

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

Université Mohamed Boudiaf – M'sila

Faculté Des Sciences
Département De Chimie



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
SPCIALITÉ : CHIMIE

N° :

Thèse

présentée pour l'obtention d'un diplôme

DOCTORAT

Présentée par : HIRI Abderrahmane.

Thème :

**Identification et élimination des micropolluants dans les eaux usées
traitées dans la région de M'sila**

Soutenue le/...../..... devant le jury composé de :

BAHLOUL Ahmed	Prof.	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Président
DAKHOUCHE Achour	Prof.	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Rapporteur
ZOUAOUI Ahmed	Prof.	Université Ferhat Abbes – Sétif 1	Examineur
BENAICHA Mohamed	Prof.	Université Ferhat Abbes – Sétif 1	Examineur
BENYAHIA Azzeddine	Prof.	Université Mohamed Boudiaf -M'sila	Examineur
RADJI Ghania	MCB	Université d'Adrar	Invitée

Remerciements :

Avant tout, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Allah le Tout-Puissant pour m'avoir insufflé la force et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce modeste travail.

Mes sincères remerciements s'adressent ensuite à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur Achour DAKHOUCHE, pour son soutien indéfectible et ses précieux conseils tout au long de mon parcours doctoral. Son expertise, son encouragement constant et son engagement envers mon succès ont été des éléments déterminants dans la réalisation de cette thèse. Je suis reconnaissant pour son mentorat exceptionnel qui a joué un rôle crucial dans l'atteinte de ce jalon important dans ma vie académique.

Je suis également reconnaissant envers Madame le Docteur Ghania RADJI pour sa contribution inestimable à la réussite de ce projet. Son expertise, son soutien et son mentorat m'ont été d'une importance capitale tout au long de ce voyage académique. Sa capacité à guider, à formuler des critiques constructives et à encourager la réflexion critique m'a permis de développer mes compétences de recherche et de m'épanouir en tant que chercheur.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de mon comité de thèse, ainsi que mes collègues de recherche, et l'ensemble des membres des Facultés des Sciences et Technologies, des Sciences de la Matière et Mathématiques et Informatique de l'Université d'Adrar. Je suis

reconnaissant pour leurs précieux commentaires, leurs discussions stimulantes et leur soutien constant au fil des années.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur Ammar HOUAS, directeur du laboratoire de catalyse et matériaux pour l'environnement et les procédés de la Faculté des Sciences de l'Université de Gabès en Tunisie, pour son soutien et ses conseils précieux.

Je ne saurais exprimer suffisamment ma gratitude envers ma famille et mes amis qui ont été une source inépuisable d'encouragement et de soutien émotionnel tout au long de ce parcours.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes et institutions qui ont contribué, de quelque manière que ce soit, à la réussite de cette thèse.

Je suis enthousiaste à l'idée de poursuivre mes recherches dans ce domaine fascinant et de contribuer davantage à la communauté académique.

Encore une fois, merci du fond du cœur à tous ceux qui ont apporté leur soutien et leur mentorat exceptionnels à ce projet.

Avec toute ma reconnaissance

HIRI. Abderrahmane.

Dédicaces :

À ma grand-mère maternelle, dont les prières nocturnes m'ont enveloppé de bienveillance et éclairé mon chemin.

À mes parents, pour leur amour indéfectible, leur soutien constant et leurs sacrifices sans bornes. Votre foi en moi a été la force qui m'a propulsé vers l'accomplissement.

À Dr. Ghania RADJI, pour son mentorat exceptionnel, son expertise inestimable et sa confiance inébranlable en mes capacités. Sa guidance a été la boussole qui a guidé mes pas dans le labyrinthe académique.

Au staff des laboratoires de chimie et SNV de l'université d'ADRAR (Djihén, Hachemi, Ishak, Mebaraka et Soumia), pour leur soutien précieux et leur collaboration indéfectible.

À mon comité de thèse, pour ses commentaires perspicaces, ses encouragements nourrissants et ses précieux conseils. Son expertise a apporté une contribution inestimable à l'enrichissement de mon travail.

À mes amis et collègues de recherche, pour les moments de partage, les discussions enrichissantes et le soutien mutuel qui ont ponctué cette aventure.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse, je vous exprime ma profonde gratitude.

Ce succès est le fruit d'un effort collectif, et je suis reconnaissant envers chacun d'entre vous pour avoir été un élément essentiel de ce voyage académique.

Avec toute ma gratitude,

Abderrahmane. H

table des matieres

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
LA POLLUTION DE L'EAU :.....	4
CLASSIFICATION :.....	4
LES EAUX USÉES DOMESTIQUES :	4
LES STATIONS DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUÉE (STEP) :	4
a) Le traitement primaire :.....	5
b) Le traitement secondaire (biologique) :.....	5
c) Le traitement tertiaire :	5
LES EAUX USÉES TRAITÉE.....	5
LES NORMES DE REJETS DES EAUX USÉES TRAITÉES :	5
a) Usage potable :.....	7
b) Usage non-potable :	7
LES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USÉES TRAITÉES :	7
a) Sources des micropolluants dans les eaux usées traitées :.....	7
b) La toxicité des micropolluants :	9
MÉTHODES ANALYTIQUES POUR L'IDENTIFICATION DES MICROPOLLUANTS :	10
a) Préparation des échantillons	11
b) Prélèvement d'échantillon.....	11
c) Séparation chromatographique	13
d) Spectrométrie de masse	14
LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES :	14
a) Potentiel d'oxydation des POAs :.....	14
b) Radicaux hydroxyles :	15
i. Description et caractéristiques de OH° :	15

ii. Réactivité.....	16
CLASSIFICATION DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉES (POAS) :	17
a) Les procédés d'oxydation non-photochimiques :.....	17
b) Procédés d'oxydation photochimique :	21
LES HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRES :	25
LES FONDAMENTAUX DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES :	26
SYNTHÈSE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES :	28
a) Co-précipitation :.....	28
b) Échange anionique :	29
c) Réhydratation ou reconstruction :.....	30
d) Méthode sol-gel :.....	31
e) Méthodes diverses :.....	32
f) Electrosynthèse :	32
g) Méthode hydrothermale :	32
h) Méthode à l'oxyde de sel :.....	32
CARACTÉRISATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES :	32
DOMAINES D'APPLICATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES :	34
a) Stockage d'Energie :.....	34
b) Dégradation du colorant :.....	35
c) L'Adsorption :	35
d) Dégradation des polluants organiques persistants :.....	36
e) Traitement de l'eau :	37
SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL) :	39
a) Protocole de synthèse des matériaux HDL de type (CuAl-CO ₃) par la méthode de co-précipitation :	39
b) Caractérisation des matrices HDL synthétisées :.....	41
i. Caractérisation ATG :.....	41

ii.	Caractérisation par IRTF :	41
iii.	Caractérisation DRX :	42
iv.	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) :	42
v.	Caractérisation pH_{pzc} :	42
IDENTIFICATION DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USÉES TRAITÉES DANS LA RÉGION DE M'SILA :		42
a)	Prélèvement des échantillons :	43
b)	Méthodes d'extraction :	43
i.	Extraction en phase solide (SPE) :	43
ii.	Analyse GC-MS-MS :	45
HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES À BASE DE CUIVRE COMME CATALYSEUR HÉTÉROGÈNE POUR L'OZONATION EFFICACE DU 4-NITROPHÉNOL EN SOLUTION AQUEUSE : ÉVALUATION DES PERFORMANCES.....		45
ETUDE DE L'ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DES EAUX USÉES TRAITÉES DE LA RÉGION DE M'SILA PAR (O_3 ; UV ; ET O_3/UV) AMÉLIORÉE PAR DES HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRES À BASE DE CUIVRE.....		46
a)	Présentation de la région de M'sila, Algérie.....	46
b)	Procédure de traitement	47
CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS SYNTHÉTISÉS :		47
a)	Caractérisation ATG :	47
b)	Caractérisation par IRTF :	48
c)	Caractérisation par DRX :	49
d)	Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB-EDS :	50
e)	pH_{pzc} :	52
IDENTIFICATION DES MICROPOLLUANTS DANS LES EAUX USÉES TRAITÉES DANS LA RÉGION DE M'SILA :		53
ELIMINATION DU 4-NITROPHÉNOL PAR OZONATION CATALYTIQUE EN UTILISANT LES HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRES À BASE DE CUIVRE :		55
a)	L'effet de la masse du catalyseur $CuAl-CO_3$ sur l'ozonation catalytique du 4NP :	55
b)	L'effet du pH de la solution sur l'ozonation catalytique du 4NP par le catalyseur $CuAl-CO_3$:	56

c) L'effet de la temperature sur la performance de l'ozonation catalytique du 4NP par le catalyseur CuAl-CO ₃ :	57
d) Comparaison de la performance des catalyseurs CuAl-CO ₃ et CuAl ₅₀₀ :	58
e) Mécanisme réactionnel de la dégradation du 4NP par ozonation catalytique :	63
ÉLIMINATION DES MICROPOLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX USÉES TRAITÉES PAR (O ₃ ; UV ; ET O ₃ /UV) AMÉLIORÉE PAR DES HYDROXYDES DOUBLE LAMELLAIRES À BASE DE CUIVRE :	
a) Ozonation :	64
b) Photodégradation :	65
c) Photo-ozonation :	66
CONCLUSION GÉNÉRALE :	71
RÉFÉRENCES :	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
RÉSUMÉ	91
ABSTRACT	91
ملخص	:.....91

LISTE DES FIGURES :

Figure 1: Les réactions de dégradation photocatalytique du polluant organique	25
Figure 2: Structure cristalline générale des composés HDL.....	27
Figure 3: Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation, échange d'anions et méthode de reconstruction	28
Figure 4: protocole de synthèse des catalyseurs HDL	40
Figure 5: : Guide de sélection des méthodes pour l'extraction des composés organiques de la solution.....	44
Figure 6: analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux CuAl-CO ₃	47
Figure 8 : Diffractogramme des HDLs synthétisés.....	50
Figure 9 : Caractérisation microscopique MEB-EDS des HDL synthétisés. (a) : CuAl-CO ₃ ; (b) : CuAl ₅₀₀ ; (b) : CuAl ₁₀₀₀	51
Figure 10 : pH _{pzc} des HDL synthétisés	52
Figure 11 : Chromatogramme GC de échantillons des eaux usées traitées de la région de M'sila.....	53
Figure 12: Effet de la masse du catalyseur CuAl-CO ₃ sur l'ozonation catalytique du 4NP....	55
Figure 13: Effet du pH de la solution sur l'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO ₃	56
Figure 14: Effet de la température sur l'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO ₃	57
Figure 15: Réduction de la DCO de la solution du 4NP par ozonation catalytique en présence de CuAl-CO ₃	58
Figure 16: Réduction de la DCO de la solution du 4NP par ozonation catalytique en présence de CuAl ₅₀₀	59
Figure 17: Evolution du taux de réduction du 4NP au cours du temps par ozonation catalytique en présence de CuAl-CO ₃	60
Figure 18: Evolution du taux de réduction du 4NP au cours du temps par ozonation catalytique en présence de CuAl ₅₀₀	61
Figure 19: Modélisation cinétique de la réaction d'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO ₃ (K'=0,984 s ⁻¹).....	62
Figure 20: Modélisation cinétique de la réaction d'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl ₅₀₀ (K'=0.624 s ⁻¹).....	62
Figure 21: le mécanisme proposé pour l'élimination du 4-NP par ozonation catalytique.	63
Figure 22 : Élimination de la DCO par ozonation catalytique utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.	64
Figure 23 : Élimination de la DCO par photocatalyse utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.	66
Figure 24 : Élimination de la DCO par ozonation photocatalytique utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.....	69

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I: les normes de rejets des eaux usées traitées	6
Tableau II:: Effets toxiques des micropolluants	9
Tableau III: Potentiel redox pour les oxydants couramment utilisés dans l'eau.....	15
Tableau V: Les composés organiques des eaux usées traitées de la région de M'sila identifiés par GC-MS avec ces formules chimiques et leurs numéros CAS.	54

Liste des abréviations :

4-NP : 4 Nitrophénol.

APCI : Ionisation Chimique A Pression Atmosphérique.

API : Ionisation A Pression Atmosphérique.

ATG/TD : Analyse Thermogravimétrique.

BET : Brunauer, Emmett Et Teller

BPA : Bisphénol A.

DBO₅ : Demande Biochimique En Oxygène Dans 5 Jours.

DCO : Demande Chimique En Oxygène.

DRX : Diffraction Des Rayons X.

EDX : Spectroscopie De Rayons X A Dispersion D'énergie.

EI : Impact Electronique.

ESI : Ionisation Par Electrospray.

FGC : Chromatographie En Phase Gazeuse Rapide.

GC : Chromatographie En Phase Gazeuse.

GC-MS : Chromatographie En Phase Gazeuse Couplée A La Spectroscopie De Masse.

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

HDL : Hydroxydes Double Lamellaires.

HILIC : Chromatographie A Interaction Hydrophile.

IRTF : Infra-Rouge A Transformé De Fourier.

LC : Chromatographie En Phase Liquide.

LC-MS : Chromatographie En Phase Liquide Couplée A La Spectroscopie De Masse.

LLE : Extraction Liquide-Liquide.

LPME : Microextraction En Phase Liquide.

MAE : Extraction Assistée Par Micro-Ondes.

MEB : Microscopie Électronique A Balayage.

MES : Matières En Suspensions.

MET : Microscopie Électronique A Transmission.

MIP : Polymère A Empreinte Moléculaire.

MM : La Masse Moléculaire.

MME : Extraction Médinée Par Les Micelles.

MPO : Micropolluants Organiques.

MS : Spectroscopie De Masse.

MSPD : Dispersion En Phase Solide Matricielle.

NP : Nonylphénol.

NP2EO : Diéthoxylate De Nonylphénol.

NPIEO : Monoéthoxylate De Nonylphénol.

PBDE : Polybromodiphényléther.

PCB : Polychlorobiphényle.

PET : Polyéthylène Téréphtalate.

pH : Potentiel D'hydrogène.

pH_{PZC} : pH de Point Zéro Charge.

POA : Procédés D'oxydation Avancés.

POP : Polluants Organiques Persistants.

SLE : Extraction Solide-Liquide.

SPE : Extraction En Phase Solide.

SPME : Microextraction En Phase Solide.

STEP : Stations Des Traitements Des Eaux Polluées.

TCS : Triclosan.

TLC : Chromatographie En Couche Mince.

UPLC : Chromatographie Liquide A Ultra-Performance.

UV : Rayonnements Ultraviolets.

XPS : Spectroscopie Photoélectronique X.

Introduction Générale

Les progrès de la chimie synthétique au XXe siècle ont permis la synthèse et la fabrication de divers composés organiques importants. Ces composés ont des applications variées, notamment en médecine, en produits vétérinaires et phytosanitaires, en chimie (plastiques, solvants) et en formulation (encres, peintures, cosmétiques et produits d'entretien). Certaines de ces molécules sont classées comme « micropolluants » car elles ont des effets cancérigènes connus ou suspectés (tels que la génotoxicité, la mutagénicité et les perturbations endocrinologiques) même à de faibles concentrations (allant de ng/L à g/L)[1]. Ces molécules peuvent être découvertes dans les eaux urbaines et pluviales utilisées suite à l'activité humaine. Domestique, artisanale, industrielle, sont les trois grands types de sources.

Le bon état chimique est défini comme le respect des critères de qualité environnementale pour 45 substances clés, dont 21 sont dangereux, comme les hydrocarbures, les métaux ou les pesticides. Contrairement à la réglementation suisse qui impose une réduction minimale de 80% pour 6 molécules indicatrices sur une liste de 12, l'Algérie ne dispose pas de législation régissant l'élimination des micropolluants dans la filtration collective et leur concentration dans les eaux traitées.

D'autres substances chimiques classées comme micropolluants d'intérêt apparaissent comme des substances prioritaires car elles suscitent depuis plusieurs années l'intérêt de la communauté scientifique et du grand public quant à leur existence et leur devenir dans l'environnement. Les additifs de formulation (filtres UV, plastifiants, tensioactifs, biocides), les hormones, les sous-produits métaboliques, les résidus pharmaceutiques et les sous-produits de dégradation sont des exemples de substances non réglementées [2,3].

Les STEP peuvent éliminer certains micropolluants organiques (MPO) hydrophobes et biodégradables en plus des particules en suspension, du carbone organique, de l'azote organique et ammoniacal et du phosphore[4,5]. En revanche, les MPO hydrophiles et résistants à la biodégradation ne sont pas affectés par les traitements physico-chimiques ou biologiques traditionnels.

De nombreux résidus pharmaceutiques font partie de ces MPO, qui peuvent pénétrer dans les écosystèmes aquatiques récepteurs et avoir une influence néfaste sur l'environnement [6,7]. Les filières traditionnelles atteignant leurs limites, de nombreuses alternatives sont envisagées

pour diminuer les rejets de MPO dans les milieux naturels : réduction à la source, optimisation des filières de traitement des eaux usées et application de traitements sophistiqués.

Diverses procédures utilisées depuis de nombreuses années pour produire de l'eau potable peuvent être utilisées comme traitement avancé pour éradiquer les MPO après un traitement standard des eaux usées. Les processus d'oxydation, tels que l'ozonation, la photocatalyse ou l'ozonation photocatalytique, reposent sur la génération d'espèces chimiques hautement réactives qui oxydent les molécules et les convertissent en sous-produits ou même les minéralisent[8].

Les micropolluants organiques peuvent être absorbés par des matériaux ayant une surface spécifique élevée, comme les hydroxydes double lamellaires (HDL), le charbon actif ou les zéolites [9]. Les MPO peut également être séparé des eaux usées par nanofiltration et osmose inverse avant son rejet dans le milieu naturel[10].

G. Radji [11] a montré qu'une matrice des (HDL) à base de cuivre est efficace dans l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées issues des raffineries du pétrole, basant sur ces données, certaines questions ont été développées et abordées, notamment :

1- Comment identifier qualitativement les micropolluants organiques dans les eaux usées traitées (cas de la région de M'Sila) ?

2- Que sont les hydroxydes double lamellaires et ses oxydes dérivés, et comment peuvent-ils être élaborés en laboratoire ?

3- Quelle est la technologie appropriée pour éliminer les micropolluants organiques détectés dans les eaux usées traitées dans la région de M'Sila ?

Cette thèse a été réalisée au laboratoire des matériaux inorganiques de l'Université de M'sila et a été mise en œuvre au niveau expérimental en coopération avec les laboratoires de chimie de la Faculté des Sciences de la Matière et Mathématiques et Informatique de l'Université d'Adrar, Algérie. Également au laboratoire de catalyse et matériaux pour l'environnement et les procédés de la Faculté des Sciences de l'Université de Gabès en Tunisie.

Le premier chapitre comprend une présentation générale du problème de l'eau et de sa pollution, des besoins mondiaux en eau et de la nécessité de rechercher des méthodes de traitement des eaux usées afin d'économiser sur la consommation d'eau douce.

Nous discutons ensuite d'une revue de référence sur l'élimination des micropolluants organiques issus des eaux usées.

Nous passons ensuite aux hydroxydes double lamellaires, à leurs méthodes de synthèse et leurs propriétés et caractéristiques, ainsi qu'à leurs utilisations au sens large, notamment leurs utilisations comme catalyseurs et ses oxydes dérivés.

Le deuxième chapitre est consacré pour une présentation générale des procédés d'oxydation avancées et la production des radicaux hydroxyle responsable de la dégradation des micropolluants dans les eaux et en finissons par une vue générale sur les hydroxydes doubles lamellaires, leurs méthodes de synthèse et caractérisation et aussi leur application spécialement dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Un troisième chapitre comprend les matériels et méthodes, à commencer par la méthode choisie et utilisée pour l'extraction et la technique utilisée pour identifier les micropolluants organiques, ainsi que le protocole et les méthodes utilisés dans la synthèse des catalyseurs hydroxydes double lamellaires et les oxydes dérivés, et les techniques de leurs caractérisations.

Un quatrième et dernier chapitre a consacré les résultats obtenus en termes de détermination du nombre et nature des micropolluants organiques présents dans les eaux usées traitées pour la région de M'Sila, Algérie. puis la synthèse des catalyseurs à base de cuivre et étudier leurs caractérisations et les résultats de leurs efficacités sur l'élimination du 4-nitrophénol par l'ozonation catalytique, qui fait l'objet de l'article publié dans le Journal Ozone : sciences & engineering. Puis utiliser les mêmes catalyseurs dans le traitement des eaux usées traitées de la région de M'Sila en Algérie et l'élimination des micropolluants organiques présents dans celle-ci par l'ozone, la photocatalyse et l'ozonation photocatalytique. Et déterminer la technologie la plus efficace et la plus économiquement appropriée pour le traitement des eaux usées traitées pour la région de M'Sila, en Algérie.

Chapitre I

La pollution de l'eau :

La pollution peut être définie de plusieurs façons. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité à le détruire est considérée comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau [12].

Classification :

La classification des eaux usées s'appuie sur leurs origines :

- les eaux usées domestiques.
- les eaux usées industrielles.
- les eaux de pluie et de ruissellement dans la ville.
- les eaux de ruissellement dans les zones agricoles.

Les eaux usées domestiques :

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollution organique. Elles se répartissent en eaux ménagères, qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines, et sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, de débris organiques, etc. et en eaux "vannes" ; il s'agit des rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux.

Comme tout le monde sait que l'eau est un élément essentiel à la vie, alors s'il faut savoir l'utiliser, la préserver et même la recycler ... comment et où traiter l'eau usée et quelles sont les étapes de ce traitement

Les stations de traitement des eaux polluée (STEP) :

La STEP est une installation destinée à épurer les eaux usées domestiques ou industrielles et les eaux pluviales avant le rejet dans le milieu naturel. Le but du traitement est de séparer l'eau des substances indésirables pour le milieu récepteur [13].

a) Le traitement primaire :

L'objectif du traitement primaire est l'élimination des solides, bien qu'une partie de la DBO soit éliminée à la suite de l'élimination des solides décomposables [14].

b) Le traitement secondaire (biologique) :

Les traitements secondaires également appelés traitements biologiques visent à dégrader la matière organique biodégradable contenue dans l'eau à traiter. Des micro-organismes mis en contact avec l'eau polluée assimilent la matière organique qui, leur sert de substrat de croissance. L'ensemble de la pollution avec les microorganismes vivants forme la liqueur mixte ou boue biologique contenue dans des bassins de traitement biologique. En règle générale, l'élimination complète de la pollution organique de ces bassins se déroule en conditions aérées par des souches aérobies strictes ou facultatives. Plusieurs procédés existent à ce stade du traitement biologique. Ce sont les procédés à culture en suspension ou procédés à boues activées, les procédés à culture fixée (disques biologiques rotatifs, lits bactériens, etc.), les procédés à décantation interne (lagunage), les techniques d'épandage-irrigation, etc. [15].

c) Le traitement tertiaire :

Le traitement tertiaire, parfois décrit comme un traitement avancé, est généralement effectué après un traitement biologique suivi d'une étape de séparation « solide-liquide ». Le traitement tertiaire peut être de différente nature, tel que la déphosphatation, la désinfection, la réduction de l'azote ammoniacal ou encore la réduction de l'azote total [16].

Les eaux usées traitées

Les eaux usées sont les eaux rejetées par les collectivités et les industries et qui sont acheminées par les égouts en station d'épuration afin d'être traitées. Après traitement, on les appelle des eaux usées traitées. Dans le cas générale les eaux traitées sont rejetées dans la nature (oued). Donc, quelles sont les normes de rejet et comment on peut réutiliser ces eaux traitées ?

Les normes de rejets des eaux usées traitées :

Le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 de l'état Algérienne définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. Le tableau I résume ses valeurs limites des rejets.

Tableau I: les normes de rejets des eaux usées traitées [17]

N°	PARAMETRES	UNITE	VALEURS LIMITES	TOLERANCES AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS
1	Température	°C	30	30
2	pH	-	6,5 - 8,5	6,5 - 8,5
3	MES	mg/l	35	40
4	Azote Kjeldahl	"	30	40
5	Phosphore total	"	10	15
6	DCO	"	120	130
7	DBO5	"	35	40
8	Aluminium	"	3	5
9	Substances toxiques bioaccumulables	"	0,005	0,01
10	Cyanures	"	0,1	0,15
11	Fluor et composés	"	15	20
12	Indice de phénols	"	0,3	0,5
13	Hydrocarbures totaux	"	10	15
14	Huiles et graisses	"	20	30
15	Cadmium	"	0,2	0,25
16	Cuivre total	"	0,5	1
17	Mercure total	"	0,01	0,05
18	Plomb total	"	0,5	0,75
19	Chrome Total	"	0,5	0,75
20	Etain total	"	2	2,5
21	Manganèse	"	1	1,5
22	Nickel total	"	0,5	0,75
23	Zinc total	"	3	5
24	Fer	"	3	5
25	Composés organiques chlorés	"	5	7

pH : Potentiel d'hydrogène

DBO₅ : Demande biologique en oxygène pour une période de cinq (5) jours

DCO : Demande chimique en oxygène

MES : Matière en suspension

réutilisation des eaux usées traitées :

Il existe deux (2) classes de réutilisation des eaux usées traitées.

a) Usage potable :

Qui peut être direct après un traitement poussé ou indirect après un passage dans un milieu naturel.[18]

b) Usage non-potable :

Généralement dans le secteur agriculture. L'irrigation est l'activité humaine qui consomme le plus d'eau, L'utilisation agricole des eaux épurées est un moyen d'économiser la ressource en eau a donc été une des premières voies de réutilisation des eaux usées traitées.

Après avoir traité les eaux usées, elles sont finalement éliminées dans la nature (oueds). La question qui se pose est de savoir si cette eau est apte à être utilisée dans tous les domaines, ou si vous voulez, peut-elle être consommée ? Afin de trouver une réponse à cette question, les micropolluants ont été discutés. Quels sont-ils et leur degré de danger ?

Les micropolluants dans les eaux usées traitées :

De nombreux micropolluants organiques présents dans les eaux usées sont mal éliminés dans les stations d'épuration (STEP) conventionnelles. Pour réduire l'apport de ces substances dans les eaux de surface, des traitements avancés sont nécessaires.

a) Sources des micropolluants dans les eaux usées traitées :

Un très grand nombre de micropolluants provient de nos usages domestiques. Les produits d'entretiens (nettoyants, désinfectants...), les soins corporels (gels douches, crèmes...) ou encore les médicaments sont autant de micropolluants pour lesquels la part domestique est importante. Les différences de pratiques de consommation induisent une grande variabilité des substances et des quantités émises vers les eaux usées.[19]

b) La toxicité des micropolluants :

Le tableau suivant (tableau II) montre les types de toxicité de chaque famille / sous-familles des micropolluants organiques dans les matrices d'eaux.

Tableau II.: Effets toxiques des micropolluants.

Famille / Sous-famille	Types de toxicité
HAP	Cancérogènes (surtout benzo[a]pyrène), effets perturbateurs endocriniens suspectés.
PCB	Perturbateurs endocriniens et cancérogènes.
PBDE	Troubles du développement, effets sur le foie et la thyroïde (études expérimentales sur des animaux), effets sur l'Homme mal connus.
Solvants chlorés	Intoxications, effets neurologiques et/ou cancérogènes sur le foie et le sang.
Solvants benzéniques	Grande toxicité pour les cellules sanguines et moelle osseuse, cancérogènes (surtout le benzène).
Chloroalcanes	Cancérogènes.
Chlorophénols	Toxiques pour les organismes aquatiques. Irritations (peau et muqueuses), atteintes aux appareils digestif et respiratoire, au système nerveux, effets sur le cœur, le foie, le rein (intoxications accidentelles dans le cadre professionnel).
Chloroanilines	Très toxiques pour les organismes aquatiques. Toxiques pour l'Homme : atteintes respiratoires, méthémoglobinémie.
Alkylphénols	Potentiels perturbateurs endocriniens (miment l'action des œstrogènes).
Phtalates	Toxicité directe faible pour l'écosystème aquatique (faible solubilité dans l'eau). Effets perturbateurs observés sur des poissons, cancérogène (DEHP).
Bisphénol A	Potentiel perturbateur endocrinien sur la faune aquatique et sur l'Homme.
MTBE (méthyl-tert-butyl éther)	Atteintes aux systèmes nerveux, respiratoire et digestif de la souris, effets sur l'Homme mal connus.
Pesticides	Cancérogènes (leucémie, gliome), effets immunitaires, neurologiques ou troubles de la reproduction, réactions allergiques (selon le mode de pénétration dans l'organisme).
Biocides	Forte suspicion de cancérogénicité (formol), d'allergies ou d'effets perturbateurs endocriniens.
Produits pharmaceutiques	Eventuels effets à long terme, en cas de synergie notamment.

Les micropolluants sont des éléments nocifs et leur danger réside dans le fait qu'ils sont nocifs même lorsqu'ils sont présents en très petites quantités que le consommateur ne peut

distinguer (traces), l'eau qu'ils contiennent doit donc être traitée avant utilisation. Comment on peut détecter et éliminer ces micropolluants ?

Méthodes analytiques pour l'identification des micropolluants :

Les micropolluants (les substances nocives détectées dans la gamme micro dans l'environnement) sont les contaminants non réglementés, qui peuvent être des candidats potentiels à la future réglementation en fonction de leurs effets sur la santé et des données de surveillance concernant leur occurrence. Ces substances récemment apparues sont principalement des pesticides, des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels, des produits chimiques industriels, des additifs pour essence, etc.

Plusieurs nouveaux candidats ont été introduits par Richardson [20] et Giger [21] tels que le sucralose (édulcorant artificiel également connu sous le nom de Splenda), l'antimoine (lixivié de bouteilles en plastique polyéthylène téréphtalate (PET)), les siloxanes et les muscs (additifs de parfum trouvés dans les parfums), lotions, écrans solaires, déodorants et détergents à lessive).

Il est important de noter que ces groupes de contaminants n'ont pas besoin de persister dans l'environnement pour causer des effets négatifs puisque leurs taux élevés de transformation/élimination peuvent être compensés par leur introduction continue dans l'environnement aquatique avec les effluents d'eaux usées domestiques et industrielles. De plus, l'occurrence, l'évaluation des risques et les données écotoxicologiques ne sont pas disponibles pour la plupart de ces contaminants émergents, il est donc difficile de prédire quels effets ils pourraient avoir sur la santé des humains et des organismes aquatiques.

Après rejet dans l'environnement, les polluants émergents sont soumis à une biodégradation, dégradation chimique et photochimique qui contribue fortement à leur élimination. Selon le compartiment dans lequel les produits chimiques de synthèse sont présents dans l'environnement (par exemple, les eaux souterraines, les eaux de surface et/ou les sédiments) ou dans la technosphère (par exemple, les stations d'épuration (STEP) et les installations d'eau potable), différentes transformations peuvent avoir lieu, produisant parfois des produits qui diffèrent par leur comportement environnemental et leur profil écotoxicologique [22]. Malheureusement, ces produits de dégradation peuvent présenter une toxicité encore plus grande que les composés parents (par exemple, le principal produit de biodégradation des éthoxylates de nonylphénol - le nonylphénol, est beaucoup plus persistant que le composé parent et peut imiter les propriétés œstrogéniques).

La méthodologie analytique disponible pour divers groupes de contaminants émergents fait encore défaut et, bien qu'il existe des méthodes pour analyser chacun de ces composés individuellement, le problème clé est de développer des méthodes multi-résidus dans lesquelles différentes classes de composés peuvent être déterminées par une seule analyse courte. Ainsi, l'évolution constante des techniques et l'amélioration des méthodes actuellement existantes se concentrent principalement dans le domaine de l'analyse des micropolluants et de leurs produits de transformation. Une meilleure conception des instruments et une meilleure compréhension de la mécanique des processus analytiques permettraient d'améliorer régulièrement la sensibilité, la précision et l'exactitude. Le but ultime est le développement d'une méthode non destructive, qui non seulement fait gagner du temps mais laisse l'échantillon inchangé pour un examen ou un traitement ultérieur [23].

a) Préparation des échantillons

De nombreuses techniques de séparation et de concentration des espèces d'intérêt ont été imaginées au cours des dernières décennies. Ces techniques visent à exploiter les différences de propriétés physico-chimiques de divers composants présents dans un mélange et peuvent être divisées en méthodes d'extraction et de séparation chromatographique.

b) Prélèvement d'échantillon

Généralement, l'étape de prétraitement ou d'extraction joue un rôle important dans la détermination du niveau global des performances analytiques en pratique. Le développement de nouvelles méthodes de préparation d'échantillons, qui peuvent réduire considérablement les quantités requises de réactifs et de solvants organiques, améliore également les caractéristiques d'autres méthodologies, qui ne peuvent pas être directement appliquées aux échantillons comme le peuvent les méthodes électrochimiques et chromatographiques [24]. Les tendances actuelles en matière de manipulation des échantillons se concentrent sur le développement de techniques d'extraction plus rapides, plus sûres et plus respectueuses de l'environnement [25,26]. Afin de sélectionner la méthode d'extraction la plus appropriée et la plus efficace, plusieurs points doivent être pris en compte : i) la solubilité du composé et ii) la différence entre les concentrations du composé parent et de ses produits de dégradation. De plus, les produits de dégradation à séparer par exemple par chromatographie en phase gazeuse (GC) sont généralement dissous dans un solvant organique au lieu de l'eau, ainsi seuls de petits

volumes peuvent être injectés pour obtenir les résultats. Par conséquent, des procédures de concentration d'échantillon, qui permettent un changement de solvant, sont nécessaires [27].

L'extraction en phase solide (SPE) est l'une des principales techniques d'extraction des polluants des systèmes aquatiques [28]. L'un des paramètres les plus importants dans l'application d'une méthode SPE est la sélection d'un sorbant solide approprié à l'analyte cible ainsi que l'utilisation de solvants pour le lavage et l'élution ultérieure du contaminant cible. Le sorbant peut être emballé dans de petits tubes ou cartouches, comme une petite colonne de chromatographie en phase liquide ou il est également disponible sous forme de disques avec un appareil de filtration [29]. Aucune perte des intermédiaires de réaction ne devrait se produire pendant le chargement de l'échantillon alors qu'une récupération à 100 % est souhaitée dans l'étape d'élution [30].

En raison de la large gamme de polarités des micropolluants, les absorbants non sélectifs tels que la silice (C18) ou les résines à base de polymères sont les plus couramment utilisés. Les développements récents dans ce domaine sont principalement liés à l'utilisation de nouveaux matériaux absorbants tels que les polymères à empreinte moléculaire (MIP). Selon le type de cartouches, les taux de récupération d'un analyte identique peuvent varier de 10 à 90 %. De plus, Gatidou et ses collaborateurs ont comparé plusieurs types de cartouches pour l'extraction du nonylphénol (NP), du monoéthoxylate de nonylphénol (NP1EO), du triclosan (TCS), du bisphénol A (BPA) et du diéthoxylate de nonylphénol (NP2EO) à partir d'une solution aqueuse. Les résultats analytiques du composé cible ont été comparés pour différents types de cartouches SPE : C18, EnviChrom-P, Isolute NVp et Oasis HLB. Parmi eux, seul le C18 a démontré des récupérations suffisantes pour la majorité des composés, alors que le reste des cartouches étudiées étaient sélectivement efficaces [31].

De nos jours, les techniques améliorées d'extraction par solvant sont largement acceptées pour l'extraction des polluants à partir de matrices solides environnementales, cependant, de sérieuses limitations liées à l'étape de nettoyage restent toujours non résolues. Les dernières tendances en matière de purification des extraits collectés impliquent l'utilisation de procédures rapides et/ou simplifiées pour traiter les échantillons liquides, par exemple la microextraction en phase solide (SPME) et en phase liquide (LPME).

Au cours des dernières années, la dispersion en phase solide matricielle (MSPD) est devenue très populaire dans l'extraction de polluants organiques à partir d'une variété d'échantillons environnementaux solides et de procédures de microextraction d'espace de tête

(par exemple, HS-SPME) et s'est progressivement développée pour devenir les outils préférés pour l'extraction de composés volatils et semi-volatils[25].

Des approches alternatives au processus de préparation des échantillons sont des techniques d'extraction basées sur l'exploitation de l'énergie des micro-ondes (c'est-à-dire l'extraction assistée par micro-ondes (MAE)) et la création de micelles (c'est-à-dire l'extraction médiée par les micelles (MME)), où l'extraction du point de trouble (CPE) est d'une importance particulière. Dans la littérature, la MAE est généralement réservée à l'extraction liquide-liquide (LLE) et solide-liquide (SLE), qui sont assistées par l'énergie micro-onde [32]. La méthode SPME implique principalement l'adsorption d'un analyte sur la surface d'une fibre de silice enduite de sorbant. L'avantage de la SPME est l'injection directe de l'analyte adsorbé dans le chromatographe. La sensibilité de la méthode SPME peut être assurée, car les phases stationnaires polymères utilisées dans la SPME ont une forte affinité pour les composés organiques [29]. L'application pratique de la SPME a divers aspects. Les SPME directes et à espace de tête peuvent être différenciées, selon l'endroit où la fibre revêtue est placée pour l'extraction. Parfois, un réactif de dérivation vigoureusement sélectionné peut-être ajouter pour améliorer les performances de la méthode analytique sélectionnée. En outre, les facteurs opérationnels, tels que les vitesses d'agitation des échantillons ainsi que le temps d'extraction et la température nécessaires pour atteindre l'équilibre entre les phases aqueuse et stationnaire sur la fibre SPME doivent être ajustés. Si tous les paramètres opérationnels sont fixes, l'analyse peut être automatisée avec une utilisation réduite de solvants. De plus, la fibre peut être réutilisée plusieurs fois et recyclée avec un soin approprié [29].

c) Séparation chromatographique

Le choix de la technique de séparation chromatographique est basé sur la polarité et la stabilité thermique du composé cible. Les types de séparation chromatographique indispensables les plus pratiqués sont la GC (chromatographie en phase gazeuse) et la LC (chromatographie en phase liquide). Les progrès récents dans les techniques de séparation particulièrement pertinentes pour l'analyse environnementale des micropolluants et de leurs produits de dégradation ont été favorisés par l'utilisation de la chromatographie en couche mince (TLC), de la chromatographie liquide à ultra-performance (UPLC), de la chromatographie à interaction hydrophile (HILIC), de la chromatographie en phase gazeuse rapide (FGC), la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle complète (GC x GC) et

les micropuces basées sur l'électrophorèse capillaire (μ CE) [25]. La LC est probablement la méthode de séparation la plus polyvalente, car elle permet la séparation de composés d'une large gamme de polarité avec peu d'effort, par rapport à la GC-MS, dans la préparation des échantillons. Les composés semi-polaires peuvent être séparés à l'aide de colonnes en phase inverse, tandis que les colonnes hydrophiles peuvent faciliter la quantification des composés polaires cibles[29]. La tendance à la croissance la plus rapide en matière de chromatographie reste l'utilisation de la chromatographie liquide à

ultra-performance (UPLC). L'UPLC est une technique LC récemment développée qui utilise des particules de petit diamètre (généralement 1,7 μ m) dans la phase stationnaire et des colonnes courtes, ce qui permet des pressions plus élevées et, finalement, des pics LC plus étroits (largeur de 5 à 10 s)[20]. L'UPLC présente des avantages tels que la fourniture de pics étroits, des séparations chromatographiques améliorées et des temps d'analyse extrêmement courts, souvent de 10 minutes ou moins.

d) Spectrométrie de masse

Actuellement, l'approche la plus courante conçue pour analyser les polluants émergents intègre un processus d'analyse basé sur la masse. D'une manière générale, les méthodes basées sur la masse utilisant la spectrométrie de masse (MS) montrent des limites de détection relativement faibles par rapport aux autres méthodes. MS est une méthode spectrométrique qui permet la détection d'espèces masse-charge pouvant indiquer la masse moléculaire (MM) du composé détecté. La spectrométrie de masse implique l'absorption d'énergie à des fréquences particulières. Au cours des déterminations MS, une molécule est délibérément brisée en morceaux, ces morceaux sont identifiés par la masse, puis la structure d'origine est ensuite déduite de ces morceaux.

Les spectromètres de masse peuvent être divisés en trois parties fondamentales : i) la source d'ionisation, ii) l'analyseur et iii) le détecteur.

Différents analyseurs de masse ont des caractéristiques différentes, y compris la plage m/z qui peut être couverte, la précision de la masse et la résolution réalisable ainsi que la compatibilité des différents analyseurs avec différentes méthodes d'ionisation. Les instruments GC-MS utilisent la méthode d'ionisation dure, l'ionisation par impact électronique (EI), tandis que la LC-MS utilise principalement des sources d'ionisation douce (par exemple, l'ionisation à pression atmosphérique (API) (par exemple, l'ionisation par électrospray (ESI)) et ionisation

chimique à pression atmosphérique (APCI) [33]. Dans les applications LCMS, la détection en masse d'une molécule par MS, est conditionnée par la capacité de l'analyte à s'ioniser tout en faisant partie d'un mélange complexe et, par conséquent, les micropolluants incapables de s'ioniser, ne peuvent pas être détectés.

Chapitre II

Les procédés d'oxydation avancés :

Les procédés d'oxydation avancés (POA) ont été les premiers proposés dans les années 1980 pour le traitement de l'eau potable et plus tard ont été largement étudiés pour le traitement de différentes eaux usées.

Lors du traitement POA des eaux usées, les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) ou des radicaux sulfate (SO_4^-) sont générés en quantité suffisante pour éliminer les matières organiques réfractaires, les contaminants organiques traçables ou certains polluants inorganiques, ou pour augmenter la biodégradabilité des eaux usées comme prétraitement avant un traitement biologique qui s'ensuit [34].

Les POA qui se produisent généralement dans des conditions ambiantes de température et de pression impliquent la génération de radicaux hautement réactifs (en particulier les radicaux hydroxyles), suffisamment élevés pour la purification de l'eau [35]. Ce procédé de traitement s'avère prometteur pour l'assainissement des sols, des surfaces et des eaux usées contaminées contenant des polluants organiques non biodégradables tels que les pesticides, les aromatiques, etc.[36]. De manière générale, les POA sont classés en POA impliquant le radical hydroxyle, l'ozonation, l'irradiation UV, le Fenton et le persulfate.

a) Potentiel d'oxydation des POAs :

La génération de radicaux $\bullet\text{OH}$ est généralement accélérée en combinant l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), le dioxyde de titane (TiO_2), la photocatalyse hétérogène, le rayonnement UV, les ultrasons et (ou) l'irradiation par faisceaux d'électrons élevés. De ceux-ci, $\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3 - \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{UV}$ et hétérogènes les procédés photocatalytiques sont les plus prometteurs pour détoxifier l'eau et les eaux usées. L'ozone à pH élevé sera décomposé en radicaux hydroxyles. Ainsi, l'ozonation elle-même peut être considéré comme l'un des POA. De plus, les connaissances sur de nombreux POA sont basées sur l'initiation de l'ozone décomposition dans l'eau. Compte tenu de son importance dans la compréhension des autres POA et de leur large application, l'ozonation être également revu. Le tableau suivant répertorie les applications représentatives de ces processus dans le traitement de l'eau et des eaux usées [37].

b) Radicaux hydroxyles :

i. Description et caractéristiques de OH° :

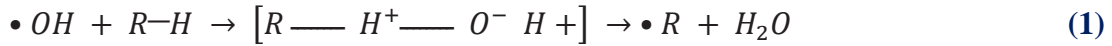
Le radical hydroxyle (OH°) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹ sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2.81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (tableau III) [38].

Tableau III: Potentiel redox pour les oxydants couramment utilisés dans l'eau.

Couple redox	Réactions	Potentiel, (V/ENH), 25°C	Références
Cl ₂ /Cl ⁻	$Cl_2(g) + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1.36	DORÉ (1989)
Br ₂ /Br ⁻	$Br_2(l) + 2e \rightarrow 2Br^-$	1.06	DORÉ (1989)
I ₂ /I ⁻	$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$	0.53	DORÉ (1989)
OH°/H ₂ O	$OH^\circ + H^+ + e \rightarrow H_2O$	2.81	SCHALLER (1996)
O ₃ /O ₂	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07	GUIVARCH (2004)
H ₂ O ₂ /H ₂ O	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	1.77	DORÉ (1989)
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51	DORÉ (1989)
HClO/Cl ⁻	$HClO + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49	DORÉ (1989)
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	$ClO_2 + e \rightarrow ClO_2^-$	0.95	DORÉ (1989)
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2.05	DORÉ (1989)

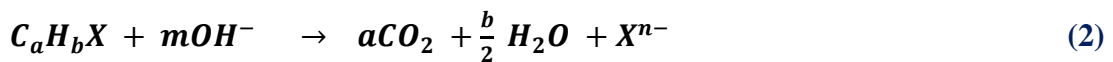
En tant qu'espèce oxydante puissante, •OH attaque les composés organiques et inorganiques de manière non sélective, et la plupart de ses réactions approchent les limites de diffusion contrôlée. La grande réactivité de •OH explique sa très faible concentration à l'état d'équilibre (10⁻¹⁰ – 10⁻¹² M) dans l'eau. Les constantes de vitesse des réactions •OH avec des composés d'intérêt environnemental vont de ~10⁶ à 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹. Les réactions •OH avec des produits chimiques les composés comprennent l'abstraction d'atomes d'hydrogène, l'ajout à des

sites riches en électrons tels que des liaisons insaturées et les cycles aromatiques, et le transfert d'électrons. Dans les composés saturés, les réactions d'abstraction des atomes H se produisent principalement à partir de liaisons C—H avec formation d'un radical carboné ($\bullet R$). Ce processus implique une charge considérable séparation à l'état de transition et nécessite plus d'énergie que les autres réactions $\bullet OH$ (Equation 1) [39].



ii. Réactivité :

La réactivité du radical hydroxyle (2.06) est voisine de celle du fluor (2.23), suivie de celle de l'oxygène atomique (1.78), H_2O_2 (1.31), puis du permanganate (1.24). C'est le potentiel redox élevé du radical hydroxyle qui en fait un puissant oxydant. Ainsi, les radicaux hydroxyles sont apparus non seulement comme une espèce efficace mais aussi comme une espèce économique et respectueuse de l'environnement. Les radicaux hydroxyles peuvent réagir dans l'eau par quatre voies différentes : (i) addition, (ii) abstraction d'hydrogène, (iii) transfert d'électrons et (iv) interaction radicalaire. Le traitement des eaux usées peut être réalisé à l'aide de ces radicaux hydroxyles. Les contaminants sont dégradés en fragments plus petits ou moins nocifs et, dans la majorité des cas, une minéralisation complète des polluants a été obtenue. Même les polluants organiques persistants (POP) peuvent être dégradés dans la mesure souhaitable en utilisant des POA impliquant des radicaux hydroxyle comme agent oxydant actif. La minéralisation complète d'un polluant organique conduit à la formation de dioxyde de carbone (CO_2), d'eau et/ou de certains ions inorganiques, selon la composition moléculaire de ce polluant (Equation 2).



Tous les atomes de carbone et d'hydrogène sont complètement oxydés en CO_2 et en eau, tandis que X donne X^{n-} . X^{n-} peut être des ions inorganiques tels que Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} et SO_4^{2-} (selon les conditions expérimentales). Cet ion inorganique peut être éliminé par un échangeur d'ions. La dégradation et la détoxification des eaux usées de formol par les POA ont été observées par Kajitvichyanukul et al. (2006)[40]. Une comparaison de différents POA pour la dégradation du phénol a été faite par Esplugas et al. (2002). Priya et al. (2008)[41] ont obtenu une photodégradation complète du phénol en un temps raisonnable, soit moins de 5 h, lorsque la concentration de phénol était ≤ 100 ppm. Une comparaison de divers POA a

également été donnée par Saritha et al. (2007)[42] pour la dégradation du 4-chloro-2-nitro-phénol. La décoloration et la minéralisation du colorant acide orange-6 azoïque ont été observées par Hsing et al. (2007)[43] utilisant des POA. Kawaguchi (1992)[44] a rapporté la photooxydation du phénol en solution aqueuse en présence de H_2O_2 . La photodégradation du phénol a entraîné la conversion stœchiométrique du phénol avec une minéralisation pratiquement complète.

Classification des procédés d'oxydation avancés (POAs) :

Bien qu'un certain nombre de techniques soient disponibles sous POA (plus de 10), les principaux groupes d'POA sont au nombre de quatre. Ce sont (i) Fenton et photo-Fenton, (ii) l'ozonolyse, (iii) la photocatalyse et (iv) les procédés basés sur la sonolyse. Ces processus d'oxydation peuvent produire des radicaux libres réactifs in situ, principalement des radicaux hydroxyles. Un radical hydroxyle est un oxydant non sélectif, qui peut oxyder une large gamme de molécules organiques. Un radical hydroxyle a des caractéristiques intéressantes, qui le rendent assez important dans les POA. Ceux-ci sont :

1. C'est de courte durée
2. Il peut être facilement produit
3. C'est un puissant oxydant
4. Son comportement est électrophile
5. Il est omniprésent dans la nature
6. Il est très réactif
7. Il n'est pas sélectif

a) Les procédés d'oxydation non-photochimiques :

i. Oxydation de Fenton :

Il y a plus d'un siècle, H. J. Fenton a décrit le pouvoir d'oxydation accru de H_2O_2 sur certaines molécules organiques à partir de la décomposition de H_2O_2 lors de l'ajout de Fe^{2+} comme catalyseur à des valeurs de pH acides [45,46] Plus tard, on a découvert que cela était dû à la génération de $HO\cdot$ [47] Le procédé Fenton est efficace dans la plage de pH de 2 à 5 et est généralement plus efficace à pH de 2,8 à 3,0 [48]. Cet POA a l'avantage que le H_2O_2 utilisé comme oxydant est relativement bon marché, abondant et infiniment soluble dans l'eau. La

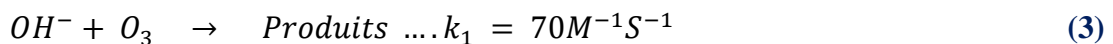
réaction de Fenton a été bien étudiée pour ses applications prospectives dans le traitement des eaux usées industrielles [49–51]

ii. Ozonation à pH élevé et ozonation en présence de H_2O_2 :

L'utilisation de l'ozone pour le traitement de l'eau remonte au début du XXe siècle, avec la première mise en œuvre de l'ozone dans une installation d'eau potable à des fins de désinfection en 1906 (Nice, France) [52]. Depuis lors, l'ozone a été utilisé dans les applications d'eau potable pour répondre à de multiples objectifs, notamment la désinfection, la réduction du goût et des odeurs, la réduction de la formation de sous-produits de désinfection et l'oxydation des contaminants organiques. Au cours de la dernière décennie, la popularité de l'ozone pour le traitement des eaux usées/de réutilisation de l'eau et les applications industrielles a augmenté en raison de sa capacité à inactiver les agents pathogènes et à oxyder les contaminants organiques. Aujourd'hui, les progrès de la technologie de génération d'ozone ont favorisé la production d'ozone à un pourcentage en poids élevé (10 à 12 %) en utilisant moins d'énergie électrique par livre d'ozone produite [53]. Le pouvoir oxydant de l'ozone combiné à des méthodologies de production plus rentables prépare le terrain pour la croissance future des applications municipales et industrielles.

iii. Décomposition de l'ozone dans l'eau :

Le mécanisme par lequel l'ozone se décompose dans l'eau a suscité un grand intérêt pour la communauté scientifique, à commencer par les travaux pionniers de Hoigné et d'autres [54–56]. Les premiers travaux sur la décomposition de l'ozone ont porté sur la réaction entre cette espèce et l'ion hydroxyde. La constante de vitesse de réaction pour cette étape initiale a été rapportée comme $70 M^{-1} s^{-1}$ (Equation 3) [54]. Cependant, ce processus n'aura d'importance qu'à des valeurs de pH élevées ($pH > 10$), où la demi-vie observée de l'ozone devrait être de l'ordre de quelques minutes.



Dans ce mécanisme, il a été initialement suggéré que la réaction se produisait via le transfert d'un atome d'oxygène pour former HO_2^- et de l'oxygène moléculaire [56,57]. La réaction donnerait alors $\bullet OH$ via une série de réactions supplémentaires (équation 4).



Cependant, des travaux récents suggèrent que le processus se produit via la formation d'un adduit, qui se décompose en espèces radicalaires conduisant finalement à •OH (Equations 5,6) [58].



En présence d'ozone, des réactions se produisent, avec formation de •OH (Equations 7-9)



iv. Peroxone (O₃/H₂O₂) :

Le peroxone est une combinaison d'ozone et de H₂O₂, et c'est un procédé plus récent ainsi qu'une POA qui peut être utilisé pour le traitement des sols pollués, des eaux souterraines et des eaux usées. Dans ce processus, des espèces hautement réactives (radicaux hydroxyles) qui sont responsables de l'oxydation de la plupart des polluants organiques dans une solution sont formés. La formation d'un complexe en mélangeant O₃ et H₂O₂ a été montrée par Engdahl et Nelander (2002)[59], et de tels intermédiaires complexes pourraient être impliqués dans ce processus peroxone. Une concentration importante de H₂O₂ est produite. Wentworth et al. (2001)[60] ont également signalé que cette espèce de H₂O₃ réagit avec un autre H₂O₃ pour former [(HOO)(HOOO)-7r] (un complexe cyclique à sept membres tête-bêche), ce qui conduit finalement à la formation de H₂O₂. Ce cycle à sept chaînons attaque ensuite les systèmes aromatiques tels que le benzène, conduisant à la formation de phénol, d'oxygène et de H₂O₂. Après l'attaque du radical •OH, le H peut être extrait du cycle par le radical HO₂• formant H₂O₂ et le phénol. Une oxydation et une exposition suffisantes à l'énergie UV donne les sous-produits de la réaction finale tels que le CO₂, l'eau et les sels inorganiques correspondants.

v. La sonolyse :

La sonochimie concerne principalement la compréhension de l'effet des ultrasons sur les systèmes chimiques et ses applications aux réactions et processus chimiques. Les ondes

ultrasonores ont des propriétés physiques uniques et une fréquence supérieure à la plage d'audition humaine, c'est-à-dire supérieure à 20 kHz.

Wood et Loomis (1927)[61] ont été les premiers à rapporter les influences physiques et biologiques des ondes sonores. L'utilisation d'ondes ultrasonores pour induire la cavitation pour la destruction de certains contaminants a entraîné le développement de la sonochimie environnementale. Cette application de la sonochimie dans l'assainissement de l'environnement pour réduire les quantités de produits chimiques nécessaires dans d'autres traitements conventionnels est la bienvenue en tant que source d'énergie propre.

La sonolyse de l'eau donne $H\cdot$ et $\cdot OH$ par la dissociation thermique de la vapeur d'eau présente dans les cavités lors de la phase de compression. H_2O_2 et $H_2(g)$ sont produits via des radicaux hydroxyle et des atomes d'hydrogène lors de la sonolyse de l'eau.

Les radicaux $\cdot OH$ et $\cdot H$ ont une durée de vie très courte et sont donc détectés par piégeage de spin avec des composés nitrones (les pièges à spin) qui convertissent les radicaux à courte durée de vie en radicaux nitroxyde relativement stables. Une bulle est produite lors de l'irradiation d'un liquide avec des ultrasons. Ces bulles oscillent et grossissent un peu plus lors de la phase d'expansion de l'onde sonore. En revanche, ils se rétractent lors de la phase de compression de l'onde sonore. Dans certaines conditions, ces bulles peuvent subir un effondrement violent, entraînant la génération de pression et de température très élevées, formant de l'eau supercritique transitoire. Ce processus est appelé cavitation. En d'autres termes, la cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement de bulles dans un liquide. La cavitation sert de moyen de concentration de l'énergie diffuse du son et, en conséquence des conditions extrêmes créées, le clivage des molécules d'oxygène dissous et des molécules d'eau (en atomes $\cdot H$ et radicaux $\cdot OH$) a lieu. Ces radicaux hydroxyle peuvent être utilisés pour la dégradation de divers contaminants organiques. Lesco et al. (2006) [62] ont rapporté la décomposition sonochimique des phénols. Ici, les radicaux $\cdot OH$ attaquent les phénols et conduisent à leur oxydation. La réaction des radicaux hydroxyle décompose les noyaux benzéniques des phénols. Le diclofénac est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien largement utilisé qui échappe au traitement conventionnel des eaux usées urbaines car il résiste à ces traitements. Par conséquent, il s'accumule dans les effluents traités ainsi que dans les ressources en eau telles que les lacs et les rivières, ce qui peut avoir des effets néfastes sur les organismes aquatiques. La dégradation du diclofénac lors de la sonolyse, de l'ozonation et de leur application simultanée a été rapportée par Naddeo et al. (2009). Hapeshi et al. (2010) [63,64] ont rapporté l'utilisation des ultrasons pour la dégradation de l'antibiotique ofloxacin

dans l'eau. Kim et Huang (2005) [65] ont observé la formation d'un produit hydroxylé tel que le 3-hydroxybenzothiophène, qui est finalement minéralisé en produit final tel que le CO₂ et certaines espèces soufrées inorganiques.

b) Procédées d'oxydation photochimique :

i. Photolyse de H₂O₂ :

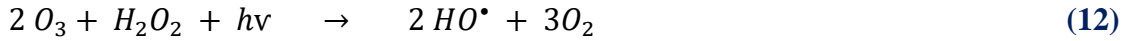
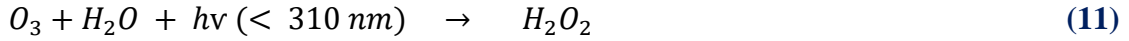
L'irradiation UV est la méthode de rayonnement la plus connue et plus largement utilisée pour initier les processus de dégradation oxydative. Dans les réactions photolytiques directes (photolyse UV), l'irradiation lumineuse UV-C (λ = 200–280 nm) est la plus couramment utilisée, tandis que l'UV-A (λ = 315–400 nm) est souvent utilisée pour les processus de dégradation photocatalytiques homogènes et hétérogènes [49]. Certains polluants organiques absorbent efficacement la lumière UV-C directement, et l'absorption de cette irradiation à haute énergie peut entraîner la destruction des liaisons chimiques et la dégradation subséquente du contaminant [66]. Cependant, dans la plupart des cas, l'ajout de H₂O₂ est nécessaire pour créer des conditions POA qui améliorent considérablement la dégradation des contaminants. [67] ont été les pionniers de la photolyse UV-C de H₂O₂ dans l'eau qui est la méthode la plus directe de génération de HO• par le clivage homolytique de H₂O₂ (Equation 10) :



Le rendement quantique de la réaction ci-dessus est de 1,0 mol HO• par einstein absorbé par H₂O₂ [51]. Le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ à 254 nm n'est que de 18,6 M⁻¹ cm⁻¹ et, par conséquent, l'efficacité du processus H₂O₂/UV diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration en polluant et de l'absorbance UV du produit chimique cible [66]. Pour les effluents fortement pollués, de fortes doses d'UV et/ou des concentrations en H₂O₂ sont nécessaires, ce qui réduit la faisabilité de ce procédé pour des applications pratiques.

ii. Photolyse de l'O₃ et du système O₃/H₂O₂/UV :

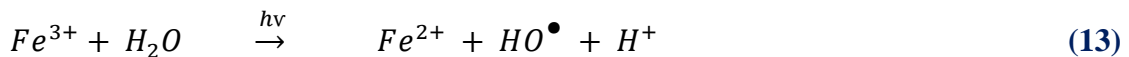
La photolyse UV de l'O₃ aqueux est une méthode indirecte de production de H₂O₂ qui à son tour réagit avec l'O₃ et absorbe également l'irradiation lumineuse UV-C pour initier une réaction radicalaire en chaîne conduisant à la formation de HO• (Equations 11,12) [35] :



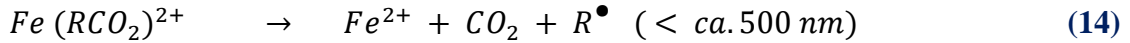
L'équation précédente représente la réaction nette de production de HO[•] par le procédé O₃/H₂O₂[68]. De plus, plusieurs autres mécanismes de dégradation oxydative sont impliqués dans les systèmes O₃/UV et O₃/H₂O₂/UV, notamment la photolyse UV-C directe, l'ozonation directe, l'oxydation directe avec H₂O₂ et la photolyse UV-C de H₂O₂ [69]. L'O₃ absorbe fortement dans la région UV avec un coefficient d'absorption molaire maximum de 3300 M⁻¹ cm⁻¹ à 254 nm (Glaze et al. 1987 ; Legrini [35,49] L'ajout de H₂O₂ au processus O₃/UV accélère la décomposition de l'O₃, ce qui entraîne une augmentation du taux de génération de HO[•]. Les combinaisons de processus semblent être plus efficaces, cependant, le principal inconvénient du système de traitement O₃/H₂O₂/UV est la faible efficacité et les coûts de fonctionnement élevés associés à la production continue d'O₃ et à l'irradiation UV tout au long du processus, ainsi que les coûts d'investissement élevés associés. Avec la mise en place de générateurs d'O₃ et de photoréacteurs UV [66,70].

iii. Procédés Photo-Fenton :

La combinaison de la réaction de Fenton avec la lumière UV (180–400 nm), c'est-à-dire le processus dit de photo-Fenton, améliore la réaction en produisant du HO[•] supplémentaire. La photo-réduction de Fe³⁺ (complexes hydroxo ferriques ; c.-à-d. Fe (OH)_n⁽³⁻ⁿ⁾⁺) en ion Fe²⁺ par la lumière UV produit du HO[•] supplémentaire (Equation 13)[66,71]:



Le Fe²⁺ formé réagit avec H₂O₂ pour produire plus de HO[•] via la réaction de Fenton. Le recyclage continu du fer ferreux, tant que le peroxyde d'hydrogène est disponible, réduit la quantité de sels de fer nécessaires à la réaction de Fenton, ce qui rend le traitement photo-Fenton plus attrayant que le processus d'oxydation de Fenton sombre[66]. En outre, si la lumière UV-C est utilisée pour l'irradiation, la photolyse de H₂O₂ contribue également à la production de HO[•] via la réaction montrée dans l'équation précitée. À des gammes de longueurs d'onde plus élevées (proche de l'UV, voire visible), les complexes de carboxylate ferrique, Fe (RCO₂)²⁺ peuvent également produire des radicaux supplémentaires Fe²⁺ et organiques (R[•]) (Equation 14) [71];



Le rendement quantique des équations. (1) et (2) dépendent fortement du pH et de la longueur d'onde[72]. Comme déjà mentionné pour le processus Dark-Fenton, la principale limitation des POA à base de fer est la nécessité de travailler à un pH acide (2-5), car à un pH plus élevé, les sels de fer commenceraient à précipiter sous forme d'hydroxyde ferrique[66]. De plus, le fer restant dans la solution doit être éliminé après le traitement.

iv. Photocatalyse hétérogène médiée par semi-conducteur :

Les photocatalyseurs semi-conducteurs comprennent le dioxyde de titane, l'oxyde de zinc, le sulfure de cadmium, l'oxyde de bismuth, l'oxyde ferrique et l'oxyde de tungstène. Des oxydes métalliques dopés ont également été étudiés tels que l'argent ou le platine sur du dioxyde de titane [66]. Parmi les chalcogénures métalliques utilisés en photocatalyse hétérogène, le dioxyde de titane, qui a une énergie de bande interdite appropriée (3,2 eV) est stable, relativement peu coûteux et a une photoactivité élevée [49].

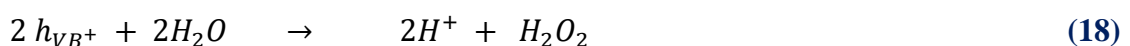
La décomposition des polluants organiques dans les suspensions de dioxyde de titane est due à la photogénération d'électrons de la bande de valence (VB) et de trous dans le matériau photocatalyseur sous irradiation de lumière UV principalement dans la région $\lambda = 300 - 400$ nm[66]. Lors d'une irradiation avec des photons de longueurs d'onde < 384 nm, les électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction (CB) (Equation 15) [73]:



Les trous réagissent avec les donneurs d'électrons dans l'électrolyte pour produire HO·(Equation 16) [73] :



Des radicaux peroxyde (HO_2^\cdot) sont également formés dans ce système par réduction d'électrons lorsque de l'oxygène moléculaire est présent, ou alternativement, par oxydation de trous (Equations 17-19) [73]:





La décomposition des polluants peut être accomplie soit par des trous, soit par des radicaux libres produits dans le milieu. Les trous et les électrons photogénérés doivent être continuellement piégés par des donneurs et des accepteurs d'électrons (oxygène, peroxyde d'hydrogène, métaux de transition, etc.) pour éviter la recombinaison des charges. Le balayage de l'électron de la bande de conduction empêche la recombinaison de charge et produit des anions supplémentaires HO· et superoxyde (O₂•⁻) (Equations 20, 21) (Legrini et al. 1993) [49]:



Les métaux de transition tels que Fe³⁺ peuvent également agir comme capteurs d'électrons à des concentrations appropriées et réduire la recombinaison de charge (Equation 22) [74]:



Les réactions subséquentes des radicaux libres entraînent l'oxydation et la minéralisation éventuelle des polluants organiques en CO₂, H₂O et sels inorganiques.

En cas de catalyse hétérogènes, le réactif et le catalyseur se présentent sous des formes distinctes. Ces types incluent l'utilisation d'un nano-catalyseur à semi-conducteur puissant. Dès l'exposition du nano-catalyseur à la solution de contamination, qui contient des espèces aussi bien réductrices qu'oxydantes dans la même solution aqueuse, la transmission des charges a lieu. La photocatalyse à base de nanomatériaux pour l'assainissement de l'eau potable est la meilleure application de cette technologie. Cette méthode peut être utilisée pour les effluents légers à des polluants industriels. Ces semi-conducteurs de taille nanométrique donnent de meilleurs résultats. [75]

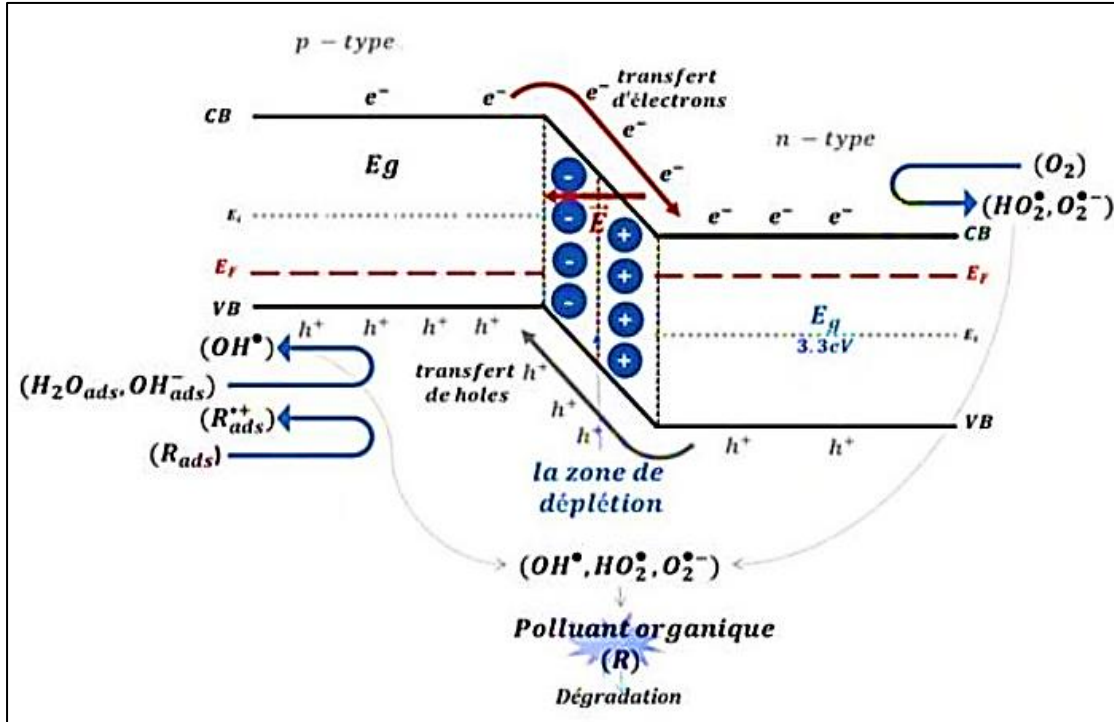


Figure 1: Les réactions de dégradation photocatalytique du polluant organique

Les hydroxydes double lamellaires :

La pollution de l'eau est l'un des défis majeurs auxquels le monde est actuellement confronté. L'industrie textile, la médecine et les manufactures de cuir libèrent chaque jour des polluants nocifs dans les plans d'eau, provoquant des problèmes de santé à long terme et des effets indésirables sur l'écosystème [76]. Parmi de nombreux polluants de l'eau, la contamination par des colorants et des pigments est impérative, qui sont produits et finalement déversés dans les plans d'eau sans traitement approprié chaque année [77].

La plupart des polluants sont de structure complexe, chimiquement stables et non biodégradables, ce qui rend difficile leur élimination. Des efforts ont été faits pour trouver des solutions à ces problèmes, mais une méthode efficace ou peu coûteuse de dégradation des polluants a été un énorme défi. La nanotechnologie a montré des résultats prometteurs dans le contrôle efficace de la pollution [78,79].

Le contrôle de la pollution au niveau nano fait référence à la séparation des éléments souhaités du mélange de molécules. Les particules nocives émises par les automobiles et les industries sont converties en gaz inoffensifs à l'aide de nanocatalyseurs [78].

Les nanoparticules aident à traiter les eaux usées qui sont plus rentables [79,80] Divers nanomatériaux peuvent être utilisés pour des applications environnementales catalytiques telles

que le dioxyde de titane et le fer, les nanoparticules bimétalliques, les nanotubes, les nanoparticules magnétiques, les nanomembranes et les nano-argiles. Les hydroxydes doubles lamellaires, également connus sous le nom d'argiles anioniques ou de matériaux de type hydrotalcite, sont l'un de ces nanomatériaux utilisés dans diverses applications catalytiques.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont acquis une énorme reconnaissance en raison de leur économie, de leur facilité de synthèse, de leur faible toxicité et de leur grande stabilité [81]. Les hydroxydes doubles lamellaires sont considérés comme spéciaux par rapport aux autres matériaux lamellaires car divers matériaux hybrides peuvent être synthétisés et possèdent des propriétés uniques telles qu'une surface élevée, un effet de mémoire, un échange d'ions sélectif de forme et une activité catalytique qui peuvent être utilisés dans divers domaines [82].

La propriété unique des hydroxydes doubles lamellaires de revenir à la structure mère lorsqu'ils sont immergés dans une solution aqueuse est appelée effet de mémoire ou reconstruction structurelle obtenue par calcination [83]. Cette propriété peut être utile lors de la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires hybrides et de l'élimination des polluants cationiques dans le système d'eau [84].

Les fondamentaux des hydroxydes doubles lamellaires :

La structure des hydroxydes doubles lamellaires est similaire à celle de l'hydrotalcite minérale ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) qui a été découverte en 1842. L'hydroxyde double lamellaires synthétisé a ensuite été préparé par Feithnecht en 1942 et a qualifié le composé de "double feuille structure » [81].

Dans les années 1960, Allmann [85] et Taylor [86] ont été les premiers à étudier les principales caractéristiques structurales des hydroxydes doubles lamellaires à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Les hydroxydes doubles lamellaires sont un groupe de composés lamellaires anioniques bidimensionnels dont la structure est basée sur des unités octaédriques d'hydroxyde métallique créant une couche de type brucite [87].

La formule généralisée des hydroxydes doubles lamellaires est $\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2 \cdot \text{A}^{n-}_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, où M^{2+} est un cation métal (II), M^{3+} est un cation métal (III) et A^{n-} est un anion [82]. Les cations sont responsables des couches chargées positivement et la densité de charge est proportionnelle au rapport de métal trivalent x , où x est égal à $\text{M}^{2+} / (\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ et x varie de 0,2 à 0,33.

Les couches intermédiaires contiennent des espèces anioniques ainsi que des molécules d'eau, ce qui rend l'hydroxyde double lamellaires stable. Les hydroxydes doubles lamellaires possèdent des caractéristiques étonnantes telles que la mobilité des anions, la surface de base et puisque les couches sont chargées positivement, l'échange d'anions est favorable.

Les espèces anioniques et les molécules d'eau présentes dans les couches intermédiaires peuvent être facilement modifiées avec d'autres anions requis en utilisant une méthode d'échange d'anions [88]. Les hydroxydes doubles lamellaires lorsqu'ils sont calcinés forment des oxydes métalliques mixtes qui possèdent une propriété catalytique exceptionnelle. Une autre propriété unique des hydroxydes doubles lamellaires est la reconstruction de la structure ou l'effet de mémoire, c'est-à-dire qu'à haute température, les hydroxydes doubles lamellaires sont décomposés et les oxydes métalliques mixtes obtenus sont traités avec les anions appropriés [89].

La modification de l'espace entre les couches en ajoutant des anions organiques peut affecter les propriétés magnétiques des hydroxydes doubles lamellaires. La figure 1 [90] décrit la structure des hydroxydes doubles lamellaires.

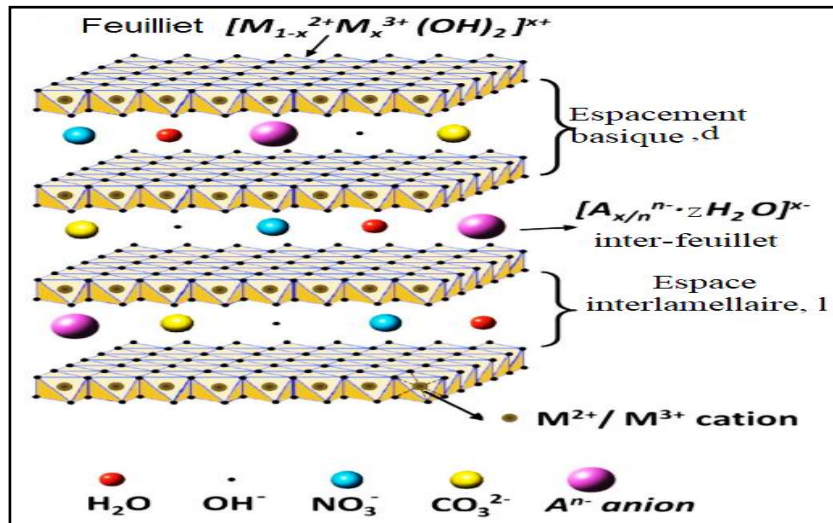


Figure 2: Structure cristalline générale des composés HDL.

Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires :

Avec des compositions variables et une symétrie de polytypes, les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés avec une grande variété de combinaisons de cations métal (II) et métal (III) où l'anion interlamellaire est constitué de carbonate, de sulfate ou de chlorure. Du fait de sa composition complexe et des phases associées, il est nécessaire de synthétiser des hydroxydes doubles lamellaires pour un contrôle précis de la composition et de la structure qui peuvent être utilisés pour diverses applications. La figure 2[91] représente le schéma général de la synthèse d'hydroxyde double lamellaire via des protocoles de coprécipitation, d'échange d'anions et de reconstruction.

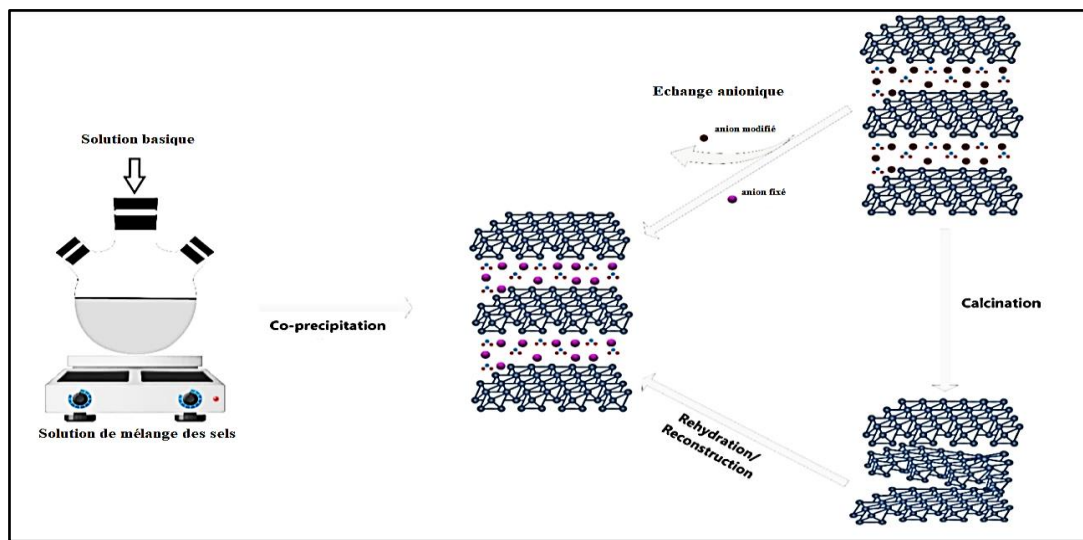


Figure 3: Synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation, échange d'anions et méthode de reconstruction

a) Co-précipitation :

Dans la nature, les hydroxydes doubles lamellaires sont disponibles sous forme de minéraux, mais ils peuvent être préparés synthétiquement en laboratoire ou à grande échelle. L'une de ces méthodes de synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires est la méthode de co-précipitation. En raison de sa méthode simple et peu coûteuse en un seul pot, la co-précipitation est couramment utilisée pour la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires.

La réaction de co-précipitation conventionnelle utilise généralement une solution aqueuse de cations métalliques (II) et de cations métalliques (III) dans un rapport approprié où la solution contenant l'anion cible qui doit être intercalé est ajoutée lentement à la solution aqueuse [92]. Pour effectuer la précipitation de plus de deux cations simultanément, la synthèse

doit être effectuée dans des conditions de sursaturation. En contrôlant le pH de la solution, on peut acquérir une sursaturation qui est obtenue par l'ajout d'une base ou l'hydrolyse de l'urée qui conduit à la précipitation [82].

Pour augmenter le rendement ou la cristallinité de l'échantillon, un traitement thermique est effectué après la co-précipitation. Le mécanisme de co-précipitation est basé sur la condensation d'un mélange de complexes hexa-aqua entraînant la formation de couches de type brucite formant des cations métalliques uniformément répartis et des anions interlamellaire solvatés [81]. Dans la co-précipitation à base d'urée, l'urée est utilisée comme médiateur pour une solution homogène pour des hydroxydes mieux cristallisés car le taux d'hydrolyse de l'urée est facilement contrôlé en contrôlant la température [93].

En utilisant la méthode de co-précipitation, des formes de nitrate d'hydroxydes doubles lamellaires ont été synthétisées sous différents rapports de magnésium et d'aluminium en utilisant une solution d'ammoniac pour contrôler le pH conduisant à la formation de différents produits avec des matériaux riches en magnésium ayant une cristallinité élevée et une couche intermédiaire contenant des ions nitrate [94].

L'hydroxyde double lamellaire de zincaluminium (ZnAl-HDL) a été synthétisé avec des rapports de cations variables en utilisant la méthode de co-précipitation où les cations de zinc sont responsables de la formation d'oxyde de zinc qui est utilisé pour la photodégradation des colorants organiques et l'activité photocatalytique est modifiée en changeant la température [27]. L'hydroxyde double lamellaire calcium-aluminium et l'hydroxyde double lamellaire calcium-fer ont été préparés à partir de coquilles d'œufs de poulet en utilisant une méthode de coprécipitation qui est plus efficace et respectueuse de l'environnement [95]. Dans l'ensemble, la méthode de co-précipitation peut être réalisée pour une synthèse plus facile et efficace d'hydroxydes doubles lamellaires.

b) Échange anionique :

Étant donné que les hydroxydes doubles lamellaires sont empilés par des couches positives contenant des espèces anioniques dans la région inter-feuillet, la diffusion d'anions est très favorable. En raison de cette propriété, les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être préparés par une réaction d'échange d'anions qui est menée sous une atmosphère inerte pour éviter l'accumulation de carbonate dans les inter-feuillets. La force électrostatique joue un rôle

important au cours du processus d'échange d'anions, mais les données thermodynamiques concernant ce processus sont limitées.

Il existe plusieurs facteurs liés à la réaction d'échange d'anions, tels que l'augmentation de la charge et la diminution du rayon, ce qui contribue à augmenter l'échangeabilité des anions invités, l'expansion de l'espace inter-feuillet dans un milieu solvant approprié, la valeur du pH ne doit pas être inférieure à 4 puisque l'interaction anionique dans les couches deviennent plus faibles et à haute température [91].

La synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires en présence de gros anions peut être difficile à synthétiser en utilisant la méthode de co-précipitation et, par conséquent, la méthode d'échange d'anions a été adoptée [82].

L'hydroxyde double lamellaire à base d'hydroxyde de nickel-cobalt a été préparé à partir de carbonate de nickel-cobalt où l'hydroxyde de nickel-cobalt présentait diverses caractéristiques intéressantes telles qu'une capacité de débit améliorée, une efficacité coulombienne élevée et une stabilité cyclique exceptionnelle et, en raison de sa rentabilité, des supercondensateurs haute performance peuvent être préparés [96].

Dans l'ensemble, la méthode d'échange d'anions est considérée comme une meilleure alternative à la méthode de co-précipitation et est utilisée pour diverses applications environnementales catalytiques [97,98].

c) Réhydratation ou reconstruction :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont une propriété unique qui retrouve sa structure d'origine lorsqu'ils sont calcinés, où l'eau, les anions et les groupes hydroxyle interlamellaire sont détachés, ce qui entraîne la formation d'oxydes métalliques mixtes. Ces oxydes métalliques peuvent être reformés à leur forme d'origine lorsqu'ils sont exposés à une solution anionique d'eau. Ce processus de récupération de sa forme d'origine est appelé « effet de mémoire » [82].

La température de calcination et la composition des hydroxydes doubles lamellaire jouent un rôle essentiel dans cette méthode et on observe qu'une augmentation de la température de calcination diminue « l'effet mémoire » [83].

L'ensemble du processus de réhydratation doit être exécuté en présence d'azote inerte. L'élimination du phosphore a été tentée en utilisant un hydroxyde double lamellaires contenant

des ions carbonate comme anions interlamellaire se décomposant en oxyde d'aluminium et de magnésium solide lorsqu'il est chauffé et le produit calciné obtenu reconstruit sa forme d'origine lorsqu'il est exposé à l'eau et à divers anions.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont montré des résultats prometteurs dans l'élimination des substances organiques des milieux aqueux et « l'effet mémoire » peut être utilisé pour une réutilisation cyclique, réduisant ainsi le coût du processus [99]. Dans l'ensemble, la propriété de reconstruction des hydroxydes doubles lamellaires joue un rôle important dans diverses applications catalytiques environnementales, en particulier dans le traitement de l'eau.

d) Méthode sol-gel :

En raison du coût de production efficace et de la pureté du composé obtenu, la méthode sol-gel est largement utilisée. Le principal avantage de cette méthode est que lors de la préparation du composé, la composition du solide à obtenir peut-être adaptée en ajustant la température, en modifiant la composition des anions et en ajoutant ou en supprimant les espèces réactives. Dans ce processus, le sol est préparé par une agitation constante des composés et est autorisé pour le vieillissement qui subit une transformation de phase du sol au gel. Plus tard, le gel obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée, puis à l'éthanol [100].

Divers hydroxydes doubles lamellaires photocatalytiques ont été synthétisés avec une grande pureté avec cette méthode. L'hydroxyde double lamellaires de magnésium et d'aluminium (MgAl-HDL) est l'un de ces matériaux qui a été synthétisé à l'aide de la méthode sol-gel utilisant du trisec-nitroxyde d'aluminium et du méthylate de magnésium comme matières premières où le trisec-nitroxyde d'aluminium et la solution d'éthanol sont d'abord mélangés avec une heure d'agitation constante. De l'acide nitrique a ensuite été progressivement ajouté au mélange et agité constamment pendant encore une heure, suivi d'un refroidissement à température ambiante. Avec l'ajout d'acide acétique à 0 ° C, puis en ajoutant du méthylate de magnésium à température ambiante et en l'agitant constamment pendant 18 h supplémentaires, les films MgAl-HDL requis ont été obtenus après rinçage du mélange avec de l'eau distillée et de l'éthanol [101]. En général, on peut conclure que la méthode sol-gel est réalisable pour la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires photocatalytiques à faible coût.

e) Méthodes diverses :

Outre les procédés mentionnés ci-dessus, divers autres procédés sont également utilisés pour préparer différents hydroxydes doubles lamellaires.

f) Electrosynthèse :

Des hydroxydes doubles lamellaires hybrides sont préparés par électrosynthèse. Un composite de nanoparticules d'or et de double lamellaire de nickel-aluminium a été synthétisé par électrosynthèse en un seul pot directement sur la surface de l'électrode qui a affiché divers comportements électrochimiques [102].

g) Méthode hydrothermale :

La méthode hydrothermique peut être utilisée lorsque des anions étrangers organiques de faible affinité doivent être intercalés dans les couches intermédiaires. En utilisant de la brucite et de la gibbsite, des composés d'intercalation en hydroxyde double lamellaire-désoxycholate ont été synthétisés, ce qui n'est pas possible dans la synthèse normale [103].

h) Méthode à l'oxyde de sel :

La méthode sel-oxyde a été initialement adoptée par Boehm et son équipe pour préparer un hydroxyde double lamellaire de zinc-chrome-chlorure en utilisant une suspension aqueuse d'oxyde de zinc pour réagir avec du chlorure de chrome aqueux en excès, ce qui après quelques jours a donné un composé de type hydroxyde double lamellaire [104]. Cette méthode est un exemple de réaction solide-liquide.

Caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires :

Jusqu'à présent, de nombreuses techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie électronique à transmission (MET), la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie de photoélectrons X (XPS), etc., ont été utilisées pour caractériser les catalyseurs de HDL. Afin de

fournir des informations utiles pour la synthèse des HDL, cette partie se concentre principalement sur les traits uniques des HDL détectés par diverses caractérisations. Les caractéristiques morphologiques et de surface des HDL sont analysées par MEB et MET.

Les HDL synthétisées avec succès ont une structure lamellaire avec moins d'agglomération entre les particules, un agencement compact entre les couches lamellaires et une taille nanométrique [105]. Après calcination, les HDL sont transformées en ODL de morphologie duveteuse [106]. De plus, selon le MET, la morphologie typique des HDL possède une cristallinité élevée et une structure en forme de plaque hexagonale 2D [107]. La mesure de l'adsorption-désorption de l'azote est un moyen courant d'avoir un aperçu de la surface spécifique et de la porosité des produits obtenus.

La surface spécifique et la distribution des pores des échantillons peuvent être déterminées en utilisant respectivement l'équation BET et l'équation de Brunauer-JoynerHallenda (BJH) [108]. Par rapport aux HDL, les ODL possèdent généralement une plus grande surface spécifique, un plus grand volume de pores et une distribution de taille de pores plus large, ce qui est bon pour augmenter les sites actifs afin d'améliorer les performances catalytiques. Les structures cristallines des HDL préparées sont caractérisées par DRX. Généralement, le modèle DRX des HDL préparés avec succès a une bonne forme de pic et possède des pics ou des plans caractéristiques tels que (0 0 3), (0 0 6), (009) et (0 1 5), montrant une structure lamellaires typique d'hydrotalcite. En outre, l'espacement des couches des HDL dépend de l'espacement basal d_{003} . Certains facteurs peuvent affecter les pics de diffraction des HDL. Par exemple, l'insertion d'autres anions comme MoS_4^{2-} pourrait entraîner des changements dans les pics de diffraction du diagramme DRX [109].

Après calcination, des oxydes métalliques se forment et les pics caractéristiques des HDL disparaissent. Pendant ce temps, différents rapports d'ions métalliques divalents et trivalents peuvent également avoir un effet important sur les diagrammes DRX, et un diagramme DRX typique des HDL a toujours un fort pic d'absorption dans le petit angle [110,111]. Par exemple, FeCo-HDL avec le rapport molaire $\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ de 1:2 a obtenu une meilleure structure cristallographique que FeCo-HDL (1:1) dans les pics caractéristiques apparus à de faibles angles ($2\theta = 11,75^\circ, 23,57^\circ, 34,11^\circ, 38,76^\circ, 46,28^\circ$ et $60,70^\circ$) [110].

Cependant, avec l'augmentation du rapport molaire à 3 : 1 et 6 : 1, les pics caractéristiques ont disparu et même aucun pic n'est apparu dans l'échantillon Fe-Co (6 : 1). La structure moléculaire et les groupes fonctionnels de surface dans les HDL peuvent être déterminés par IRTF. Les HDL préparées avec succès contiennent généralement des groupes hydroxyle, CO_3

²⁻, des groupes métal-oxygène ou métal-hydroxyle, etc. Dans FeCo-HDL [110], la large bande à environ 3427–3503 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'étirement des groupes hydroxyle dans la HDL, le pic à 1630 cm⁻¹ représente les molécules d'eau des intercalaires, et le pic d'absorption caractéristique à 1355 cm⁻¹ correspond à l'intercalaire CO₃²⁻ [106]. De plus, les bandes comprises entre 1000 et 400 cm⁻¹ peuvent être interprétées comme des modes de vibration de réseau des groupes métal-oxygène (M–O) ou métal-hydroxyle (M–OH) dans les HDL [34,106].

De plus, la composition chimique et la distribution des HDL peuvent être obtenues respectivement par EDS et Mapping. En outre, les compositions chimiques, l'état de valence et les énergies de liaison des HDL peuvent être étudiés par XPS.

Il est bien connu que les caractérisations peuvent fournir des informations utiles pour la synthèse et les propriétés catalytiques des HDL. Habituellement, une seule caractérisation est insuffisante. Par conséquent, il est nécessaire de combiner plusieurs caractérisations telles que DRX, EDS et XPS pour mieux comprendre les HDL.

Domaines d'applications des hydroxydes doubles lamellaires :

a) Stockage d'Energie :

Dans les années à venir, l'énergie durable sera d'un grand besoin en raison d'une augmentation de la demande d'énergie renouvelable et le stockage de l'énergie électrique est important pour utiliser les énergies renouvelables.

Les supercondensateurs attirent de plus en plus l'attention pour leur utilisation dans les véhicules électriques, l'électronique pratique et la gestion de l'alimentation en raison de leur plus grande densité de puissance, de leur densité d'énergie modérée et de leur durée de vie plus longue. Diverses études ont montré que le nanocomposite d'hydroxydes doubles lamellaires à base de graphène était l'un des matériaux prometteurs pour créer des supercondensateurs hautes performances, car la combinaison de graphène et d'hydroxydes doubles lamellaires réduit le degré de réempilage, augmente la conductivité électrique et possède une surface spécifique qui aide à atteindre un taux de performance élevé [112].

Un pseudo-condensateur a été créé en modélisant un composite lamellaire de deux feuilles différentes d'un atome d'épaisseur, d'oxyde de graphène et de nanofeuilles de cobalt-aluminium qui ont montré des résultats prometteurs en matière de stockage d'énergie et de longue durée de vie [113,114].

Liang et son équipe ont préparé un hybride d'hydroxydes doubles lamellaires nickel-cobalt qui présentaient une excellente capacité spécifique et une densité d'énergie favorable aux supercondensateurs [115]. En conclusion, les propriétés uniques des hydroxydes doubles lamellaires peuvent aider à stocker de l'énergie qui peut être utilisée comme source d'énergie alternative pour les combustibles fossiles.

b) Dégradation du colorant :

Les colorants sont utilisés de manière excessive dans diverses industries et, lorsqu'ils sont rejetés dans les plans d'eau, ils bloquent la lumière du soleil et l'oxygène entrant dans les plans d'eau, causant de graves effets sur l'écosystème aquatique [116,117].

L'élimination des polluants organiques peut être réalisée efficacement par des procédés d'oxydation avancés (POA) [118]. Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être utilisés pour dégrader les polluants de colorants organiques car ils présentent une dégradation élevée des composés organiques actifs sous la lumière visible.

Le composite d'oxyde de cuivre (I) et d'hydroxyde double lamellaires de nickel-fer synthétisé selon la méthode de co-précipitation a dégradé 93 % du bleu de méthylène en 4 h sous lumière visible [119]. En utilisant le processus hydrothermique, Wang et son équipe ont synthétisé un composite à hydroxyde double lamellaires d'étain-tungstate et de zinc-fer qui, sous la lumière visible, dégrade 95,14 % du méthylorange [120].

Tao et son équipe ont synthétisé un hydroxyde double lamellaires zinc-cuivre-fer-chrome en utilisant la méthode de co-précipitation qui a dégradé 96,8 % de méthyl orange en 42 min sous lumière visible [121]. Il a été observé que 98,56 % du rouge congo étaient dégradés lorsque du sable de fonderie avec un composite à hydroxyde double lamellaires de magnésium et de fer était utilisé comme catalyseur [122]. Dans l'ensemble, en raison des excellentes propriétés photocatalytiques des hydroxydes doubles lamellaires hybrides, une excellente dégradation des effluents de colorant peut être exceptée.

c) L'Adsorption :

L'accès à de l'eau propre a été difficile ces derniers jours. Avec l'augmentation de l'industrialisation, la pollution de l'eau et les problèmes socio-économiques ont considérablement augmenté [117].

Les polluants tels que les colorants, les métaux lourds, les pesticides ainsi que les produits pharmaceutiques sont rejetés dans les plans d'eau, ce qui constitue une menace pour les humains ainsi que pour l'environnement [123]. Diverses techniques d'élimination ont été utilisées pour résoudre ce problème, telles que l'osmose inverse, la coagulation, la filtration, la sédimentation, etc. [124].

L'adsorption est l'une de ces techniques qui montre des résultats prometteurs pour l'élimination des polluants de l'eau par rapport à d'autres techniques en raison de son efficacité élevée. Des caractéristiques uniques telles qu'une surface élevée, une capacité d'échange d'ions et une faible toxicité font des hydroxydes doubles lamellaires un adsorbant approprié pour éliminer les contaminants nocifs des sources d'eau [125].

Par exemple, Xu et son équipe ont travaillé sur l'élimination (adsorption) du diclofénac sodique, un médicament anti-inflammatoire utilisant un hydroxyde double lamellaires de polyaniline noyau-enveloppe fabriqué par croissance in situ. Les données obtenues à partir de la spectroscopie photoélectronique aux rayons X et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier expliquent la propriété d'adsorption de l'hydroxyde double lamellaires de polyaniline noyau-enveloppe.

À l'aide de l'interaction électrostatique, de la liaison hydrogène et de l'interaction $\pi - \pi$, le mécanisme d'adsorption a été expliqué. La capacité d'adsorption rapportée était de 618,16 mg/g. L'hydroxyde double lamellaires noyau-enveloppe-polyaniline a conservé sa capacité d'adsorption jusqu'à 5 cycles [126]. De même, Wang et al. ont utilisé un hydroxyde double lamellaires à base de fer et de manganèse pour éliminer les ions arsenic de l'eau.

L'hydroxyde double lamellaires à base de fer et de manganèse a affiché une activité d'adsorption élevée de 46,47 mg/g pour As (III) et de 37,84 mg/g pour As(V). La cinétique de pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir correspondaient bien aux processus d'adsorption des ions arsenic [127].

d) Dégradation des polluants organiques persistants :

Les composés organiques persistants sont une classe de polluants nocifs pour l'environnement, affectant l'atmosphère, les plans d'eau et le biosystème [124,128]. En raison de sa structure chimique complexe, ils sont résistants aux méthodes normales de photodégradation. Dans une tentative de dégrader les composés organiques volatils (COV), des hydroxydes doubles lamellaires ont été utilisés comme additifs dans les inhibiteurs de

composés organiques volatils et il a été remarqué que lorsque 4% des hydroxydes doubles lamellaires étaient ajoutés, 40 à 60% du composé organique volatil réduction a été observée [129].

L'hexachlorobenzène a été dégradé à l'aide de composites d'hydroxyde double lamellaires d'oxyde de titane et de zinc-oxyde de chrome (III) comme photocatalyseur qui a été préparé par calcination et il a été observé qu'une quantité notable d'hexachlorobenzène était dégradée [130]. Dans l'hydroxyde double lamellaires zinc-chrome, il a été observé qu'avec différents anions interlamellaire, la dégradation de l'hexachlorobenzène variait. Le fluorure, le chlorure, le bromure, l'iodure et le nitrate ont été utilisés comme anions différents et le pourcentage de dégradation de l'hexachlorobenzène s'est avéré être de 68,4, 71,3, 79,5, 85,7, 55,9, respectivement [131].

Dans l'ensemble, des hybrides d'hydroxydes doubles lamellaires sont étudiés pour une dégradation efficace des polluants organiques persistants et des résultats prometteurs sont obtenus.

e) Traitement de l'eau :

Avec une augmentation de l'élimination des contaminants dans les plans d'eau, un traitement efficace des eaux usées est nécessaire. Lorsqu'elles ne sont pas traitées, ces eaux usées causeront des dommages à l'environnement tels que la pollution de l'air, la contamination des masses d'eau et la destruction de la biodiversité [125,132]. Les hydroxydes doubles lamellaires présentent une bonne capacité d'échange d'anions qui peut être utilisée pour éliminer les polluants de l'eau contaminée [133].

Divers hybrides d'hydroxydes doubles lamellaires ont été synthétisés et étudiés pour traiter les eaux usées. L'hydroxyde double lamellaires de zinc-aluminium (ZnAl-HDL) peut adsorber les contaminants anioniques en raison de leur capacité à échanger des anions interlamellaire avec les anions présents dans l'eau contaminée et peut même être utilisé comme adsorbant [134].

La propriété d'adsorption de ZnAl-HDL a été étudiée pour observer l'élimination des contaminants d'arsénite et d'arséniate dans les masses d'eau qui proviennent de diverses activités anthropiques. Il a été observé que l'hydroxyde double lamellaires de zinc-aluminium-

sulfate était capable d'éliminer à la fois l'arsénite et l'arséniate dans des échantillons de sol simulés [135].

La contamination de l'eau due à un excès de pesticides contenant du glyphosate et du glufosinate provoque un déséquilibre dans l'écosystème aquatique et peut même affecter la santé humaine. L'élimination du glyphosate et du glufosinate à l'aide d'hydroxyde double lamellaires de nickel (II) et d'aluminium comme adsorbant a été étudiée et il a été observé que le taux de diffusion du glufosinate était inférieur à celui du glyphosate en raison de sa solubilité élevée dans l'eau [136]. L'hydroxyde double lamellaires zinc-aluminium-zirconium (ZnAlZr-HDL) a été synthétisé pour éliminer l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique et il a été remarqué que 98 % de l'acide était adsorbé, ce qui rend le ZnAlZr-HDL utile pour le traitement de l'eau [137]. On peut conclure que l'élimination des contaminants des eaux usées est tout à fait possible en utilisant des composites d'hydroxydes doubles lamellaires, mais des recherches approfondies sont nécessaires dans ce domaine pour des applications à grande échelle.

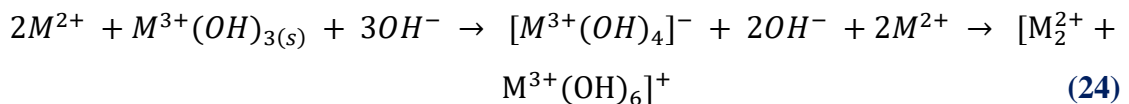
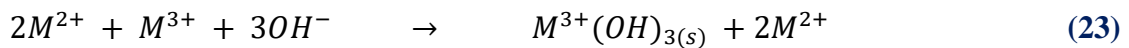
Les matériaux HDL sont devenus de plus en plus attrayants en tant que catalyseurs potentiels pour l'élimination des polluants organiques grâce à la polyvalence des matériaux HDL. La stabilité chimique des matériaux HDL modifiés et leur potentiel de réutilisation sont des paramètres mutuellement dépendants qui régissent les performances catalytiques globales. En contrôlant les ions de métaux de transition, l'intercalation des oxydes métal/métal, le dopage et l'utilisation de matériaux polymères, des matériaux HDL avec des propriétés magnétiques plus élevées et une efficacité de séparation de charge supérieure et présentant des activités catalytiques améliorées envers les POA peuvent être conçus et fabriqués. Ils ont été utilisés avec succès comme photocatalyseur à lumière visible, catalyseur de type Fenton, sonocatalyseur, etc.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) :

- a) Protocole de synthèse des matériaux HDL de type (CuAl-CO₃) par la méthode de co-précipitation :

La méthode de co-précipitation (figure3) a été employée pour synthétiser des argiles de type hydrocalcite (HDL) avec un rapport molaire M(II)/M(III) = 2. La solution de départ est un mélange de sels de M(II) et M(III) avec NaOH et Na₂CO₃ selon la méthode actuellement utilisée dans la littérature pertinente [138,139]. Dans ce but, un volume de 200 mL des solutions de [CuCl₂ 2H₂O (0,10 M, 99%, Sigma Aldrich) + AlCl₃ 6H₂O (0,05 M, 99%, Aldrich)] ; ensuite, du NaOH (2 M, 99 %, Sigma Aldrich) et du Na₂CO₃ (0.05 M, 99,8 %, Biochem) dissous dans de l'eau distillée ont été ajoutés. L'addition a été effectuée goutte à goutte sous agitation continue pendant 3 h, en maintenant le système à 25 C et pH = 10 ± 0,05. Le flacon a été chauffé jusqu'à 70 ° C et maintenu sous agitation pendant 18h supplémentaires pour faciliter la précipitation et la cristallisation du produit souhaité. Ensuite, le précipité a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et sulfates et la teneur résiduelle en sodium. Après purification, le produit a été séché à 80°C pendant 20h et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. La formation de l'HDL suit les deux équations données (Equations 23, 24) :



En prenant un exemple de notre matériau [CuAl-CO₃]

Tout d'abord, l'aluminium précipite sous forme d'hydroxyde d'aluminium et les ions du cuivre restent dans la solution. Lorsque la solution alcaline est ajoutée, un complexe anionique se forme. Après cela, il réagit davantage avec les groupes hydroxyle et les ions du cuivre dans la solution formant un précipité, l'HDL [140].

Les produits finaux ont été caractérisés par différentes techniques (EDX, DRX, FTIR, BET, MEB, ATG/TD).

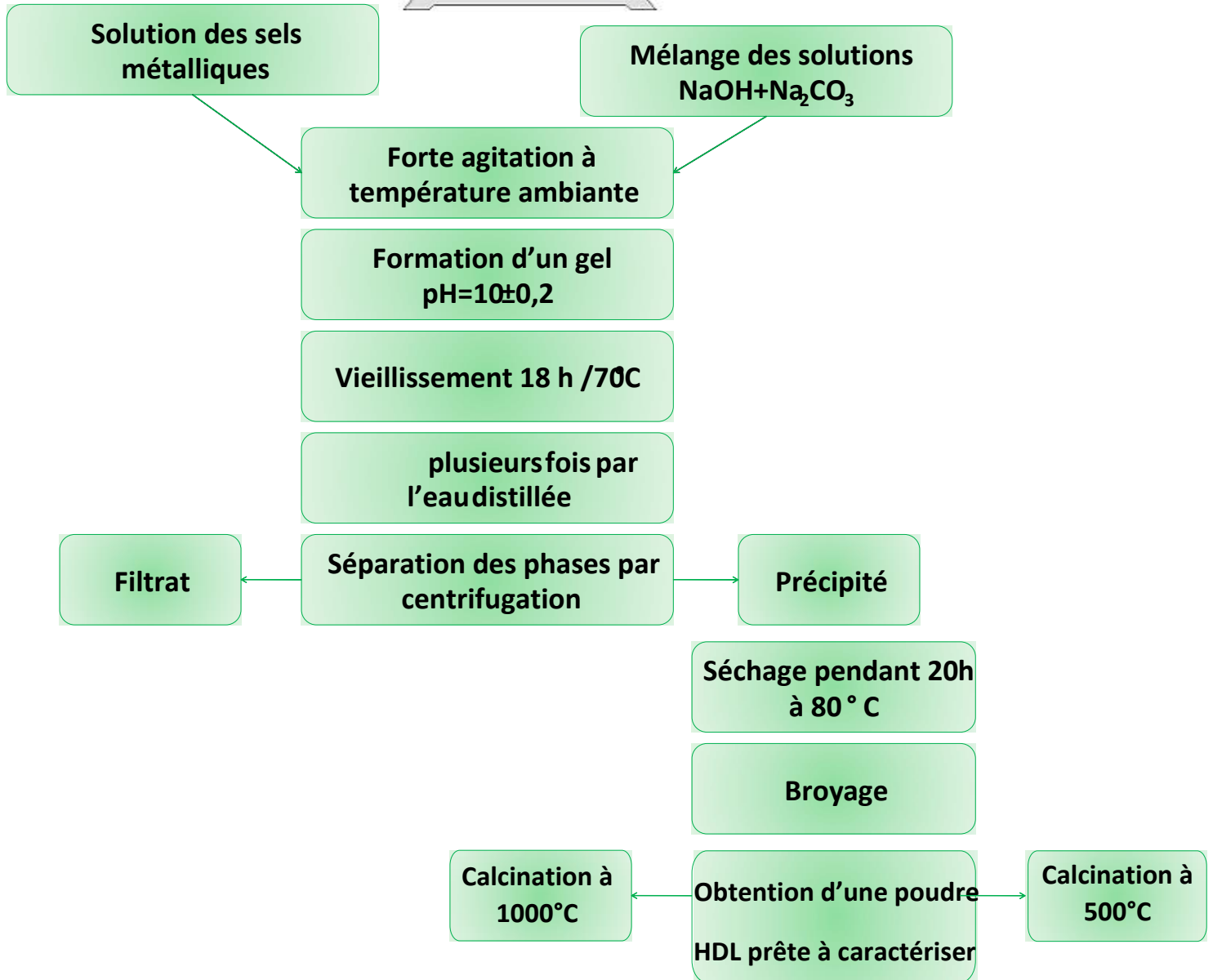
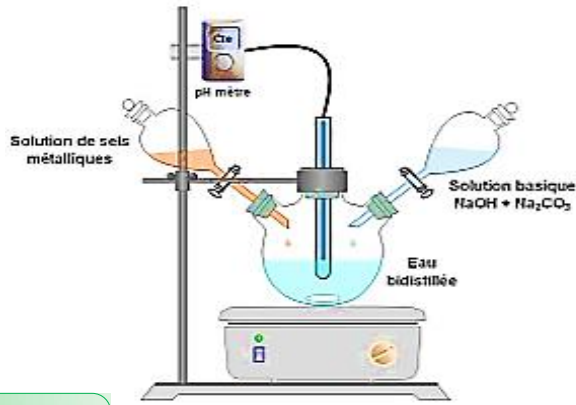


Figure 4:protocole de synthèse des catalyseurs HDL

b) Caractérisation des matrices HDL synthétisées :

i. Caractérisation ATG :

Une branche de l'analyse thermique appelée thermogravimétrie examine comment le poids d'une substance change en fonction du temps ou de la température. Lorsque l'échantillon est soumis à un environnement contrôlé de chauffage ou de refroidissement, le profil de changement de poids est enregistré. On parle de "mode isotherme" lorsqu'une évolution du poids dans le temps est observée. Les changements de poids liés à la température sont enregistrés dans la balance d'étalonnage du mode balance. L'idée fondamentale derrière l'ATG est qu'il est possible d'analyser le changement de masse d'un échantillon dans des conditions prédéterminées. En conséquence, l'ATG est principalement utilisé pour comprendre des processus thermiques spécifiques tels que l'absorption, l'adsorption, la désorption, la vaporisation, la sublimation, la décomposition, l'oxydation et la réduction. De plus, l'ATG peut être appliqué pour évaluer les gaz ou les matériaux volatils perdus lors de ces réactions chimiques pour des échantillons comprenant des nanomatériaux, des polymères, des nanocomposites, des fibres, des peintures, des revêtements et des films. Il est également possible d'étudier la chimie des réactions chimiques dans diverses situations à l'aide de l'ATG en plus de faire des prédictions sur la stabilité thermique des échantillons.

L'analyse thermique a été effectuée à l'aide d'un TGA 51 sous une atmosphère d'azote en mouvement ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Les échantillons ont été placés dans une casserole en aluminium ouverte et chauffés de la température ambiante à une vitesse de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ à une température maximale de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

ii. Caractérisation par IRTF :

L'analyse IRTF peut déterminer la structure moléculaire et les groupes fonctionnels de surface dans les HDL. Le spectre IRTF vérifie la formation des HDL en déterminant les pics attribués à l'anion interlamellaire, aux molécules d'eau interlamellaire, à l'OH de la couche d'hydroxyde métallique, au réseau M-O, etc. [141]. Les différents HDL sont analysés par un spectrophotomètre à transformée de Fourier Agilent technologies. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} après pastillage le KBr a été utilisé comme support.

iii. Caractérisation DRX :

DRX caractérise les formations cristallines des HDL préparées. La formation de cristaux de HDL est identifiée via les réflexions nettes sur les plans (001) dans les diagrammes DRX. La caractérisation par DRX a été réalisée par la méthode de poudres. L'analyse du Diffractogramme aux hauts angles de l'HDL permet d'identifier le matériau par l'intermédiaire des distances inter-réticulaires d_{hkl} mesurées et comparées aux raies de diffraction des fichiers ASTM (American Society for Testing and Materials). Les Diffractogramme des catalyseurs ont été enregistrés à l'aide d'un appareil de marque PROTO model : Benchtop powder diffractometer. La plage de diffraction angulaire 2θ était comprise entre 5 et 80°. Les données ont été recueillies avec un pas angulaire de 0,02° à 2 secondes par pas et une rotation de l'échantillon. La radiation Cu- α a été obtenue à partir d'un tube à rayons X en cuivre fonctionnant à 30 kV et 20 mA.

iv. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB/EDS) :

Le microscope électronique à balayage (MEB) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Les catalyseurs synthétisés sont analysés par un MEB de marque Microscope électronique à balayage environnemental Quattro (ESEM).

v. Caractérisation pH_{PZC} :

Le point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminé en utilisant la technique d'addition de sel à température ambiante, selon [11] :

- 1) Une solution de 25 ml entre les pH de 2 et 12 a été préparée ;
- 2) 1 M de HCl ou 1 M de NaOH a été ajouté à la solution pour ajuster le pH ;
- 3) 25 mg de chaque catalyseur ont été ajoutés à la solution et agités pendant 24 heures ;
- 4) après décantation, le pH final de la solution a été mesuré et les courbes suivantes ont été tracées : pH_i et pH_f ont pour formules $pH_f = f(pH_i)$ et $(pH_f - pH_i) = f(pH_i)$.

identification des micropolluants dans les eaux usées traitées dans la région de M'sila :

a) Prélèvement des échantillons :

Les échantillons ont été prélevés dans des flacons ambrés en polyéthylène haute densité avec un espace de tête limité, stockés et expédiés à l'Université d'Adrar sur de la glace, et réfrigérés au laboratoire de chimie de la faculté des sciences et technologies à 4 ° C avant les analyses. L'échantillon a été prélevé en 09/2021, une extraction en phase solide était effectués à l'échantillon 1 (le protocole est décrit dans la section suivante) suivie d'une analyse GC-MS-MS pour déterminer les polluants organiques non-polaires et moyennement polaire[142].

b) Méthodes d'extraction :

i. Extraction en phase solide (SPE) :

Avant d'effectuer l'extraction de nos échantillons nous devons sélectionner quel type de cartouche SPE est adéquat pour notre solution.

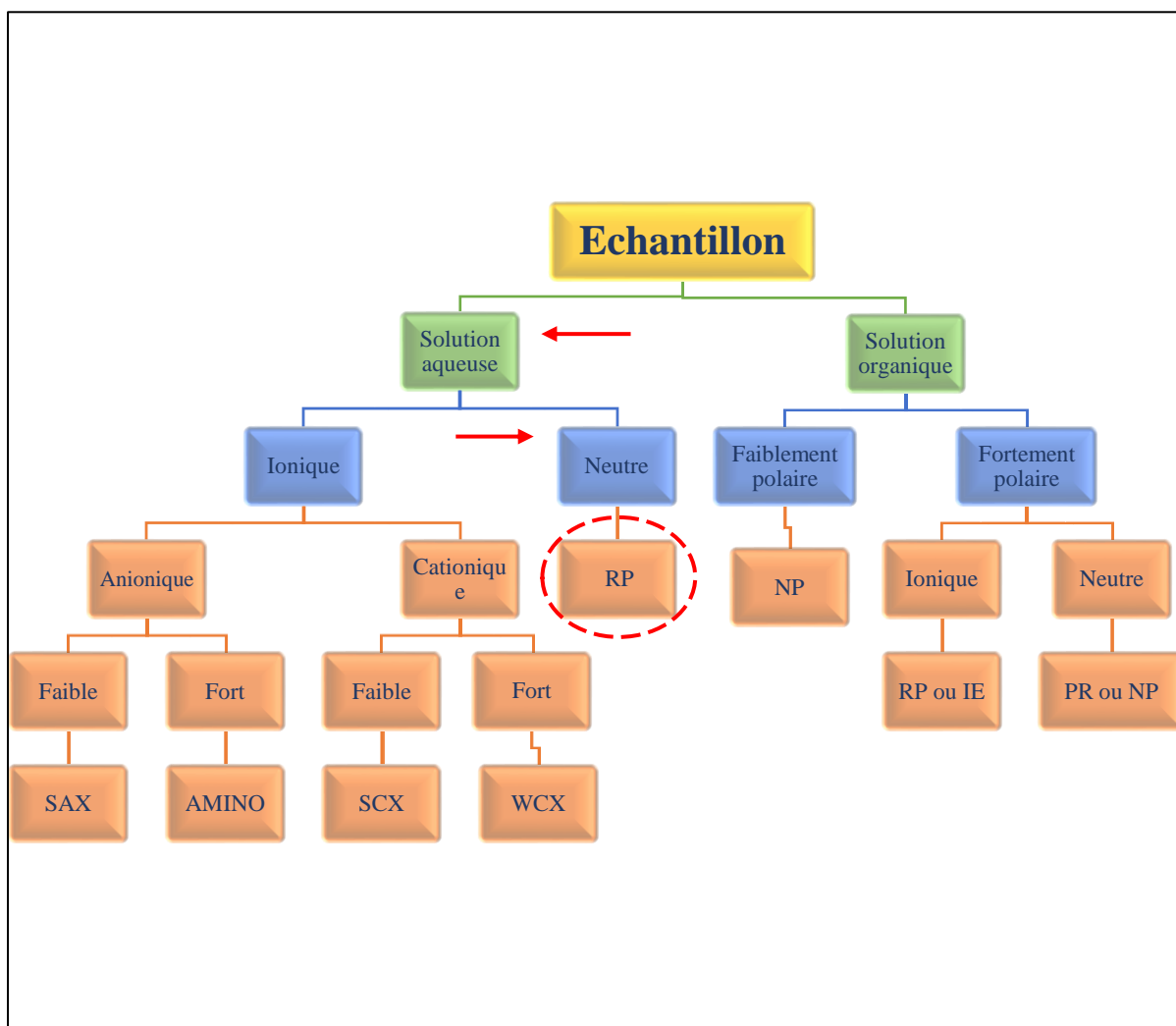


Figure 5: : Guide de sélection des méthodes pour l'extraction des composés organiques de la solution.

IE : conditions d'échantillonnage d'échange d'ions ; NP : conditions d'échantillonnage en phase normale ; RP : conditions d'échantillonnage en phase inversée ; SAX : échangeur d'anions fort ; SCX : échangeur de cations forts ; WCX : échangeur de cations faibles.[143]

suivant le guide illustré dans la (Figure 4) on peut conclure que le meilleur type des cartouches SPE à employer dans notre solution est les SPE en phase inversé (C18).

pour cela une série de manipulations est effectués afin d'extraire les micropolluants présentés dans nos échantillons.

Pour l'étape de préconcentration, les cartouches Chromabond C18 ont été préconditionnées et activées au départ avec 3 mL de méthanol puis 3 mL d'eau. l'échantillon d'eau a été percolé à l'aide d'un vide régulé à travers la cartouche SPE avec un débit de 5 à 10

mL/min, puis la cartouche a été séchée. Les analytes ont été élués en percolant le solvant d'éluion sur la cartouche SPE à pression atmosphérique. Lorsque la centrifugation a été utilisée pour l'éluion de l'échantillon, le solvant a été ajouté à la cartouche avec la vanne fermée, puis la cartouche a été centrifugée et enfin l'éluât a été récupéré. Si nécessaire, a été stocké à environ -20 °C jusqu'à l'analyse.

ii. Analyse GC-MS-MS :

Un chromatographe en phase gazeuse-spectromètre de masse GCMS-TQ8030 équipé d'une colonne SHRXI-5MS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) et d'un auto-injecteur/échantillonneur automatique AOC-20i/s (Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia MD, USA) a été utilisé pour identifier les composés organiques volatils et semi-volatils.

Détails opérationnels : Volume d'injection, 2 µL ; température de l'orifice d'injection, 280 °C ; rapport de division, 5 :1 ; gaz porteur, Hélium ; vitesse linéaire, 36,8 cm/s ; mode d'ionisation, ionisation électronique ; température de la ligne de transfert, 280 °C ; source d'ions, 280 °C. Le programme de rampe de température du four était de 0 → 1 → 5 → 5 → 7 min ; 60→120→200→280°C.

Hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre comme catalyseur hétérogène pour l'ozonation efficace du 4-nitrophénol en solution aqueuse : évaluation des performances

Les caractéristiques d'oxydation d'une solution de 4-nitrophénol (4NP) ([4NP] = 100 mg L⁻¹) sont améliorées dans cette partie en utilisant l'ozone comme oxydant et les matériaux CuAl-CO₃ et CuAl₅₀₀ comme catalyseurs. Pour évaluer l'efficacité de la stratégie, trois essais pilotes ont été réalisés. Pour le premier test, le matériau a été exposé à la solution de 4NP pendant une heure afin de déterminer dans quelle mesure le 4NP s'adsorbe sur le catalyseur. Contrairement au deuxième test, qui impliquait une oxydation d'une heure de 4NP en utilisant uniquement de l'O₃, le troisième test a utilisé une oxydation catalytique d'une heure de 4NP (4NP + O₃ + catalyseur). Selon les résultats, une oxydation catalytique doit être effectuée afin de réduire considérablement les niveaux de 4NP. Nous devons ajuster les facteurs qui affectent l'oxydation catalytique, tels que la concentration du catalyseur, le pH, la température et la durée de la réaction.

Des expériences d'ozone hétérogène ont été menées avec une solution de 100 ml dans un flacon en verre. De l'ozone (500 mg h⁻¹) a été introduit sous agitation magnétique dans les Cu-

HDL et le catalyseur Cu-HDL₅₀₀. Le mélange a été maintenu à la température nécessaire pour une réaction de 30 minutes.

La quantité de catalyseur, la température et le pH de la solution ne sont que quelques-uns des nombreux facteurs pris en compte car ils affectent l'ozonation. La concentration de départ en 4-Nitrophénol a été ajustée à 100 mg. l⁻¹, et la quantité de catalyseur a été modifiée de 0,5 à 5 g.L⁻¹. Une oxydation avec 500mg h⁻¹ d'O₃ a été réalisée pendant 30 min. En utilisant la même méthode, la température du procédé d'oxydation du 4-nitrophénol a été changée de 10 à 65°C.

indiquant la quantité de catalyseur à 3 g L⁻¹ et la concentration en 4-nitrophénol à 100 mg L⁻¹. Le pH de la solution variait de 3 à 11. Après optimisation des conditions expérimentales, l'élimination de la DCO en 4 heures est suivie et une analyse cinétique pour déterminer la constante de vitesse de la réaction est également effectuée.

Enfin, nous avons comparé les deux catalyseurs CuAl-CO₃ et CuAl₅₀₀ HDLs en regardant la cinétique de la réaction utilisant le catalyseur CuAl500 en 1 heure et son efficacité à réduire la DCO en 4 heures en utilisant le phénomène dans les mêmes conditions optimales précédentes (masse du catalyseur de 3g.L⁻¹, concentration 100 mg. L⁻¹, température ambiante et pH de la solution sans modification = 5,42).

Le système CLHP (1220 LC System VL) était composé de la pompe quaternaire Waters, du détecteur VWD, de l'injecteur manuel et du logiciel OpenLab pour la détection et l'intégration des pics. La séparation chromatographique a été réalisée à l'aide d'une colonne Agilent Technologies C18 d'une longueur de 150 mm, 5 µm et 4,6 mm. La phase mobile a été amenée à un débit de 1 mL.min⁻¹ à travers la colonne de séparation et était composée d'un rapport volumique de 40:60 d'eau et d'acétonitrile. Le détecteur UV fonctionnait à une longueur d'onde de 318 nm pour détecter le 4-nitrophénol.

Etude de l'élimination des micropolluants organiques des eaux usées traitées de la région de M'sila par (O₃ ; UV ; et O₃/UV) améliorée par des hydroxydes double lamellaires à base de cuivre.

a) Présentation de la région de M'sila, Algérie

Située dans la partie centrale de l'Algérie, la région de M'sila est connue pour son riche patrimoine culturel et sa beauté naturelle. La région est située au pied des montagnes Aurès et couvre une superficie d'environ 18 17 500 kilomètres carrés. Avec une population d'environ 1,4

million d'habitants, M'sila est l'une des régions les plus peuplées d'Algérie. M'sila est réputée pour sa production agricole, notamment dans la culture de céréales comme le blé et l'orge. La production d'eaux usées traitées dans la région de M'sila joue un rôle crucial dans la lutte contre la pénurie d'eau et dans la promotion d'une agriculture durable.

b) Procédure de traitement

Les procédés d'élimination des micropolluants identifiés dans les eaux usées traitées de la région de M'sila Algérie ont été réalisés en mode batch en travaillant avec O_3 , UV et O_3+UV en employant les catalyseurs $CuAl-CO_3$, $CuAl_{500}$ et $CuAl_{1000}$ avec tous les procédés précitées sachant que l'ozonation était réalisée dans l'obscurité avec un générateur d'ozone avec un flux gazeux de 500 mg par heure, également la photodégradation a été réalisée de la même manière à l'aide d'une lampe UV 254nm d'une puissance de 15W, de la même manière une réaction de photo-ozonation a été réalisée. toutes les expériences se sont déroulées à une température ambiante de 25°C et sans modification du pH initial, le volume réactionnel était de 250 ml. le suivi des performances des méthodes choisies pour l'élimination des micropolluants identifiés dans les eaux usées traitées de la région de M'sila Algérie s'est fait par étude de la demande chimique en oxygène DCO (ISO 6060) et chromatographie en phase gazeuse couplée par spectroscopie de masse GC-MS.

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs synthétisés :

a) Caractérisation ATG :

Pour suivre l'évolution de la composition de notre catalyseur développé, l'analyse thermogravimétrique (ATG), qui permet d'évaluer l'évolution de la masse d'un échantillon avec la température, est très utile. La stabilité thermique des matériaux HDL dépend souvent d'un certain nombre de facteurs, dont la cristallinité des matériaux, la nature des anions interlamellaire, le type des cations, etc. En regardant les thermogrammes de nos catalyseurs CuAl HDL sur la figure 5, nous avons pu voir la perte de masse en plusieurs étapes de type 4 selon la catégorisation de la courbe ATG basée sur la forme.

Ils ont démontré que nos matériaux avaient subi un processus de décomposition en plusieurs étapes, comme cela a souvent été décrit dans la littérature[11].

Voici un aperçu des théories proposées pour rendre compte de ces pertes, en particulier les plus importantes :

- 1) perte d'eau physiosorbée entre 60 et 100 °C.
- 2) départ des molécules d'eau structurelles entre 150 et 200 °C.
- 3) départ d'un nombre important de carbonates au-delà de 250 °C, entraînant la désintégration de la phase lamellaire et la création d'oxydes

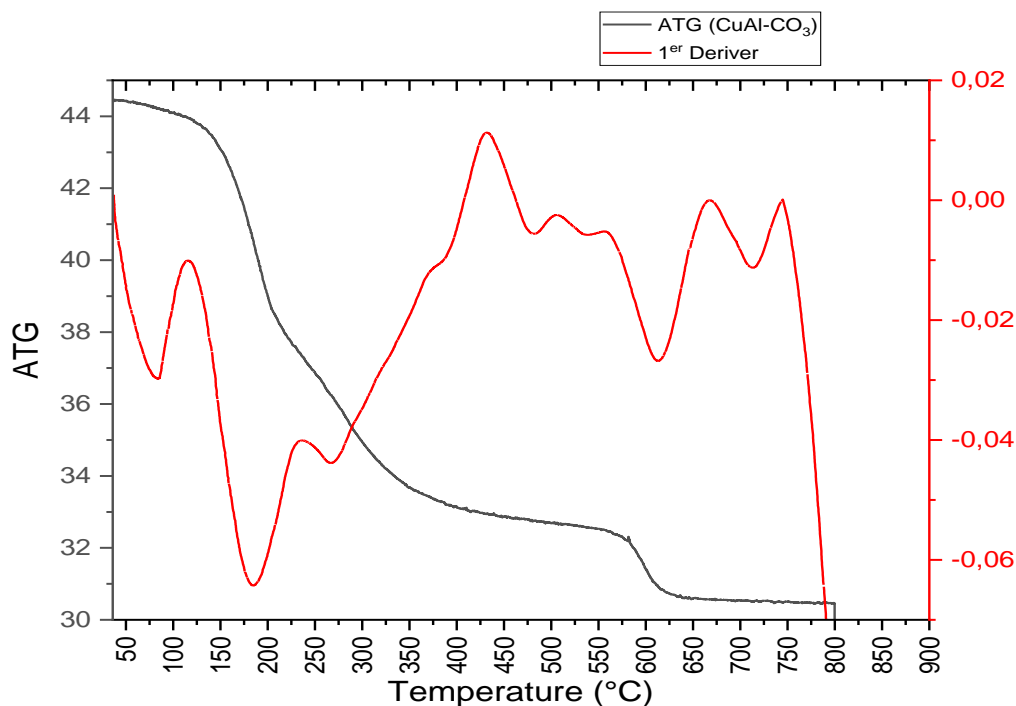


Figure 6: analyse thermogravimétrique (ATG) des matériaux CuAl-CO₃

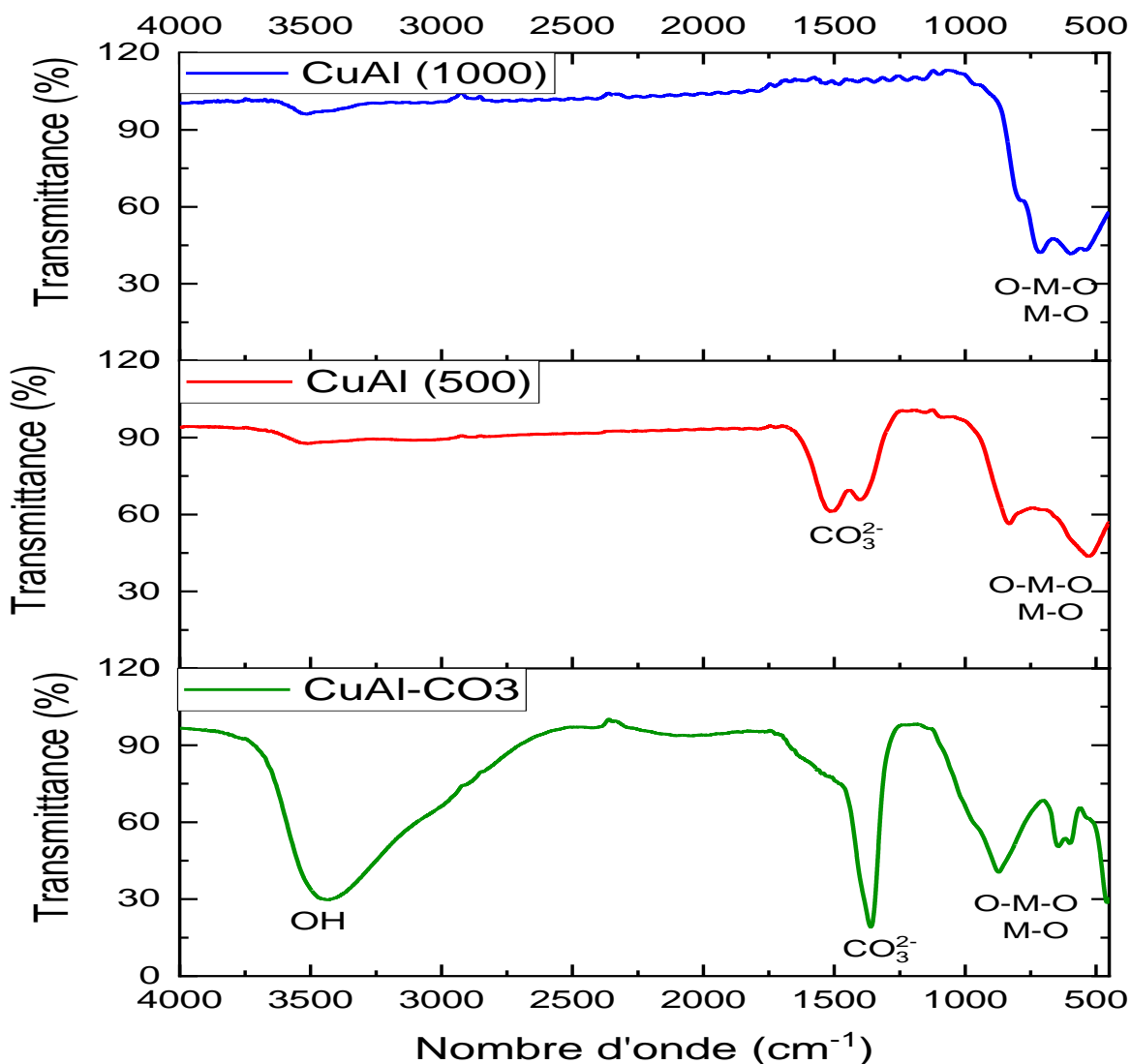


Figure 7 : Spectres IR des HDLs synthétisés.

b) Caractérisation par IRTF :

La (figure 6) représente les spectres FTIR des différentes HDL. Comme le montre cette figure, toutes les HDL ont montré les pics caractéristiques pour le carbonate interlamellaire (CO_3^{2-}) à 1356 cm^{-1} [141,144]. L'existence de molécules d'eau interlamellaire est vérifiée par la présence de bandes à 3440 cm^{-1} ($\nu_{(\text{O-H})}$) et 1632 cm^{-1} ($\delta_{(\text{H}_2\text{O})}$) [141]. En outre, les pics compris entre 1000 et 500 cm^{-1} peuvent être attribués aux modes de vibration du réseau des groupes métal-oxygène (M-O) ou métal-hydroxyle (M-OH) dans les HDL [144,145]. Le spectre infrarouge du produit calciné représenté sur la figure 6 révèle une diminution relative de l'intensité des bandes d'absorption typiques des molécules d'eau (vers 3400 cm^{-1} et 1640

cm¹). De plus, nous avons remarqué que la bande autour de 1359-1389 cm⁻¹ est toujours audible. Alors que les bandes enregistrées en dessous de 1000 cm⁻¹ correspondent essentiellement aux modes produits par la phase spinale, la faible intensité de cette bande, comparée à celle observée pour le matériau de départ, suggère que les ions carbonates sont adsorbés à la surface des grains du matériau calciné. La présence de ceux-ci serait causée par une contamination atmosphérique par le dioxyde de carbone [11,146]. La phase calcinée à 900°C montre que des bandes au voisinage de (700-500) cm⁻¹ ce qui confirme la formation de la phase des oxydes spinelles de nos HDLs.

c) Caractérisation par DRX :

Les Diffractogramme DRX de poudre des catalyseurs sont similaires à ceux généralement rapportés dans la littérature pour les matériaux hydrotalcite intercalés avec des anions carbonate [11], en supposant un assemblage 3R de couches. Les pics de diffraction caractéristiques exposés proches de $2\theta=11^\circ$, 23° et 35° , sont attribués à la diffraction par les plans de base (003), (006) et (009), respectivement (Figure 7). Le plan (003) est caractéristique de l'empilement successif des couches selon l'axe c. Le paramètre de maille c est égal à l'épaisseur calculée de la somme d'une couche de brucite (4,8 Å) et de l'espace interlamellaire (près de 2,82 Å pour les anions carbonates), soit la valeur de la distance interplanaire des plans (003). Le paramètre cellulaire c est calculé en utilisant la position du premier pic basal (003) selon $c=3d(003)$, Le premier pic du doublet de presque $2\theta=60^\circ$ est dû à la diffraction des plans (110), ce plan est indépendant du type d'empilement des couches et sert à calculer le paramètre de cellule a [1].

Le paramètre « a » correspond à la distance entre les cations proches au sein d'une couche de type brucite et est défini à partir de la distance réticulaire d (110) ($a=2 \times d(110)$). Un changement de cation implique une évolution du paramètre a (Å). concernant la phase calcinée à 500°C il est clairement remarquer que l'échantillant perd sa cristallinité est cela en comparant l'intensité des pics avec celles de la phase carbonatée, une augmentation de la température de calcination jusqu'à 1000°C est accompagnée avec l'apparition des oxydes spinelles.

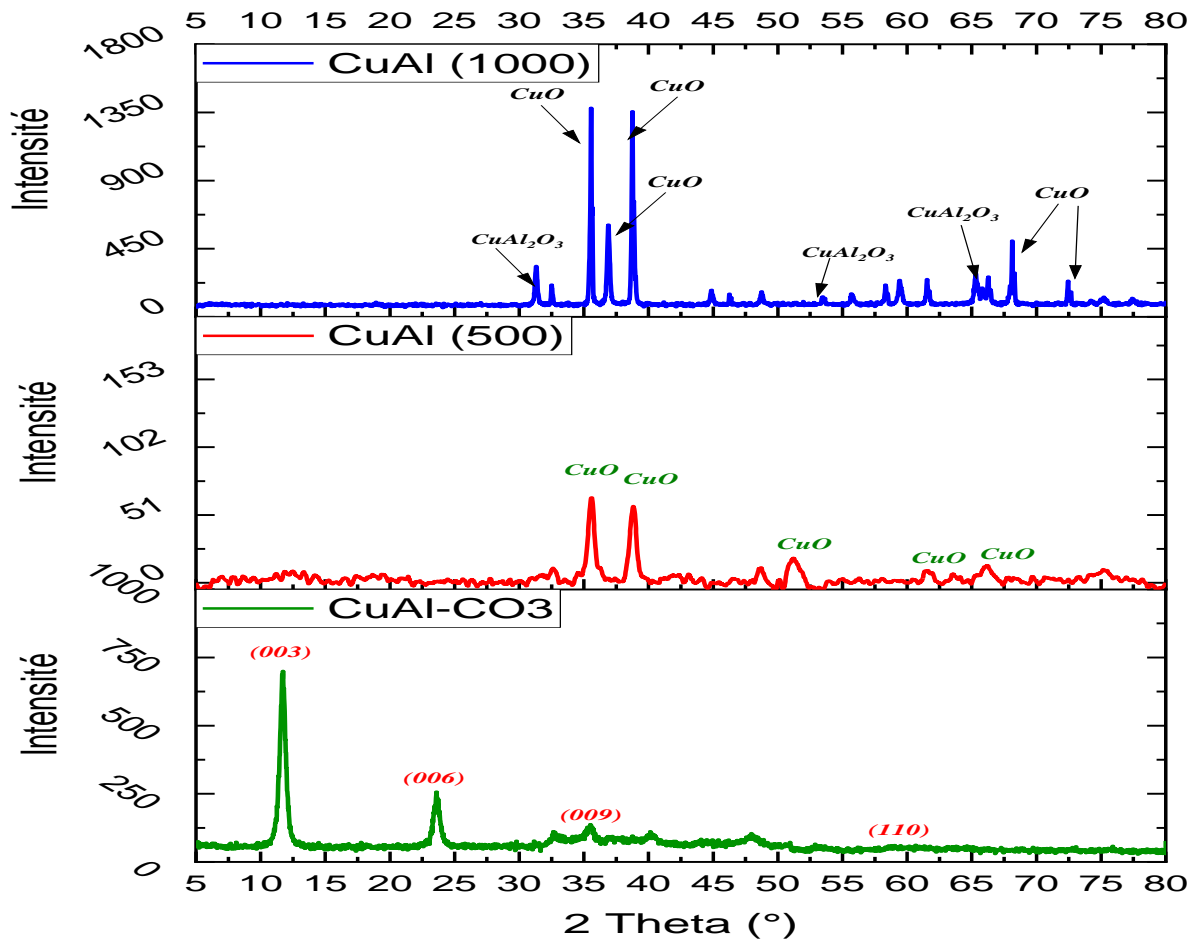


Figure 8 : Diffractogramme des HDLs synthétisés.

d) Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB-EDS :

La figure 8 représente la morphologie des échantillons des HDL. Dans le CuAl-CO₃ HDL (figure 8a₁), des précipités en forme de plaque hexagonale se sont formés. Des cristaux polyédriques ont été produits. Par conséquent, les cristaux en forme de plaque hexagonale se sont probablement développés dans des environnements à faible sursaturation[147].

Il est confirmé que le matériau CuAl-CO₃ est composé d'aluminium, de cuivre, d'oxygène et de carbone par l'analyse EDS illustrée à la (figure 8a₂). La création du matériau de type hydrocalcite est attestée par ces données, qui démontrent également la pureté des composants synthétisés et montrent qu'ils ont subi des procédures de lavage strictes.

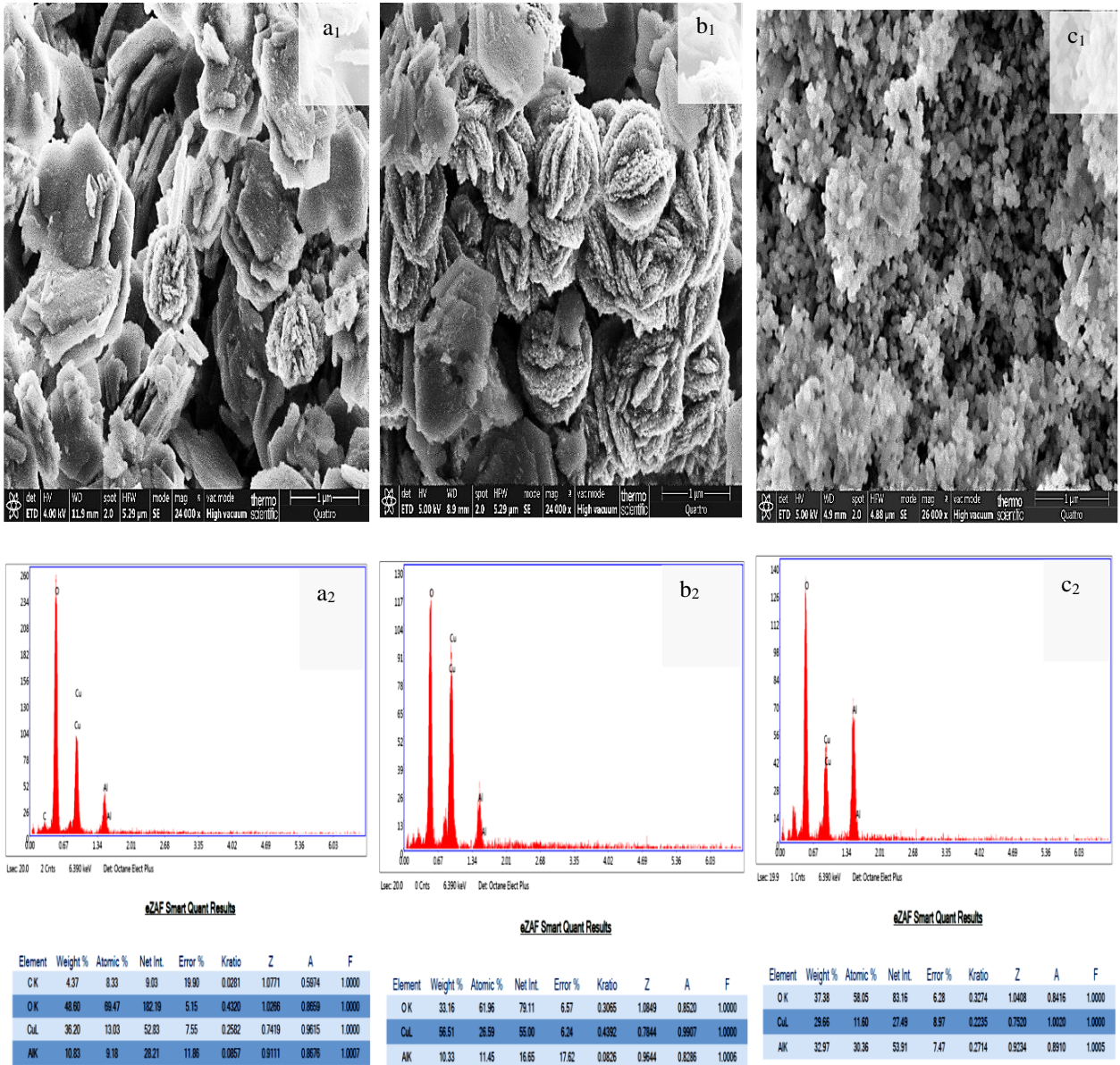


Figure 9 : Caractérisation microscopique MEB-EDS des HDL synthétisés. (a) : $CuAl-CO_3$; (b) : $CuAl_{500}$; (c) : $CuAl_{1000}$.

Dans le $CuAl_{500}$, des précipités en forme de fleurs sont apparus selon la (figure 8b₁). Les précipités de forme irrégulière peuvent être de la HDL et/ou du $\gamma-AlOOH$ peu cristallins, tandis que les précipités en forme de fleur étaient des cristaux de $CuAl_{500}$ [147].

Afin de démontrer la décarbonatation de la HDL et la perte des anions intercalaires, l'analyse EDS de $CuAl_{500}$, illustrée à la (figure 8b₂), indique que le matériau est composé d'aluminium, de cuivre, d'oxygène et qu'aucun carbone n'a été trouvé. La création de la substance d'oxydes mixtes est attestée par ces découvertes, qui démontrent également la pureté des composants synthétisés.

la (figure 8c₁) montre la morphologie structurale de CuAl₁₀₀₀ où en remarque clairement la perte de la forme cristalline des HDL et sa transformation en oxydes spinelles, l'analyse qualitative EDS représentée par la (Figure 8c₂) confirme la composition en Cu, AL et O des HDL calcinés à 1000°C.

e) pH_{PZC} :

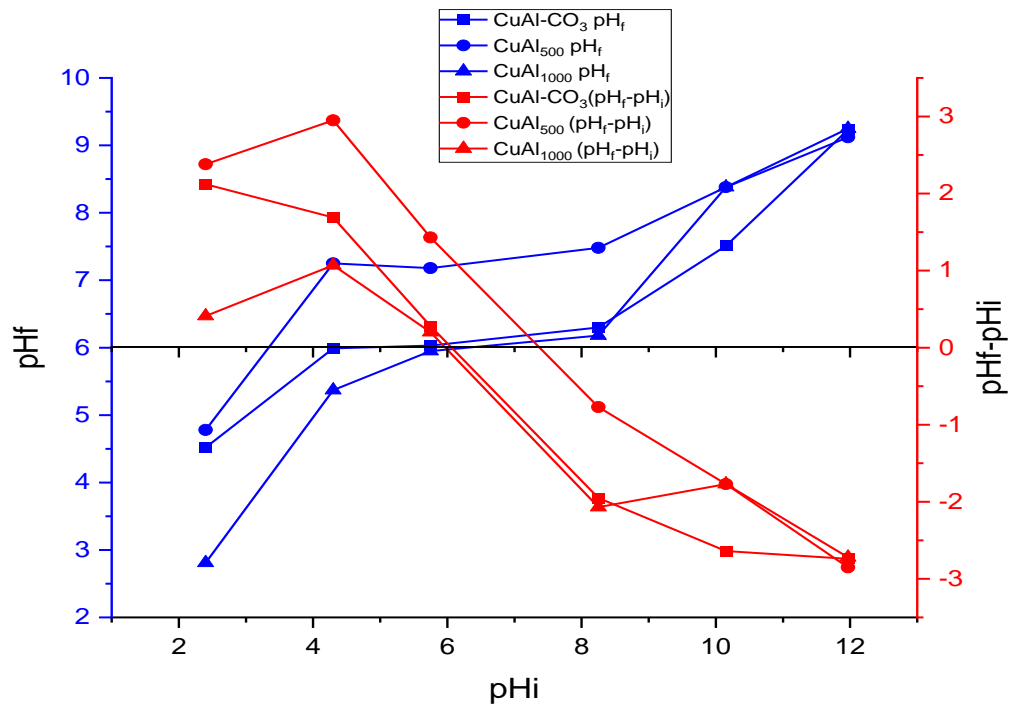


Figure 10 : pH_{pzc} des HDL synthétisés

La courbe CuAl-CO₃, CuAl₅₀₀ et CuAl₁₀₀₀ HDL pH_{PZC} est représentée sur la figure 9. On a identifié comme suit : 1) le domaine dans lequel $pH < pH_{PZC}$: pH_f augmente avec l'augmentation de pH_i ; les surfaces de ces HDL sont chargées positivement en raison du processus de protonation de l'hydroxyle, de sorte que notre échantillon se transforme en un adsorbant anionique ; 2) le domaine dans lequel $pH > pH_{PZC}$: pH_f diminue avec l'augmentation de pH_i ; les surfaces de ces HDL sont chargées négativement en raison du processus de déprotonation de l'hydroxyle, faisant ainsi de notre échantillon un adsorbant cationique ; Le point de charge nulle, ou pH_{PZC} , se situe dans le troisième domaine, le domaine intermédiaire, où pH_f reste constant tandis que pH_i augmente. les valeurs des pH_{pzc} des HDL CuAl-CO₃, CuAl₅₀₀ et CuAl₁₀₀₀ sont respectivement de (6), (7.5) et (6).

identification des micropolluants dans les eaux usées traitées dans la région de M'sila :

Les résultats de l'analyse GC-MS représentés par le graphique TIC sur la figure (fig. 10) montrent la présence de micropolluants dans la matrice des eaux usées traitées de la région de M'sila Algérie, ces micropolluants sont répertoriés dans (Tableau 1) avec ses formules chimiques ainsi que leurs numéros CAS. La présence de composés organiques non biodégradables et dangereux pour l'environnement même à faibles concentrations est tout à fait remarquable. Ceci nécessite la recherche de la méthode la plus efficace pour traiter et éliminer ces produits.

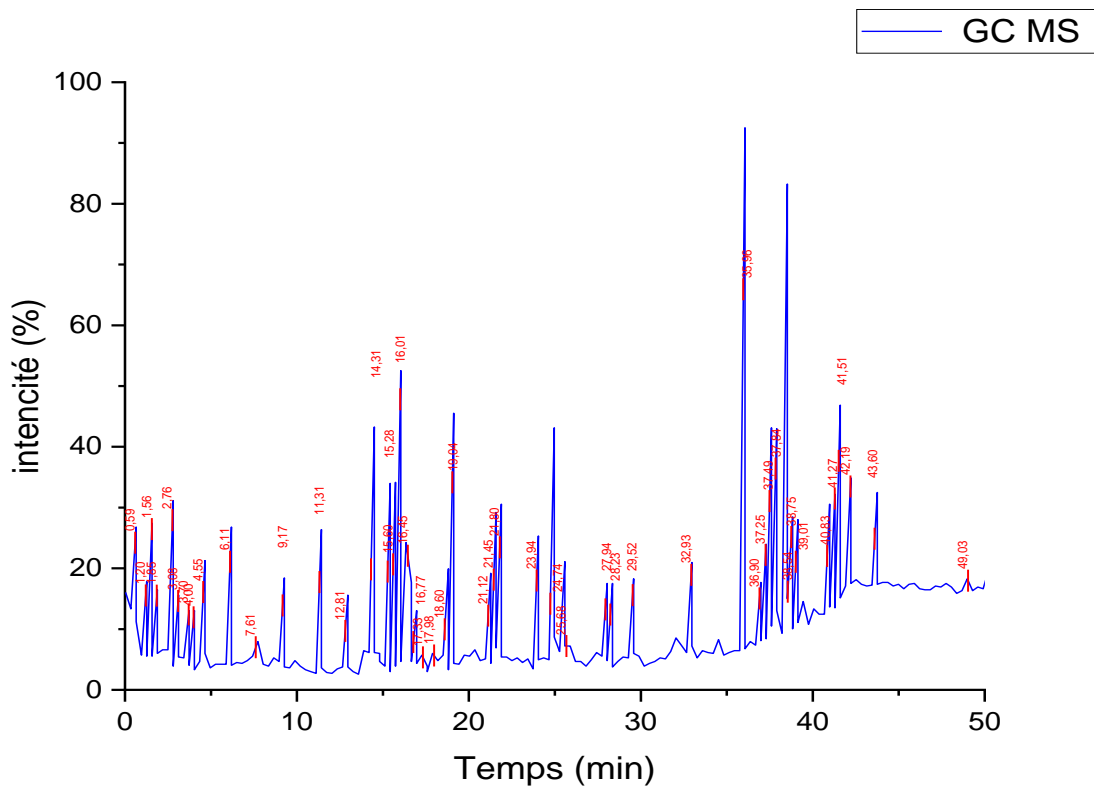


Figure 11 : Chromatogramme GC de échantillons des eaux usées traitées de la région de M'sila.

Après une identification par spectroscopie de masse les résultats trouvés sont illustrés dans le tableau suivant (Tableau IV) :

Tableau V: Les composés organiques des eaux usées traitées de la région de M'sila identifiés par GC-MS avec ces formules chimiques et leurs numéros CAS.

Composé	Formule	Numéro CAS
Acide Ciano-acétique	C ₃ H ₃ NO ₂	372-09-8
Methoxy-phenyle oxime	C ₈ H ₉ NO ₂	61718-82-9
Cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1
Glycérine	C ₃ H ₈ O ₃	56-81-5
Acide Hexanoïque	C ₆ H ₁₂ O ₂	142-62-1
Dinitrile butane	C ₄ H ₄ N ₂	110-61-2
6(Furan-2-yl)-5H,6H,7H- [1,2,4] triazolo[3,2-b] quinazolin-8-one	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₂	000-410-628
2-ethyl-1-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	104-76-7
2,6-dimethyl-7-octen-2-ol	C ₁₀ H ₂₀ O	18479-58-8
N-Acryloyl morpholine	C ₇ H ₁₁ NO ₂	5117-12-4
1-(2,3-dihydro-1H-inden-5-yl)-éthanone	C ₁₁ H ₁₂ O	4228-10-8
1,1'-(1,4-phenylene) bis-éthanone	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	1009-61-6
1,1'-[1-(2,2-dimethylbutyl)-1,3-propanediyl] bis-	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	15677-71-1
4-(1,1-dimethylethyl)-alpha-methyl-Benzene methanol	C ₁₂ H ₁₈ O	34386-42-0
2,4-Di-tert-butylphenol	C ₁₄ H ₂₂ O	96-76-4
2-Acetylphenanthrene	C ₁₆ H ₁₂ O	5960-69-0
4-nitroPhenol	C ₆ H ₅ NO ₃	100-02-7
2,6,11-trimethyl-Dodecane	C ₁₅ H ₃₂	31295-56-4
trans-1-Cinnamoylimidazole	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	1138-15-4
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro (4,5) deca-6,9-diene-2,8-dione	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	82304-66-3
Acide n-Hexadécanoïque	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	57-10-3
2,2'-methylenebis[6-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	C ₂₃ H ₃₂ O ₂	119-47-1
Acide Hexadécanoïque, 2-hydroxy-1- (hydroxy méthyl) éthyle ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₄	23470-00-0
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	117-81-7
Acide Octadécanoïque, 2,3-dihydroxypropyl ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₄	123-94-4
[(2-fluorophenyl) methyl]-1H-Purin-6-amine	C ₁₂ H ₁₀ FN ₅	74421-44-6

Elimination du 4-nitrophénol par ozonation catalytique en utilisant les hydroxydes double lamellaires à base de cuivre :

a) L'effet de la masse du catalyseur CuAl-CO_3 sur l'ozonation catalytique du 4NP :

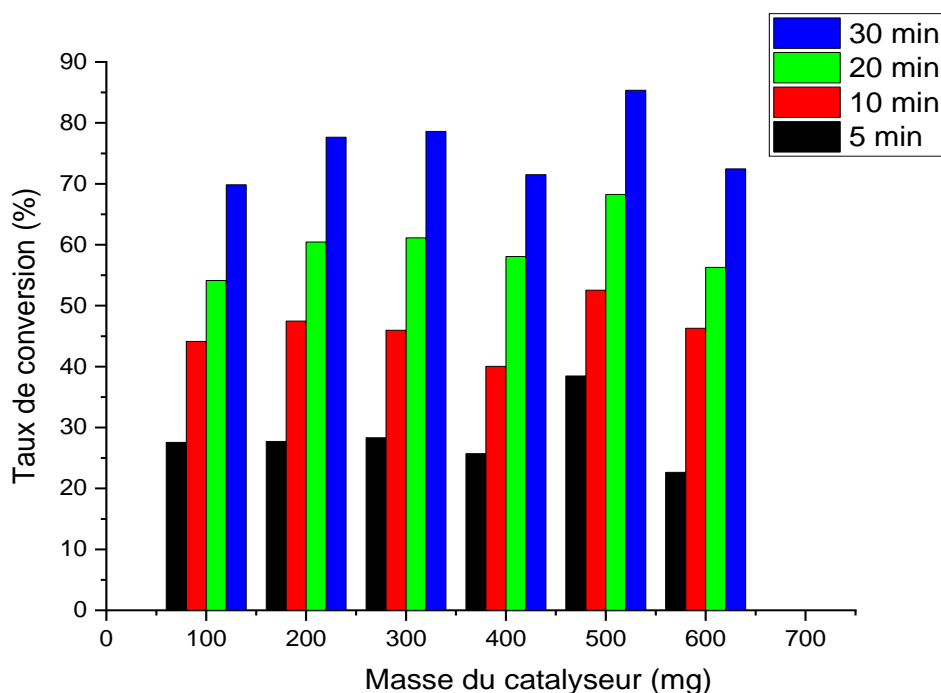


Figure 12: Effet de la masse du catalyseur CuAl-CO_3 sur l'ozonation catalytique du 4NP.

CuAl-CO_3 HDL dans une série de masse allant de 100 à 600 mg. L^{-1} a été évalué en surveillant la progression de l'opération pendant 30 minutes afin de trouver la masse idéale de CuAl-CO_3 HDL comme catalyseur de la dégradation induite par l'ozone de 4NP.

L'augmentation de la masse du catalyseur est accompagnée avec une augmentation du taux de conversion Fig. 11 ; cette augmentation est causée par une augmentation de la quantité de sites actifs à la surface du catalyseur [148,149]. Un léger abaissement apparaît au-dessus d'une masse de catalyseur correspondant à 300 mg. L^{-1} , qui peut être la conséquence de la superposition des sites actifs, qui inhibe l'adhésion des polluants à la surface de notre catalyseur. Lorsque la masse est de 500 mg. L^{-1} , on constate alors une hausse, démontrant que

le nombre de sites actifs était autrefois plus conséquent. Le dégazage de l'ozone peut réduire le rendement lorsque la masse est de 600 mg. L^{-1} en raison de la concentration critique en catalyseur.

b) L'effet du pH de la solution sur l'ozonation catalytique du 4NP par le catalyseur CuAl-CO_3 :

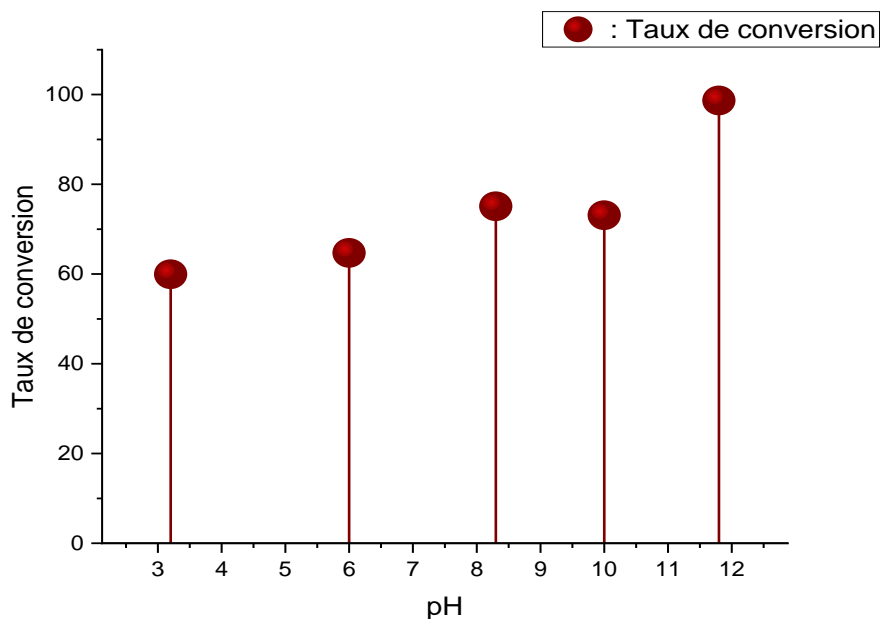


Figure 13: Effet du pH de la solution sur l'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO_3 .

Le taux de décomposition de l'ozone dans les solutions aqueuses est fortement influencé par le pH et s'accélère à mesure que le pH augmente [69] sachant que le pH initial de la solution est de l'ordre de . Selon la Fig. 12, qui illustre les résultats d'études réalisées à des valeurs de pH de 3,2, 6, 8,3, 10 et 11,8, l'efficacité d'élimination est passée de 60 à 99 % en 30 minutes de réaction lorsque le pH est passé de 3,2 à 11,8, avec 11,8 servant de pH idéal du procédé [150]. Comme il y avait relativement peu de radicaux hydroxyles formés à $\text{pH} = 3,2$, il n'y avait que des réactions radicalaires limitées. Dans des conditions acides, l'ozonolyse moléculaire directe était assez répandue. L'ozone a immédiatement réagi avec le polluant, et il est apparu que les doubles liaisons du cycle 4NP étaient perturbées par l'ozonolyse. Les oxydants puissants connus sous le nom de radicaux hydroxyle, d'autre part, sont créés lorsque l'ozone et

les ions hydroxyde se mélangent à un pH élevé. L'oxydation en chaîne de l'ozone a commencé par l'action non sélective et rapide des radicaux hydroxyles [151].

c) L'effet de la température sur la performance de l'ozonation catalytique du 4NP par le catalyseur CuAl-CO_3 :

Étudier comment la température affecte l'ozonation catalytique du 4NP est souhaitable puisque ce paramètre est une composante cinétique [152]. La figure 11 illustre comment la température de la solution réactionnelle affecte la vitesse à laquelle le traitement d'ozonation réduit le 4NP en modifiant la température de 15 à 70°C.

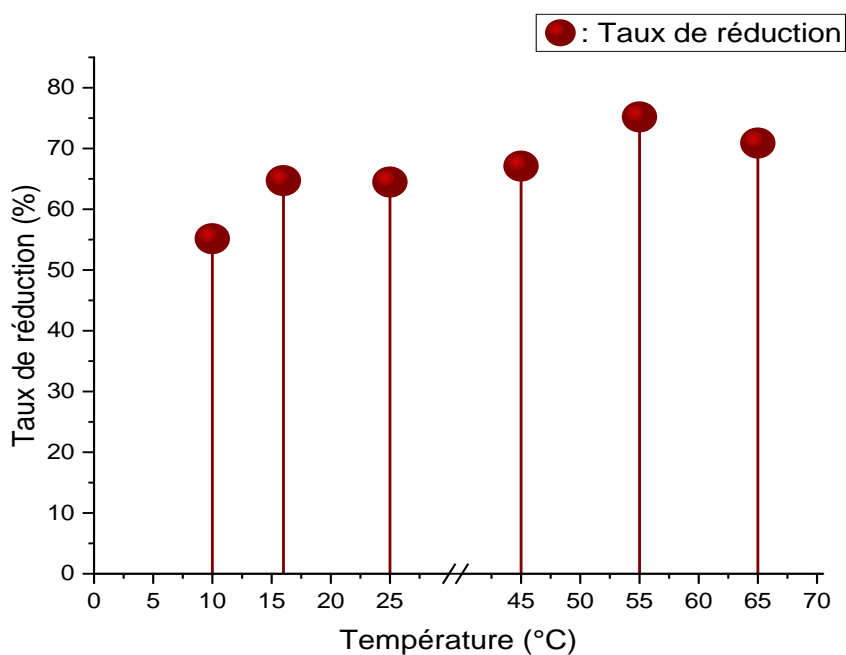


Figure 14: Effet de la température sur l'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO_3 .

En raison de la solubilité extrêmement élevée de l'ozone dans l'eau à basse température (15°C), il a été observé que l'ozonation est plus efficace à ces températures plus basses. De plus, une augmentation de la température s'accompagne d'un taux sensiblement plus rapide de réduction de 4NP. C'est donc parce que la température a un effet cinétique qui accélère la réaction et augmente le rendement d'élimination du 4NP.

Le rendement de la réaction est abaissé à très haute température (70°C), et cette réduction peut être causée par le dégazage de l'ozone et l'instabilité subséquente de la solution [153].

d) Comparaison de la performance des catalyseurs CuAl-CO_3 et CuAl_{500} :

Les résultats obtenus démontrent que l'ozonation catalytique est plus efficace pour réduire la DCO, où l'on observe une élimination quasi complète de cette dernière en moins de 4 heures. La figure 14 représente l'évolution de l'efficacité d'élimination de la DCO au cours du temps dans l'ozonation catalytique du 4NP utilisant le matériau CuAl-CO_3 . De plus, nous pouvons voir que le pH de la solution diminue, ce qui peut être causé par le développement de sous-produits (acides) dans la solution.

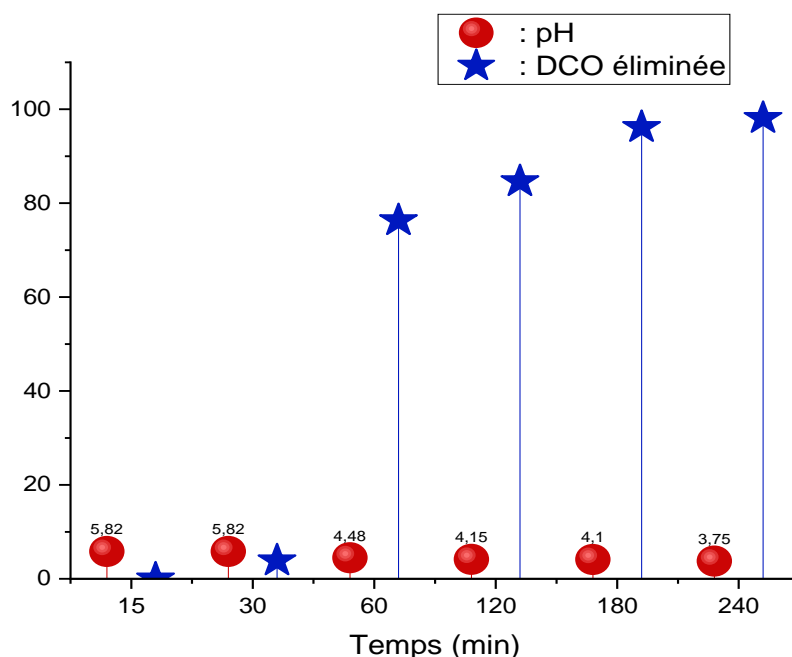


Figure 15: Réduction de la DCO de la solution du 4NP par ozonation catalytique en présence de CuAl-CO_3 .

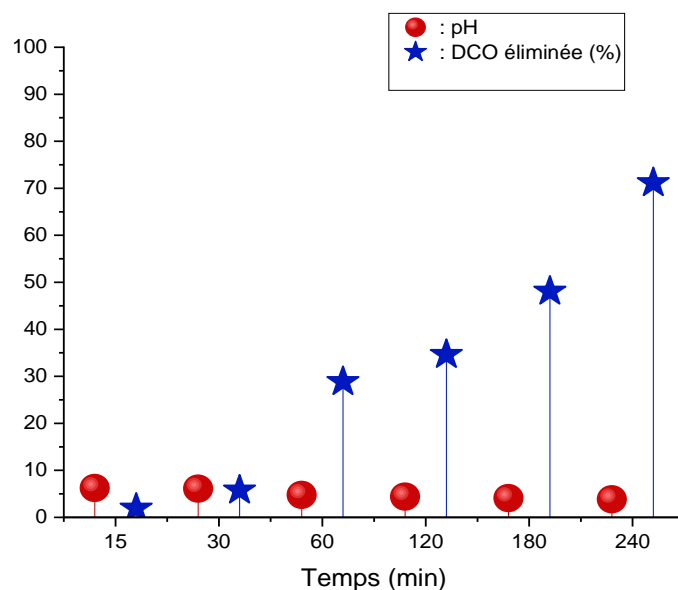


Figure 16: Réduction de la DCO de la solution du 4NP par ozonation catalytique en présence de CuAl500.

Lorsque l'on compare les résultats de réduction de la DCO de la méthode d'ozonation catalytique 4NP par CuAl500, comme illustré à la Figure 15, on découvre que le rendement atteint un maximum de 72 % en 4 heures. Alors que la phase carbonatée de notre catalyseur est plus performante que sa phase calcinée. En déterminant la constante de vitesse, cette théorie sera vérifiée.

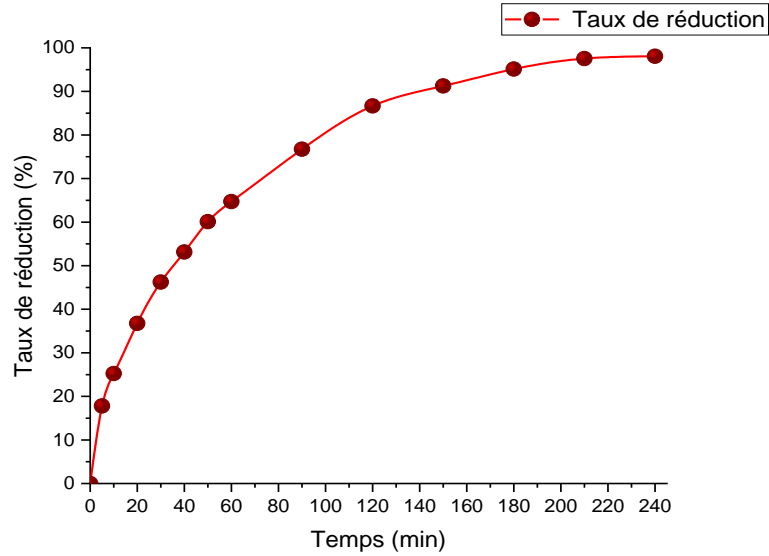


Figure 17: Evolution du taux de réduction du 4NP au cours du temps par ozonation catalytique en présence de CuAl-CO₃

Nous pouvons comprendre les phénomènes cinétiques de notre réaction en suivant la réaction dans le temps. Nous affichons le taux de réduction en % en fonction du temps sur la figure 16, et il est évident qu'après 4 heures d'ozonation catalytique avec CuAl-CO₃, notre réaction est presque terminée. Les résultats obtenus en utilisant CuAl₅₀₀ comme catalyseur sont présentés sur la figure 17, bien que la réaction n'atteigne son maximum de 51 % qu'après une heure, ce qui est inférieur aux résultats obtenus en utilisant CuAl-CO₃ (60%).

Au pH idéal de 5, une étude cinétique de la dégradation du 4NP dans le processus d'ozonation catalytique a été réalisée. L'équation 25 est une introduction à la relation cinétique pour la dégradation de 4NP via le processus indiqué (Equation 25) :

$$\frac{-d[4NP]}{dt} = K_{O_3}[4NP][Catalyseur][O_3] + K_{OH^\bullet}[4NP][Catalyseur][OH^\bullet] \quad (25)$$

Où [4NP], [O₃], [OH•] et [Catalyseur] sont les concentrations de 4NP, d'ozone, de radicaux hydroxyle et de (CuAl-CO₃ ou CuAl₅₀₀) HDL, respectivement. De plus K_{OH•} et K_{O₃} sont les constantes de vitesse de 4NP avec les radicaux hydroxyle et l'ozone. L'équation cinétique peut être exprimée comme suit Equation 26, parce que l'ozone moléculaire et le 4NP ont des réactions sélectives plus efficaces à des pH bas (Equation 26) [151].

$$\frac{-d[4NP]}{dt} = K_{O_3}[4NP][Catalyseur][O_3] \quad (26)$$

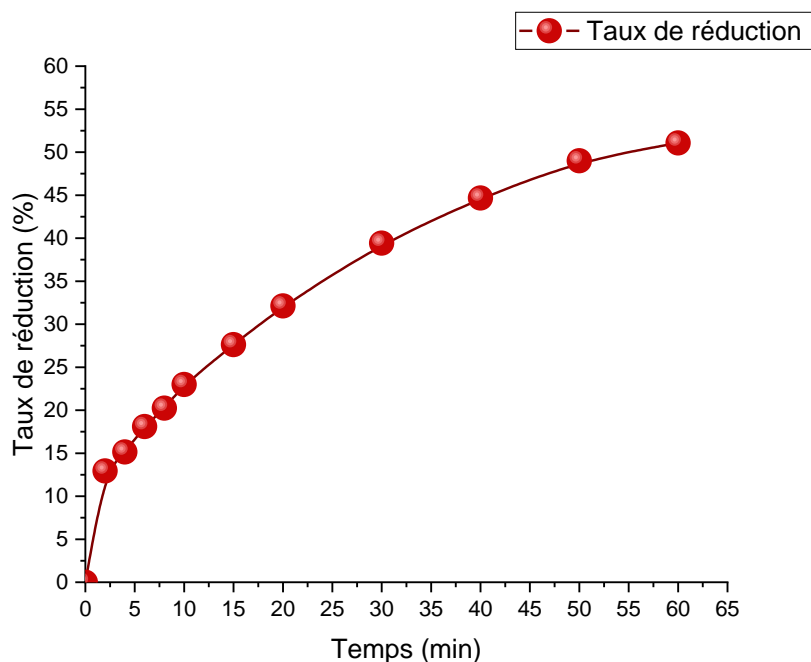


Figure 18: Evolution du taux de réduction du 4NP au cours du temps par ozonation catalytique en présence de CuAl500.

Parce que le 4NP a été éliminé dans ce processus par réaction avec (CuAl-CO₃ ou CuAl₅₀₀) et O₃, et parce que le rapport de 4NP à O₃ ou (CuAl-CO₃ ou CuAl₅₀₀) était faible, la concentration d'O₃ et de catalyseur peut être considérée comme constante. Dans ces circonstances, la seule chose qui a changé était la concentration de 4NP, et la réaction peut être supposée être pseudo de premier ordre [154] Ainsi, le taux d'équation peut être représenté comme suit (Equation 27) :

$$\frac{-d[4NP]}{dt} = K'_{O_3}[4NP] \quad (27)$$

Où K', est une constante de vitesse de réaction pseudo-premier ordre entre 4NP et O₃/catalyseur. L'équation 3 a été intégrée, ce qui a donné (Equation 28) ci-dessous :

$$-\ln \frac{[4NP]}{[4NP]_0} = K'_{O_3}t \quad (28)$$

Où [4NP] et [4NP]₀ représentent respectivement la concentration de 4NP dans l'instant t et la concentration initiale de 4NP

Pour représenter nos phénomènes, il est nécessaire de tracer la ligne de $\ln([4NP]_0/[4NP])$ en fonction du temps (fig. 18) et (fig. 19). Nous pouvons utiliser cette information pour déterminer la constante de vitesse de la réaction.

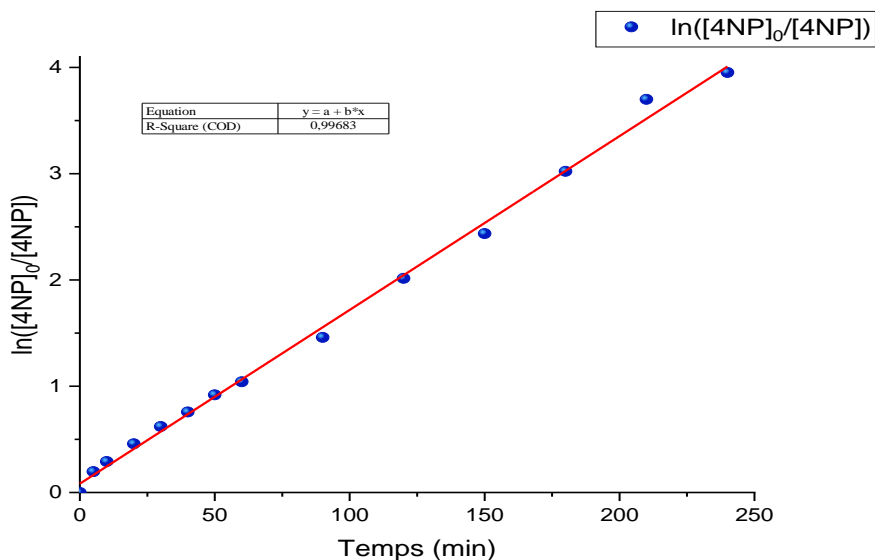


Figure 19: Modélisation cinétique de la réaction d'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl-CO3 ($K'=0,984 \text{ s}^{-1}$).

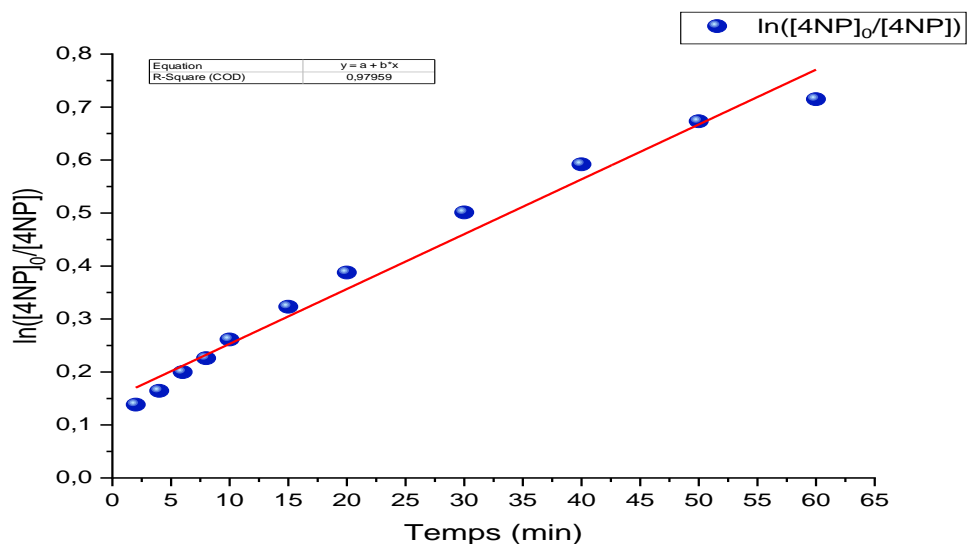


Figure 20: Modélisation cinétique de la réaction d'ozonation catalytique du 4NP en utilisant le CuAl500 ($K'=0.624 \text{ s}^{-1}$).

e) Mécanisme réactionnel de la dégradation du 4NP par ozonation catalytique :

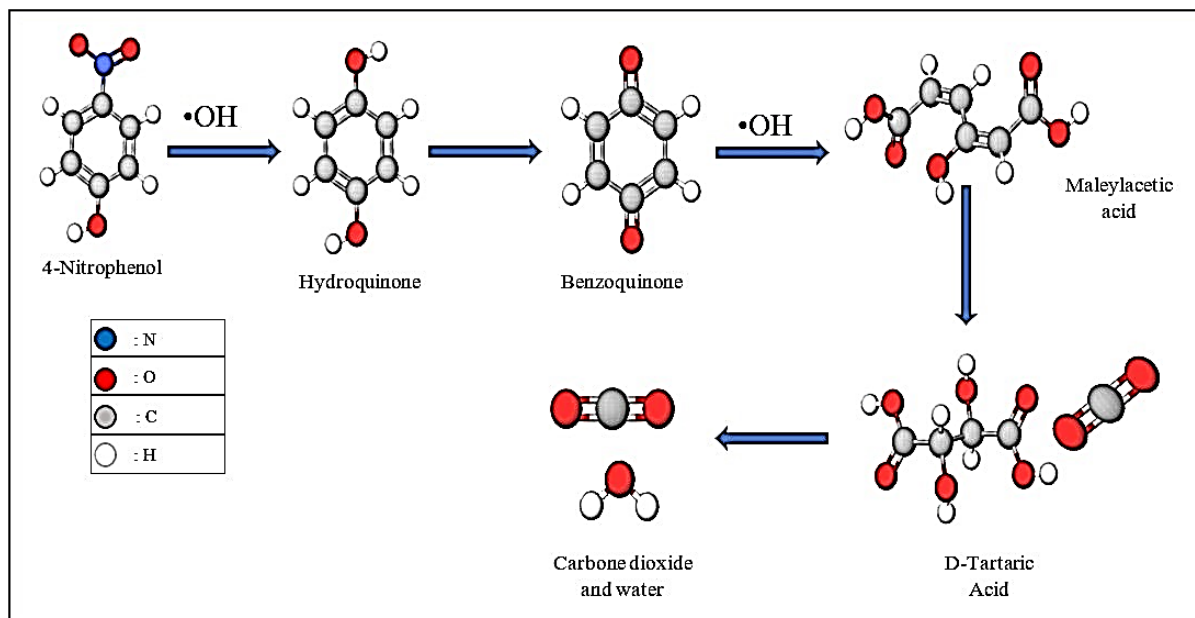


Figure 21: le mécanisme proposé pour l'élimination du 4-NP par ozonation catalytique.

La figure 18 représente le mécanisme de réaction simplifié proposé par P.V.R.K. Ramacharyulu et ses collaborateurs [155] pour la dégradation du 4Nitrophénol en présence de radicaux hydroxyles générés par ozonation catalytique en solution aqueuse, où la première attaque sert à éliminer le groupe nitro, puis une série de réactions résultant des intermédiaires réactionnels ont lieu pour obtenir uniquement de l'eau et du dioxyde de carbone en fin de réaction, suivi d'une minéralisation totale du produit de départ.

Élimination des micropolluants organiques dans les eaux usées traitées par (O_3 ; UV ; et O_3/UV) améliorée par des hydroxydes double lamellaires à base de cuivre :

Les procédés d'élimination des micropolluants identifiés dans les eaux usées traitées de la région de M'sila Algérie ont été réalisés en mode batch en travaillant avec l'ozone et les UV, sachant que l'ozonation était réalisée dans l'obscurité utilisant un générateur d'ozone avec un flux gazeux de 500 mg par heure, également la photodégradation a été réalisée de la même manière à l'aide d'une lampe UV 254 nm d'une puissance de 15W, de la même manière une réaction de photo-ozonation a été réalisée. toutes les expériences se sont déroulées à une

température ambiante de 27°C et sans modification du pH initial, le volume réactionnel était de 250 ml. le suivi des performances des méthodes choisies pour l'élimination des micropolluants identifiés dans les eaux usées traitées de la région de M'sila Algérie s'est fait par étude de la demande chimique en oxygène DCO (Méthode ISO 6060).

a) Ozonation :

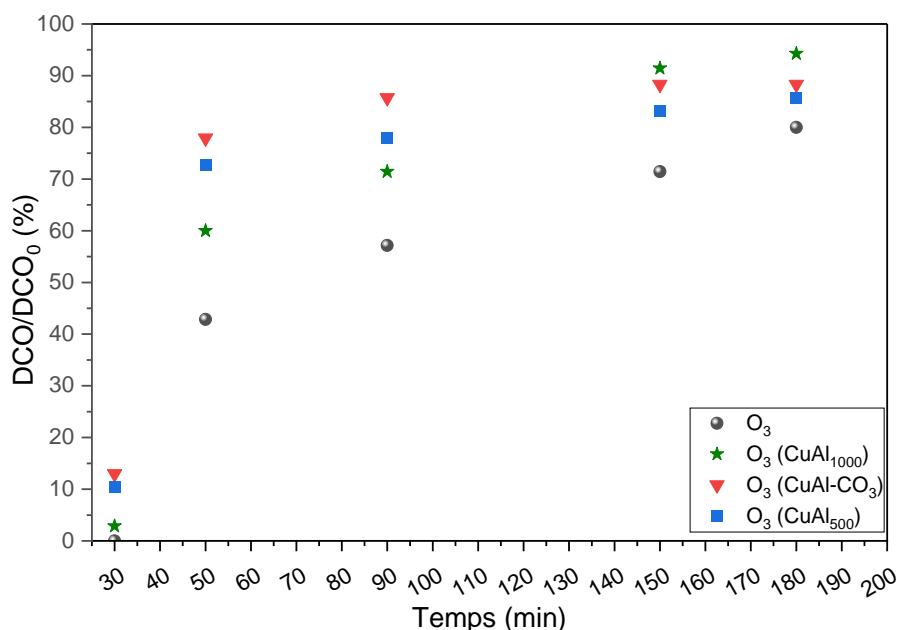


Figure 22 : Élimination de la DCO par ozonation catalytique utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.

Les résultats de la réaction d'ozonation catalytique en utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre pour l'élimination de la DCO sont présentés dans la figure 11.

Les résultats ont révélé que la réaction catalytique de l'O₃ éliminait une quantité considérable de DCO. L'inclusion d'hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre a entraîné une plus grande efficacité d'élimination par rapport à la réaction O₃ sans catalyseurs.

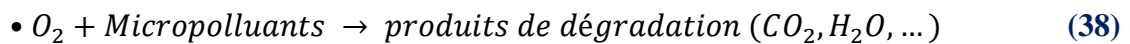
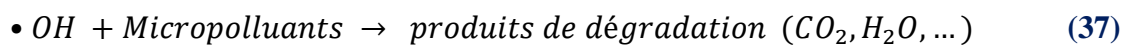
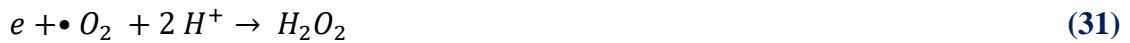
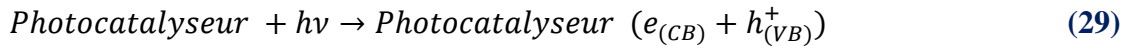
La structure et les caractéristiques inhabituelles des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre contribuent à leur avancement. Ces matériaux ont une large surface spécifique, et une grande réactivité, leur permettant de décomposer efficacement l'ozone et générer des espèces très actives (•OH) contribuent à la destruction des micropolluants organiques.

Le catalyseur CuAl₁₀₀₀ a montré les meilleures performances pour éliminer les micropolluants initiaux lors du processus d'ozonation. Cela indique que CuAl₁₀₀₀ était efficace pour améliorer la dégradation des contaminants dans les eaux usées.

en comparaison avec CuAl-CO₃ ou CuAl₅₀₀ seuls, démontrant que CuAl₅₀₀ était plus actif dans la promotion de la décomposition de l'O₃. Par conséquent, l'amélioration catalytique peut provenir d'un effet synergique entre ≡Cu²⁺ et ≡Al³⁺ favorisant un taux de décomposition plus élevé de l'ozone aqueux [156].

b) Photodégradation :

Les résultats du traitement des eaux usées traitées de la région de M'sila, Algérie par photocatalyse en utilisant les matériaux CuAl-CO₃, CuAl₅₀₀ et CuAl₁₀₀₀ sont illustrées dans la figure ci- dessous (figure 12) en générale le mécanisme de la photocatalyse hétérogène est comme suite (Equation 29-38) [157] :



les résultats obtenus montrent que le traitement par photocatalyse n'était pas vraiment efficace pour l'élimination des micropolluants dans les eaux usées traitées de la région de M'sila. Cela peut être dû à l'opacité du milieu réactionnel due à la couleur des catalyseurs utilisés qui varie entre le gris et le noir, mais également à la quantité de catalyseurs utilisée qui empêche l'absorption des rayons ultraviolets conduisant à génération de espèces actives (•OH). D'autre part la puissance de la lampe UV qui égale à 15W n'était pas suffisante pour l'excitation des électrons de la surface des catalyseurs. Cependant, le catalyseur CuAl₅₀₀ a démontré des performances supérieures dans le processus de photodégradation. Cela suggère

que le CuAl_{500} était le catalyseur le plus efficace pour favoriser la dégradation des polluants en présence de lumière UV.

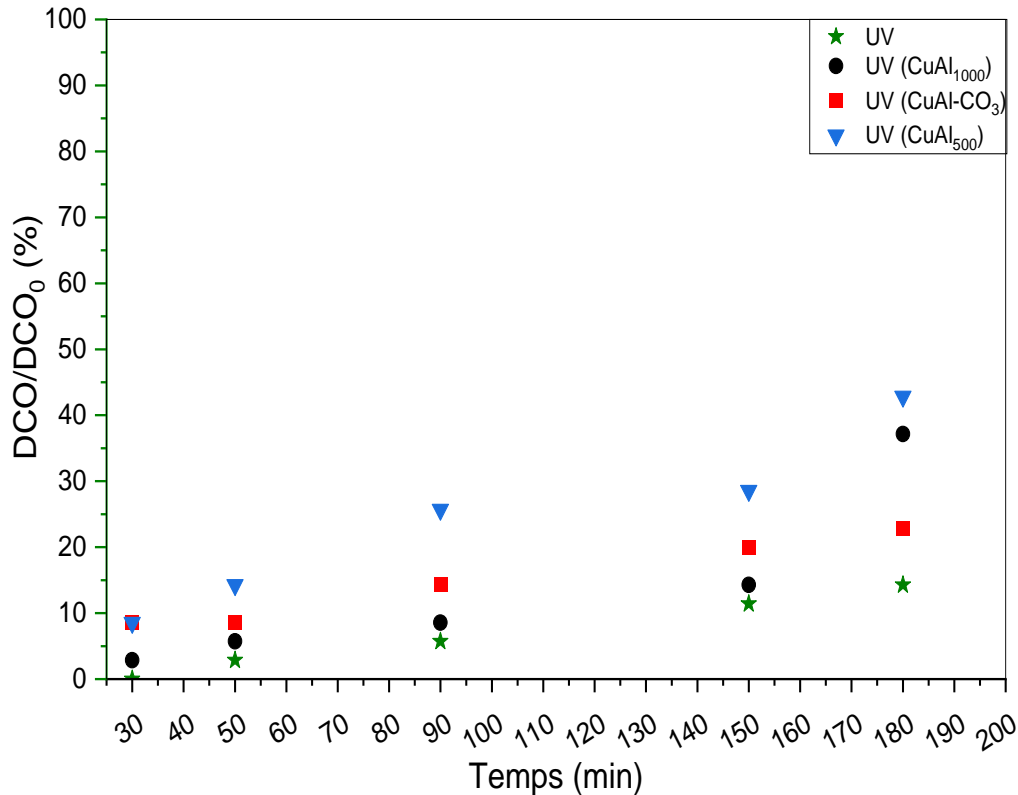


Figure 23 : Élimination de la DCO par photocatalyse utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.

c) Photo-ozonation :

La combinaison de deux systèmes d'oxydation, l'ozonation et la photocatalyse, pour le traitement de l'eau dans des conditions optimales aurait des efficacités d'oxydation accrues (synergie) par rapport à la somme des efficacités d'oxydation de ces deux systèmes d'oxydation séparément. De nombreuses études ont discuté des effets synergiques de l'ozonation photocatalytique sur la dégradation et l'élimination de différentes substances des solutions aqueuses et les effets sont rapportés en termes d'efficacité de dégradation et/ou de minéralisation ou de constantes de taux d'oxydation des polluants des eaux usées traitées.

La présence de photocatalyseurs (en plus de l'ozone) dans le milieu d'oxydation et l'adsorption de l'ozone et des polluants à sa surface peuvent essentiellement modifier les mécanismes d'oxydation, ce qui indique que l'ozonation photocatalytique est un processus différent de l'ozonation en l'absence de photocatalyseur. Principalement, les réactions photocatalytiques commencent par photoexciter la surface du photocatalyseur avec un rayonnement UV-Vis, qui peut fournir l'énergie de bande interdite appropriée pour générer des paires électron-trou photoactivées. En parallèle, les molécules d'ozone peuvent s'adsorber à la surface du photocatalyseur via trois interactions différentes : l'adsorption physique, la formation de liaisons hydrogène faibles avec les groupes hydroxyles de surface et l'adsorption moléculaire ou dissociative dans les sites acides de Lewis [158], chaque interaction entraînant la production de radicaux d'oxygène actif ($\bullet\text{O}$). Huang et Li [159], ont montré que ces radicaux actifs d'oxygène réagissent avec les molécules d'eau pour produire des radicaux hydroxyles qui jouent un rôle clé dans les processus d'ozonation photocatalytique.

De plus, en employant des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, les molécules d'ozone et de peroxyde d'hydrogène absorberaient également ces longueurs d'onde, produisant des réactifs oxydants actifs [160]. Les molécules de peroxyde d'hydrogène sont générées comme intermédiaire dans les réactions en chaîne de décomposition de l'ozone. De plus, et Mena et al. [161] ont décrit la possibilité de formation de peroxyde d'hydrogène à partir de la réaction directe de l'ozone avec des composés aromatiques, des acides carboxyliques insaturés et du méthanol, respectivement.

Les électrons photogénérés sur la surface du photocatalyseur réagissent avec les molécules d'oxygène et d'ozone adsorbées en tant qu'accepteurs d'électrons [162,163], et ces réactions sont importantes pour diminuer le taux de recombinaison des paires électron-trou. La recombinaison des électrons et des trous affecte négativement les réactions de réduction et d'oxydation à la surface du photocatalyseur, diminuant quantitativement les interactions efficaces et réduisant par conséquent les performances de cette technologie. L'affinité électronique de l'ozone (environ 2,1 eV) est supérieure à celle de l'oxygène (environ 0,44 eV) [164], ce qui peut favoriser des réactions photocatalytiques en présence d'ozone (ozonation photocatalytique) de manière plus positive qu'en présence d'oxygène (simple photocatalyse). Les molécules de peroxyde d'hydrogène générées peuvent également réagir avec des électrons photoexcités à la surface du photocatalyseur, formant des radicaux hydroxyles [161].

Les trous photogénérés sont supposés attaquer directement les molécules polluantes adsorbées à la surface du photocatalyseur, ou réagir avec des molécules d'eau (conditions

acides) ou plus efficacement avec des anions hydroxydes (conditions alcalines), pour produire des radicaux hydroxyles qui oxydent les molécules polluantes.

D'autres espèces oxydantes telles que les radicaux atomiques d'oxygène ($\bullet\text{O}$) et les anions radicaux superoxyde et ozonide (O_2^- et O_3^-) sont présumées être générées en tant qu'intermédiaires réactifs dans le milieu d'ozonation photocatalytique et pourraient potentiellement oxyder les contaminants directement ou se reformer pour produire des radicaux hydroxyles. via différentes réactions en chaîne. De plus, les polluants de l'eau tels que les phénols, les amines et les substances humiques sont présumés agir comme initiateurs de la décomposition de l'ozone en anions radicaux ozonides (O_3^-) puis en radicaux hydroxyles, qui accélèrent par conséquent la dégradation de ces polluants dans l'eau [165,166].

Les radicaux hydroxyles produits dans les processus mentionnés ci-dessus attaquent les molécules polluantes cibles et les décomposent de manière non sélective en substances moins nocives. Trois mécanismes possibles sont supposés pour la décomposition des polluants par les radicaux hydroxyles : le transfert d'électrons, l'addition de radicaux et le captage d'hydrogène.

Étonnamment, l'absence de catalyseurs a donné les meilleurs résultats de traitement pour la photo-ozonation. Cela signifie que dans le contexte de la photo-ozonation, l'utilisation de catalyseurs CuAl-CO_3 , CuAl_{500} ou CuAl_{1000} n'a pas amélioré l'efficacité du traitement et que le processus a été plus efficace sans eux.

La présence de certaines substances chimiques dans le milieu d'oxydation des systèmes d'ozonation photocatalytique peut favoriser ou inhiber le processus d'oxydation et augmenter ou diminuer l'efficacité de l'oxydation. Garcia-Araya et al. [167] ont décrit que l'influence inhibitrice des ions phosphate sur l'ozonation photocatalytique des micropolluants dans l'eau était due à leurs réactions avec les radicaux hydroxyles (en tant que piègeur) ainsi qu'à leur rôle dans la désactivation de la surface du photocatalyseur. De même, Santiago-Morales et al. [168] ont rapporté une efficacité moindre de formation de radicaux hydroxyles lors de l'ozonation photocatalytique des eaux usées, en raison de la présence de bicarbonates et d'autres piègeurs de radicaux tels que le phosphate et le chlorure dans les eaux usées.

Dans l'ensemble, les résultats montrés dans la figure 13 indiquent que le choix de la méthode de traitement et du catalyseur dépend des contaminants spécifiques et des objectifs du traitement. Pour l'ozonation, CuAl_{1000} est le catalyseur préféré. Pour la photodégradation, le CuAl_{500} est le catalyseur le plus efficace. Cependant, dans le cas de la photo-ozonation, il est conseillé d'effectuer le processus sans utiliser de catalyseur, car parmi tous les tests effectués, c'est celui qui a donné les meilleurs résultats de traitement.

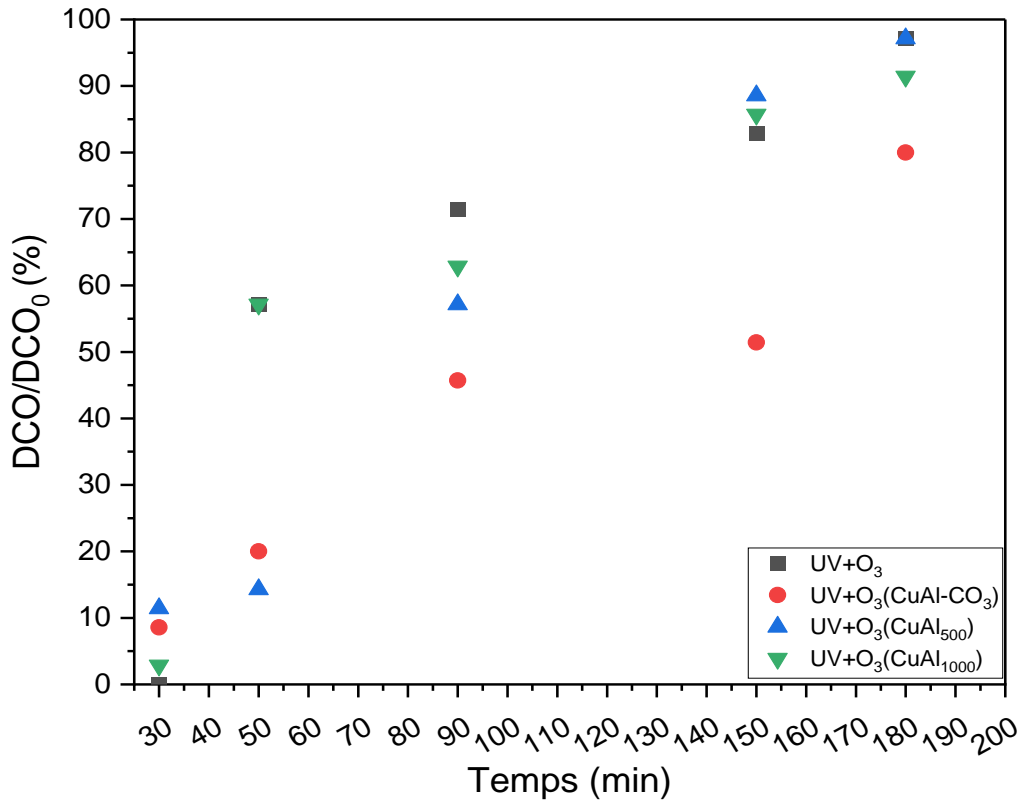


Figure 24 : Élimination de la DCO par ozonation photocatalytique utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre.

Malgré l'efficacité de l'ozonation photocatalytique et ses effets synergiques sur la décomposition des polluants dans l'eau, les aspects économiques doivent également être pris en compte. En comparant l'ozonation (qui consomme de l'électricité pour les générateurs d'ozone), la photocatalyse (qui consomme de l'électricité pour les sources d'irradiation UV) et l'ozonation photocatalytique (qui consomme de l'électricité pour les sources d'irradiation UV et nécessite une énergie électrique supplémentaire pour la génération d'ozone), les systèmes d'ozonation photocatalytique semblent à première vue plus coûteux que l'ozonation et la simple photocatalyse et peuvent ne pas être économiquement justifiables. Cependant, une meilleure évaluation du coût de ces techniques d'oxydation pour le traitement de l'eau pourrait être déterminée en évaluant la consommation d'énergie spécifique de chaque système d'oxydation, où l'énergie consommée pendant le processus d'oxydation est proportionnelle à la quantité de matériaux décomposés.

En prenant en considération le couts et l'efficacité de chaque méthode de traitement, on peut conclure que l'ozonation catalytique est le meilleur traitement en termes de couts et faisabilité pour l'élimination des micropolluants dans les eaux usées traitées de la région de M'sila, Algérie.

Conclusion générale :

Cette thèse vise à contribuer au traitement des eaux usées traitées issues des stations d'épuration. Ces eaux génèrent de grandes quantités de déchets organiques, entraînant un stress hydrique accru dans le monde.

La technologie d'extraction liquide-solide a été utilisée afin d'extraire le plus grand nombre possible de ces polluants organiques présents dans les eaux usées traitées de la région de M'sila et de déterminer leur type. Une série de matériaux, hydroxydes à double lamellaires et leurs oxydes dérivés, ont été élaborés et appliqués dans le cadre des procédés d'oxydation avancé pour la dégradation des micropolluants organiques présents dans les eaux usées traitées de la région de M'sila.

À cette fin, l'effet de l'ozone gazeux sur l'élimination du 4-nitrophénol a été étudié en utilisant des hydroxydes doubles lamellaires à base de cuivre et leurs oxydes dérivés, où les conditions optimales pour la réaction ont été déterminées.

Les efficacités du traitement de ces déchets liquides à l'aide de ces matériaux et par ozonation catalytique, photocatalyse hétérogène et par ozonation photocatalytique ont été comparées et discutées en détail, en tenant compte des objectifs mentionnés dans le premier chapitre.

Les résultats de la synthèse des catalyseurs à base de cuivre et de leurs oxydes dérivés ainsi que leurs applications dans le traitement des déchets liquides de la station de traitement des eaux usées de la région de M'sila sont présentés dans le troisième chapitre. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

Le protocole utilisé dans la fabrication des hydroxydes doubles lamellaires (coprécipitation) a donné des résultats impressionnants tant en termes de structure morphologique des matériaux que de surface spécifique et de quantité.

Le traitement thermique (calcination) des catalyseurs primaires (hydroxydes double lamellaires à base de cuivre) contribue de manière significative à modifier la structure morphologique des catalyseurs, car des nanoparticules ont été obtenues lorsque des températures très élevées (100°C) ont été appliquées.

Les résultats de l'analyse GC-MS ont révélé un nombre important de polluants organiques (26). Sur la base de ces résultats, le 4-nitrophénol a été choisi comme polluant modèle afin de déterminer les conditions optimales pour la réaction catalytique de l'ozone en

Conclusion générale.

présence des hydroxydes double lamellaires à base de cuivre est son produit de calcination à 500°C.

Une étude appliquée pour éliminer les micropolluants organiques présents dans les eaux usées traitées résultant des stations d'épuration de la région de M'sila utilisant l'ozone catalytique, la photocatalyse hétérogène, ainsi que l'ozonation photocatalytique, et en utilisant des hydroxydes à double lamellaires à base de cuivre et leurs oxydes dérivés (produit calciné à 500 et 1000°C). Il s'est avéré que les meilleurs résultats ont été obtenus en combinant l'ozone et les rayons ultraviolets sans l'ajout des catalyseurs, mais compte tenu des aspects financières et économiques, la meilleure technologie pour obtenir une eau non-nocive pour l'environnement est la technologie de l'ozone avec l'utilisation d'un catalyseur brûlé à une température de 1000°C.

Références:

- [1] B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C.H. Liitzhofl, S.E. Jorgensen, Model-based condition monitoring techniques for balance of plant analysis using tempo, 7th Int. Top. Meet. Nucl. Plant Instrumentation, Control. Human-Machine Interface Technol. 2010, NPIC HMIT 2010. 3 (2010) 1920–1924.
- [2] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *Int. J. Hyg. Environ. Health.* 214 (2011) 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- [3] K.E. Murray, S.M. Thomas, A.A. Bodour, Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 3462–3471. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>.
- [4] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- [5] J. Margot, L. Rossi, D.A. Barry, C. Holliger, A review of the fate of micropollutants in wastewater treatment plants, *Wiley Interdiscip. Rev. Water.* 2 (2015) 457–487. <https://doi.org/10.1002/WAT2.1090>.
- [6] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.* 43 (2009) 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>.
- [7] R. Loos, R. Carvalho, D.C. António, S. Comero, G. Locoro, S. Tavazzi, B. Paracchini, M. Ghiani, T. Lettieri, L. Blaha, B. Jarosova, S. Voorspoels, K. Servaes, P. Haglund, J. Fick, R.H. Lindberg, D. Schwesig, B.M. Gawlik, EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents, *Water Res.* 47 (2013) 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>.
- [8] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review, *J. Environ. Manage.* 219 (2018) 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [9] J. Akhtar, N.A.S. Amin, K. Shahzad, A review on removal of pharmaceuticals from

- water by adsorption, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 12842–12860. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121>.
- [10] S. Kim, K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, M. Jang, D.H. Kim, M. Yu, J. Heo, Y. Yoon, Removal of contaminants of emerging concern by membranes in water and wastewater: A review, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 896–914. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.044>.
- [11] G. Radji, N. Bettahar, A. Bahmani, I. Boukhetache, S. Contreras, Heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater by copper-type layered double hydroxides, *J. Water Process Eng.* 50 (2022) 103305. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103305>.
- [12] Saxena, G., Bharagava, R. N., Waste, I., & Management, I. (2020). Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety. In *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety: Vol. I*. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-3426-9>
- [13] Laforest, V. (1999). *Technologies propres : Méthodes de minimisation des rejets et de choix des procédés de valorisation des effluents. Application aux ateliers de traitement de surface*. 293.
- [14] Canobbio, S., Ornaghi, P., & Mezzanotte, V. (2013). *Assessment over time of Biochemical Oxygen Demand using a wireless sensor*.
- [15] M.M. Saïd, élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la step est de la ville de tizi-ouzou, université mouloud mammeri de tizi-ouzou, 2012.
- [16] Traitement Tertiaire, Guid. Pour l'étude Des Technol. Conv. Du Trait. Des Eaux Usées d'origine Domest. (2001) 1–20. <http://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/eaux-usees/domestique/index.htm>.
- [17] Group, W. B. (2007). *Directives environnementales, sanitaires et sécuritaires pour les ports et les terminaux*. 1–23.
- [18] David Ecosse, qualité et gestion de l'eau, Fac.Sciences. (2001) 62.
- [19] C. Briand, A. Bressy, C. Ghassan, J. Deroubaix, S. Deshayes, J. Deutsch, J. Gasperi, J. Le Roux, R. Moilleron, Dans Les Eaux Urbaines ?, 2018.
- [20] S.D. Richardson, S.Y. Kimura, Water analysis: Emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 92 (2020) 473–505. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b05269>.
- [21] W. Giger, Hydrophilic and amphiphilic water pollutants: Using advanced analytical

- methods for classic and emerging contaminants, *Anal. Bioanal. Chem.* 393 (2009) 37–44. <https://doi.org/10.1007/s00216-008-2481-2>.
- [22] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 991–1007. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>.
- [23] F.W. Fifield, D. Kealey, Principles and practice of analytical chemistry, 2000. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)82583-0](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(00)82583-0).
- [24] S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia, Green Analytical Chemistry, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 497–511. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.05.003>.
- [25] S. Rubio, D. Pérez-Bendito, Recent advances in environmental analysis, *Anal. Chem.* 81 (2009) 4601–4622. <https://doi.org/10.1021/ac900738s>.
- [26] M. Tobiszewski, A. Mechlińska, B. Zygmunt, J. Namieśnik, Green analytical chemistry in sample preparation for determination of trace organic pollutants, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 943–951. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.06.001>.
- [27] E.M. Seftel, E. Popovici, M. Mertens, K. De Witte, G. Van Tendeloo, P. Cool, E.F. Vansant, Zn-Al layered double hydroxides: Synthesis, characterization and photocatalytic application, *Microporous Mesoporous Mater.* 113 (2008) 296–304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.029>.
- [28] M. Kostopoulou, A. Nikolaou, Analytical problems and the need for sample preparation in the determination of pharmaceuticals and their metabolites in aqueous environmental matrices, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 1023–1035. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.011>.
- [29] H.S. Chang, K.H. Choo, B. Lee, S.J. Choi, The methods of identification, analysis, and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, *J. Hazard. Mater.* 172 (2009) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.135>.
- [30] B. De Witte, H. Van Langenhove, K. Demeestere, J. Dewulf, Advanced oxidation of pharmaceuticals: Chemical analysis and biological assessment of degradation products, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41 (2011) 215–242. <https://doi.org/10.1080/10643380902728698>.
- [31] G. Gatidou, N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, T.D. Lekkas, Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass

- spectrometry, J. Chromatogr. A. 1138 (2007) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.10.037>.
- [32] K. Madej, Microwave-assisted and cloud-point extraction in determination of drugs and other bioactive compounds, TrAC - Trends Anal. Chem. 28 (2009) 436–446. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2009.02.002>.
- [33] S. Moco, J. Vervoort, S. Moco, R.J. Bino, R.C.H. De Vos, R. Bino, Metabolomics technologies and metabolite identification, TrAC - Trends Anal. Chem. 26 (2007) 855–866. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.08.003>.
- [34] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Curr. Pollut. Reports. 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [35] W.H. Glaze, J.W. Kang, D.H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, Ozone Sci. Eng. 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [36] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- [37] H. Zhou, D.W. Smith, Advanced technologies in water and wastewater treatment, Can. J. Civ. Eng. 28 (2001) 49–66. <https://doi.org/10.1139/cjce-28-s1-49>.
- [38] F. Zaviska, Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique, Université du Québec Institut National de la Recherche Scientifique Centre Eau Terre Environnement, (2009) 1–400. [http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/7599/Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé ElectroFe3%20BPDS en présence d%27une anode en feutre de carbone et d%27une cathode en acier Faisabilité du couplage de l%27ElectroFe3%20BPDS a](http://www.univ-bejaia.dz/dspace/bitstream/handle/123456789/7599/Dégradation%20de%20la%20sulfaméthazine%20par%20le%20procédé%20ElectroFe3%20BPDS%20en%20présence%20d%27une%20anode%20en%20feutre%20de%20carbone%20et%20d%27une%20cathode%20en%20acier%20Faisabilité%20du%20couplage%20de%20l%27ElectroFe3%20BPDS%20a).
- [39] M.I. Stefan, Advanced Oxidation Processes for Water Treatment.
- [40] P. Kajitvichyanukul, M.C. Lu, C.H. Liao, W. Wirojanagud, T. Koottatep, Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes, J. Hazard. Mater. 135 (2006) 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.071>.
- [41] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodregue, Comparaison of different advanced oxydation processes for phenol oxydation, Water Res. 36 (2002) 1034–1042.
- [42] P. Saritha, C. Aparna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Comparison of various advanced

- oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 609–614. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.111>.
- [43] H.J. Hsing, P.C. Chiang, E.E. Chang, M.Y. Chen, The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.122>.
- [44] H. Kawaguchi, Photooxidation of phenol in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide, *Chemosphere*. 24 (1992) 1707–1712. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90225-G](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90225-G).
- [45] H.J.H. Fenton, 16 Oxidation of Tartatic Acid in Presence of Iron, *J. Chem. Soc. Trans.* 65 (1894) 899–910.
- [46] F. Haber, J. Weiss, P.R.S.L. A, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* 147 (1934) 332–351. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>.
- [47] C. Walling, Fenton's Reagent Revisited, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 125–131. <https://doi.org/10.1021/ar50088a003>.
- [48] J.J. Plgnatello, Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944–951. <https://doi.org/10.1021/es00029a012>.
- [49] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698. <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>.
- [50] D.F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus l'Academie Des Sci. - Ser. Iic Chem.* 3 (2000) 405–411. [https://doi.org/10.1016/S1387-1609\(00\)01169-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1609(00)01169-5).
- [51] Prousek, AOPs-ChemicalProcesses, (n.d.).
- [52] G. Hill, R.G. Rice, C.M. Robson, G.W. Miller, Uses of ozone in drinking treatment water, (1981). <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1981.tb04637.x>.
- [53] Craig M. Thompson And Joseph A. Drago, North American Installed Water Treatment Ozone Systems, *Am. Water Work. Assoc.* (2015) 45–55. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2015.107.0157>.
- [54] J.S. and J.H. Buhler, R. E., Ozone Decompositlon in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1. H₀₂/O₂- and H₀₃/O₃- as Intermediates, *J. Phys. Chem. Vol. 88*, (1984) 2560–2564.

- [55] B.H. Hoigné J., Ozonation of Water : Role of Hydroxyl Radicals as, *Science* (80-.). 190 (1975) 782–784.
- [56] Johannes S. and Jurg H., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676–681.
- [57] H. Tomiyasu, H. Fukutomi, G. Gordon, Kinetics and Mechanism of Ozone Decomposition in Basic Aqueous Solution HIROSHI, *Inorg. Chem.* 42 (1985) 2962–2966.
- [58] G. Merényi, J. Lind, S. Naumov, C. von Sonntag, The Reaction of Ozone with the Hydroxide Ion: Mechanistic Considerations Based on Thermokinetic and Quantum Chemical Calculations and the Role of HO₄⁻ in Superoxide Dismutation, *Chem. - A Eur. J.* 16 (2010) 1372–1377. <https://doi.org/10.1002/chem.200802539>.
- [59] A. Engdahl, B. Nelander, The vibrational spectrum of H₂O₃, *Science* (80-.). 295 (2002) 482–483. <https://doi.org/10.1126/science.1067235>.
- [60] J. Wentworth P., L.H. Jones, A.D. Wentworth, X. Zhu, N.A. Larsen, I.A. Wilson, X. Xu, W.A. Goddard, K.D. Janda, A. Eschenmoser, R.A. Lerner, Antibody catalysis of the oxidation of water, *Science* (80-.). 293 (2001) 1806–1811. <https://doi.org/10.1126/science.1062722>.
- [61] Jonathan J. O’Sullivan, Eve-Anne Norwood, James A. O’Mahony, Alan L. Kelly, Atomisation technologies used in spray drying in the dairy industry: A review, *Journal of Food Engineering* (2018), doi: 10.1016/j.jfoodeng.2018.08.027
- [62] T. Lesko, A.J. Colussi, M.R. Hoffmann, Sonochemical decomposition of phenol: Evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon, *Water Sci. Technol. Water Supply.* 6 (2006) 71–78. <https://doi.org/10.2166/ws.2006.795>.
- [63] V. Naddeo, V. Belgiorno, M. Landi, T. Zarra, R.M.A. Napoli, Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability, *Desalination.* 249 (2009) 762–767. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.061>.
- [64] E. Hapeshi, A. Achilleos, A. Papaioannou, L. Valanidou, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, Sonochemical degradation of ofloxacin in aqueous solutions, *Water Sci. Technol.* 61 (2010) 3141–3146. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.921>.
- [65] I.K. Kim, C.P. Huang, Sonochemical degradation of polycyclic aromatic sulfur

- hydrocarbons (PASHs) in aqueous solutions exemplified by benzothiophene, *J. Chinese Inst. Eng. Trans. Chinese Inst. Eng. A/Chung-Kuo K. Ch'eng Hsuch K'an.* 28 (2005) 1107–1118. <https://doi.org/10.1080/02533839.2005.9671087>.
- [66] I.A.-A. and T.Ö.-H. Olcay Tünay, Işık Kabdaşlı, *Chemical Oxidation Applications for Industrial Wastewaters*, IWA Publishing, 2010.
- [67] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957) 344–356. <https://doi.org/10.1039/tf9575300344>.
- [68] J. Hoigné, *Chemistry of Aqueous Ozone and Transformation of Pollutants by Ozonation and Advanced Oxidation Processes*, in: *Handb. Environ. Chem. Vol.*, 1998: pp. 83–141. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68089-5_5.
- [69] F.J. Beltran, *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203509173>.
- [70] A. Mokrini, D. Ousse, S. Esplugas, Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 95–102. [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00014-0](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00014-0).
- [71] J.J. Pignatello, L.Q. Huang, Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran contaminants in 2,4,5-T by photoassisted iron-catalyzed hydrogen peroxide, *Water Res.* 27 (1993) 1731–1736. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90110-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90110-4).
- [72] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, The Use of Iron in Advanced Oxidation Processes, *J. Adv. Oxid. Technol.* 1 (2017) 18–26. <https://doi.org/10.1515/jaots-1996-0105>.
- [73] T.Y. Wei, C. chao Wan, Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 69 (1992) 241–249. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)85284-2](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)85284-2).
- [74] I.A. Balcioglu, I. Arslan, Treatment of textile waste water by heterogenous photocatalytic oxidation processes, *Environ. Technol. (United Kingdom)*. 18 (1997) 1053–1059. <https://doi.org/10.1080/09593331808616625>.
- [75] Bharti, J.S. Jangwan, S.S. Kumar, V. Kumar, A. Kumar, D. Kumar, A review on the capability of zinc oxide and iron oxides nanomaterials, as a water decontaminating agent: adsorption and photocatalysis, *Appl. Water Sci.* 12 (2022) 1–14.

- <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01566-3>.
- [76] L. Madhura, S. Singh, S. Kanchi, M. Sabela, K. Bisetty, Inamuddin, Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment, Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0778-8>.
- [77] A. Bashir, L.A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor, M.A. Bhat, G.N. Dar, A.H. Pandith, Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 729–754. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00828-y>.
- [78] H.P. Shivaraju, G. Midhun, K.M. Anil Kumar, S. Pallavi, N. Pallavi, S. Behzad, Degradation of selected industrial dyes using Mg-doped TiO₂ polyscales under natural sun light as an alternative driving energy, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 3937–3948. <https://doi.org/10.1007/s13201-017-0546-0>.
- [79] P. Nagaraju, S.H. Puttaiah, K. Wantala, B. Shahmoradi, Preparation of modified ZnO nanoparticles for photocatalytic degradation of chlorobenzene, *Appl. Water Sci.* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01228-w>.
- [80] A.O. Ifebajo, A.A. Oladipo, M. Gazi, Efficient removal of tetracycline by CoO/CuFe₂O₄ derived from layered double hydroxides, *Environ. Chem. Lett.* 17 (2019) 487–494. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0781-0>.
- [81] L. Mohapatra, K. Parida, A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 10744–10766. <https://doi.org/10.1039/c6ta01668e>.
- [82] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, *Appl. Clay Sci.* 153 (2018) 172–186. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.12.021>.
- [83] Z. Gao, K. Sasaki, X. Qiu, Structural Memory Effect of Mg-Al and Zn-Al layered Double Hydroxides in the Presence of Different Natural Humic Acids: Process and Mechanism, *Langmuir.* 34 (2018) 5386–5395. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00059>.
- [84] G. Zhang, X. Zhang, Y. Meng, G. Pan, Z. Ni, S. Xia, Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: A review, *Chem. Eng. J.* 392 (2020) 123684. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123684>.
- [85] R. Allmann, The crystal structure of pyroaurite, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*

- Crystallogr. Cryst. Chem. 24 (1968) 972–977.
<https://doi.org/10.1107/s0567740868003511>.
- [86] Taylor H.F.W., Segregation and cation-ordering in sjögrenite and pyroaurite, *Mineral. Mag.* 37 (1969) 338–342. <https://doi.org/10.1180/minmag.1969.037.287.04>.
- [87] M. Xu, M. Wei, Layered Double Hydroxide-Based Catalysts: Recent Advances in Preparation, Structure, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1–20. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802943>.
- [88] G.R. Williams, D. O’Hare, Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3065–3074. <https://doi.org/10.1039/b604895a>.
- [89] K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost, A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Mater. Lett.* 59 (2005) 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.08.035>.
- [90] J. Mittal, Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review, *J. Environ. Manage.* 295 (2021) 113017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113017>.
- [91] P.S. Jijoe, S.R. Yashas, H.P. Shivaraju, Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 2643–2661. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01200-3>.
- [92] F.L. Theiss, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review, *Appl. Surf. Sci.* 383 (2016) 200–213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>.
- [93] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds - Characterisation and properties of the obtained materials, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1439–1446. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0682\(199810\)1998:10<1439::aid-ejic1439>3.0.co;2-1](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0682(199810)1998:10<1439::aid-ejic1439>3.0.co;2-1).
- [94] H.W. Olf, L.O. Torres-Dorante, R. Eckelt, H. Kosslick, Comparison of different synthesis routes for Mg-Al layered double hydroxides (LDH): Characterization of the structural phases and anion exchange properties, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 459–464. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.10.009>.
- [95] S. Li, F. Wang, X. Jing, J. Wang, J. Saba, Q. Liu, L. Ge, D. Song, M. Zhang, Synthesis of layered double hydroxides from eggshells, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 39–43.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.10.049>.
- [96] W. Zou, W. Guo, X. Liu, Y. Luo, Q. Ye, X. Xu, F. Wang, Anion Exchange of Ni–Co Layered Double Hydroxide (LDH) Nanoarrays for a High-Capacitance Supercapacitor Electrode: A Comparison of Alkali Anion Exchange and Sulfuration, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 19309–19316. <https://doi.org/10.1002/chem.201804218>.
- [97] N. Morel-Desrosiers, J. Pisson, Y. Israeli, C. Taviot-Guého, J.P. Besse, J.P. Morel, Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: Microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2582–2585. <https://doi.org/10.1039/b303953f>.
- [98] Z. Sun, L. Jin, W. Shi, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, Controllable photoluminescence properties of an anion-dye-intercalated layered double hydroxide by adjusting the confined environment, *Langmuir.* 27 (2011) 7113–7120. <https://doi.org/10.1021/la200846j>.
- [99] H. Wu, H. Zhang, W. Zhang, X. Yang, H. Zhou, Z. Pan, D. Wang, Preparation of magnetic polyimide@ Mg-Fe layered double hydroxides core-shell composite for effective removal of various organic contaminants from aqueous solution, *Chemosphere.* 219 (2019) 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.209>.
- [100] J. Ding, X. Wu, X. Shen, S. Cui, Y. Zhong, C. An, Y. Cui, X. Chen, Synthesis and textural evolution of mesoporous Si₃N₄ aerogel with high specific surface area and excellent thermal insulation property via the urea assisted sol-gel technique, *Chem. Eng. J.* 382 (2020) 122880. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122880>.
- [101] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J.S. Valente, Proposed general sol - Gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and envisaged application, *Chem. Mater.* 21 (2009) 5826–5835. <https://doi.org/10.1021/cm902741c>.
- [102] A. Mignani, B. Ballarin, M. Giorgetti, E. Scavetta, D. Tonelli, E. Boanini, V. Prevot, C. Mousty, A. Iadecola, Heterostructure of Au nanoparticles - NiAl layered double hydroxide: Electrosynthesis, characterization, and electrocatalytic properties, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 16221–16230. <https://doi.org/10.1021/jp4033782>.
- [103] X. Wu, S. Wang, N. Du, R. Zhang, W. Hou, Facile synthesis of deoxycholate intercalated layered double hydroxide nanohybrids via a coassembly process, *J. Solid State Chem.* 203 (2013) 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.04.007>.

- [104] B.H. Boehm, J. Steinle, V. Carmen, $[zn_2cr(oh)_6]x \cdot 2h_2o$, new layer compounds capable of anion exchange and intracrystalline swelling, *Angew. Chemie Int. Ed.* 16 (1977) 265–266.
- [105] A. Shahzad, J. Ali, J. Ifthikar, G.G. Aregay, J. Zhu, Z. Chen, Z. Chen, Non-radical PMS activation by the nanohybrid material with periodic confinement of reduced graphene oxide (rGO) and Cu hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 392 (2020) 122316. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122316>.
- [106] A. Jawad, Z. Liao, Z. Zhou, A. Khan, T. Wang, J. Ifthikar, A. Shahzad, Z. Chen, Z. Chen, Fe-MoS₄: An Effective and Stable LDH-Based Adsorbent for Selective Removal of Heavy Metals, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 28451–28463. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07208>.
- [107] W. Li, P. Wu, S. Yang, Y. Zhu, C. Kang, L.T. Tran, B. Zeng, A 3D hierarchical honeycomb structured MWCNTs coupled with CoMnAl-LDO: fabrication and application for ultrafast catalytic degradation of bisphenol A, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 10715–10722. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.
- [108] P. Roy Chowdhury, K.G. Bhattacharyya, Synthesis and characterization of Co/Ti layered double hydroxide and its application as a photocatalyst for degradation of aqueous Congo Red, *RSC Adv.* 5 (2015) 92189–92206. <https://doi.org/10.1039/c5ra19106h>.
- [109] J. Ali, H. Wang, J. Ifthikar, A. Khan, T. Wang, K. Zhan, A. Shahzad, Z. Chen, Z. Chen, Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water, *Chem. Eng. J.* 332 (2018) 387–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.080>.
- [110] C. Gong, F. Chen, Q. Yang, K. Luo, F. Yao, S. Wang, X. Wang, J. Wu, X. Li, D. Wang, G. Zeng, Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B, *Chem. Eng. J.* 321 (2017) 222–232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.117>.
- [111] Y. Zhu, Y. Zhou, T. Zhang, M. He, Y. Wang, X. Yang, Y. Yang, Preparation and characterization of lactate-intercalated Co-Fe layered double hydroxides and exfoliated nanosheet film with low infrared emissivity, *Appl. Surf. Sci.* 263 (2012) 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.014>.
- [112] Y. Cao, G. Li, X. Li, Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties,

- synthesis, and applications, *Chem. Eng. J.* 292 (2016) 207–223. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.114>.
- [113] L. Wang, D. Wang, X.Y. Dong, Z.J. Zhang, X.F. Pei, X.J. Chen, B. Chen, J. Jin, Layered assembly of graphene oxide and Co–Al layered double hydroxide nanosheets as electrode materials for supercapacitors, *Chem. Commun.* 47 (2011) 3556–3558. <https://doi.org/10.1039/c0cc05420h>.
- [114] X. Dong, L. Wang, D. Wang, C. Li, J. Jin, Layer-by-layer engineered Co-Al hydroxide nanosheets/graphene multilayer films as flexible electrode for supercapacitor, *Langmuir*. 28 (2012) 293–298. <https://doi.org/10.1021/la2038685>.
- [115] H. Liang, J. Lin, H. Jia, S. Chen, J. Qi, J. Cao, T. Lin, W. Fei, J. Feng, Hierarchical NiCo-LDH@NiOOH core-shell heterostructure on carbon fiber cloth as battery-like electrode for supercapacitor, *J. Power Sources*. 378 (2018) 248–254. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.046>.
- [116] W. Chen, J. Xing, Z. Lu, J. Wang, S. Yu, W. Yao, A.M. Asiri, K.A. Alamry, X. Wang, S. Wang, Citrate-modified Mg–Al layered double hydroxides for efficient removal of lead from water, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 561–567. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0692-5>.
- [117] A. Mudhoo, S. Paliya, P. Goswami, M. Singh, G. Lofrano, M. Carotenuto, F. Carraturo, G. Libralato, M. Guida, M. Usman, S. Kumar, Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review, Springer International Publishing, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01045-2>.
- [118] M. Gopi, S. Harikaranahalli Puttaiah, B. Shahmoradi, A. Maleki, Preparation and characterization of cost-effective AC/CeO₂ nanocomposites for the degradation of selected industrial dyes, *Appl. Water Sci.* 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1105-7>.
- [119] Y. Wu, Y. Gong, J. Liu, T. Chen, Q. Liu, Y. Zhu, L. Niu, C. Li, X. Liu, C.Q. Sun, S. Xu, Constructing NiFe-LDH wrapped Cu₂O nanocube heterostructure photocatalysts for enhanced photocatalytic dye degradation and CO₂ reduction via Z-scheme mechanism, *J. Alloys Compd.* 831 (2020) 154723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154723>.
- [120] Y. Wang, S. Zhou, G. Zhao, C. Li, L. Liu, F. Jiao, Fabrication of SnWO₄/ZnFe-layered double hydroxide composites with enhanced photocatalytic degradation of methyl

- orange, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 12269–12281. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03772-2>.
- [121] X. Tao, C. Yang, L. Huang, S. Shang, Novel plasma assisted preparation of ZnCuFeCr layered double hydroxides with improved photocatalytic performance of methyl orange degradation, *Appl. Surf. Sci.* 507 (2020) 145053. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.145053>.
- [122] D.N. Ahmed, L.A. Naji, A.A.H. Faisal, N. Al-Ansari, M. Naushad, Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58866-y>.
- [123] S.R. Yashas, H.P. Shivaraju, G. Pema, N. Kumara Swamy, K. Namratha, B. Gurupadayya, P. Madhusudan, Sonochemical synthesis of graphitic carbon nitride-manganese oxide interfaces for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 4778–4789. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10813-0>.
- [124] K.G. Akpomie, J. Conradie, Banana peel as a biosorbent for the decontamination of water pollutants. A review, *Environ. Chem. Lett.* 18 (2020) 1085–1112. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00995-x>.
- [125] A. Mudhoo, R.K. Gautam, M.C. Ncibi, F. Zhao, V.K. Garg, M. Sillanpää, Green synthesis, activation and functionalization of adsorbents for dye sequestration, Springer International Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0784-x>.
- [126] H. Xu, S. Zhu, M. Xia, F. Wang, Rapid and efficient removal of diclofenac sodium from aqueous solution via ternary core-shell CS@PANI@LDH composite: Experimental and adsorption mechanism study, *J. Hazard. Mater.* 402 (2021) 123815. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123815>.
- [127] Y. Wang, Y. Gao, Z. Zhu, L. Zhang, N. Zhao, Y. Fang, Y. Zhu, G. Liu, Enhanced Arsenic Removal from Aqueous Solution by Fe/Mn-C Layered Double Hydroxide Composite, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/8891643>.
- [128] A. Saravanan, P.S. Kumar, D.V.N. Vo, P.R. Yaashikaa, S. Karishma, S. Jeevanantham, B. Gayathri, V.D. Bharathi, Photocatalysis for removal of environmental pollutants and fuel production: a review, *Environ. Chem. Lett.* 19 (2021) 441–463. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01077-8>.

- [129] P.Q. Cui, H.G. Zhou, C. Li, S.P. Wu, Y. Xiao, Characteristics of using layered double hydroxides to reduce the VOCs from bituminous materials, *Constr. Build. Mater.* 123 (2016) 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.117>.
- [130] S. Xia, M. Shao, X. Zhou, G. Pan, Z. Ni, Ti/ZnO-MxOy composites (M = Al, Cr, Fe, Ce): synthesis, characterization and application as highly efficient photocatalysts for hexachlorobenzene degradation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 26690–26702. <https://doi.org/10.1039/c5cp04125b>.
- [131] S. Xia, M. Qian, X. Zhou, Y. Meng, J. Xue, Z. Ni, Theoretical and experimental investigation into the photocatalytic degradation of hexachlorobenzene by ZnCr layered double hydroxides with different anions, *Mol. Catal.* 435 (2017) 118–127. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.024>.
- [132] S. Olivera, K. Chaitra, K. Venkatesh, H.B. Muralidhara, Inamuddin, A.M. Asiri, M.I. Ahamed, Cerium dioxide and composites for the removal of toxic metal ions, *Environ. Chem. Lett.* 16 (2018) 1233–1246. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0747-2>.
- [133] N. Hashim, S.N.M. Sharif, M.Z. Hussein, I.M. Isa, A. Kamari, A. Mohamed, N.M. Ali, S.A. Bakar, M. Mamat, Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review, *Mater. Res. Innov.* 21 (2017) 129–145. <https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1192717>.
- [134] I. Pavlovic, M.A. González, F. Rodríguez-Rivas, M.A. Ulibarri, C. Barriga, Caprylate intercalated layered double hydroxide as adsorbent of the linuron, 2,4-DB and metamitron pesticides from aqueous solution, *Appl. Clay Sci.* 80–81 (2013) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.06.008>.
- [135] S. Bagherifam, S. Komarneni, A. Lakzian, A. Fotovat, R. Khorasani, W. Huang, J. Ma, Y. Wang, Evaluation of Zn-Al-SO₄ layered double hydroxide for the removal of arsenite and arsenate from a simulated soil solution: Isotherms and kinetics, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.028>.
- [136] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Mousty, V. Prévot, C. Forano, Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 362–371. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.055>.
- [137] A. Chaparadza, J.M. Hossenlopp, Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by calcined Zn-Al-Zr layered double hydroxide, *J. Colloid Interface Sci.* 363 (2011) 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.002>.

- [138] W.T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite), *Solid State Ionics*. 22 (1986) 135–141. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(86\)90067-6](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90067-6).
- [139] D. Carriazo, M. del Arco, C. Martín, V. Rives, A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI), *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.01.006>.
- [140] S. Saha, S. Ray, R. Acharya, T.K. Chatterjee, J. Chakraborty, Magnesium, zinc and calcium aluminium layered double hydroxide-drug nanohybrids: A comprehensive study, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 493–509. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.09.030>.
- [141] B. Nagendra, C.V.S. Rosely, A. Leuteritz, U. Reuter, E.B. Gowd, Polypropylene/Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Influence of LDH Intralayer Metal Constituents on the Properties of Polypropylene, *ACS Omega*. 2 (2017) 20–31. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00485>.
- [142] Y. Chen, J. Zhang, W. Huang, R. Huang, Sample preparation, instrumental analysis, and natural distribution of complex organic pollutants in the wastewater from unconventional gas production, *Trends Environ. Anal. Chem.* 36 (2022) e00183. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2022.e00183>.
- [143] C.F. Poole, A.D. Gunatilleka, R. Sethuraman, Contributions of theory to method development in solid-phase extraction, *J. Chromatogr. A*. 885 (2000) 17–39. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00224-7).
- [144] X. Zhao, C. Niu, L. Zhang, H. Guo, X. Wen, C. Liang, G. Zeng, Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate, *Chemosphere*. 204 (2018) 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.023>.
- [145] J. Zhu, Z. Zhu, H. Zhang, H. Lu, Y. Qiu, Calcined CoAl-layered double hydroxide as a heterogeneous catalyst for the degradation of acetaminophen and rhodamine B: activity, stability, and mechanism, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 33329–33340. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06390-6>.
- [146] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catal. Today*. 11 (1991) 173–301. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K).
- [147] Y. Taishi, K. Tsukada, S. Terasaka, M. Kamitakahara, H. Matsubara, Morphological

- control of layered double hydroxide through a biomimetic approach using carboxylic and sulfonic acids, *J. Asian Ceram. Soc.* 3 (2015) 230–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.05.004>.
- [148] T. Huang, G. Zhang, S. Chong, Y. Liu, N. Zhang, S. Fang, J. Zhu, Effects and mechanism of diclofenac degradation in aqueous solution by US/ZnO, *Ultrason. Sonochem.* 37 (2017) 676–685. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.02.032>.
- [149] C.A. Guzman-Perez, J. Soltan, J. Robertson, Kinetics of catalytic ozonation of atrazine in the presence of activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 79 (2011) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.02.035>.
- [150] A. Shokri, K. Mahanpoor, D. Soodbar, Degradation of Ortho-Toluidine in petrochemical wastewater by ozonation, UV/O₃, O₃/H₂O₂ and UV/O₃/H₂O₂ processes, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 16473–16482. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1085454>.
- [151] Aref Shokri, Degradation of 4-Nitrophenol from industrial wastewater by nano catalytic Ozonation Young Researchers and Elite Club, Arak Branch, Islamic Azad University, Arak, Iran Re, *Int. J. Nano Dimens.* 7 (2016) 160–167. <https://doi.org/10.7508/ijnd.2016.02.008>.
- [152] L. Sumegová, J. Derco, M. Melicher, Influence of reaction conditions on the ozonation process, *Acta Chim. Slovaca.* 6 (2013) 168–172. <https://doi.org/10.2478/acs-2013-0026>.
- [153] Degrémont-Suez, Rueil-Malmaison, C. diff. Lavoisier, 2005, eds., 4. OXYDATION ET DÉSINFECTION PAR L'OZONE, in: *Mémento Tech. l'eau - Tome 1*, Degrémont, 2005: pp. 880–891.
- [154] C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe, *Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications: Second Edition*, 2010. <https://doi.org/10.1002/9783527628926>.
- [155] P.V.R.K. Ramacharyulu, S.J. Abbas, S.R. Sahoo, S.C. Ke, Mechanistic insights into 4-nitrophenol degradation and benzyl alcohol oxidation pathways over MgO/g-C₃N₄ model catalyst systems, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2825–2834. <https://doi.org/10.1039/c8cy00431e>.
- [156] Y. Xu, Z. Lin, Y. Zheng, J.P. Dacquin, S. Royer, H. Zhang, Mechanism and kinetics of catalytic ozonation for elimination of organic compounds with spinel-type CuAl₂O₄ and its precursor, *Sci. Total Environ.* 651 (2019) 2585–2596. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.005>.

- [157] F. Bayat, S. Sheibani, Enhancement of photocatalytic activity of CuO-Cu₂O heterostructures through the controlled content of Cu₂O, *Mater. Res. Bull.* 145 (2022) 111561. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111561>.
- [158] K.M. Bulanin, J.C. Lavalley, A.A. Tsyganenko, SURFACES IR spectra of adsorbed ozone, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 101 (1995) 153–158.
- [159] H. Huang, W. Li, Applied Catalysis B : Environmental Destruction of toluene by ozone-enhanced photocatalysis : Performance and mechanism, "Applied Catal. B, Environ. 102 (2011) 449–453. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.12.025>.
- [160] M.D. Gurol, A. Akata, Kinetics of Ozone Photolysis in Aqueous Solution, *AIChE J.* 42 (1996) 3283–3292.
- [161] E. Mena, A. Rey, B. Acedo, F.J. Beltrán, S. Malato, On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions : Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 204–206 (2012) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.076>.
- [162] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations : A tool for improving the photoprocess performance, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 7 (2007) 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.12.001>.
- [163] F.J. Rivas, F.J. Beltra, O. Gimeno, Mathematical Approach to the Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 166–174.
- [164] P. PICHAT, L. CERMENTAI, A. ALBINI, D. MAS, H. DELPRAT, C. GUILLARD, DEGRADATION PROCESSES OF ORGANIC COMPOUNDS OVER UV-IRRADIATED TiO₂. EFFECT OF OZONE, *Res. Chem. Intermed.* 26 (2000) 161–170.
- [165] F.J. Beltra, A. Aguinaco, A. Rey, J.F. Garc, Kinetic Studies on Black Light Photocatalytic Ozonation of Diclofenac and Sulfamethoxazole in Water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 4533–4544.
- [166] M.M. SEIN, M. ZEDDA, J. TUERK, T.C. SCHMIDT, A. GOLLOCH, C. VON SONNTAG, Oxidation of Diclofenac with Ozone in Aqueous Solution, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6656–6662.
- [167] A. Aguinaco, J.F. Garc, F.J. Beltr, Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 798–804. <https://doi.org/10.1002/jctb.2363>.

- [168] S. Herrera, J. Santiago-morales, Oxidative and photochemical processes for the removal of galaxolide and tonalide from wastewater, *Water r e Search*. 46 (2012) 4435–4447. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.05.051>.

Résumé

De nombreux polluants issus des activités humaines produits industriels, plastifiants, détergents, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques, médicaments, sont présents à l'état de trace dans les milieux naturels (eaux de surface, eaux souterraines, ou eaux dédiées à la consommation). Les concentrations mesurées sont en général très faibles, excédant rarement quelques dizaines de nano grammes par litre. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins de nombreux travaux montrent qu'à faibles concentrations, certains micropolluants auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes avec, notamment, des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques. Cette thèse est une contribution à l'identification des micropolluants présents dans les eaux usées traitées dans la région de M'Sila en Algérie et à la recherche d'une méthode efficace pour les éliminer. Des catalyseurs d'hydroxyde double lamellaires ont été synthétisés et caractérisés puis utilisés dans l'ozonation catalytique et la photocatalyse, ainsi que dans l'ozonation photocatalytique. D'après les résultats obtenus, il est apparu que les échantillons d'eaux usées traitées prélevés contenaient environ 26 micropolluants, qui ont été détectés par la méthode d'extraction SPE suivie d'une analyse GC-MS. Les conditions optimales pour l'ozonation ont été déterminées en étudiant l'élimination du 4-Nitrophénol, présent dans l'échantillon d'eau étudié. l'application de l'oxydation par l'ozone et la photocatalyse, montre que la réaction d'ozonation est la plus efficace et la plus économiquement appropriée en présence de notre catalyseur à base de cuivre calciné à 1000°C.

mots clé : hydroxydes double lamellaires ; micropolluants organiques ; ozonation catalytique ; POA ; photocatalyse ; traitements des eaux usées.

Abstract:

Many pollutants resulting from human activities, industrial products, plasticizers, detergents, hydrocarbons, pesticides, cosmetics, medicines, are present in trace amounts in natural environments (surface water, groundwater, or water dedicated to consumption). The concentrations measured are generally very low, rarely exceeding a few tens of nanograms per liter. The risks associated with chronic exposure to these substances are still widely debated by scientists. However, numerous studies show that at low concentrations, certain micropollutants have effects on the functioning of ecosystems with, in particular, effects observed on the behavior of aquatic organisms. This thesis is a contribution to the identification of micropollutants present in treated wastewater in the M'sila region in Algeria and to the search for an effective method to eliminate them. Layered double hydroxide catalysts were synthesized and characterized and used in catalytic ozonation and photocatalysis, as well as in photocatalytic ozonation. From the results obtained, it appeared that the collected treated wastewater samples contained approximately 26 micropollutants, which were detected by the SPE extraction method followed by GC-MS analysis. The optimal conditions for ozonation were determined by studying the elimination of 4-Nitrophenol, present in the water sample studied. the application of oxidation by ozone and photocatalysis, shows that the ozonation reaction is the most efficient and the most economically appropriate in the presence of our catalyst based on copper calcined at 1000°C.

keywords: layered double hydroxides; organic micropollutants; catalytic ozonation; AOPs; photocatalysis; Wastewater treatments.

ملخص:

العديد من الملوثات الناتجة عن الأنشطة البشرية والمنتجات الصناعية والملدنات والمنظفات والمواد الهيدروكربونية والمبيدات الحشرية ومستحضرات التجميل والأدوية، تتواجد بكميات ضئيلة في البيئات الطبيعية (المياه السطحية، المياه الجوفية، أو المياه المخصصة للاستهلاك). تكون التركيزات المقاسة منخفضة جدًا بشكل عام، ونادرًا ما تتجاوز بضع عشرات من النانوجرامات لكل لتر. ولا تزال المخاطر المرتبطة بالتعرض المزمن لهذه المواد محل نقاش واسع النطاق من قبل العلماء. ومع ذلك، تظهر العديد من الدراسات أنه عند التركيزات المنخفضة، يكون لبعض الملوثات الدقيقة تأثيرات على عمل النظم البيئية، وخاصة التأثيرات الملحوظة على سلوك الكائنات المائية. تعد هذه الأطروحة مساهمة في التعرف على الملوثات الدقيقة الموجودة في مياه الصرف الصحي المعالجة بمنطقة المسيلة في الجزائر والبحث عن طريقة فعالة للتخلص منها. تم تصنيع محفزات هيدروكسيد صفائحية مزدوجة وتمييزها واستخدامها في الأوزون التحفيزي والتحفيز الضوئي، وكذلك في الأوزون التحفيزي الضوئي. ومن النتائج التي تم الحصول عليها، تبين أن عينات مياه الصرف الصحي المعالجة التي تم جمعها تم تحديد GC-MS متبوعة بتحليل SPE تحتوي على ما يقرب من 26 من الملوثات الدقيقة، والتي تم الكشف عنها بطريقة استخلاص الظروف المثلى للأوزون من خلال دراسة إزالة مادة 4-نيتروفينول الموجودة في عينة المياه المدروسة. يوضح تطبيق الأكسدة بالأوزون والتحفيز الضوئي أن تفاعل الأوزون هو الأكثر كفاءة والأكثر ملاءمة اقتصاديًا في وجود المحفز الخاص بنا المعتمد على النحاس المكلس عند 1000 درجة مئوية.

هيدروكسيدات صفائحية مزدوجة؛ الملوثات العضوية الدقيقة؛ الأوزون التحفيزي؛ التحفيز الضوئي. معالجة مياه **الكلمات المفتاحية:** الصرف الصحي.