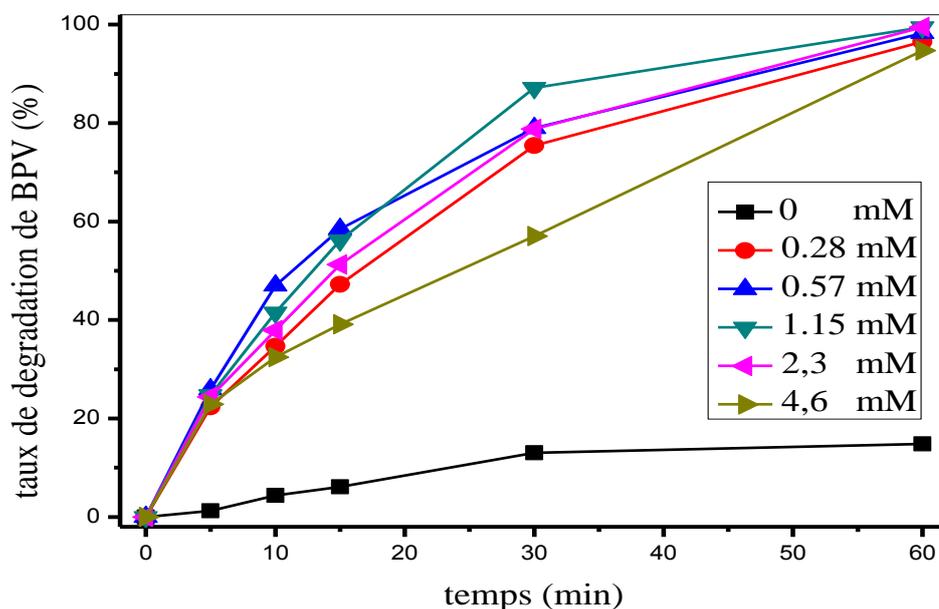


Figure III-4 : Effet de la concentration de l'oxydant H₂O₂ sur l'efficacité de dégradation du BPV. Conditions opératoires: pH = 6.4, [Fe³⁺] = 0.98 mg/L, [BPV] = 10 mg/L.

Le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ est également l'un des principaux paramètres du procédé de Fenton, car les radicaux hydroxyles (OH[•]) proviennent de sa dégradation catalytique. La dose optimale doit être choisie non seulement pour raison de coût mais aussi pour éviter l'effet des réactions parallèle en présence de l'excès [2, 12]. La figure III-4 montre l'efficacité de la dégradation du BPV en fonction du temps pour différentes concentrations de H₂O₂ à pH naturel (6,4) et avec une quantité de fer (Fe³⁺) constante (0,98 mg/L). On peut constater qu'en absence de H₂O₂, la dégradation du BPV ne dépasse pas 10 %, alors, pour une concentration égale à 1,15 mM (39,1 mg/L), une dégradation totale a été observée. L'augmentation de la concentration en oxydant H₂O₂ augmente considérablement l'efficacité de la dégradation, en raison de l'augmentation des radicaux hydroxyles OH[•] formés selon les réactions suivantes [13]:



De plus, au-delà d'une valeur optimale (1,15 mM), l'ajout de H₂O₂ a un effet négatif sur le taux de dégradation, en raison de l'effet d'inhibiteur « scavenger » des radicaux libres par l'excès de H₂O₂ comme indiqué dans les réactions (III-6) et (III-7) [13, 14]:



Selon la réaction de minéralisation théorique du BPV :



Une mole de BPV nécessite 32 moles de H₂O₂ pour une minéralisation complète. Théoriquement, il faut ajouter 0,576 mM (19,58 mg/L) de H₂O₂ pour dégrader complètement 0,018 mM (10 mg/L) de polluant. Pour assurer une dégradation totale de BPV, il doit ajouter une quantité en H₂O₂ supérieure à la valeur théorique [3]. Dans cette étude, la quantité optimale trouvée expérimentalement de H₂O₂ est égale à 1,15 mM (39,1 mg/L), qui est supérieur à la concentration théorique; cela peut être expliqué par le fait qu'une partie de l'H₂O₂ ajouté ne réagit pas avec les molécules organiques. Donc, la dose optimale de H₂O₂ doit être déterminée expérimentalement [3].

I.1.5 Effet de concentration du catalyseur Fe³⁺

Parmi les paramètres essentiels qui peuvent influencer sur la performance des procédés de Fenton, la concentration des catalyseurs [12, 15], car il accélère les réactions de production des radicaux libre OH[•] [12]:



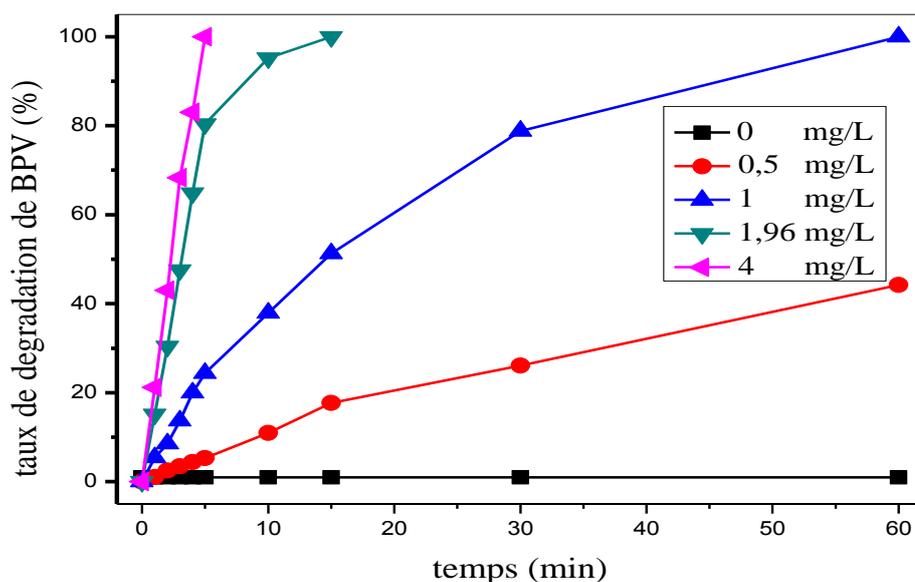


Figure III-5 : Effet de la concentration du catalyseur Fe^{3+} sur l'efficacité de dégradation du BPV. Conditions opératoires: $pH = 6.4$, $[H_2O_2] = 2.3 \text{ mM}$, $[BPV] = 10 \text{ mg/L}$.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III-5, on constate que l'augmentation de la quantité de Fe^{3+} augmente significativement l'efficacité de la dégradation. Le BPV est totalement dégradé en 60, 15 et 5 min avec les concentrations de Fe^{3+} 0,98, 1,96 et 4 mg/L respectivement; alors que cette dégradation ne dépasse pas 45 % pour 0,5 mg/L de Fe^{3+} . Par conséquent, pour une concentration de fer inférieur à 1 mg/L, une dégradation totale a été atteinte en moins de 60 minutes. Ce résultat revêt une grande importance économique et environnementale (d'un côté de réduire le coût de traitement des eaux usées et de l'autre côté d'éviter de causer une pollution secondaire par les métaux) [16].

Plusieurs chercheurs rapportent que le Fe^{3+} utilisé dans le système de Fenton précipite sous forme de $Fe(OH)_3$ en milieu neutre et alcalin. Par conséquent, cette précipitation diminue l'efficacité de la dégradation selon l'équation suivante [8, 17] :



Lee et Sedlak [7] trouvent que sous un pH près du neutre, Fe^{3+} précipite sous sa forme amorphe, FeIII-oxyhydroxydes ($Fe(OH)_3$), ce complexe décompose très lentement le H_2O_2 comme un catalyseur hétérogène.

Dans ce travail, l'efficacité du système de Fenton est évidente pour la dégradation du BPV à pH = 6,4. On peut suggérer que la dégradation du BPV peut être atteinte par deux processus: système homogène en présence de Fe^{3+} et processus hétérogène en présence d'espèces de $Fe(OH)_3$.

I.1.6 Réutilisation des boues générées dans le procédé de photo Fenton-like

Pour le système UV/ Fe^{3+} / H_2O_2 , le recyclage du catalyseur a été effectué par la réutilisation de la boue produite durant la réaction de photo Fenton-like pour plusieurs fois. L'efficacité de la dégradation a été calculée en même temps que le cycle initial (figure III-6a). La concentration initiale en catalyseur (1er cycle) est de 0,98 mg/L, alors que la concentration en oxydant H_2O_2 utilisée au début de chaque cycle est de 78,2 mg/L.

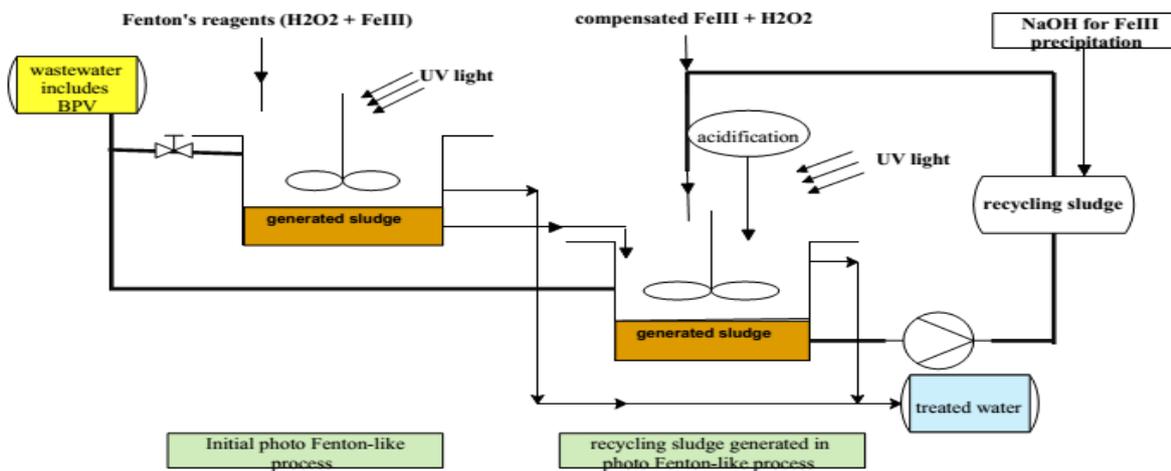


Figure III-6a : Représentation schématique du recyclage des boues générés dans le processus de photo Fenton-like homogène [18]

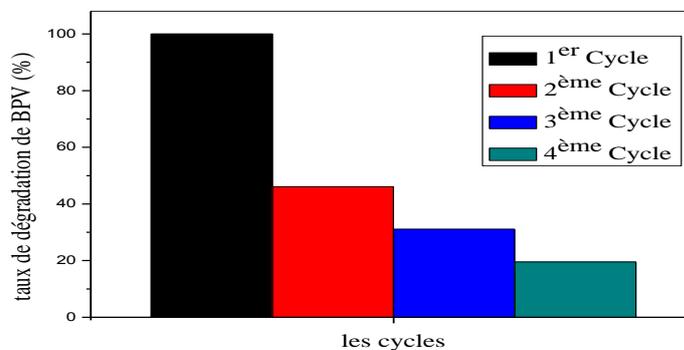
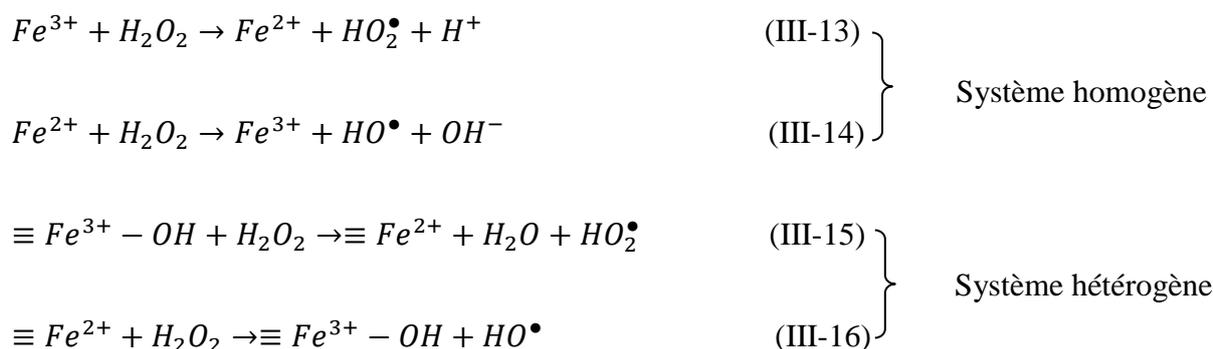


Figure III-6b: Efficacités de dégradation de BPV pour 4 cycles de réutilisation

Comme montre la figure III-6b, l'efficacité de la dégradation est diminuée dans les deuxième, troisième et quatrième cycles et devenue respectivement 46, 31 et 19 %. Cette diminution est principalement due aux quantités décroissantes de catalyseur disponibles après chaque cycle, car une certaine quantité de Fe^{3+} ne peut pas être récupérée par précipitation. De plus, les produits de dégradation du polluant accumulés à chaque cycle peuvent affecter l'efficacité de la dégradation. Gamaralalage et al [17] suggèrent que la décomposition de H_2O_2 peut être effectuée par le Fe^{3+} dissout de la boue (phase homogène) et les surfaces d'hydroxyde ferrique (phase hétérogène) selon les réactions suivantes :



I.2 Etude de dégradation de BPV par le système UV/ Cu^{2+}/H_2O_2

I.2.1 Effet de l'irradiation par UV

De même pour le système UV/ Fe^{3+} , nous avons évalué le système UV/ Cu^{2+} , pour voir l'effet de la photolyse sur la réaction de dégradation de BPV dans le procédé Fenton-like homogène. Dans ce cas, la comparaison de l'efficacité de dégradation en présence et en absence de la lumière UV est présentée sur la figure III-7.

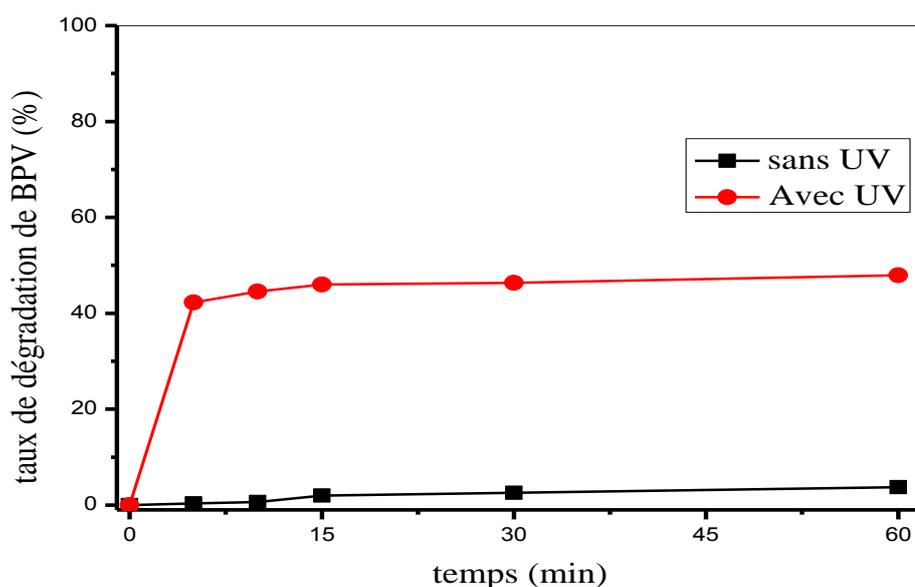


Figure III-7 : Effet de l'irradiation par UV sur l'efficacité de dégradation de BPV

Conditions opératoires: pH = 6.4, [Cu²⁺] = 1 mg/L, [H₂O₂] = 2.3 mM, [BPV] = 10 mg/L.

Il est clair, que l'irradiation par UV améliore l'efficacité de dégradation de BPV, notamment dans les premières minutes, qui passe de 2 % à 45 %, cette augmentation confirme que la photolyse en présence du catalyseur Cu²⁺ contribue à la formation des radicaux OH[•], soit par décomposition direct de l'oxydant H₂O₂ qui absorbe les rayons UV et produit deux molécules de OH[•] selon la réaction (III-6), ou par réduction du Cu²⁺ en Cu⁺, ce dernier est un espèce très actif dans les réactions photocatalytiques.



I.2.2 Effet de pH

Il a été montré par plusieurs chercheurs que la réaction de Fenton est généralement très sensible à la valeur de pH [19, 20]. Comme déjà mentionné, la réaction Fenton-like en présence du cuivre est efficace pour une large plage du pH contrairement au fer. Les résultats obtenus illustrés sur la figure III-8 montrent que l'efficacité de dégradation est plus

importante en milieu neutre et alcalin qu'en milieu acide. L'espèce la plus importante qui peut jouer le rôle dominant dans ce procédé est le Cu^+ , donc la génération de plus de quantité de cette espèce conduit à une dégradation considérable. D'après Feng et al [21] réagit avec le H_2O_2 pour donner Cu^{3+} selon la réaction (III-21) :



En milieu alcalin et en présence des hydroxydes OH^- , les ions Cu^{3+} peuvent réagir pour générer des radicaux libres OH^\bullet selon la réaction :



La limite de performance de procédé Fenton-like en utilisant le catalyseur homogène Cu^{2+} milieu acide est lié principalement à l'inhibition sévère du système par l'oxygène qui réduit la concentration du Cu^+ comme présente la réaction :

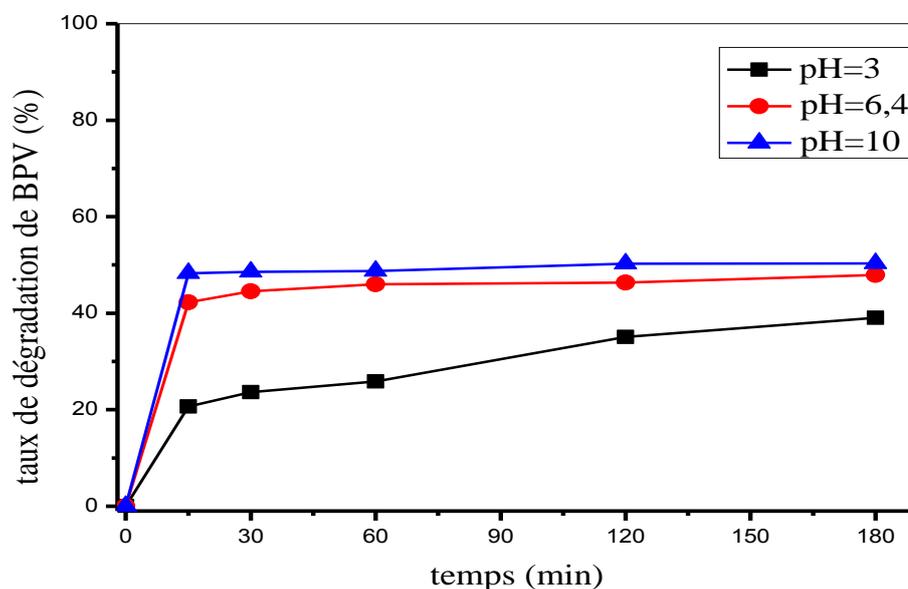


Figure III-8 : Effet de pH sur l'efficacité de dégradation du BPV.

Conditions opératoires: $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ mg/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.3 \text{ mM}$, $[\text{BPV}] = 10 \text{ mg/L}$.

I.2.3 Effet de concentration du polluant BPV

La Figure III-9 nous montre que la dégradation du micropolluant BPV est diminuée par rapport à l'augmentation de la concentration initiale du BPV. Les radicaux libres OH^\bullet produit par la

réaction de photo Fenton-like homogène (UV/H₂O₂/Cu²⁺) dans les conditions expérimentales constantes, sont responsables de la dégradation des molécules organiques polluante. Donc, c'est tout à fait logique, qu'en présences des grandes quantités de ces molécules, on aura une diminution du taux de dégradation.

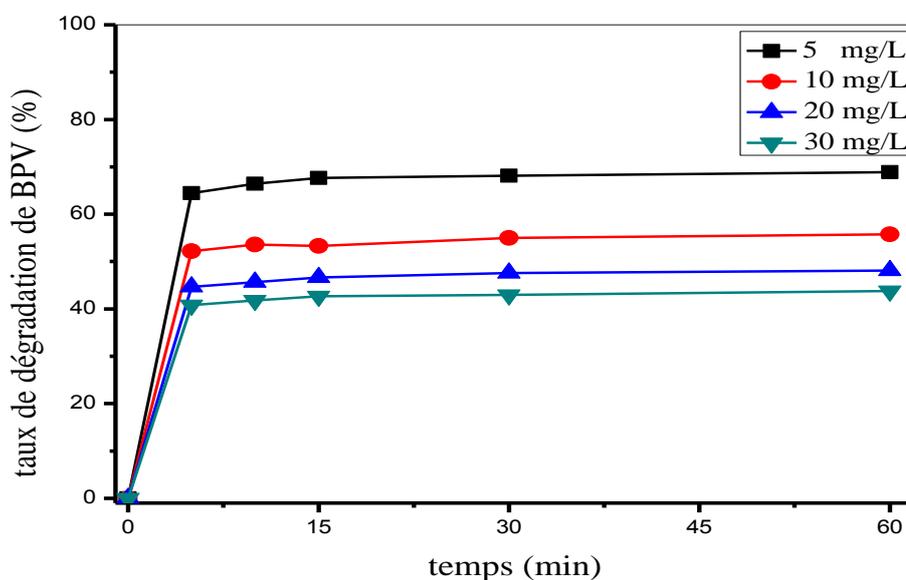


Figure III-9 : Effet de concentration de BPV sur l'efficacité de dégradation de BPV.

Conditions opératoires: pH = 6.4, [Cu²⁺] = 1 mg/L, [H₂O₂] = 2.3 mM.

I.2.4 Effet de concentration de l'oxydant H₂O₂

La figure III-10 confirme qu'à pH et quantité du catalyseur constant, la concentration du H₂O₂ est le paramètre essentiel qui contrôle le taux de dégradation du BPV, en absence de celui-ci, la dégradation est presque nulle. Néanmoins, d'après les résultats obtenus l'efficacité de dégradation est meilleure à certain concentrations de H₂O₂ dite valeur optimale 2,3 mM. Dans tous les cas, une diminution de dégradation du polluant est observée en passant de 2,3 à 4,6 mM de H₂O₂. Cet effet, peut s'expliquer par la réaction compétitive entre les radicaux hydroxyles et H₂O₂, réaction I-17 (chapitre I). Les radicaux OH₂• produits ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui de OH•. Par conséquent, un excès de H₂O₂ conduit à une dégradation moins efficace.

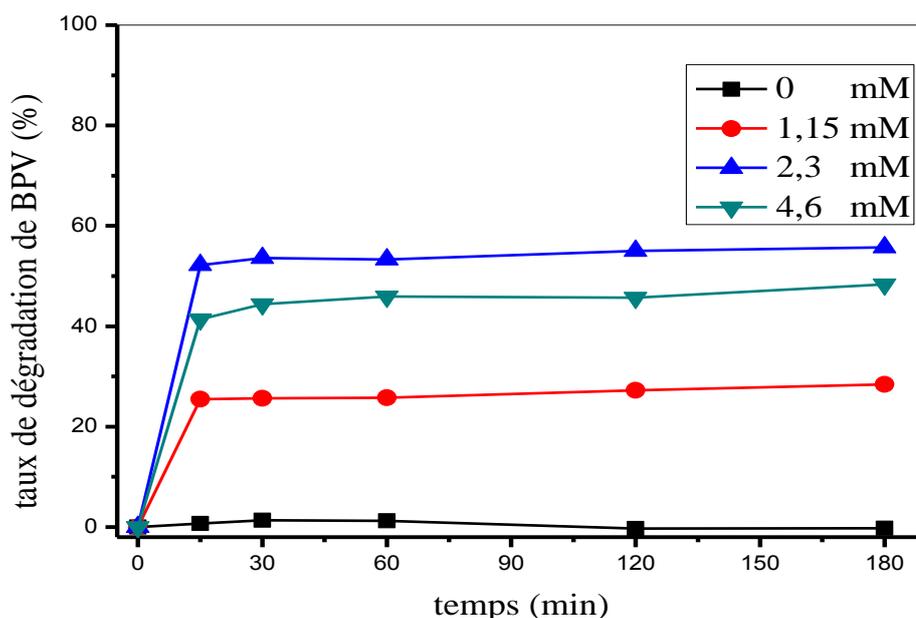


Figure III-10 : Effet de concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de dégradation de BPV.

Conditions opératoires: $pH = 6.4$, $[Cu^{2+}] = 1 \text{ mg/L}$, $[BPV] = 10 \text{ mg/L}$.

I.2.5 Effet de concentration du catalyseur Cu^{2+}

Pour évaluer l'effet de la concentration en cuivre sur l'efficacité de dégradation du micropolluant BPV par le procédé photo Fenton-like homogène, Une série d'expérience a été faite, en faisant varier seulement la concentration du catalyseur et garde les valeurs de pH , H_2O_2 et du polluant constantes. La figure III-11 représente le taux de dégradation du BPV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV avec des conditions expérimentales mentionnées dans le chapitre II. L'analyse de la figure III-11 montre qu'en absence du catalyseur, aucune dégradation du BPV a été enregistrée durant toute la durée de traitement. L'efficacité de dégradation est augmentée en fonction des concentrations en cuivre utilisées jusqu'à une valeur optimale de 1 mg/L . Néanmoins, en passant de cette valeur au double, une diminution de dégradation a été observée. Par conséquent, la dégradation du BPV est affectée d'une manière significative par les ions de Cu^{2+} en raison de la formation des radicaux OH^\bullet (les réactions I-23 et I-24). La diminution de l'efficacité de dégradation en présence d'un excès de cuivre est due probablement aux effets de piégeage des ions Cu^+ qui consomme les radicaux OH^\bullet selon la réaction :



Plusieurs réactions peuvent avoir lieu dans la dégradation des substances organiques. Cependant, les mécanismes de ces réactions de type Fenton-like ne sont pas encore bien déterminées et une explication détaillée a été présentée sur la littérature dans le chapitre I, et également à la fin de cette partie on va proposer un mécanisme réactionnel de la dégradation de BPV par le procédé UV/H₂O₂/Cu²⁺.

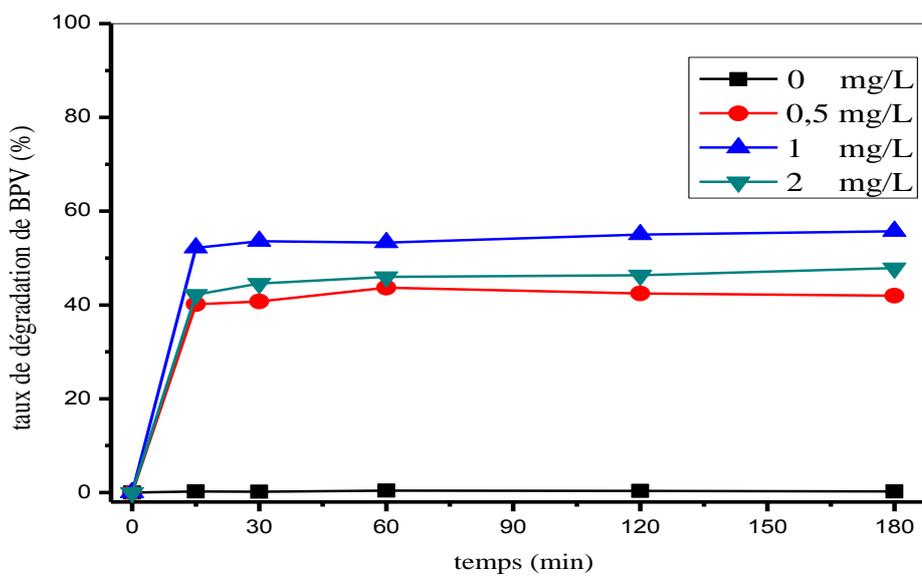


Figure III-11 : Effet de la concentration de Cu²⁺ sur l'efficacité de dégradation du BPV.

Conditions opératoires: pH = 6.4, [H₂O₂] = 2.3 mM, [BPV] = 10 mg/L.

La limite de performance de procédé Fenton-like en utilisant le catalyseur homogène Cu²⁺ en comparaison avec ceux en utilisant le catalyseur Fe³⁺ est lié principalement à l'inhibition sévère du système par l'oxygène qui réduit la concentration du Cu⁺ comme présente la réaction :



I.3 Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par les procédés UV/Fe³⁺/H₂O₂ et UV/Cu²⁺/H₂O₂

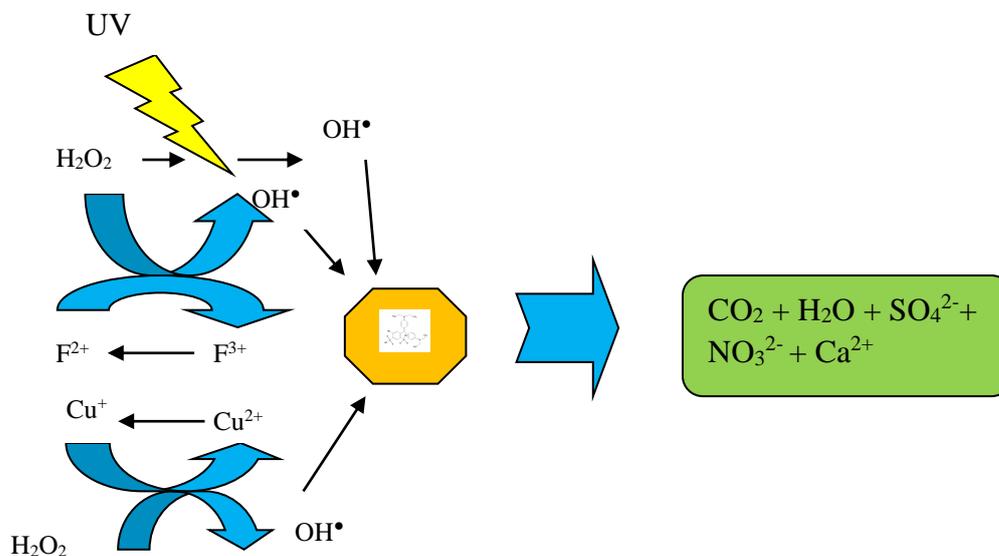


Figure III-12 : Mécanisme proposé pour la dégradation de BPV par les systèmes homogènes UV /Fe³⁺/H₂O₂ et UV/Cu²⁺/H₂O₂

Les procédés de photo Fenton-like homogène en présence de l'oxydant H₂O₂ et les catalyseurs Fe³⁺ ou Cu²⁺ est favorisé en premier lieu par la réduction des ions de Fe³⁺ ou Cu²⁺ en Fe²⁺ et Cu⁺ respectivement selon les réactions :



Par la suite, ces espèces réduits ont une importante contribution en formation des radicaux libres à partir de la décomposition catalytique de l'oxydant selon les réactions :



Les radicaux OH[•] sont des radicaux très réactifs et non sélectifs, ils attaquent les molécules organiques, en premier lieu ils conduisent à un clivage des cycles aromatiques suivi par des

ruptures successives des liaisons en passant par la formation des composés intermédiaires, jusqu'à la minéralisation complète avec des produits moins toxiques, qui est le but principale de la dépollution des eaux.

Les rayons de l'UV peuvent accélérer les réactions de décomposition catalytique de H_2O_2 , comme ils ont une incidence directe pour former le OH^\bullet et réduire les ions ferrique selon les réactions :



En plus, la photolyse du complexe de $Fe(OH)^{2+}$ peut efficacement régénéré les ions Fe^{2+} et également conduit à la formation des OH^\bullet selon la réaction (III-34).



I. Etude de dégradation du BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène

Cette partie consiste à étudier la performance du procédé de photo Fenton-like hétérogène pour la dégradation d'un micropolluant organique « le BPV ». Nous utilisons des catalyseurs solides synthétiques connus sous le nom des hydroxydes doubles lamellaire (HDL), dans leurs structures, ils contiennent deux métaux de transition : le fer, le cuivre et un métal alcalino-terreux : le magnésium. Notons que les espèces actives qui peuvent jouer le rôle d'un catalyseur dans la réaction d'oxydation sont : le cuivre et le fer. D'autres part, les oxydes mixtes, qui sont obtenu par traitement thermique des HDLs, sont également testé dans la réaction de photo Fenton-like hétérogène, et leurs performance a été comparer avec les résultats de celles des HDLs brutes. Nous avons étudié également les principaux facteurs influençant le procédé.

Avant de commencer l'étude de dégradation de BPV par le procédé hétérogène, nous avons optimisé la composition des HDLs brute et calciné par un design expérimental de mélange.

II.1 Détermination de la composition optimale du HDL non calciné et calciné

La méthode de surface de réponse (Response Surface Methodology RSM) est utilisée dans ce cas pour déterminer la composition optimale du HDL, basée sur la réponse, c'est-à-dire, le taux d'élimination du BPV par adsorption ou par la réaction de photo Fenton-like hétérogène. Les résultats obtenus sont associés dans le tableau III-1, et permettant d'identifier les HDLs

les plus efficaces pour l'élimination du micropolluant BPV, soit par adsorption ou par la réaction de photo Fenton-like hétérogène. Les métaux impliqués dans les feuilles du HDL et les oxydes mixtes de ces métaux formés après la calcination ont un effet très significatif sur le phénomène d'adsorption et la réaction de photo Fenton-like hétérogène. En effet, l'analyse statistique et la validation des modèles ont permis d'examiner l'effet des pourcentages des éléments Mg^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} et leur contribution dans les deux processus (adsorption et photo Fenton-like hétérogène).

Tableau III.1 : Taux d'élimination par adsorption et par photo Fenton-like hétérogène pour toutes les matrices

Matrices	Composant du mélange			Non calciné			Calciné à 500 °C		
	Mg^{2+}	Cu^{2+}	Fe^{3+}	T.E.A ^a	T.E.P ^b	T.E.T ^c	T.E.A ^a	T.E.P ^a	T.E.T ^a
M1	0.45	0.1	0.45	35.13	36.81	60.26	33.90	39.75	60.18
M2	0.45	0.45	0.1	19.34	6.82	19.34	6.32	11.18	20.78
M3	0.1	0.8	0.1	20.25	7.70	25.94	5.26	8.01	12.85
M4	0.33	0.33	0.33	18.45	19.13	31.55	5.47	12.44	17.23
M5	0.8	0.1	0.1	30.85	30.20	50.77	9.85	19.55	27.48
M6	0.1	0.1	0.8	13.19	25.08	32.67	5.12	19.23	23.37
M7	0.1	0.45	0.45	7.62	12.41	16.79	0.512	12.82	13.26

(a): Taux d'élimination par adsorption. (b): Taux d'élimination par photo Fenton-like hétérogène. (c): Taux d'élimination relatif.

II.2 Optimisation

La méthode de surface de réponse a été exploitée pour étudier l'influence des métaux qui construisent les feuillettes du HDL sur l'élimination du colorant BPV par adsorption et par la réaction de photo Fenton-like hétérogène. Cette méthode a permis de déterminer une relation d'approximation entre les variables d'entrée (le taux des cations métalliques qu'ils contiennent le HDL et le HDLC500) et les réponses en sortie, telles que le rendement d'élimination du colorant.

Les réponses Y_{HDL} représentent le taux d'élimination total des micropolluants par adsorption et photo Fenton-like hétérogène en utilisant le HDL; le modèle peut être écrit comme suit:

$$Y_{HDL} = 55.762899 X_{Mg} + 45.642491 X_{Cu} + 24.599634 X_{Fe} - 152.8219 X_{Mg} * X_{Cu} + 55.43293 X_{Mg} * X_{Fe} - 99.76067 X_{Cu} * X_{Fe} \quad (III-35)$$

Pour valider ce modèle et juger de son efficacité et de sa véracité, les paramètres déterminés par l'analyse de variance (ANOVA) sont rassemblés dans le tableau III.2.

Table III.2 : Analyse de variance et les paramètres statistiques du modèle pour le HDL

Coefficient de régression	Paramètre estimé	Erreur standard	t -valeur	p-valeur
b_1	55,762899	1,475228	37,80	0,0168
b_2	45,642491	1,475228	30,94	0,0206
b_3	24,599634	1,475228	16,68	0,0381
b_{12}	-152,8219	6,320247	-24,18	0,0263
b_{13}	153,74954	6,320247	24,33	0,0262
b_{23}	-99,76067	6,320247	-15,78	0,0403
Coefficient de linéarité	$R^2 = 0.999$		R^2 ajusté = 0.998	

Étant donné que le paramètre estimé pour le X_{Mg} était supérieur à ceux pour le X_{Cu} et le X_{Fe} (tableau III-2), on peut conclure que le composant Mg est l'élément du HDL le plus efficace pour l'adsorption et la réaction de photo de Fenton-like hétérogène [22]. De plus, la valeur positive des coefficients estimés pour $X_{Mg} * X_{Fe}$ indique une interaction significative entre les deux composants. Les coefficients négatifs pour les interactions $X_{Mg} * X_{Cu}$ et $X_{Cu} * X_{Fe}$ (tableau III-2) indiquent que le mélange correspondant des composants, X_{Mg} et X_{Cu} ou X_{Cu} et X_{Fe} peut produire des effets antagonistes, ce qui signifie que les interactions correspondantes ne sont pas significatives; par conséquent, l'équation de prédiction peut être simplifiée comme suit:

$$ETHDL = 55.762899 X_{Mg} + 45.642491 X_{Cu} + 24.599634 X_{Fe} + 55.43293 X_{Mg} * X_{Fe} \quad (III-36)$$

En effet, on peut observer que les coefficients de régression b_1 , b_2 , b_3 , b_{12} , b_{13} , b_{23} ont des valeurs de p inférieures à 0,05, ce qui implique que le modèle était significatif [23]. D'après les résultats obtenus (Figure III-13), le modèle ajusté a permis de prédire la réponse maximale pour un mélange défini par les proportions suivantes:

$$X_{Mg} = 0.54, X_{Cu} = 0.10, X_{Fe} = 0.36$$

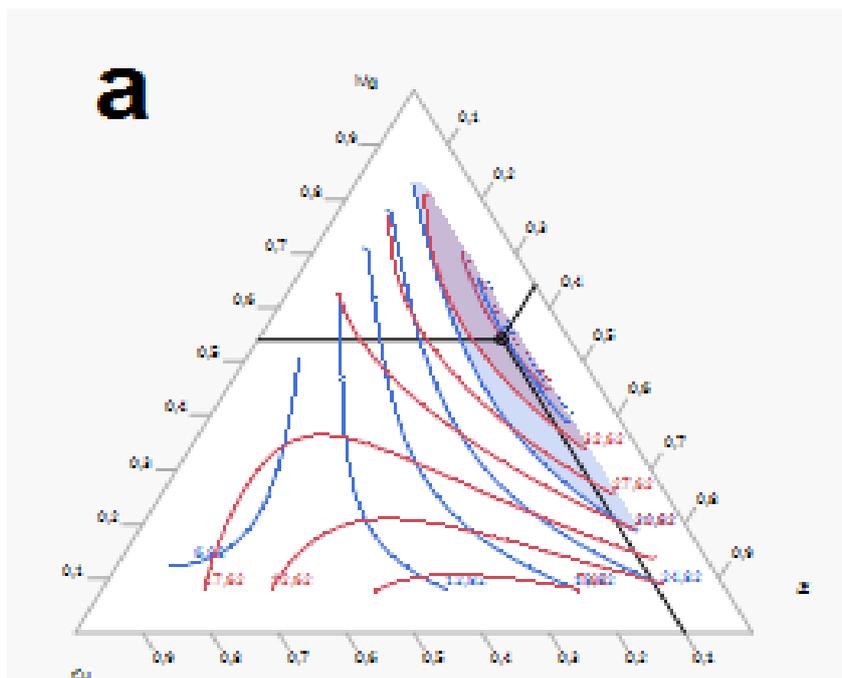


Figure III-13 : Représentation triangulaire du mélange ternaire (Mg, Cu, Fe) pour le HDL

Les réponses Y_{HDLC500} représentent l'élimination totale du polluant par adsorption et par photo Fenton-like hétérogène en utilisant le HDLC500 et le modèle peut être écrit sous la forme suivante:

$$Y_{\text{HDLC500}} = 13.284191X_{\text{Mg}} + 24.714804X_{\text{Cu}} + 11.873987X_{\text{Fe}} - 43.86951X_{\text{Mg}}*X_{\text{Cu}} + 234.82437X_{\text{Mg}}*X_{\text{Fe}} - 88.48176X_{\text{Cu}}*X_{\text{Fe}} \quad (\text{III-37})$$

Pour valider ce modèle et juger de son efficacité et de sa véracité, les paramètres déterminés par analyse de variance (ANOVA) sont rassemblés dans le tableau III-3. Comme les paramètres estimés pour X_{Mg} et X_{Cu} étaient supérieurs à ceux pour X_{Fe} (tableau III-3), il peut être conclu que les composants Mg et Cu étaient les plus efficaces dans le matériau HDLC500 en adsorption et en réaction de photo Fenton-like hétérogène [22]. De plus, la valeur positive du coefficient $X_{\text{Mg}}*X_{\text{Fe}}$ indique un effet d'interaction significatif; alors que les coefficients négatifs pour les interactions $X_{\text{Mg}}*X_{\text{Cu}}$ et $X_{\text{Cu}}*X_{\text{Fe}}$ (tableau III-3) indique des effets antagonistes sur l'élimination du colorant, ce qui montre que les effets d'interaction correspondants n'étaient pas significatifs; par conséquent, l'équation de prédiction peut être simplifiée comme suit:

$$Y_{\text{HDLC500}} = 13.284191X_{\text{Mg}} + 24.714804X_{\text{Cu}} + 11.873987X_{\text{Fe}} + 234.82437X_{\text{Mg}}*X_{\text{Fe}} \quad (\text{III-38})$$

Tableau III.3 : Analyse de variance et les paramètres statistiques du modèle pour le HDLC500

coefficient de régression	Paramètre estimé	Erreur standard	t -valeur	p-valeur
b_1	47.800601	8.021669	5.96	0.1058
b_2	40.863867	8.021669	5.09	0.1234
b_3	2.0516218	8.021669	0.26	0.8406
b_{12}	-130.4929	34.36685	-3.80	0.1639
b_{13}	205.91528	34.36685	5.99	0.1053
b_{23}	-76.57452	34.36685	-2.23	0.2686
Coefficient de linéarité	$R^2 = 0.992$		R^2 ajusté = 0.954	

Toutefois, les coefficients de régression b_2 , b_3 , b_{12} , b_{23} peuvent être considérés comme non significatifs en raison des valeurs de p supérieures à 0,1 [23]. D'après les résultats obtenus (Figure III-14), le modèle ajusté a permis de prédire une réponse maximale pour un mélange défini par les proportions suivantes:

$$X_{Mg} = 0.46, X_{Cu} = 0.1, X_{Fe} = 0.44$$

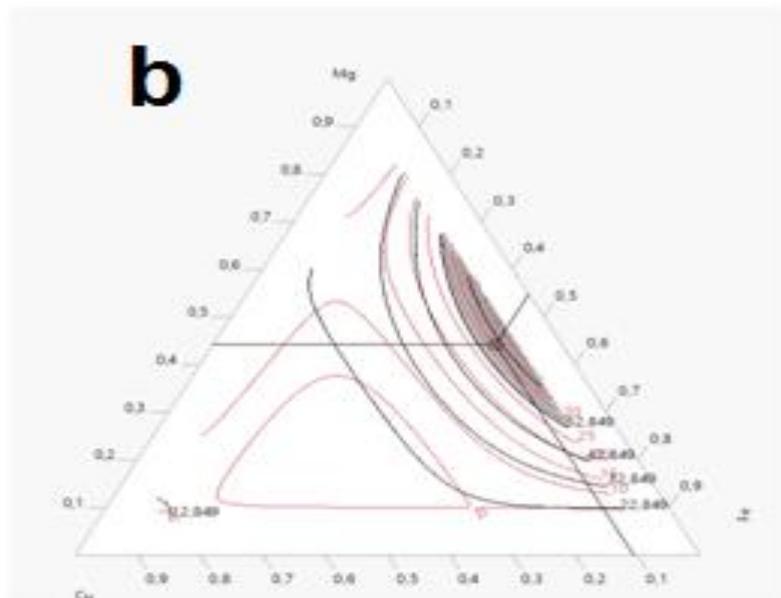


Figure III-14 : Représentation triangulaire du mélange ternaire (Mg, Cu, Fe) pour le HDLC500

II.3 Caractérisation des catalyseurs

II.3.1 Point isoélectrique

Les pH_{PZC} des matériaux notés M1, M2, M3, M4, M5, M6 et M7 sont respectivement de 7,47, 7,80, 8,81, 8,20, 7,36, 8,10 et 8,07, comme indiqué sur la figure III-15a. Par conséquent, le point zéro charge est varié en fonction du rapport molaire des cations Mg^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} , dans la gamme de 7,47 à 8,81. Le point pH_{PZC} caractérise la charge de surface du solide. En effet, lorsqu'un solide est immergé dans une solution de $pH < pH_{PZC}$, la charge de surface du matériau est positive et si cette solution a un $pH > pH_{PZC}$, la charge de surface devienne négative [24]. Les cations Mg^{2+} et Cu^{2+} ont un effet crucial sur le déplacement de point zéro charge. En effet, lorsque la concentration en Mg^{2+} était élevée (0,8), la valeur du point pH_{PZC} est orientée vers le pH minimum (7,36); alors que pour les produits contenant les concentrations les plus élevées de Cu^{2+} (0,8), le point pH_{PZC} a été décalé vers le pH maximum (8,81). En revanche, en présence de la valeur maximale de Fe^{3+} , le pH_{PZC} (8,10) se situe au milieu de cet intervalle. Le pH_{PZC} des matériaux optimaux est de 8,59 et 9,62 pour le HDL_{opt} et le $HDLC500_{opt}$ respectivement, comme indiqué sur la figure III-15b.

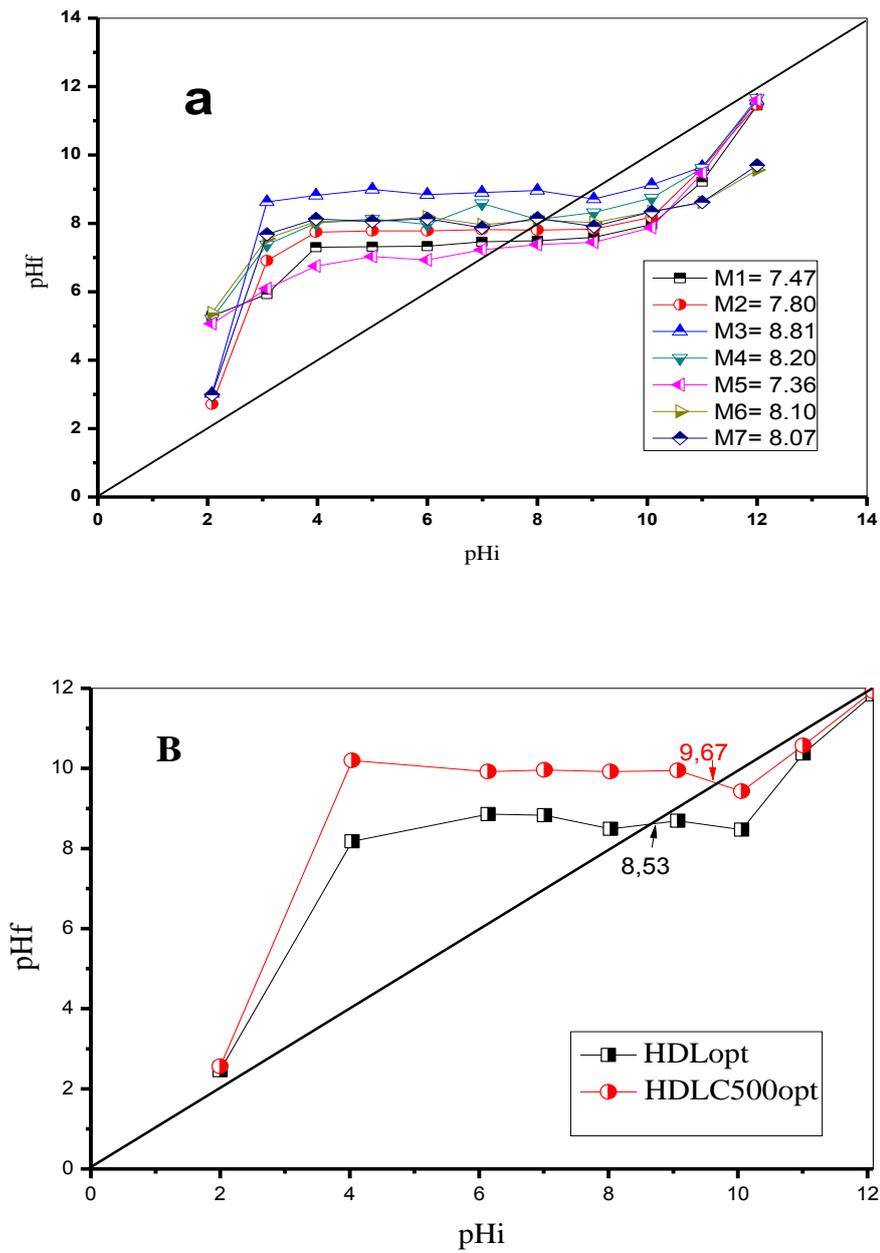


Figure III-15 : Point de zéro charge pH_{PZC} (a) les matrices HDL (M1 à M7), (b) HDL optimale

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

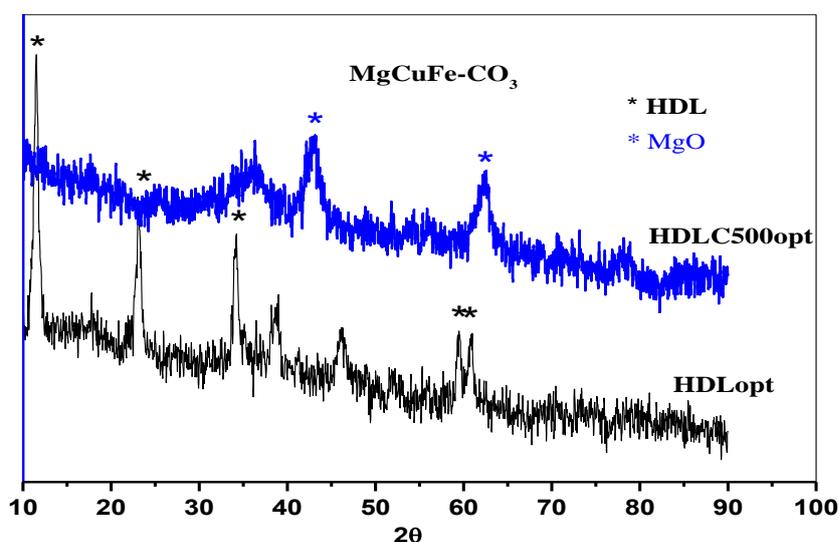


Figure III-16 : Diffraction des rayons X des HDL_{opt} et HDLC500_{opt}

La figure III-16 montre les diffractogrammes X des matériaux optimisés. Le HDL_{opt} présente trois pics de base caractéristiques pour les phases hydrotalcites (003), (006) et (009) à 2θ autour de $11,85^\circ$, $21,1^\circ$ et $34,1^\circ$ respectivement; ces réflexions symétriques initiales du HDL sont montrés une structure en couches [25–27]. À des valeurs supérieures de $2\theta = 60^\circ$, on peut observer des faibles réflexions non basales [26]. Alors que pour le HDL calcinée (HDLC500_{opt}), il y avait une disparition de ces pics. Goh et al [26] ont rapporté que la calcination du HDL à 500°C entraîne une perte de leur structure en couche et que des oxydes métalliques se forment avec une stabilité thermique élevée, une surface spécifique grande, et une taille des cristaux petite. Sable et al [28] suggèrent que la calcination des HT à 450°C provoque l'élimination des NO_x, du CO₂ et de l'eau. L'eau physiquement adsorbée, l'eau intercalée et l'eau de déshydroxylation des couches de brucite peuvent être progressivement perdues du HDL calcinée à 500°C [27]. Après la calcination, les phases cristallines de la périclase MgO apparaissent à $43,02^\circ$ et à $62,37^\circ$ [29].

II.3.3 Spectroscopie infrarouge des matériaux

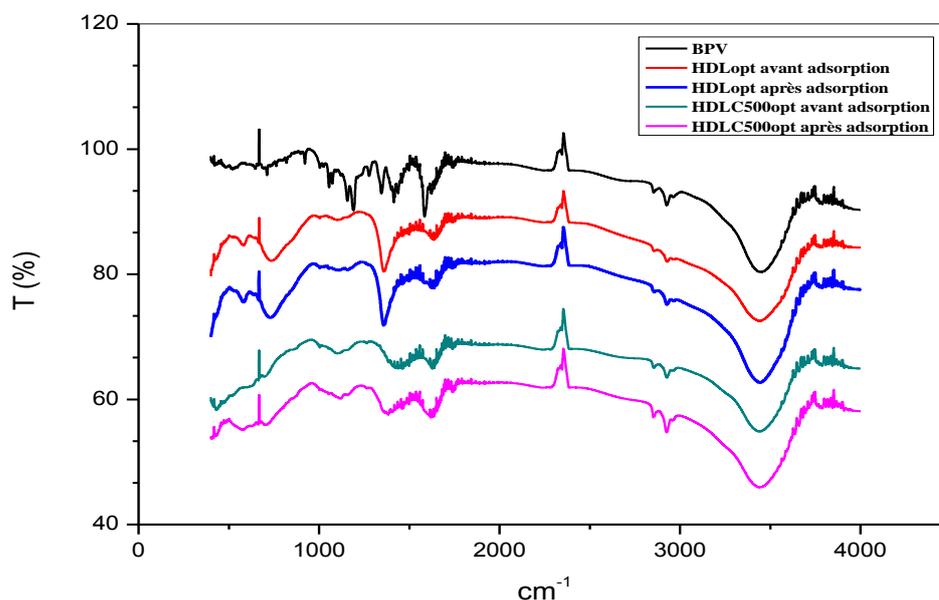


Figure III-17 : Spectroscopie infrarouge des HDL_{opt} et HDLC500_{opt}

La figure III-17 montre les spectres infrarouges des matériaux synthétiques HDL_{opt}, HDLC500_{opt} avant et après l'adsorption et le spectre de la molécule organique BPV. Nous observons une large bande d'environ 3444 cm⁻¹ pour tous les échantillons des HDLs correspondant aux bandes de vibration de valence des groupements hydroxyles OH de la couche brucite (ν OH) et celle de vibration d'élongation des molécules d'eau physisorbées (ν H₂O), comme plusieurs études infrarouge portant sur les hydroxydes doubles lamellaires l'on déjà établi [25, 30, 31]. La bande observée à 1636 cm⁻¹ était due à la vibration d'éloignement de H–O–H [32]. Les bandes d'absorption avec une faible intensité situées aux environ de 2875 et 2930 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H [32]. la bande caractéristique autour de 1356 cm⁻¹ est assignée à la vibration du carbonate interlamellaire CO₃²⁻ [31, 32]. Ces pics caractéristiques perdent leur intensité après calcinations à 500 °C en raison de la destruction des couches après calcination. Les pics inférieurs à 1000 cm⁻¹ sont dus au mode de vibration de M-O [32, 33]. Le spectre FT-IR de BPV enregistre plusieurs bandes caractéristiques entre 1500 et 500 cm⁻¹.

II.3.4 Analyse de microscopie électronique de balayage MEB/EDX

La morphologie de surface du HDL_{opt} et du HDLC500_{opt} a été examinée par MEB. La figure III-18 montre la formation des petites particules de type hexagonal agrégées, connues sous le

nom de forme rose, typiques des hydroxydes doubles lamellaires préparées par la méthode de co-précipitation [34]. Les particules apparaissent presque de forme et de taille irrégulières et disposées de manière aléatoire [35], avec une plus grande porosité pour le HDL_{opt}. Les clichés du MEB du HDL_{opt} et du HDLC500_{opt} ont montré une différence significative de la morphologie de la surface, cette différence est due probablement aux compositions élémentaires et à l'effet du traitement thermique.

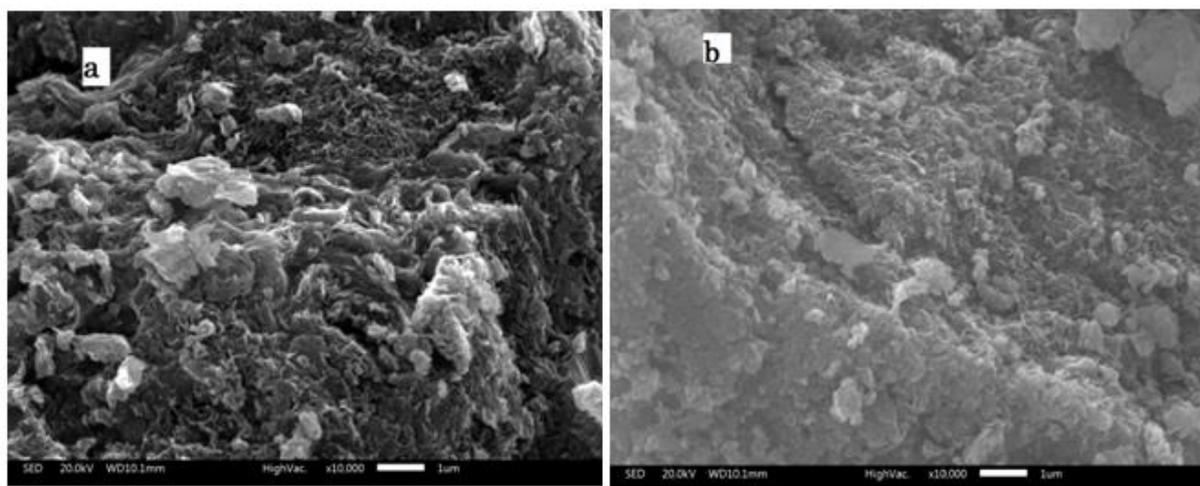


Figure III-18 : Images MEB: (a) HDL_{opt}, (b) HDLC500_{opt}

Le tableau III-4 montre la moyenne des concentrations élémentaires des cations métalliques à la surface des HDLs calculée par la technique EDX-MEB dans plusieurs points de la surface. Ces cations devraient jouer un rôle essentiel dans l'activité catalytique [36]; leur rapport donne des informations importantes sur la structure du HDL [37]. Les résultats EDX du HDL_{opt} ont montré la présence de Mg, Cu, Fe, O et C et des traces de Cl, Zn et Al; la présence de Cl pourrait être liée au précurseur initial de la préparation (MgCl_2 , CuCl_2 et FeCl_3) qui n'a pas été éliminé après plusieurs lavages. La présence de C et O peut être clairement attribuée à l'intercalation des carbonates CO_3^{2-} et à l'air, et les autres éléments proviennent de la contamination des équipements. Les rapports de masse de Mg, Cu et Fe sont de 20.91, 5.62 et 30.29 % respectivement. Le diagramme de diffraction des rayons X et les résultats de l'analyse chimique ont confirmé que le matériau hydroxyde double lamellaire contenant Cu^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{3+} avec CO_3^{2-} dans l'intercalation avait été synthétisé avec succès. Dans le cas du

HDLC500_{opt}, les principaux éléments mis en évidence par l'EDX sont : Mg, Cu, Fe, O et C, ainsi que des traces de Si et de Zn. Les rapports massiques moyens du HDLC500_{opt} sont : 15.61, 4.5 et 18.7 % pour Mg, Cu et Fe respectivement. Ces résultats montrent une forte dispersion de ces cations à la surface du solide et confirment la préparation du HDLC500_{opt} avec les éléments Mg, Cu, Fe et le CO₃²⁻ dans l'intercalation.

Tableau III-4 : Composition élémentaire de l'analyse EDX pour le HDL_{opt} et le HDLC500_{opt}

Element	HDL _{opt}		Element	HDLC500 _{opt}	
	Poids %	Atomique %		Poids %	Atomique %
Cl K	0,315	0,19	Zn K	0,5525	0,1675
C K	11,236	21,544	O K	50,778	62,962
O K	34,148	52,862	Si K	0,28	0,2
Zn K	0,734	0,318	C K	12,24	18,52
Al K	0,48	0,68	Mg K	15,612	12,856
Nb L	1,52	0,35	Cu K	4,504	1,418
Mg K	20,91	17,067	Fe K	18,704	6,718
Cu K	5,62	2,502			
Fe K	30,29	13,817			

II.3.5 Analyse de distribution des tailles des particules

La figure III-19 présente la distribution granulométrique du HDL_{opt} et HDLC500_{opt} et montre que la plupart des particules du HDL_{opt} ont un diamètre compris entre 100 et 1000 µm. La taille moyenne des particules du HDLC500_{opt} est inférieure à celle de HDL_{opt}. De plus, pour le HDLC500_{opt}, le pourcentage des particules comprises entre 10-100 µm et 0,5-10 µm augmente. Ces résultats indiquent que la calcination affecte sur la distribution granulométrique; donc on peut conclure que la cristallinité est améliorée par le traitement thermique, en accord avec la littérature [26].

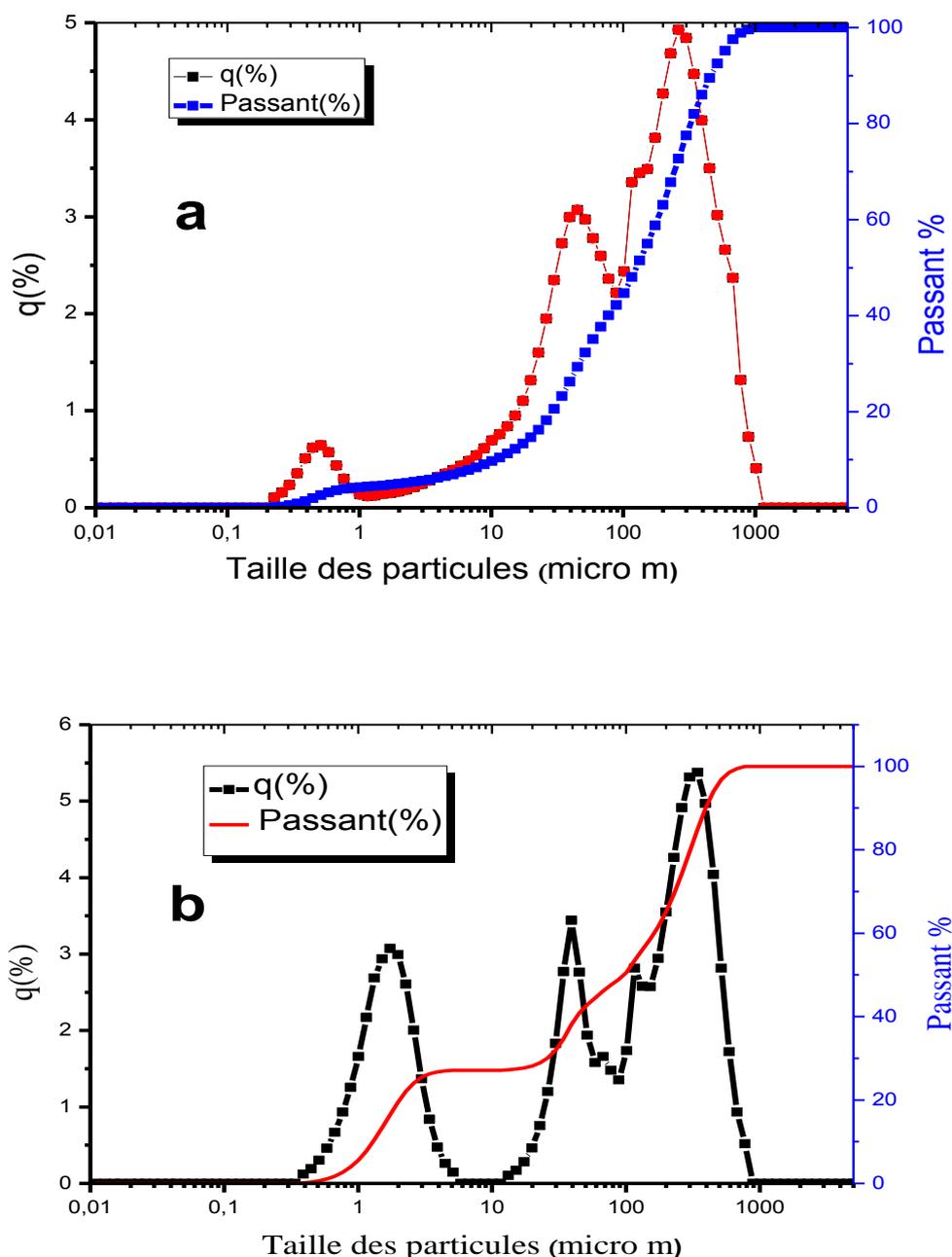


Figure III-19 : Distribution granulométrique de l'hydroxyde double lamellaire (a) HDL_{opt}, (b) HDLC500_{opt}

II.3.6 Analyse thermogravimétrique

La figure III-20 montre le comportement thermique des deux matériaux, HDL_{opt} et HDLC500_{opt}, analysés avec l'ATG et l'ATD. On constate une perte significative du poids pour le HDL_{opt} (39 % au total) par rapport au HDLC500_{opt} (12 % au total). Cela devrait être lié au fait que la calcination à 500 °C a conduit à l'élimination de la partie la plus importante

des molécules d'eau physisorbées et de l'eau dans l'espace interfoliaire et également ce traitement thermique décompose les couches des HDLs [27, 38]. En ce qui concerne la perte du poids, trois étapes consécutives distinctes ont été observées pour le matériau HDL_{opt} et deux pics endothermiques décrits par les courbes ATD apparaissent à 210 °C et à 376 °C. La première correspond à l'élimination de l'eau cristallisée et de l'eau physisorbée (16%); la deuxième perte de masse allant de 210 °C à 376 °C peut être liée à l'élimination de l'eau intercalée (15%) [30]; et la troisième étape observée au-dessus de 376 °C peut être attribuée à la perte du poids minimale (8 %). Cette dernière perte du poids était due à la déshydroxylation et à la décarbonatation, ce qui signifie la transformation de l'OH⁻ de la couche brucite et de CO₃²⁻ de l'interfoliaire en H₂O et CO₂ respectivement [38, 39].

Pour le HDLC500_{opt}, on peut observer deux étapes principales de la perte du poids; la première jusqu'à 430 °C et la seconde au-delà de 430 °C, ce qui correspond à une faible perte du poids, on suggère que cette dernière perte du poids est due à l'élimination de l'eau, de l'hydroxyde et du carbonate résiduels [26].

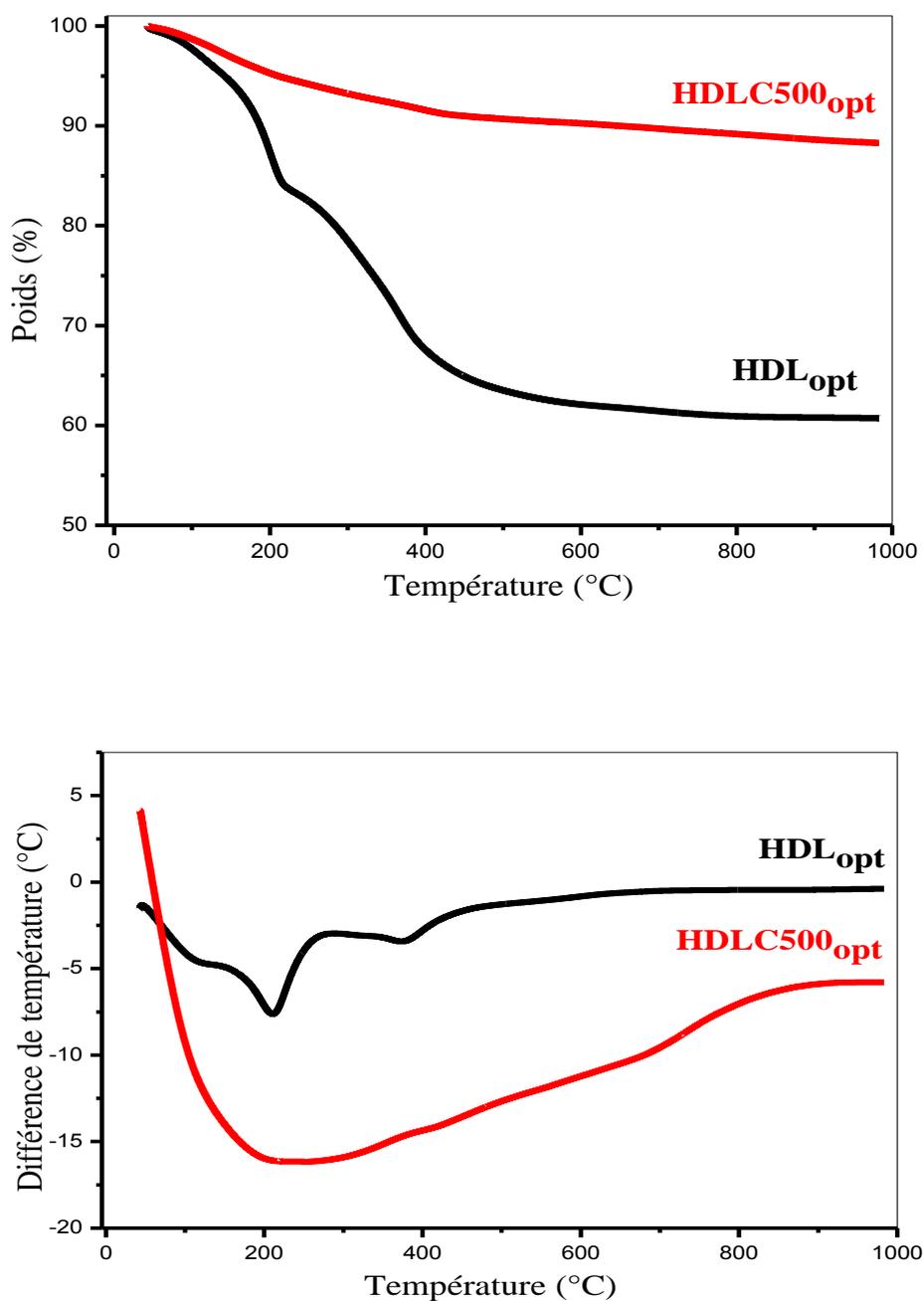


Figure III-20: ATG et ATD du HDL_{opt} et HDLC500_{opt}

II.3.7 Spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse (SRD)

Le matériau HDL_{opt} n'enregistre aucune absorption de bande significative, ce qui montre qu'il est optiquement inactif, cela est en accord avec d'autres résultats [40]. Au contraire, le matériau HDLC500_{opt} pourrait absorber la lumière dans la région du visible, notamment en dessous de 500 nm. Cette absorption est due probablement à la formation des oxydes des

métaux tels que Fe_2O_3 , CuO , qui sont actifs photocatalytiquement dans la lumière visible. Par ailleurs, la bande gap du $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$ a été estimée à 2,27, soit proche des résultats de Ramachandran et al [41], indiquant la formation du CuO et du CuFe_2O_4 . La valeur de la bande gap laisse à penser que le $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$ pourrait avoir une activité catalytique importante dans la lumière visible.

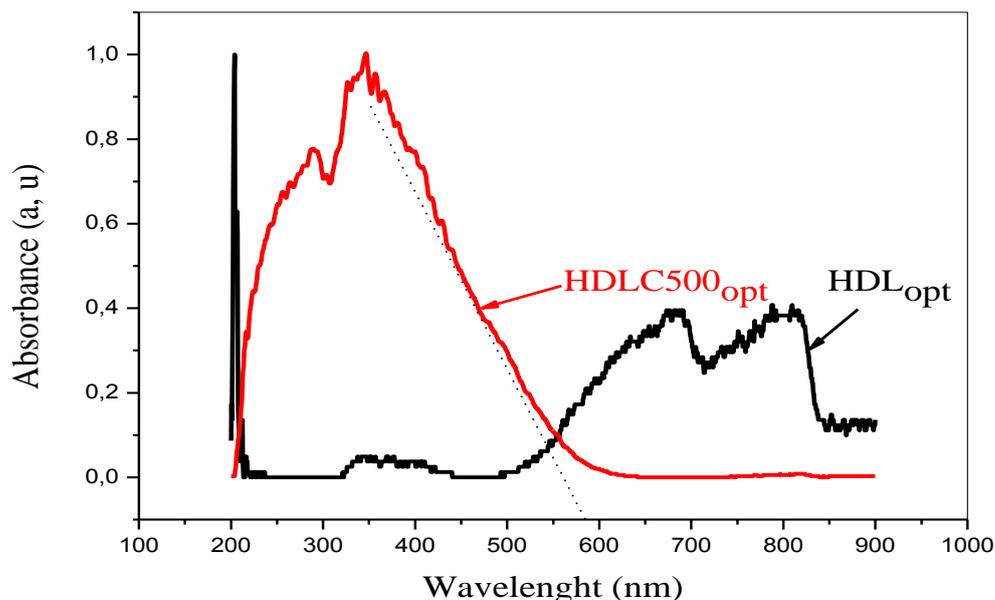


Figure III-21 : Spectre de réflectance diffuse UV-Vis de LDH_{opt} , $\text{LDHC500}_{\text{opt}}$

II.4 Etude des paramètres influençant sur l'efficacité du procédé photo Fenton-like hétérogène

II.4.1 Effet du pH initial

Le pH est un facteur important dans l'adsorption des composés organiques et devient plus crucial dans les réactions de Fenton hétérogène. La figure III-22 montre l'effet de la valeur du pH sur l'élimination du BPV en obscurité et sous UV. Dans le cas du HDL_{opt} , les résultats montrent que le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH. Par contre, pour le processus photo Fenton-like hétérogène, le taux d'élimination augmente avec la croissance du pH jusqu'à un pH optimal égale à 6,4. Alors que pour le $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$, l'élimination la plus efficace du BPV par adsorption et par la réaction de photo Fenton-like hétérogène est proche du pH naturel (6,4) et du pH = 8. La surface est chargée négativement à un pH supérieur à pH_{PZC} (8,53 et 8,77 pour HDL_{opt} et $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$, respectivement) et positivement à un pH

inférieur à ces valeurs; par conséquent, les molécules du colorant anionique (BPV) ont été attirés vers les sites d'adsorption du HDL à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. Ce phénomène n'a pas été observé après la calcination car les HDLs ont perdu certaines caractéristiques texturales et structurales en raison de la formation des oxydes métalliques sur la surface.

L'activité catalytique est plus importante dans le milieu alcalin pour le HDL_{opt} et le $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$; ce phénomène peut être lié aux espèces de cuivre contenues dans les HDLs, puisque le cuivre peut accélérer la génération des radicaux OH^\bullet efficacement à pH neutre et alcalin [42].

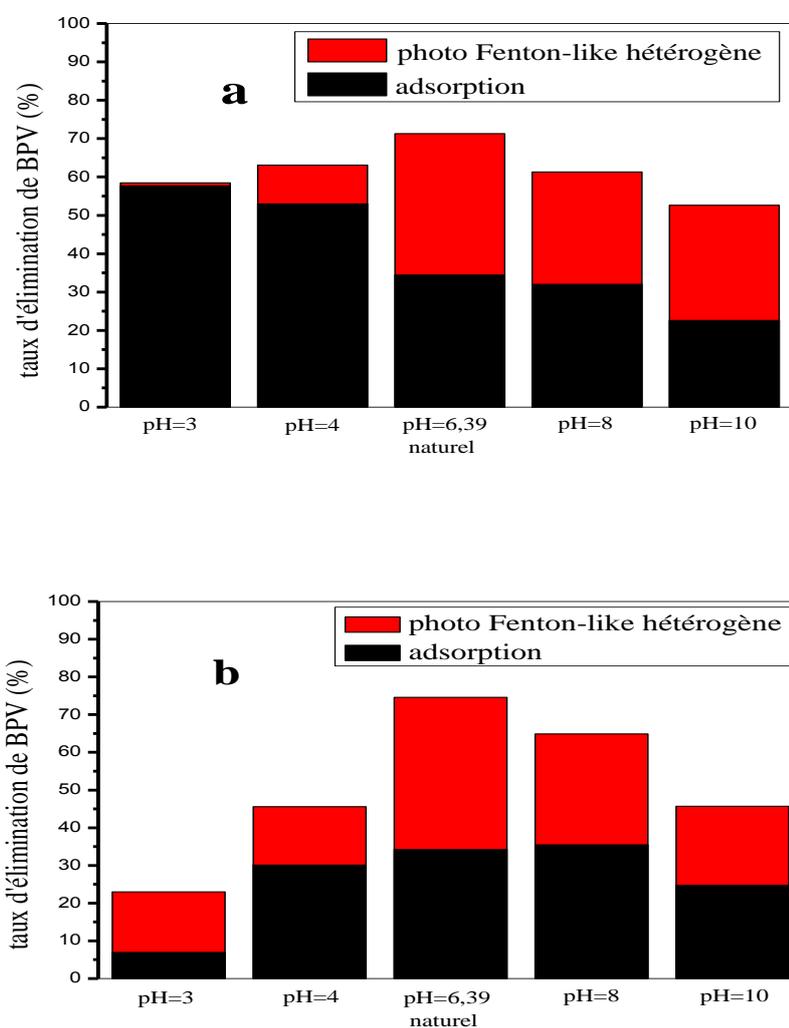


Figure III-22 : Effet de pH sur l'élimination du BPV par adsorption et photo Fenton-like hétérogène (a) HDL_{opt} , (b) $\text{HDLC500}_{\text{opt}}$. Conditions opératoires : $[\text{HDL}] = [\text{HDLC500}] = 0.5$ g/L, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 15.8$ mM, $[\text{BPV}] = 50$ mg/L.

II.4.2 Effet de concentration du BPV

D'après la figure III-23, il est clair que pour le HDL_{opt}, le taux de dégradation diminue en augmentant la concentration du polluant (taux d'élimination est de 75.26, 49.75, 37.77 et 13.82 % obtenus pour 10, 20, 50 et 100 mg/L, respectivement).

Cette diminution peut être attribuée probablement à une concentration insuffisante des radicaux libres comparée à une grande quantité des molécules polluantes disponibles. De plus, une forte concentration du BPV peut empêcher les photons d'atteindre les sites actifs en formant un filtre interne et empêcher ainsi leur implication dans la réaction de photo Fenton-like hétérogène. De manière concevable, une grande quantité des molécules organiques adsorbées par le matériau peut occuper les sites actifs, ce qui conduit à une réduction des performances catalytiques des catalyseurs [43]. Cependant, pour le HDLC500_{opt}, l'effet de la concentration du polluant a peu d'impact sur le taux de dégradation, soit 37,35, 40,72, 33,43 et 40,9 % obtenus pour 10, 20, 50 et 100 mg/L, respectivement. Il est connu que la calcination modifie la morphologie de la surface des matériaux par la destruction des couches et la formation des oxydes mixtes; on peut donc penser que le mécanisme de la dégradation catalytique a changé et devient plus compliqués.

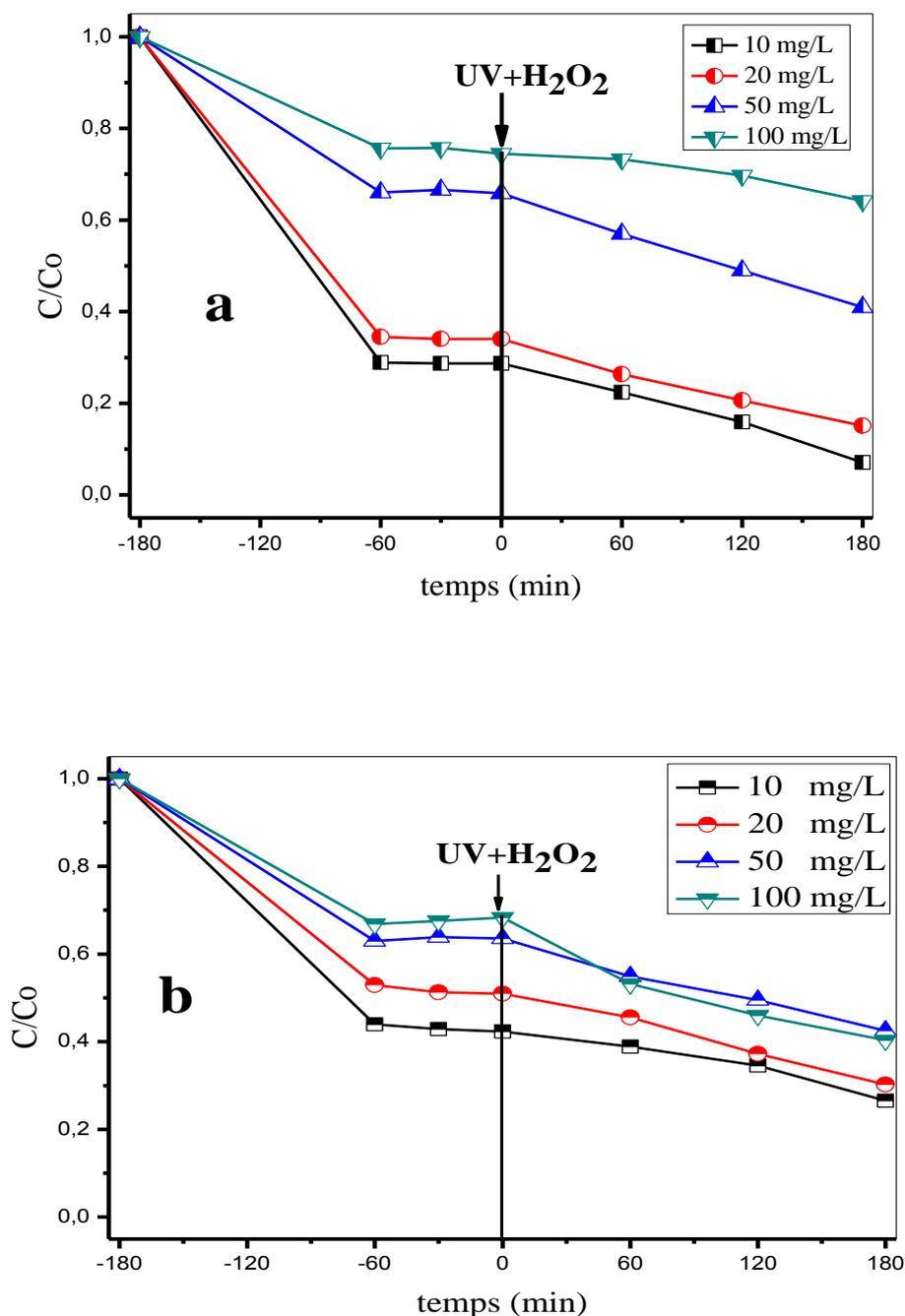


Figure III-23 : Effet de concentration du BPV sur l'efficacité de dégradation (a) HDL_{opt}, (b) HDLC500_{opt}. Conditions opératoires : pH = 6.4, [HDL] = [HDLC500] = 0.5 g/L, [H₂O₂] = 15.8 mM,.

II.4.3 Effet de concentration du catalyseur

On peut observer sur la figure III-24 que l'élimination du BPV par adsorption sur HDL_{opt} et HDLC500_{opt} a été améliorée avec l'augmentation du catalyseur. Probablement, cette

amélioration est liée à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption et de catalyse. Le rendement de dégradation par le procédé de photo Fenton-like hétérogène croît avec l'augmentation de la dose du catalyseur jusqu'à une valeur optimale égale à 0,5 g/L. Une augmentation de la quantité des radicaux libres formés due à l'augmentation de la quantité du catalyseur, particulièrement, les sites actifs libres disponibles sur la surface du catalyseur. Par conséquent, cette disponibilité des OH^\bullet conduit à une amélioration de l'efficacité de dégradation du BPV [43].

Au-delà de cette valeur optimale de la masse du HDL_{opt} , la diminution du rendement d'élimination peut s'expliquer par la turbidité de la solution qui cause une forte réduction de pénétration des photons dans le liquide, ce qui induit une diminution du nombre total de photons pouvant réagir avec le H_2O_2 [44]. De plus, les espèces de Fe et de Cu dissoutes en excès provenant du catalyseur peuvent être présentées comme des éléments inhibiteurs des réactions d'oxydation [45, 46] :



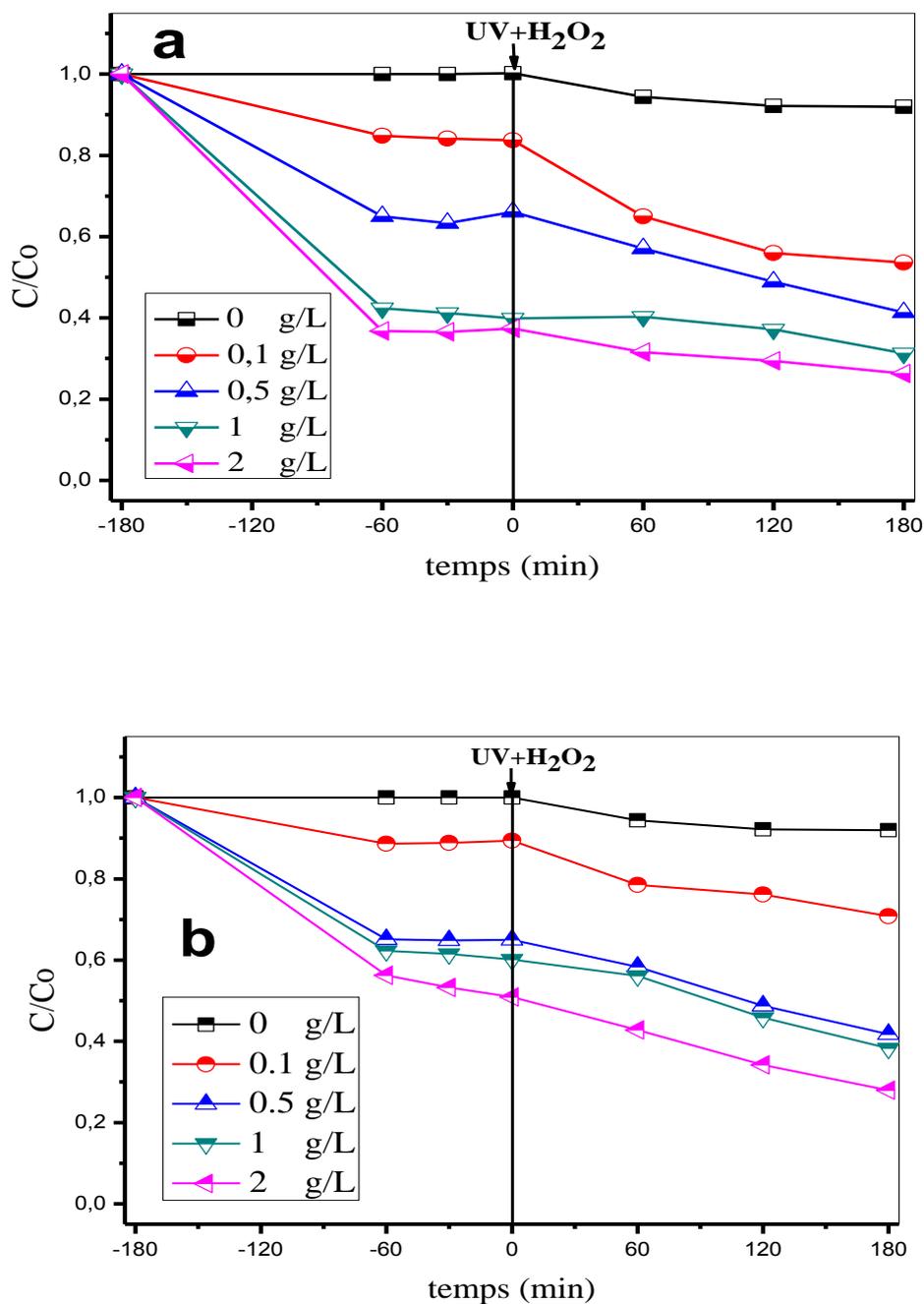


Figure III-24 : Effet de concentration des catalyseurs sur l'efficacité de dégradation :

(a) HDL_{opt}, (b) HDLC500_{opt}. Conditions opératoires : pH = 6.4, [H₂O₂] = 15.8 mM, [BPV] = 50 mg/L.

II.4.4 Effet de concentration de H₂O₂

L'oxydant H₂O₂ est un paramètre important pour la dégradation des molécules organiques dans le système photo Fenton-like hétérogène, car il est considéré comme un précurseur des

radicaux libres. La quantité stœchiométrique de H₂O₂ nécessaire pour une minéralisation complète de 50 mg/L de BPV est de 2,85 mM, calculée à partir de la réaction d'oxydation (III-9).

Les résultats obtenus illustrés sur la Figure III-25 indiquent qu'aucune dégradation du BPV ne s'est produite pendant trois heures de photolyse sans H₂O₂. La dégradation du BPV est accélérée avec une concentration en H₂O₂ augmentant de 2,85 à 15,8 mM; tandis qu'au-delà de cette quantité, l'ajout de H₂O₂ a diminué les performances photocatalytiques. L'effet bénéfique de la présence de H₂O₂ peut être attribué à l'augmentation de la concentration en radicaux libres générée par l'oxydation photocatalytique du H₂O₂, selon l'équation:



La diminution de l'efficacité de dégradation du colorant au-dessus de 15,8 mM de H₂O₂ est due à un effet d'inhibition de H₂O₂, qui peut être démontrée par les équations suivantes [63,64]:



La concentration optimale en H₂O₂ est donc de 15,8 mM. C'est plus que la valeur théorique (2,58 mM) donnée ci-dessus; on peut suggérer que deux phénomènes peuvent expliquer cette différence, l'évaporation de H₂O₂ et les réactions parallèles qui consomment l'H₂O₂ [65]:



La quantité vraie de H₂O₂ ayant réellement réagi dans la solution est donc nettement inférieure à la quantité ajoutée.

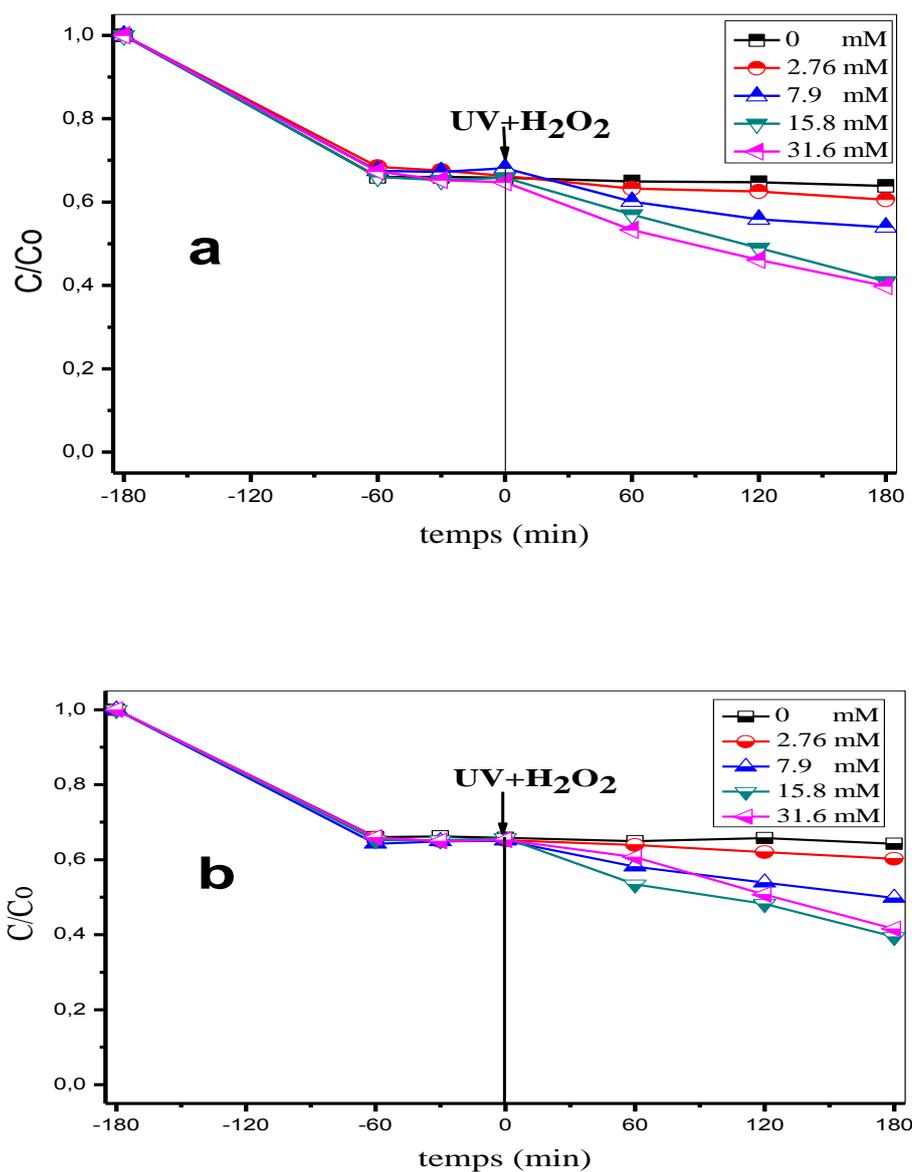


Figure III-25 : Effet de concentration de H_2O_2 sur l'efficacité de dégradation:

(a) HDL_{opt} , (b) $HDLC500_{opt}$. Conditions opératoires : $pH = 6.4$, $[HDL] = [HDLC500] = 0.5$ g/L, $[BPV] = 50$ mg/L.

II.5 Etude de stabilité et réutilisation des catalyseurs

Dans le procédé de catalyse hétérogène, la dissolution de métal est un facteur très important car elle affecte les performances catalytiques à long terme et peut entraîner une pollution secondaire par ces ions métalliques [47].

Afin d'évaluer la stabilité et la rentabilité des catalyseurs étudiés, des échantillons du mélange réactionnel ont été prélevés au cours du traitement et filtrés sur des membranes de 0,45 μm , puis analysés avec la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) pour déterminer la quantité de fer et de cuivre libéré par les matériaux HDL_{opt} et HDLC500_{opt}. De plus, ces catalyseurs ont été réutilisés trois fois successives, en gardant les mêmes conditions expérimentales. Après chaque utilisation, le catalyseur a été lavé plusieurs fois à l'eau. Les résultats correspondants sont présentés sur la figure III-25.

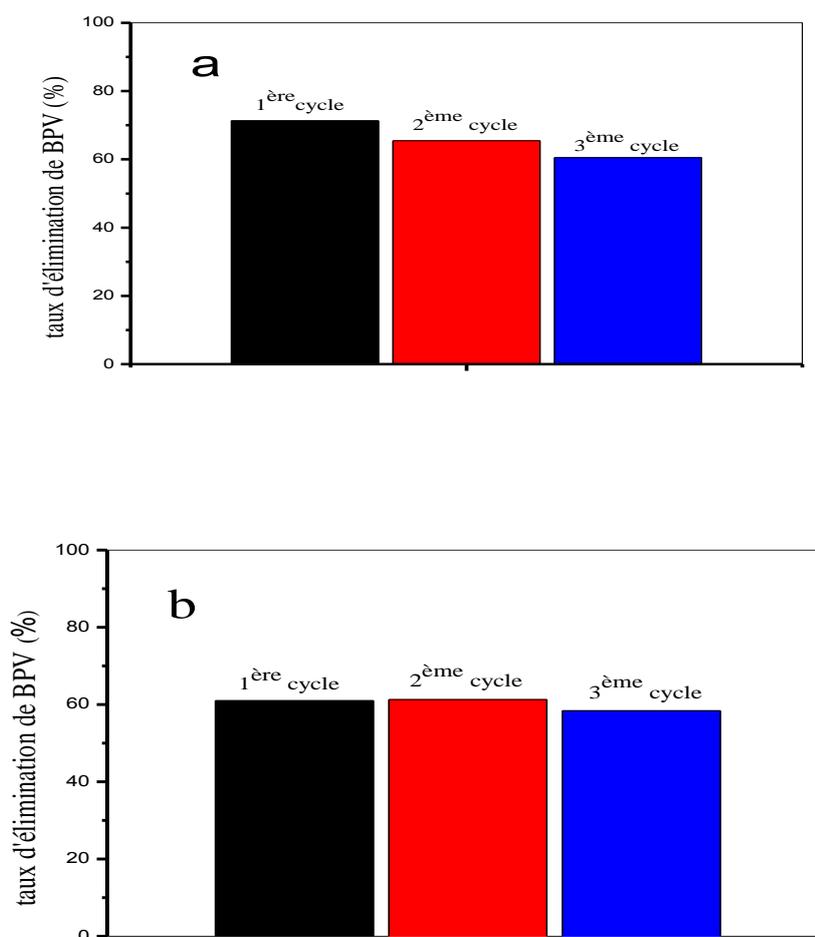


Figure III-26 : Réutilisation des catalyseurs (a) HDL_{opt}, (b) HDLC500_{opt}. Conditions opératoires : pH = 6.4, [HDL] = [HDLC500] = 0.5 g/L, [H₂O₂] = 15.8 mM, [BPV] = 50 mg/L.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination reste constante après trois cycles d'utilisation avec le catalyseur HDLC500_{opt} par rapport à HDL_{opt} (Figure III-25). Cette différence peut être due à la formation des oxydes métalliques à haute stabilité thermique sur la surface du HDL calciné (HDLC500_{opt}) [26].

La détermination de Cu^{2+} et de Fe^{3+} dissous dans la solution à pH naturel (6,4) montre une très faible dissolution du fer, 11,31 et 8,25 $\mu\text{g/L}$ (tableau III-5) pour le HDL_{opt} et HDLC500_{opt} respectivement, ce qui représente 7×10^{-3} et 9×10^{-3} % de la teneur totale en Fe dans les catalyseurs HDL_{opt} et HDLC500_{opt}, respectivement. Ces résultats confirment ce qui a rapporté dans la littérature qu'à un pH supérieur à 5, la dissolution du fer est négligeable [46]. Ganiyo et al [48] ont trouvé une faible concentration de fer dissout qui ne dépasse pas 0,06 et 0,009 mg/L à pH = 5,83 et 7,1, respectivement, pour un système Electro-Fenton.

Contrairement au fer, la dissolution du cuivre est apparue importante, il était 1,88 et 0,12 mg/L pour HDL_{opt} et HDLC500_{opt} respectivement (tableau III-5), ce qui correspond à 6,69 et 0,54 % du Cu total des catalyseurs HDL_{opt} et HDLC500_{opt}, respectivement. Donc, on peut conclure que la diminution des performances catalytiques est provient essentiellement de la perte des cations Cu^{2+} . D'autres raisons peuvent également être mentionnées pour expliquer la réduction de l'efficacité de la dégradation des polluants, telles que des modifications de l'état des sites actifs à la surface du catalyseur, une obstruction des pores par les particules en suspension, ainsi que la nature des espèces organiques [49, 50].

Timofeeva et al [50] ont constaté que l'agrégation de Cu et Fe après le premier cycle catalytique provoque une dissolution du fer du catalyseur FeCuAl-MM et conduit à une diminution de l'activité catalytique dans le deuxième cycle de l'oxydation du phénol.

Il est important de veiller à ce que les métaux dissout des catalyseurs dans la solution ne dépassent pas une certaine limite fixée par la réglementation en vigueur ou autrement, les HDL ne doivent pas contenir des métaux toxiques [26]. La directive de l'Union européenne impose que la concentration de fer dans les effluents d'eaux usées soit inférieure à 2 ppm [16], et pour le cuivre, l'Agence de protection de l'environnement du U.S.A « US Environmental Protection Agency » impose une limite de 1 ppm [46].

En se basant sur les résultats obtenus, le HDLC500_{opt} peut être considéré comme un catalyseur qui répond aux exigences économiques et environnementales.

Table III-5 : Concentration du fer et du cuivre dissout dans le milieu réactionnel

Catalyseur/ion dissout	Fe dissout (ug/L)	Cu dissout (mg/L)
HDL _{opt}	11.31	1.88
HDLC500 _{opt}	8.25	0.12

II.6 Mécanisme de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène en utilisant HDL_{opt} et HDLC500_{opt}

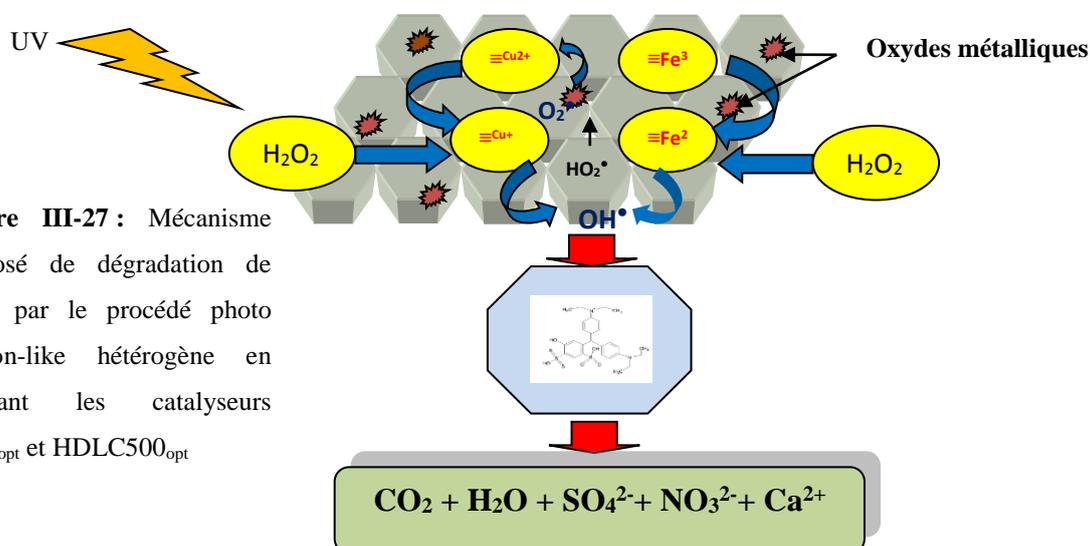


Figure III-27 : Mécanisme proposé de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène en utilisant les catalyseurs HDL_{opt} et HDLC500_{opt}

Le mécanisme proposé de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène en utilisant les catalyseurs HDL_{opt} et HDLC500_{opt} est basé sur des travaux similaires dans la littérature [51–53], due aux insuffisances des données expérimentales pour bien déterminer les réactions entre le catalyseur, l'oxydant et le micropolluant organique en présence des photons d'UV.

Premièrement, les sites actifs sur la surface du solide (MgCuFe-CO₃), notamment, les espèces de fer et de cuivre contribuent à la décomposition catalytique du H₂O₂, et les ions de ≡Fe³⁺ et ≡Cu²⁺ eux-mêmes ont réduit, selon les réactions suivantes :



Deuxièmement, les $\equiv\text{Cu}^+$ et $\equiv\text{Fe}^{2+}$ généré pourrait rapidement oxyder le H_2O_2 pour produire des radicaux OH^\bullet et régénérer le $\equiv\text{Cu}^{2+}$ et $\equiv\text{Fe}^{3+}$ (réactions (III-48) et (III-49)), ce qui rend la réaction se dérouler de manière circulaire, jusqu'à ce que le H_2O_2 soit entièrement consommé.



Les radicaux OH^\bullet ont la capacité d'attaquer les molécules organiques polluantes BPV, pour les rendre en composés inorganiques moins toxiques (CO_2 , H_2O , SO_4^{2-} , NO_3^{2-} , Ca^{2+}).

Certaines molécules de BPV peuvent adsorber par les HDLs, et dans ce cas le phénomène adsorption/désorption intervient dans la réaction catalytique de ces molécules organique avec toutes les étapes de catalyse hétérogène à l'interface solide-liquide.

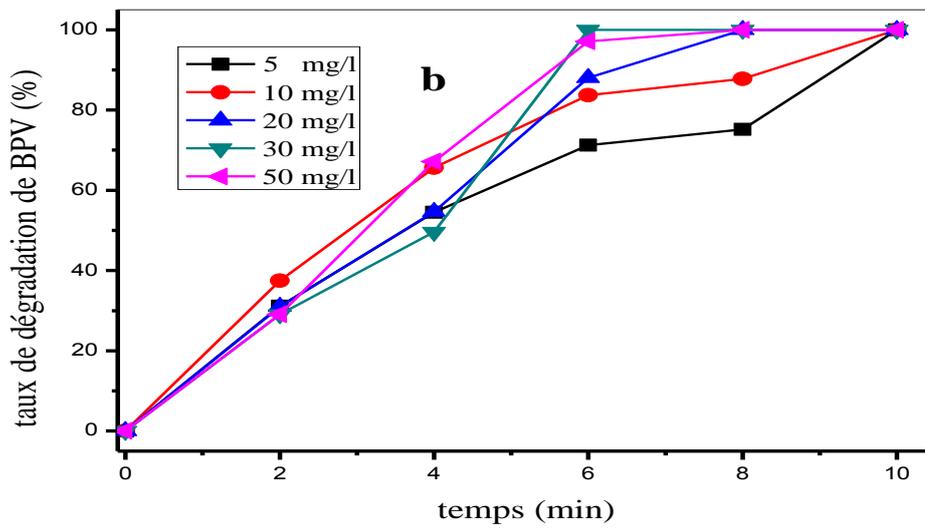
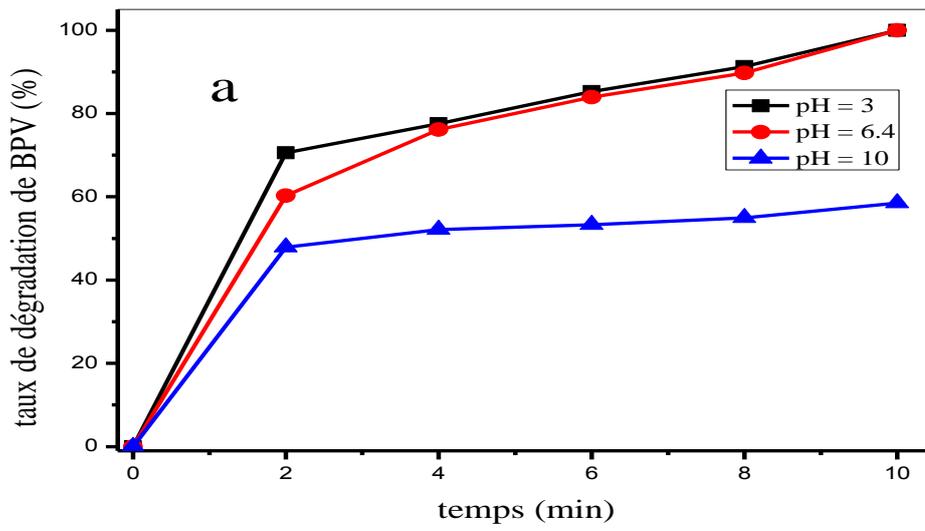
I. Etude de dégradation de BPV par le procédé Fenton-like assisté par l'irradiation des microondes

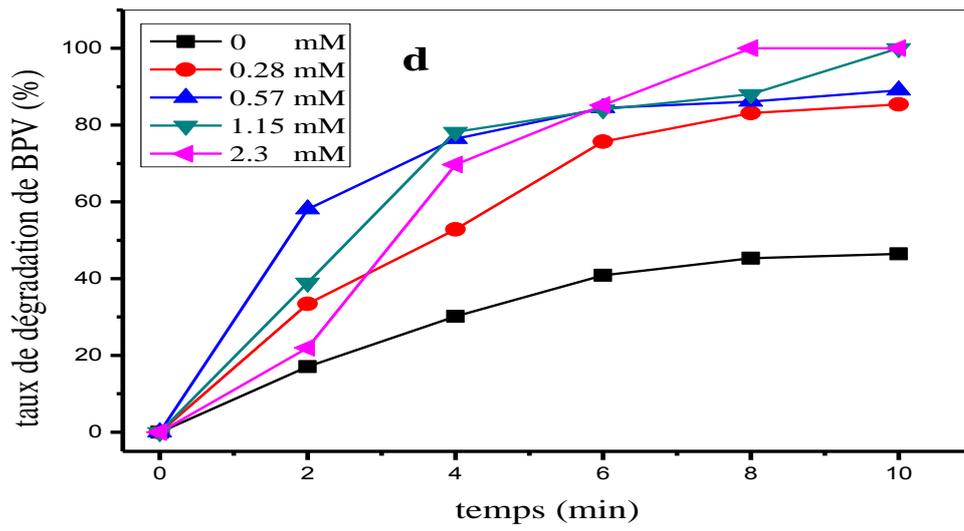
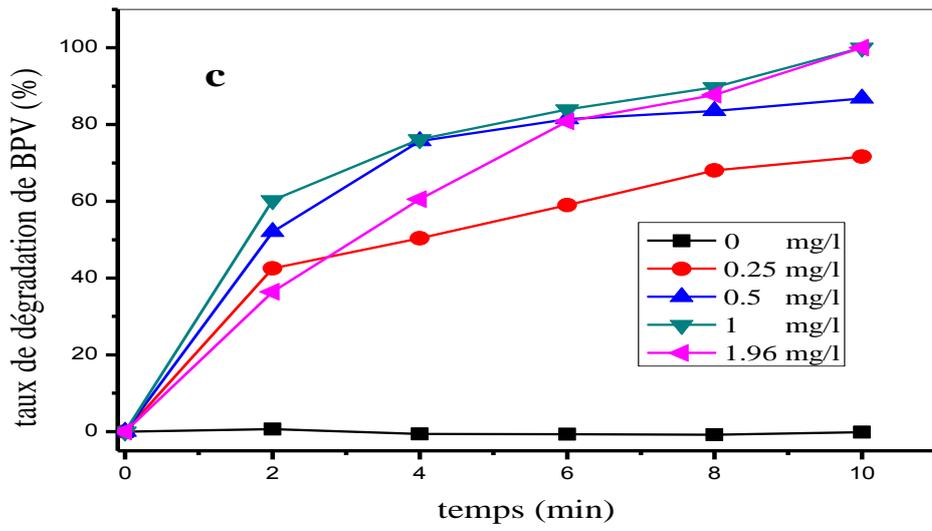
III.1 Etude de dégradation de BPV par Fenton-like homogène

Cette partie consiste à étudier la dégradation du micropolluant BPV par le procédé Fenton-like homogène sous l'irradiation des microondes en utilisant les catalyseurs du fer et du cuivre en présence de l'oxydant H_2O_2 .

III.1.1 Etude de dégradation de BPV par le système MO/ Fe^{3+} / H_2O_2

Dans cette partie nous avons étudié les principaux facteurs influençant le procédé Fenton-like assisté par les microondes. En général, le pH, la concentration de polluant, de l'oxydant, du catalyseur et la puissance de l'irradiation du MO sont considérés les paramètres les plus affectant de la réaction d'oxydation par Fenton-like assisté par les microondes. Toutes les conditions opératoires sont mentionnées dans le chapitre II, ainsi que la démarche expérimentale. Les résultats sont présentés dans les figures III-27.





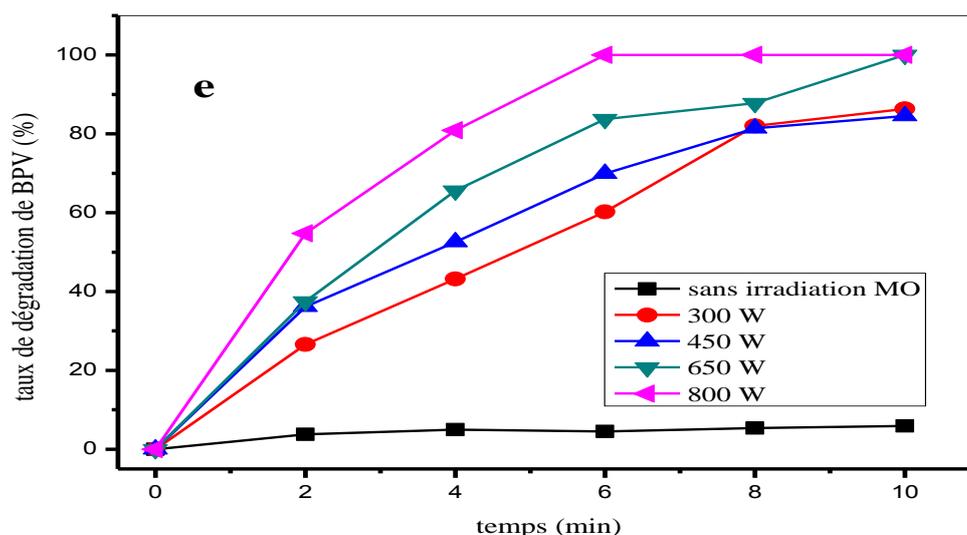


Figure III-28 : Les principaux facteurs influençant le système Fenton-like homogène MO/Fe³⁺/H₂O₂. (a) : Effet de pH, (b) : Effet de concentration de BPV, (c) : Effet de concentration de Fe³⁺, (d) : Effet de H₂O₂, (e) : Effet de la puissance du MO.

La figure III-27a montre l'effet de pH sur l'efficacité de dégradation de BPV. Il est clair que l'efficacité de dégradation est nettement supérieure à pH initial 3 et 6.55, qui atteinte 100 % dans 10 min, alors que cet efficacité ne dépasse pas 59 % à pH initial égal à 10. Il a été montré par plusieurs chercheurs [54, 55] que le pH acide est le pH optimum pour la réaction de Fenton classique ou Fenton assisté par MO. Cependant, dans notre étude, le taux de dégradation efficace pour le pH initial près de neutre (6.55) est expliqué par la diminution du pH de milieu de 6.55 à environ 3 à la fin de la réaction. La chute de taux de dégradation en milieu alcalin (pH_{initial} = 10) est due principalement à la précipitation des Fe³⁺ sous forme de Fe(OH)₃ en présence d'un excès de OH⁻ [56] selon la réaction suivante :



Les résultats illustrés sur la figure III-28b montre l'efficacité de dégradation en fonction de temps pour différentes concentrations de micropolluant. La première remarque qui peut être attiré notre attention, c'est la vitesse de dégradation qui augmente significativement avec l'augmentation de concentration du polluant, alors que logiquement en présence d'une grande quantité des molécules polluantes, le taux de dégradation diminue due à l'insuffisance des radicaux libres venant de la décomposition du H₂O₂ [54, 57]. La seule cause qu'on peut suggérer pour expliquer ce phénomène est la participation des radicaux des sulfates SO₄^{2•}

dans la réaction de l'oxydation. Ces radicaux des sulfates sont produits aux premières minutes de la dégradation du colorant BPV selon la réaction de minéralisation (III-9).

L'efficacité de la concentration du catalyseur Fe^{3+} sur le taux de dégradation de BPV en milieu homogène est mentionnée sur la figure III-28c. Le rôle de catalyseur est majeur pour tous les systèmes d'oxydations Fenton [58, 59], parce qu'il accélère la vitesse de décomposition de l' H_2O_2 , selon les équations suivantes [3, 60, 61]:



Dans les procédés de Fenton en général, il est nécessaire de définir une concentration optimale de point de vue économique (prix de catalyseur), et la rentabilité du processus (l'excès du catalyseur conduits aux réactions parasites qui abaissent le rendement) [3]. Dans ce travail, la concentration optimale du fer (Fe^{3+}) est égale à 1 mg/L, au-delà de cette valeur, le taux de dégradation est diminué, cette diminution est due principalement à l'effet des réactions parallèles qui consomment les radicaux libres en compétition avec les réactions d'oxydations de BPV.



En ce qui concerne l'effet de concentration de l'oxydant utilisé dans ce travail, la figure III-28d montre que l'efficacité de dégradation de BPV augmente en présence de plus de quantité de l'oxydant jusqu'à une valeur optimale, au-delà de cette valeur, on distingue un décroissement de l'efficacité de dégradation. L'eau oxygénée est le précurseur des radicaux libres, donc la présence d'une grande quantité de celui-ci peut conduire à la production d'une grande quantité des radicaux libres, et par conséquent mène à une efficacité de dégradation plus élevés. L'excès de l'oxydant a un effet négatif sur l'efficacité de dégradation, comme nous avons observé au-delà de la concentration optimale, ces résultats est en accord avec la littérature [62, 63]. Ce phénomène est peut généralement expliqué par les réactions parallèles qui consomment les radicaux libres selon les équations suivantes [55, 64]:





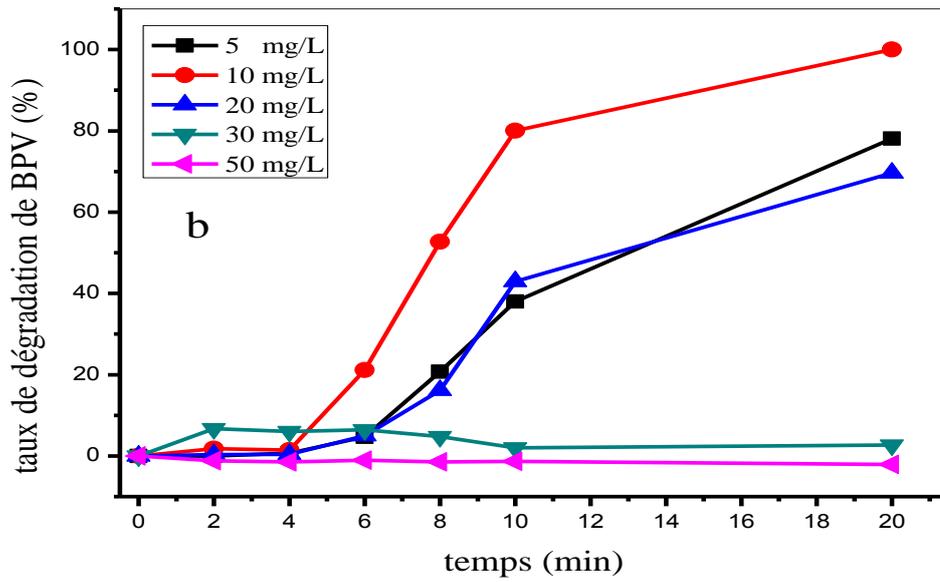
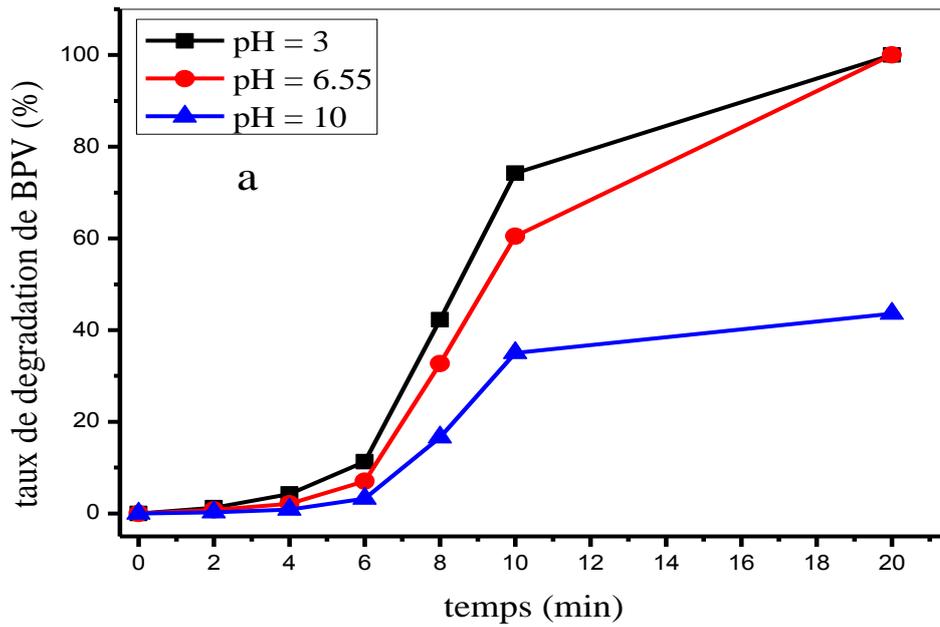
Pour bien choisir le domaine de concentration de l'oxydant étudié, il est préférable de déterminer la concentration théorique qui peut être calculé à partir de la réaction de minéralisation. Selon l'équation de minéralisation théorique de BPV (III-9), la quantité nécessaire de l' H_2O_2 pour une minéralisation complète de 10 mg/L de BPV est égale à 0.517 mM. On note que la concentration optimale déterminé expérimentalement est supérieure à cette valeur théorique. Cette différence est due probablement à la perte de l'oxydant H_2O_2 par évaporation pendant le chauffage par le MO. Par conséquent, la concentration optimale de H_2O_2 doit être déterminée expérimentalement.

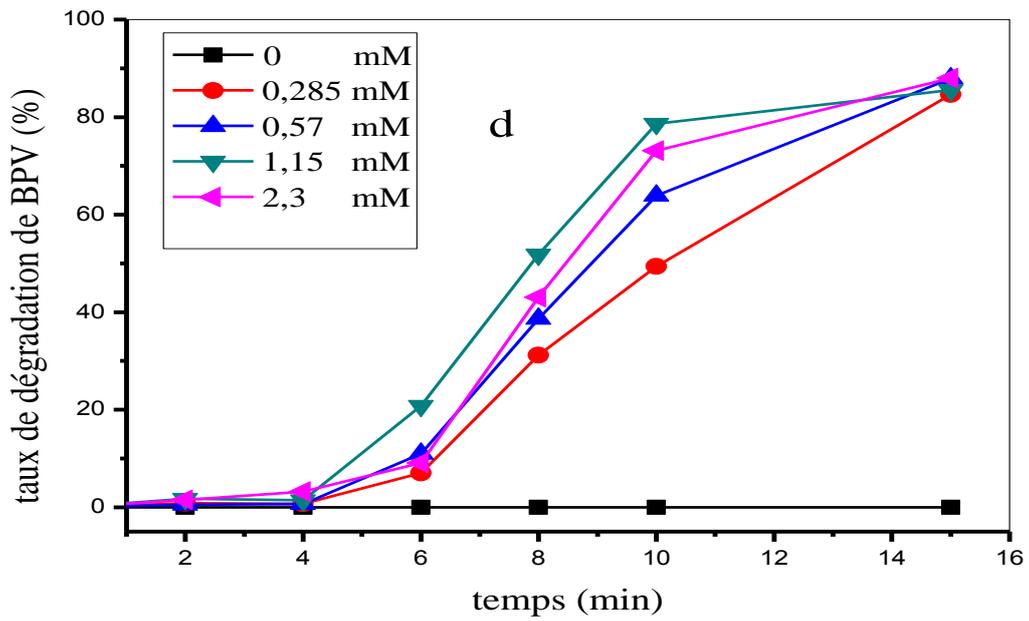
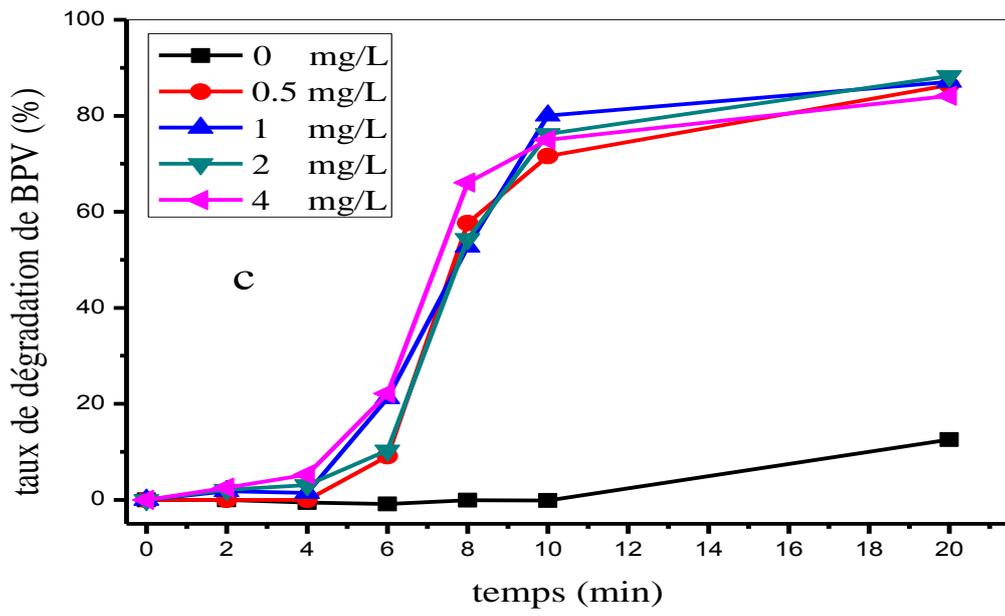
L'étude de l'effet de la puissance de chauffage par MO est réalisée dans ce travail dans le domaine [300-800] W. Nous avons constatés comme montré la figure III-28e, que les microondes ont un effet très significatif sur l'efficacité de dégradation qui passe de 65 % dans 10 min en absence de chauffage par le MO, jusqu'à 100 % dans 3 min en présence de l'irradiation par le MO avec une puissance de 800 W. L'irradiation par le MO provoque une augmentation de la température de la solution due au phénomène connu sous le nom de « hot spot » [57]. Cependant un maximum des radicaux libres ont été produit selon la réaction de décomposition de l' H_2O_2 suivante [65]:



III.1.2 Etude de la dégradation du BPV par le système MO/ Cu^{2+} / H_2O_2

Les principaux facteurs qui ont été étudié pour le système MO/ Cu^{2+} / H_2O_2 sont ; le pH, la concentration de H_2O_2 , de polluant, de catalyseur et la puissance du MO. Toutes les conditions opératoires sont mentionnées dans le chapitre II, ainsi que la démarche expérimentale. Les résultats ont été présentés dans la figure III-29.





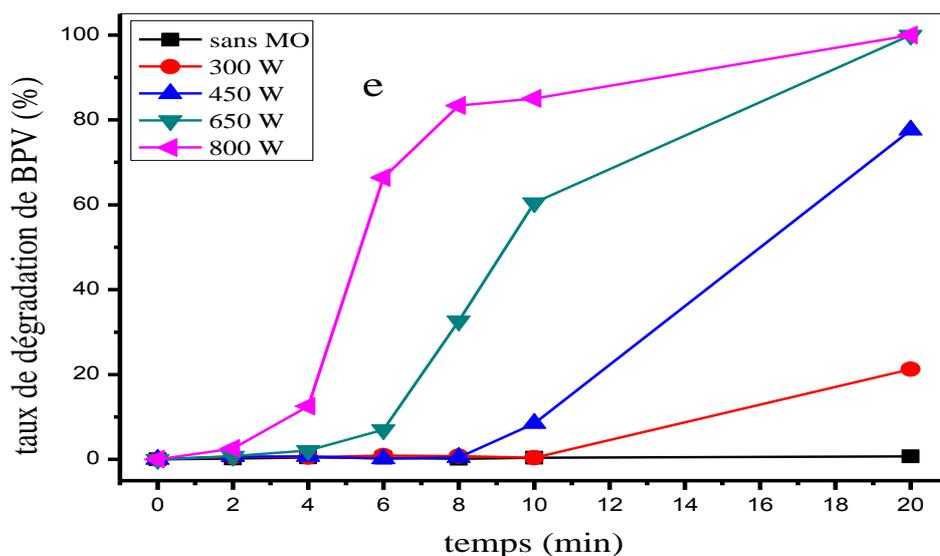


Figure III-29 : Les principaux facteurs influençant le système Fenton-like homogène MO/Cu²⁺/H₂O₂. (a) : Effet de pH, (b) : Effet de concentration de BPV, (c) : Effet de concentration du Fe³⁺, (d) : effet de H₂O₂, (e) effet de la puissance du MO.

La figure III-29a présente les résultats obtenus pour l'étude de l'effet de pH sur le procédé MO/Cu²⁺/H₂O₂. Le procédé est efficace à pH acide et même à pH près de neutre, ce qui le rend applicable pour les eaux usées réelle de point de vue économique et environnementale [56]. La limite de l'efficacité de dégradation à pH=10 est due probablement au précipitation de Cu²⁺ sous forme de Cu(OH)₂ selon l'équation :



L'effet de la concentration initiale de BPV par le procédé MO/Cu²⁺/H₂O₂ a été étudié avec différentes concentrations de BPV variant de 5 à 50 mg/L. les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-29b. On peut voir une augmentation de taux de dégradation de 78 % à 100 % dans 20 min d'irradiation en passant de 5 mg/L à 10 mg/L de concentration de polluant, respectivement, cet accroissement est due probablement au radicaux libres SO₄^{2•} qui contribuent à la réaction de l'oxydation. Ces radicaux venant de la minéralisation du BPV. Ce phénomène n'intervient pas pour les concentrations les plus élevés du BPV. Il est claire que l'efficacité de dégradation diminue à 70 % pour la concentration de 20 mg/L, et une inhibition totale pour les concentrations 30 et 50 mg/L. ces résultats montrent que le procédés MO/Cu²⁺/H₂O₂ est inefficace pour la dégradation des concentrations élevés du polluant BPV.

La figure III-29c montre l'effet de la concentration du catalyseur Cu^{2+} sur le taux de dégradation du BPV, l'accroissement de la quantité du catalyseur favorise la réaction d'oxydation jusqu'à une valeur optimale de 1 mg/L, au-delà de cette valeur, l'ajout du catalyseur devient inefficace. En présence de plus des ions Cu^{2+} , la décomposition de H_2O_2 est accélérée significativement pour produire les radicaux libres OH^\bullet , et par conséquent le taux de dégradation de BPV augmente, c'est le cas observé pour la plage de 0 à 1 mg/L de concentration de Cu^{2+} .

Au-delà de la concentration optimale de Cu^{2+} , l'effet de l'ajout du catalyseur devient inefficace, cela peut être due à l'insuffisance des molécules de H_2O_2 dans la solution, puisque toute la quantité de H_2O_2 a été décomposé par 1mg/L de Cu^{2+} . Des résultats similaires ont été rapporté par Cai et al [54], Tony et Mansour [66] et Qi et al [67].

Concernant l'effet de concentration de H_2O_2 sur le taux de dégradation de BPV, les résultats obtenus ont été présentés dans la figure III-29d. En absence de l'oxydant, le taux de dégradation de BPV est nul, parce que l' H_2O_2 est la source unique des radicaux libres dans la réaction Fenton-like homogène. Il est claire, que le taux de dégradation de BPV augmente au cours de l'irradiation avec l'accroissement de concentration de l'oxydant jusqu'à une valeur optimale 1.15 mM. On peut distinguer, qu'un nouvel ajout de H_2O_2 plus que la valeur optimale en double, a un effet négatif sur la vitesse d'oxydation de BPV. La présence d'un excès de l'oxydant favorise l'apparition des réactions parasites qui consomment les radicaux OH^\bullet [64].

Comme montré les résultats illustrés sur la figure III-29e, l'irradiation par le MO, a un effet clair sur l'amélioration de rendement de l'oxydation de BPV. En absence des microondes et après 20 min d'irradiation, nous avons remarqués qu'aucune dégradation de BPV a été enregistrée, alors une dégradation complète de BPV a été obtenu avec une puissance de MO de 650 et 800 W. Plus la puissance du MO est élevée, plus la température du milieu réactionnel est augmentée, et la probabilité de collision entre les molécules augmente, ce qui rend la vitesse de la réaction d'oxydation plus rapide [54, 68].

III.1.3 Mécanisme proposé de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like homogène sous l'irradiation de la microonde

Le mécanisme réactionnel de l'oxydation d'une molécule organique dans un milieu aqueux par Fenton-like homogène ou hétérogène sous l'irradiation par le MO, reste encore compliqué malgré tous les propositions rapportés par plusieurs chercheurs [58, 61, 69].

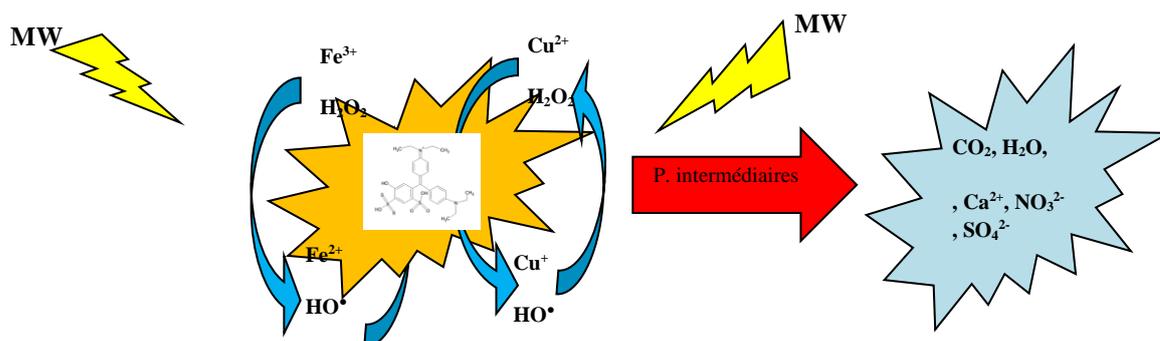
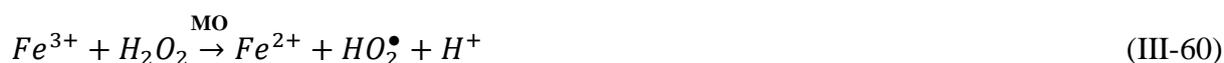


Figure III-30 : Mécanisme proposé de la réaction d'oxydation de BPV par le procédé Fenton-like homogène sous l'irradiation par le MO

Le procédé MO/Fenton-like est basé sur la production des radicaux libres, notamment les OH^\bullet qui sont les plus actifs en comparaison avec $\text{O}_2^{\bullet-}$. En système homogène, les microondes ont accéléré les réactions catalytiques de décomposition de H_2O_2 afin de produire les OH^\bullet .

En premier lieu, les réactions sont initiées par la réduction des cations Fe^{3+} et Cu^{2+} en Fe^{2+} et Cu^+ respectivement, le rôle des microondes est d'accélérer les réactions par l'augmentation des collisions entre les réactifs :



Par la suite, les espèces réduites contribuent aux réactions de formation des radicaux libres OH^\bullet , selon les réactions suivantes :



En plus, sous l'irradiation de MO, le H_2O_2 peut décomposer en deux molécules de OH^\bullet (réaction III-58).

Les molécules organiques (le BPV dans ce cas) sont attaquées par les radicaux libres, et conduits à la formation des produits intermédiaires, et en présence des quantités suffisantes des OH^\bullet , ces composés peuvent également oxydés en CO_2 , H_2O , sulfates, nitrates, et calcium (voir la réaction de minéralisation III-9).

III.2 Etude de la dégradation du BPV par Fenton-like hétérogène sous l'irradiation du MO

Dans cette partie on a utilisé les mêmes catalyseurs synthétisés dans le chapitre II et appliqués pour le procédé photo Fenton-like hétérogène. Rappelons que l'optimisation a été réalisée selon les conditions de photo Fenton-like hétérogène, et on a gardé uniquement les mêmes appelées HDL_{opt} et $\text{HDL}_{\text{C500}_{\text{opt}}}$.

III.2.1 Etude de la dégradation du BPV par le système MO / HDL_{opt} / H_2O_2

Dans cette partie, nous avons étudié la performance du système $\text{MO}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HDL}_{\text{opt}}$ sur la dégradation du BPV à pH initial près de neutre (6.55), en utilisant HDL_{opt} comme catalyseur hétérogène. Afin d'évaluer l'efficacité du procédé, nous avons testé la dégradation du BPV par : MO seul, HDL_{opt} seul et $\text{MO}/\text{HDL}_{\text{opt}}$.

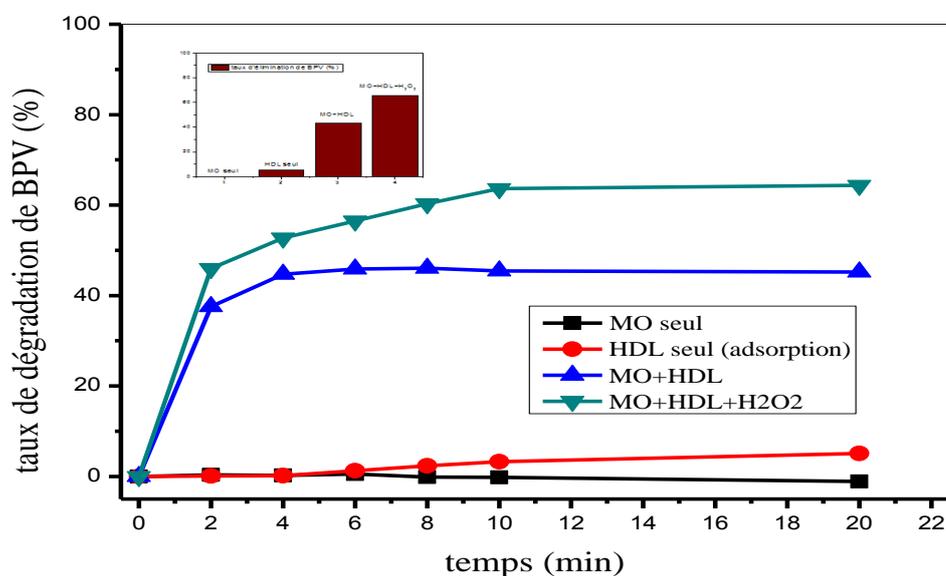


Figure III-31 : Dégradation de BPV par le système $\text{MO}/\text{HDL}_{\text{opt}}/\text{H}_2\text{O}_2$

Les résultats obtenus mentionnés sur la figure III-31 montrent qu'aucune dégradation n'a été enregistrée pendant 20 min d'irradiation par le MO seul, alors que l'adsorption sur le HDL_{opt}

n'élimine que 5% du polluant. La combinaison entre le MO et le catalyseur HDL_{opt}, augmente le rendement de dégradation jusqu'à 43 %, et l'utilisation de l'oxydant H₂O₂ augmente encore l'efficacité de dégradation à plus de 65%. On peut expliquer l'inefficacité de la dégradation de BPV par le MO seul à l'absence de formation des radicaux libres, puisque le chauffage à T inférieure de 100 °C reste insuffisant pour la rupture des liaisons de la molécule polluante. Le temps de contact 20 min est très faible pour adsorber une grande quantité de la molécule organique BPV.

En présence du catalyseur HDL_{opt}, les sites actifs sur la surface du catalyseur jouent un rôle essentiel à la réaction d'oxydation du BPV. On peut suggérer que le procédé homogène est limité dans notre cas, puisque à pH près de neutre, la dissolution des ions Cu²⁺ et Fe³⁺ est faible comme rapporté par plusieurs chercheurs [16, 46, 51].

III.2.2 Etude de la dégradation de BPV par le système MO/HDLC500_{opt}/H₂O₂

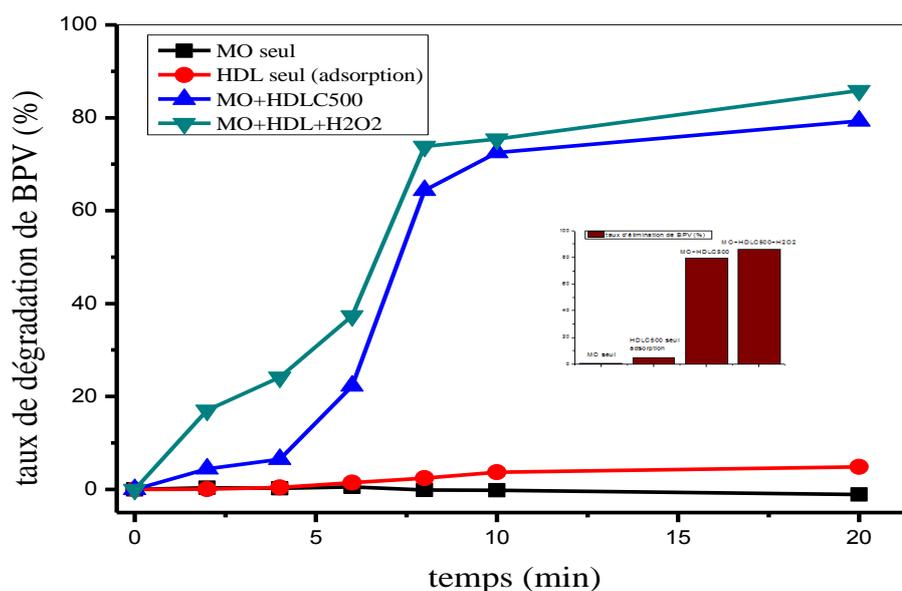


Figure III-32 : Dégradation de BPV par le système MO/HDLC500_{opt}/H₂O₂

Afin d'évaluer la performance de système MO/HDLC500_{opt}/H₂O₂, nous avons suivi la dégradation du BPV par MO seul, HDLC500_{opt} seul et MO/HDLC500_{opt}. Les résultats obtenus sont comparés avec le système MO/HDLC500_{opt}/H₂O₂. La figure III-32 montre une absence de dégradation de BPV avec l'irradiation par le MO, et une faible adsorption sur le matériau HDLC500_{opt}. Comme expliqué au-dessus, l'utilisation du MO seul et HDLC500_{opt} seul ne conduit pas à l'élimination du BPV pour une courte durée (20 min), alors que la combinaison

entre le MO et le HDLC500_{opt} donne une bonne efficacité qui atteint 79 %. L'ajout de l'oxydant au système MO/HDLC500_{opt} augmente légèrement le taux de dégradation du BPV. La calcination du Mg-Cu-Fe-HDL à 500 °C, conduit à la formation des oxydes métalliques [27], notamment, le FeO, Fe₂O₃, CuO, CuO₂, CuFe₂O₄. Ces oxydes sont très réactifs en présence ou en absence des oxydants [70, 71].

III.2.3 Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène assisté par les microondes

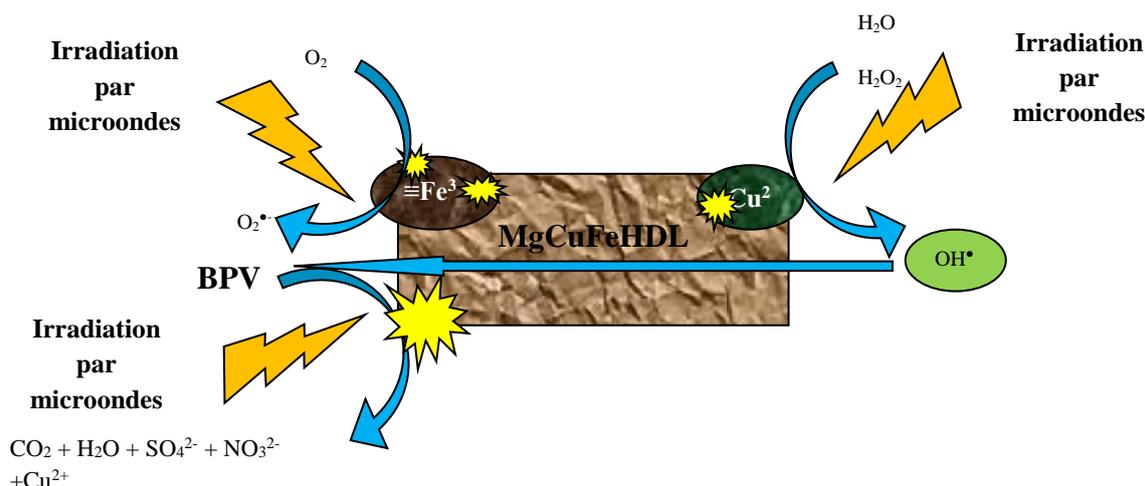
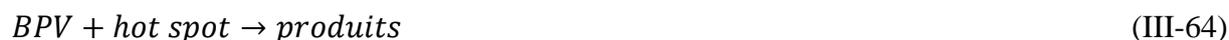


Figure III-33 : Mécanisme réactionnel de dégradation de BPV par le procédé photo Fenton-like hétérogène assisté par les microondes

En système hétérogène, le mécanisme d'oxydation catalytique est différent que celui d'homogène, l'efficacité remarquable de dégradation du BPV en absence de l'oxydant pour les deux catalyseurs HDL_{opt} et HDLC500_{opt}, peut être expliquée par l'adsorption des microondes par ces matériaux qui mène à la formation des points très chauds (température peut atteindre 1200 °C) [72] connu généralement sous le nom de « hot spot ». Ces points ont une incidence non négligeable sur la dégradation des molécules du BPV qui sont présentes dans ces zones [58, 73]. D'après Zhang et al [74], l'irradiation des microondes peut agir comme une vibration intense des molécules, notamment les molécules thermosensibles, et par conséquent peut conduire à leurs dégradations sous l'effet de décalage et frottement de ces molécules.

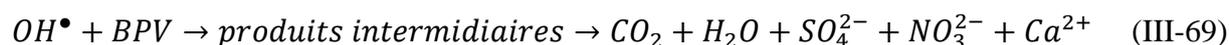


En plus, les molécules d'eau sont converties en radicaux hydroxyles OH• sous l'effet des microondes [75].

D'autre part, l'excitation par les rayons du MO conduit aux réductions des sites actifs $\equiv Fe^{3+}$ _s et $\equiv Cu^{2+}$ _s en $\equiv Fe^{2+}$ _s et $\equiv Cu^+$ _s qui ont une activité catalytique significatives, et par conséquent favorisent la formation des radicaux libres OH^\bullet en présence de l'oxydant H_2O_2 .



Comme mentionné précédemment, les radicaux d'hydroxyle sont des espèces très réactives et non sélectives, et par conséquent, ils attaquent efficacement les micropolluants BPV pour les dégrader en produits inorganiques. Cette réaction passe par une chaîne très compliquée des réactions intermédiaires.



I. Etude de minéralisation de la molécule BPV

Afin d'obtenir des informations sur la minéralisation de la molécule polluante BPV par le procédé Fenton-like, nous avons déterminé les concentrations en sulfates, en nitrates et en calcium. Ces ions sont les produits d'oxydation selon la réaction (III-9) correspondant à la minéralisation théorique du BPV. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-6. Notons que la détermination de ces concentrations est réalisé pour le procédé photo Fenton-like homogène UV/ Fe^{3+}/H_2O_2 .

Tableau III-6 : Sous produits de minéralisation de BPV par le procédé photo Fenton-like homogène

Temps de réaction (min)	Concentration des sulfates SO_4^{2-} (mg/L)	Concentration des nitrates NO_3^{2-} (mg/L)	Calcium Ca^{2+} (mg/L)
0	0	0	0
15	65,882	0,75	64,128
30	59,361	1,027	112,224
60	58,883	0,527	88,176

Les concentrations de sulfates, nitrates et les ions de calcium augmenté dès le début de la réaction d'oxydation. Ensuite, on constate que les ions de sulfates SO_4^{2-} sont devenue quasi-stationnaire; ceci est dû probablement à la transformation de certains sulfates libéré en radicaux libres. Ces radicaux participent à la réaction d'oxydation. Cependant, les ions de nitrates NO_3^- ont diminué à la fin de la réaction. En effet, seuls les nitrates ont été déterminés, alors qu'initialement, l'azote est libéré sous forme d'ions ammonium qui s'oxydent ensuite en ions nitrates [76, 77]. En plus, l'azote peut apparaître sous d'autres formes, telles que nitrites NO_2^- ou certains ions de nitrates NO_3^- transforment en ions de nitrites NO_2^- . Le calcium peut être produit par la réaction suivante:



Références de chapitre III

1. Bandala, E.R., Peláez, M.A., Dionysiou, D.D., Gelover, S., Garcia, J., Macías, D.: Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 186, 357–363 (2007).
2. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Kettrup, A.: Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 161, 87–93 (2003).
3. Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P.: A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 4, 762–787 (2016).
4. Ali, Y., Ameta, A.: Degradation and decolouration of amaranth Dye by photo-fenton and fenton reagents: A comparative study. *Int. J. Chem. Sci.* 11, 1277–1285 (2013).
5. Luo, H., Zhao, Y., He, D., Ji, Q., Cheng, Y., Zhang, D., Pan, X.: Hydroxylamine-facilitated degradation of rhodamine B (RhB) and p-nitrophenol (PNP) as catalyzed by Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires. *Journal of Molecular Liquids*. 282, 13–22 (2019).
6. De Laat, J., Gallard, H.: Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling. *Environmental Science & Technology*. 33, 2726–2732 (1999).
7. Lee, C., Sedlak, D.L.: A novel homogeneous Fenton-like system with Fe (III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 311, 1–6 (2009).
8. Bautista, P., Mohedano, A.F., Casas, J.A., Zazo, J.A., Rodriguez, J.J.: An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 83, 1323–1338 (2008).
9. Aramyan, S.M.: Advances in Fenton and Fenton Based Oxidation Processes for Industrial Effluent Contaminants Control-A Review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. 2 (4), 1-17 (2017).
10. Abou-Gamra, Z.M.: Kinetic and thermodynamic study for Fenton-like oxidation of Amaranth red dye. *Advances in Chemical Engineering and Science*. 4, 285-291 (2014)

11. Guangming, L., Qiu, S., Ma, F., Yawan, J., Jiang, X.: Degradation of RhB by a sono-Fenton-like process with an iron-foam in the presence of oxalic acid. *Analytical Methods*. **10**, 3976-3983 (2018)
12. Hashemian, S.: Fenton-like oxidation of malachite green solutions: kinetic and thermodynamic study. *Journal of Chemistry*. 2013, 1-7 (2013)
13. Lucas, M.S., Peres, J.A.: Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and pigments*. **74**, 622–629 (2007)
14. Li, X., Zhou, M., Pan, Y.: Degradation of diclofenac by H₂O₂ activated with pre-magnetization Fe⁰: Influencing factors and degradation pathways. *Chemosphere*. **212**, 853-862 (2018).
15. Habib, M.A., Ismail, I.M.I., Mahmood, A.J., Ullah, M.R.: Decolorization and mineralization of brilliant golden yellow (BGY) by Fenton and photo-Fenton processes. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. **6**, 153–158 (2012).
16. Wang, Y., Zhao, H., Zhao, G.: Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*. **164**, 396–406 (2015).
17. Gamaralalage, D., Sawai, O., Nunoura, T.: Reusing the generated sludge as Fe source in Fenton process for treating crepe rubber wastewater. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. **21**, 248–257(2019).
18. Manaa, Z., Chebli, D., Bouguettoucha, A., Atout, H., Amrane, A.: Low-Cost Photo-Fenton-Like Process for the Removal of Synthetic Dye in Aqueous Solution at Circumneutral pH. *Arabian Journal for Science and Engineering*. **44**, 9859–9867 (2019).
19. Feng, J., Hu, X., Yue, P.L.: Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Water Research*. **40**, 641–646 (2006).
20. Wang, H., Jing, M., Wu, Y., Chen, W., Ran, Y.: Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides. *Journal of Hazardous Materials*. **353**, 53–61 (2018).
21. Feng, Y., Lee, P.-H., Wu, D., Zhou, Z., Li, H., Shih, K.: Degradation of contaminants by Cu⁺-activated molecular oxygen in aqueous solutions: Evidence for cupryl species (Cu³⁺). *Journal of Hazardous Materials*. **331**, 81–87 (2017).
22. Bondari, K.: Mixture experiments and their applications in agricultural research. In: *SAS Users Group International Conference*. pp. 1–8. Citeseer (2005)

23. Arslan-Alaton, I., Tureli, G., Olmez-Hanci, T.: Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 202, 142–153 (2009).
24. Wu, T., Mao, L., Wang, H.: Adsorption of fluoride on Mg/Fe layered double hydroxides material prepared via hydrothermal process. *RSC Advances*. 5, 23246–23254 (2015).
25. Shan, R., Yan, L., Yang, Y., Yang, K., Yu, S., Yu, H., Zhu, B., Du, B.: Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg–Al-layered double hydroxide. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21, 561–568 (2015).
26. Goh, K.-H., Lim, T.-T., Dong, Z.: Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water research*. 42, 1343–1368 (2008).
27. Guo, Y., Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J.: Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical engineering journal*. 219, 69–77 (2013).
28. Sable, S.S., Medina, F., Contreras, S.: Clofibric acid degradation by catalytic ozonation using hydrotalcite-derived catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 150, 30–36 (2014).
29. Lin, X., Li, R., Lu, M., Chen, C., Li, D., Zhan, Y., Jiang, L.: Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni–Mg–Al layered double hydroxides: Influence of Ni loadings. *Fuel*. 162, 271–280 (2015).
30. Abou-El-Sherbini, K.S., Kenawy, I.M., Hafez, M.A., Lotfy, H.R., AbdElbary, Z.M.: Synthesis of novel $\text{CO}_3^{2-}/\text{Cl}^-$ bearing 3(Mg + Zn) / (Al+ Fe) layered double hydroxides for the removal of anionic hazards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3, 2707–2721 (2015)
31. Teodorescu, F., Slabu, A.I., Pavel, O.D., Zăvoianu, R.: A comparative study on the catalytic activity of ZnAl, NiAl, and CoAl mixed oxides derived from LDH obtained by mechanochemical method in the synthesis of 2-methylpyrazine. *Catalysis Communications*. 133, 105829 (2020).
32. Zhou, S., Li, C., Zhao, G., Liu, L., Yu, J., Jiang, X., Jiao, F.: Heterogeneous co-activation of peroxymonosulfate by CuCoFe calcined layered double hydroxides and ultraviolet irradiation for the efficient removal of p-nitrophenol. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30, 19009–19019 (2019).
33. Ma, Q., Nengzi, L., Li, B., Wang, Z., Liu, L., Cheng, X.: Heterogeneously catalyzed persulfate with activated carbon coated with CoFe layered double hydroxide (AC@CoFe-

- LDH) for the degradation of lomefloxacin. *Separation and Purification Technology*. 235, 116204 (2019).
34. Kumar, S., Isaacs, M.A., Trofimovaite, R., Durndell, L., Parlett, C.M., Douthwaite, R.E., Coulson, B., Cockett, M.C., Wilson, K., Lee, A.F.: P25@ CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO₂ photocatalytic reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 209, 394–404 (2017).
 35. Li, J., Zhang, S., Chen, Y., Liu, T., Liu, C., Zhang, X., Yi, M., Chu, Z., Han, X.: A novel three-dimensional hierarchical CuAl layered double hydroxide with excellent catalytic activity for degradation of methyl orange. *RSC Advances*. 7, 29051–29057 (2017).
 36. Griffiths, H.: Layered double hydroxides: structure, synthesis and catalytic applications. Thèse de doctorat. Université de Huddersfield (2012).
 37. Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., Qiu, Y., Zhu, L., Küppers, S.: Fenton-Like Catalysis and Oxidation/Adsorption Performances of Acetaminophen and Arsenic Pollutants in Water on a Multimetal Cu–Zn–Fe-LDH. *ACS applied materials & interfaces*. 8, 25343–25352 (2016).
 38. Wang, Q., Wang, X., Tian, B.: Catalytic performances of Ni/Fe layered double hydroxides fabricated via different methods in Fenton-like processes. *Water Science and Technology*. 77(11-12), 2772-2780 (2018)
 39. Parida, K.M., Mohapatra, L.: Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: a novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chemical engineering journal*. 179, 131–139 (2012).
 40. Zhou, Y., Shuai, L., Jiang, X., Jiao, F., Yu, J.: Visible-light-driven photocatalytic properties of layered double hydroxide supported-Bi₂O₃ modified by Pd(II) for methylene blue. *Advanced Powder Technology*. 26, 439–447 (2015).
 41. Ramachandran, K., Chidambaram, S., Baskaran, B., Muthukumarasamy, A., Kumar, G.M.: One pot polyol synthesis of CuO-CuFe₂O₄ nanocomposites and their structural, optical and electrical property studies. *Materials Letters*. 175, 106–109 (2016).
 42. Herney-Ramirez, J., Vicente, M.A., Madeira, L.M.: Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98, 10–26 (2010).
 43. Chowdhury, P.R., Bhattacharyya, K.G.: Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue. *Dalton Transactions*. 44, 6809–6824 (2015)

44. Kasiri, M.B., Aleboye, H., Aleboye, A.: Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 84, 9–15 (2008).
45. Idrissi, M., Miyah, Y., Benjelloun, Y., Chaouch, M.: Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂. *J. Mater. Environ. Sci.* 7, 50–58 (2016).
46. Zhang, X., Ding, Y., Tang, H., Han, X., Zhu, L., Wang, N.: Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 236, 251–262 (2014).
47. Nidheesh, P.V.: Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: a review. *Rsc Advances*. 5, 40552–40577 (2015)
48. Ganiyu, S.O., Le, T.X.H., Bechelany, M., Esposito, G., Van Hullebusch, E.D., Oturan, M.A., Cretin, M.: A hierarchical CoFe-layered double hydroxide modified carbon-felt cathode for heterogeneous electro-Fenton process. *Journal of Materials Chemistry A*. 5, 3655–3666 (2017).
49. Galeano, L.A., Vicente, M.Á., Gil, A.: Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst. *Chemical engineering journal*. 178, 146–153 (2011).
50. Timofeeva, M.N., Khankhasaeva, S.T., Talsi, E.P., Panchenko, V.N., Golovin, A.V., Dashinamzhirova, E.T., Tsybulya, S.V.: The effect of Fe/Cu ratio in the synthesis of mixed Fe, Cu, Al-clays used as catalysts in phenol peroxide oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 90, 618–627 (2009).
51. Zhu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Lu, H., Qiu, Y.: Efficient degradation of organic pollutants by peroxydisulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide. *RSC Advances*. 9, 2284–2291 (2019).
52. Zhang, M., Yao, Q., Guan, W., Lu, C., Lin, J.-M.: Layered Double Hydroxide-Supported Carbon Dots as an Efficient Heterogeneous Fenton-Like Catalyst for Generation of Hydroxyl Radicals. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118, 10441–10447 (2014).
53. Yan, J., Chen, Y., Gao, W., Chen, Y., Qian, L., Han, L., Chen, M.: Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene. *Chemosphere*. 225, 157–165 (2019).
54. Cai, M.-Q., Zhu, Y.-Z., Wei, Z.-S., Hu, J.-Q., Pan, S.-D., Xiao, R.-Y., Dong, C.-Y., Jin, M.-C.: Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like

- reaction with delafossite-type CuFeO_2 . *Science of The Total Environment*. 580, 966–973 (2017).
55. Li, S., Zhang, G., Wang, P., Zheng, H., Zheng, Y.: Microwave-enhanced Mn-Fenton process for the removal of BPA in water. *Chemical Engineering Journal*. 294, 371–379 (2016).
56. Wang, N., Zheng, T., Jiang, J., Wang, P.: Cu(II)–Fe(II)– H_2O_2 oxidative removal of 3-nitroaniline in water under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 260, 386–392 (2015).
57. Moradi, S.E., Dadfarnia, S., SHABANI, A.M.H., Emami, S.: Microwave-enhanced Fenton-like degradation by surface-modified metal-organic frameworks as a promising method for removal of dye from aqueous samples. *Turkish Journal of Chemistry*. 41, 426–439 (2017).
58. Tran, Q.T.P., Hsieh, C.-H., Yang, T.-Y., Tung, H.: Optimization of isopropyl alcohol degradation by microwave-induced catalytic oxidation process. *Journal of Water Reuse and Desalination*. 9 (3), 213–224 (2019).
59. Boucenna, A., Oturan, N., Chabani, M., Bouafia-Chergui, S., Oturan, M.A.: Degradation of Nystatin in aqueous medium by coupling UV-C irradiation, H_2O_2 photolysis, and photo-Fenton processes. *Environmental Science and Pollution Research*. (2019).
60. Oturan, M.A., Aaron, J.-J.: Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44, 2577–2641 (2014).
61. Verma, P., Samanta, S.K.: Microwave-enhanced advanced oxidation processes for the degradation of dyes in water. *Environmental chemistry letters*. 16, 969–1007(2018).
62. Yang, Y., Wang, P., Shi, S., Liu, Y.: Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 238–245 (2009).
63. Pan, W., Zhang, G., Zheng, T., Wang, P.: Degradation of p-nitrophenol using $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a Fenton-like catalyst under microwave irradiation. *RSC Advances*. 5, 27043–27051 (2015).
64. Iboukhoulef, H., Amrane, A., Kadi, H.: Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu(II)/ H_2O_2 , for olive mill wastewater treatment. *Environmental Technology*. 34, 853–860 (2013).

65. Milh, H., Van Eyck, K., Dewil, R.: Degradation of 4-Chlorophenol by Microwave-Enhanced Advanced Oxidation Processes: Kinetics and Influential Process Parameters. *Water*. 10, 247-259 (2018)
66. Tony, M.A., Mansour, Sh.A.: Microwave-assisted catalytic oxidation of methomyl pesticide by Cu/Cu₂O/CuO hybrid nanoparticles as a Fenton-like source. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 17, 161–174 (2019).
67. Qi, Y., Mei, Y., Li, J., Yao, T., Yang, Y., Jia, W., Tong, X., Wu, J., Xin, B.: Highly efficient microwave-assisted Fenton degradation of metacycline using pine-needle-like CuCo₂O₄ nanocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 373, 1158–1167 (2019).
68. Zhang, A., Gu, Z., Chen, W., Li, Q.: Degradation of leachate from a semi-anaerobic aged refuse biofilter by the ZVI/H₂O₂ process coupled with microwave irradiation: optimization, organics transformation, and reaction mechanisms. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 4, 1695–1709 (2018).
69. Naik, M.M., Naik, H.S.B., Kottam, N., Vinuth, M., Nagaraju, G., Prabhakara, M.C.: Multifunctional properties of microwave-assisted bioengineered nickel doped cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 91, 578–595 (2019).
70. Qin, Q., Xu, J., Sun, T., Xu, Y.: Reduced CuFe₂O₄ for catalytic oxidation of methyl orange by activation of persulfate: performances and mechanisms. *Research on Chemical Intermediates*. 45, 3541–3556 (2019).
71. Ma, Y., Chen, F., Yang, Q., Zhong, Y., Shu, X., Yao, F., Xie, T., Li, X., Wang, D., Zeng, G.: Sulfate radical induced degradation of Methyl Violet azo dye with CuFe layered doubled hydroxide as heterogeneous photoactivator of persulfate. *Journal of Environmental Management*. 227, 406–414 (2018).
72. Zhang, Z., Shan, Y., Wang, J., Ling, H., Zang, S., Gao, W., Zhao, Z., Zhang, H.: Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 147, 325–333 (2007).
73. Mishra, S., Sahu, T.K., Verma, P., Kumar, P., Samanta, S.K.: Microwave-Assisted Catalytic Degradation of Brilliant Green by Spinel Zinc Ferrite Sheets. *ACS Omega*. 4, 10411–10418 (2019).
74. Zhang, L., Liu, X., Guo, X., Su, M., Xu, T., Song, X.: Investigation on the degradation of brilliant green induced oxidation by NiFe₂O₄ under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 173, 737–742 (2011).

75. Fang, X., Xiao, J., Yang, S., He, H., Sun, C.: Investigation on microwave absorbing properties of loaded MnFe_2O_4 and degradation of Reactive Brilliant Red X-3B. *Applied Catalysis B: Environmental*. 162, 544–550 (2015).
76. Ruiz, E.J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M.: Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 82, 495–501 (2011).
77. Tarkwa, J.-B., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., Oturan, M.A.: Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism. *Environmental Chemistry Letters*. 17, 473–479 (2019).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de ce travail était l'évaluation de l'oxydation par les différents procédés de Fenton-like, appliquée pour la dégradation d'une micropolluante organique « BPV », en utilisant des catalyseurs homogènes et hétérogènes, à choisir convenablement puisque le fer et le cuivre sont considérés comme les espèces les plus actives catalytiquement. Il doit prendre en considération que les procédés proposés soient efficaces pour une large gamme de pH et qu'ils ne conduisent pas à des conséquences plus graves que la pollution elle-même, ce sont des procédés écologiques : sans traitement supplémentaire pour éliminer le fer ou le cuivre dissous, ni neutralisation du milieu acide.

Le procédé photo Fenton homogène en utilisant le fer Fe^{3+} , montre une efficacité remarquable (100 % en 1 heure), notamment à pH près de neutre (6.4) et en utilisant une concentration très faible de catalyseur (ne dépasse pas 1 ppm). Ces résultats rendaient le procédé écologique et également économiques.

Malgré l'avantage lié à l'utilisation du cuivre pour activer les réactions d'oxydation dans un milieu neutre ou alcalin, il reste limité de point de vue économique (efficacité de dégradation moins que le fer) et de point de vue écologique (toxicité aigues en comparaison avec le fer).

L'avantage de procédé hétérogène est de la possibilité d'utiliser le catalyseur pour plusieurs cycles successifs de réaction. Pour que le catalyseur soit rentable et efficace, il doit rester stable pendant la réaction. Les catalyseurs hétérogènes utilisés dans ce travail le HDL_{opt} et le HDLC500_{opt} reste stable et réutilisable, particulièrement, le HDLC500_{opt}, et donnent des résultats encourageants qui peuvent être améliorés.

L'utilisation du MO comme source d'irradiation à la place de l'UV, améliore significativement le rendement de procédé, notamment réduit le temps de traitement des heures aux quelques minutes.

La minéralisation du polluant organique (BPV) est justifiée par la détermination de concentration des sous produits tels que ; les sulfates, les nitrates et le calcium selon l'équation théorique de la minéralisation.

Le choix de meilleur procédé parmi les celles étudié basé sur plusieurs donnés qui doit être déterminé :

- Les dépenses d'investissement (dépense énergétique, réactifs, les installations....etc).
- La pollution secondaire (la boue, les résidus des catalyseurs et les composés intermédiaires, dissolution des solides...etc).

- La rentabilité et l'efficacité du procédé (la charge à traiter et la possibilité de recycler les catalyseurs pour plusieurs fois).

Afin de valoriser cette étude, des travaux complémentaires sont nécessaires :

- Etude de la minéralisation de la molécule polluante (détermination des sous produits et de COT)
- Détermination des concentrations des métaux dans les solutions à la fin de traitement pour prouver que les procédés ne subissent pas à une pollution secondaire.
- Des essais sur des rejets réels sont recommandés pour étudier les effets des interférents sur la performance de chaque procédé.