République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 Skikda



Faculté De Technologie
Département De Génie Des Procédés

Réf: 012126011D

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Domaine : Technologie **Filière :** Génie des procédés

Spécialité : Catalyse

Présentée par

CHAGOUR Nihad

Intitulée

Elaboration de catalyseurs supportés et applications dans la dégradation photocatalytique et électrochimique de polluants toxiques

Soutenu le : 29/04/2026

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
BOUHADIBA Abdelaziz	Professeur	Université de Skikda	Président
ZOUAOUI Emna	Professeur	Université de Skikda	Promotrice
BOULKROUNE Mina	Professeur	Université de Constantine 1	Co-promotrice
SOBHI Chafia	Professeur	Université de Skikda	Examinatrice
MOUMEN Abdelhak	MCA	Université de Skikda	Examinateur
ALLAL Hamza	MCA	Université de Constantine 3	Examinateur

Année Universitaire: 2025-2026

Résumé

Cette étude se concentre sur la dégradation du colorant organique Vert de Malachite par des procédés d'oxydation avancée complémentaires : la photocatalyse hétérogène et l'oxydation électrochimique. Des catalyseurs monométalliques (CuO et NiO) et un catalyseur bimétallique ($CuNi_2O_4$) ont été synthétisés et supportés sur de l'argile verte tunisienne activée à l'acide sulfurique, ce qui a permis d'augmenter la surface spécifique de 81.318 m^2/g à 156.1m^2/g. Les matériaux ont été caractérisés par FTIR, DRX, BET, MEB/EDX, ATG\ATD, confirmant la formation des phases souhaitées, la dispersion homogène des oxydes, ainsi que la stabilité thermique des composites.La performance photocatalytique a été évaluée sous irradiation solaire. L'optimisation expérimentale a révélé que la concentration optimale de VM est de 20 ppm et que la masse catalytique optimale est de 0.3 g/L. Dans ces conditions, le composite CuO/argile a permis une dégradation complète en 45 minutes, $CuNi_2O_4$/argile en 60 minutes, et NiO/argile dans un temps légèrement plus long. Les électrodes modifiées ont montré que EPCCuO présente la meilleure stabilité cyclique (perte de courant de 16.73 % après 100 cycles) et la plus haute activité électrocatalytique. L'originalité de cette étude réside dans l'évaluation systématique des catalyseurs mono- et bimétalliques, pris individuellement et en combinaison, permettant l'identification des conditions optimales et l'étude de l'effet synergique des oxydes métalliques sur la performance photocatalytique et électrocatalytique. Ces résultats fournissent une solution durable, rapide et rentable pour l'élimination des colorants industriels dans les eaux usées, offrant un potentiel concret pour une application industrielle à grande échelle et contribuant significativement à la réduction de la pollution de l'eau et à la préservation des ressources hydriques.

Abstract

This study focuses on the degradation of the organic dye Malachite Green (MG) by heterogeneous photocatalysis and electrochemical oxidation processes. Monometallic catalysts (CuO and NiO) and a bimetallic catalyst ($CuNi_2O_4$) were synthesized and supported on Tunisian green clay activated with sulfuric acid, allowing the specific surface area to increase from 81.318 m^2/g to 156.1 m^2/g. The materials were characterized by FTIR, XRD, BET, SEM, EDX, TGA, and TDA, confirming the formation of the desired phases, the homogeneous dispersion of the oxides, and the thermal stability of the composites. Photocatalytic performance was evaluated under solar irradiation. Experimental optimization revealed that the optimal GM concentration is 20 ppm and the optimal catalytic mass is 0.3 g/L. Under these conditions, CuO/clay allowed for complete degradation in 45 minutes, $CuNi_2O_4$/clay in 60 minutes, and NiO/clay in a slightly longer time. The modified electrodes showed that EPCCuO exhibits the best cyclic stability (16.73% current loss after 100) and the highest electrocatalytic activity. The novelty of this study lies in the systematic evaluation of mono- and bimetallic catalysts, individually and in combination, allowing for the identification of optimal conditions and the study of the synergistic effect of metal oxides on photocatalytic and electrocatalytic performance. These results provide a sustainable, rapid, and cost-effective solution for the removal of industrial dyes in wastewater, offering concrete potential for large-scale industrial application, significantly contributing to the reduction of water pollution and the preservation of water resources.

.

ملخص

تتناول هذه الدراسة تحلل الصبغة العضوية الأخضر الماليكيت (VM) من خلال التحفيز الضوئي غير المتجانس وعمليات الأكسدة الكهروكيميائية. تمت تخليق المحفزات أحادية المعدن (NiOو CuO) ومحفز ثنائي المعدن ($CuNi_2O_4$) ودعمها على الطين الأخضر التونسي المنشط بحمض الكبريتيك، مما سمح بزيادة المساحة السطحية المحددة من 81.318 م²/غ إلى 156.1 م²/غ. تمت دراسة المواد باستخدام FTIR و DRXو BETو MEBو EDXو ATGوATD، مما أكد تكوين المراحل المرغوبة، والتشتت المتجانس للأكاسيد، والثبات الحراري للمركبات .تم تقييم الأداءات الضوئية تحت الإشعاع الشمسي. أظهرت التجارب المخبرية أن التركيز الأمثل للـ VM هو 20 جزء في المليون والكتلة الحافزة المثلى هي 0.3 غ/ل. في هذه الظروف، سمح/CuO الطين بتحلل كامل في 45 دقيقة، و/$CuNi_2O_4$الطين في 60 دقيقة، و/NiOالطين في وقت أطول قليلاً. أظهرت الأقطاب الكهربائية المعدلة أن EPCCuO تتمتع بأفضل استقرار دوري (فقدان للتيار بنسبة 16.73% بعد 100 دورة) وأعلى نشاط كهربائي تحفيزي .تكمن حداثة هذه الدراسة في التقييم المنهجي للمحفزات أحادية وثنائية المعدن، بشكل فردي ومشترك، مما يسمح بتحديد الظروف المثلى ودراسة التأثير التآزري للأكاسيد المعدنية على الأداء الضوئي والكهربائي التحفيزي. توفر هذه النتائج حلاً مستداماً وسريعاً ومربحاً لإزالة الأصباغ الصناعية من المياه العادمة، مما يوفر إمكانيات ملموسة لتطبيق صناعي على نطاق واسع، ويساهم بشكل كبير في تقليل التلوث المائي والحفاظ على موارد المياه.

Je dédie ce modeste travail...

À l'âme de mon père, en espérant qu'il soit fier de moi et qu'il puisse ressentir, où qu'il soit, tout l'amour et la gratitude que je lui porte.

À ma mère, source de vie, de force et de sagesse, pour son soutien indéfectible et son amour inconditionnel, qui m'ont guidée tout au long de ce parcours.

À ma sœur rofaida et mes frères Amine, Hachem et Oussama, pour leur présence, leur encouragement et leur affection, qui ont enrichi ma vie et m'ont apporté la confiance nécessaire pour avancer.

À tous mes proches et ma famille, pour leur amour, leurs conseils et leur encouragement tout au long de ce parcours.

Et enfin, à ma famille que j'ai construite, mon mari Hibou et ma fille, Estelle mon pilier et mon trésor, mon tout. Ce travail leur est dédié avec tout mon amour et ma reconnaissance. Chaque effort accompli dans cette thèse est pour les rendre fiers de moi, pour leur offrir un témoignage de gratitude, de persévérance et d'engagement. Leur soutien, leur patience et leur présence quotidienne ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail, et rien de ce que j'ai accompli n'aurait été possible sans eux.

Remerciement

La réalisation de cette thèse a constitué un parcours scientifique et humain particulièrement enrichissant, qui m'a permis de développer tant mes compétences académiques que ma rigueur personnelle.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Dieu Tout-Puissant, qui m'a donné la patience, la force et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à ma directrice de thèse, madame Zouaoui Emna, Professeur à l'Université de Skikda, pour son encadrement rigoureux, ses conseils éclairés et sa disponibilité constante, qui ont été essentiels à la réussite de ce projet. Je remercie également ma co-directrice, madame Boulkroun Mina, pour son soutien et ses encouragements tout au long de cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à monsieur Bouhadiba Abdelaziz, qui a présidé mon jury, ainsi qu'à madame Sobhi Chafia, monsieur Moumen Abdelhak et monsieur Allal Hamza pour leur rôle actif dans l'évaluation de ce travail et pour leurs observations pertinentes.

Je souhaite également remercier chaleureusement l'ensemble des enseignants qui ont marqué mon parcours universitaire à l'Université de Skikda. Chacun d'eux a contribué, par ses enseignements, ses conseils et son soutien, à mon développement intellectuel et scientifique, et a largement participé à la réussite que je célèbre aujourd'hui. Leur engagement et leur passion pour la transmission du savoir m'ont profondément inspirée.

Enfin, je remercie tous les collègues, étudiants, techniciens et chercheurs qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de cette thèse. Leur soutien, leur collaboration et leurs échanges ont largement enrichi cette expérience scientifique.

À tous, je formule mes remerciements les plus sincères.

Table des matières

Introduction Générale

Introduction générale 2

Etat de l'Art

I.1.1. Introduction 5

I.1.2. Situation hydrique africaine et algérienne 7

I.1.2.1. La situation africaine 7

I.1.2.2. Le cas de l'Algérie 7

I.2. La Pollution des Eaux 10

I.2.1. Les Sources Anthropiques de la Pollution de l'Eau 10

I.2.1.1. Pollution domestique 10

I.2.1.2. Pollution industrielle 11

I.2.1.3. Pollution agricole : source diffuse, impacts globaux 12

I.2.2. Les Polluants Émergents : Un Enjeu Scientifique et Sociétal 13

I.2.2.1. Définition et caractéristiques 13

I.2.2.2. Grandes familles de micropolluants 13

I.2.3. Conséquences Sanitaires et Environnementales 14

I.2.3.1. Conséquences sur la santé humaine 14

I.2.3.2. Impacts écologiques et sur la biodiversité 14

I.2.4. La Pollution de l'Eau en Algérie : Un Enjeu National 15

I.2.4.1. Un état écologique alarmant 15

I.2.4.2. Typologie des sources de pollution en Algérie 15

I.2.5. Les Polluants Émergents en Algérie : Nouveaux Enjeux pour le traitement des Eaux 16

I.2.5.1. Les Polluants Organiques Persistants (POP) 16

I.2.6. Conclusion 17

I.3. Les Colorants Organiques Synthétiques et le Vert de Malachite : Polluant Modèle pour cette Étude 18

I.3.1. Introduction 18

I.3.2. Définition et classification des colorants 18

I.3.2.1. Définition générale 18

I.3.2.2. Classification chimique 19

I.3.2.3. Classification selon le mode de fixation 19
I.3.2.4. Classification par application industrielle 20
I.3.3. Production mondiale et enjeux économiques 21
I.3.4. Sources de contamination et modes de dissémination 21
I.3.5. Comportement environnemental et devenir 22
I.3.6. Impacts environnementaux et sanitaires 22
I.3.6.1. Effets sur les écosystèmes aquatiques 22
I.3.6.2. Effets sur la santé humaine 22
I.3.6.3. Impacts socio-économiques 23
I.3.7. Le vert de malachite 23
I.3.7.1. Justification du choix comme polluant modèle 23
I.3.7.2. Caractérisation physico-chimique 24
I.3.7.3. Utilisations industrielles et sources d'émission 24
I.3.7.4. Comportement environnemental et bioaccumulation 25
I.3.7.5. Toxicité et effets biologiques 26
I.3.7.6. Réglementation et normes 26
I.3.8. Défis du traitement des colorants 27
I.3.8.1. Limitations des procédés conventionnels 27
I.3.8.2. Besoins de performance 28
I.3.9. Stratégies de gestion et de dépollution 28
I.3.9.1. Technologies avancées 28
I.3.9.2. Cadre réglementaire et gouvernance 28
I.3.10. Conclusion 29
I.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) pour la dégradation des colorants 30
I.4.1. Introduction : 30
I.4.1.1. Méthodes physiques : 30
I.4.1.2. Méthodes biologiques 31
I.4.1.3. Méthodes chimiques classiques : 31
I.4.1.4. Besoin d'alternatives plus efficaces et durables 33
I.4.2. Procédé d'Oxydation Avancée 34
I.4.2.1. Définition et principes fondamentaux des POA 34
I.4.2.2. Classification des POA 35

I.4.2.3. Mécanismes généraux de formation des espèces réactives 36
I.4.2.4. Facteurs influençant l'efficacité des POA 37
I.4.3. Photocatalyse hétérogène 39
I.4.3.1. Principe et mécanisme fondamental 39
I.4.3.2. Matériaux photocatalytiques 39
I.4.3.3. Facteurs influençant l'efficacité photocatalytique 40
I.4.3.4. Applications aux colorants et cas spécifique du vert de malachite 41
I.4.3.5. Limitations et améliorations possibles 42
I.4.4. Oxydation électrochimique 44
I.4.4.1. Principe et mécanismes fondamentaux 44
I.4.4.2. Types d'anodes et leur influence sur le mécanisme d'oxydation 45
I.4.4.3. Oxydation directe versus indirecte 46
I.4.4.4. Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation électrochimique 48
I.4.4.5. Applications aux colorants et cas spécifique du vert de malachite 49
I.4.4.6. Couplage avec d'autres techniques 50
I.4.5. Critères de choix des POA pour ce travail 51
I.4.5.1. Efficacité de dégradation et de minéralisation 51
I.4.5.2. Considérations économiques et énergétiques 51
I.4.5.3. Faisabilité technique et simplicité opérationnelle 52
I.4.5.4. Impact environnemental et durabilité 52
I.4.5.5. Complémentarité et synergie des procédés sélectionnés 53
I.4.6. Conclusion 53
I.5. Catalyseurs et supports pour le traitement des eaux 54
I.5.1. Introduction : Contexte et enjeux 54
I.5.2. Les catalyseurs 55
I.5.2.1. Définition et types de catalyse 55
I.5.2.2. Propriétés fondamentales des catalyseurs hétérogènes 57
I.5.2.3. Mécanismes catalytiques dans les POA 59
I.5.3. Catalyseurs à base d'oxydes métalliques 60
I.5.3.1. Propriétés fondamentales et mécanismes d'action 60
I.5.3.2. Oxydes métalliques simples (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CuO) 61
I.5.3.3. Oxydes métalliques mixtes et composites 64

I.5.4. Catalyseurs bimétalliques : synergie et performances accrues 64
I.5.4.1. Principe de la synergie bimétallique 64
I.5.4.2. Exemples de systèmes bimétalliques 65
I.5.4.3. Influence sur la séparation des charges, la stabilité et l'activité 65
I.5.5. Supports catalytiques 66
I.5.5.1. Supports classiques 66
I.5.5.2. Supports naturels et locaux : les argiles 67
I.5.5.3. Traitements d'activation des supports 69
I.5.6. Stratégies d'immobilisation des catalyseurs 69
I.5.7. Bilan des connaissances actuelles sur les catalyseurs supportés pour la dégradation des colorants 70
I.6. Évolution historique des recherches sur la dégradation du vert de malachite 71
I.6.1. Développements en oxydation électrochimique 73
I.6.1.1. Électrodes diamant dopé au bore (BDD) 73
I.6.1.2. Électrodes à base d'oxydes métalliques 73
I.6.1.3. Électrodes hybrides 74
I.6.1.4. Électrodes de pâte de carbone modifiées par oxydes de transition 74
I.6.1.5. Avancées récentes (2021–2025) : Anodes alternatives et procédés hybrides 74
I.6.2. Innovations en matériaux catalytiques 75
I.6.3. Mécanismes réactionnels et cinétiques 75
I.6.4. Paramètres opératoires et optimisation 76
I.6.5. Analyse comparative des performances 77
I.6.6. Défis et limitations identifiés 78
I.6.7. Tendances émergentes et perspectives 79
I.6.8. Positionnement des catalyseurs NiO, CuO et $CuNi_2O_4$/argile 79
Références bibliographiques 83

Matériels et Méthodes

II.1. Produits chimiques et matériaux utilisés 109
II.1.1. Produits chimiques 109
II.1.2. Matériaux et appareillages 111
II.2. Préparation du support argileux 112
II.2.1. Collecte et prétraitement 112

II.2.2. Purification de l'argile 113
II.2.3. Activation acide 114
II.2.4. Contrôles et validation 114
II.3. Synthèse des catalyseurs 116
II.3.1. Préparation des solutions précurseurs 116
II.3.1.1. Catalyseurs monométalliques 116
II.3.1.2. Catalyseur bimétallique 116
II.3.2. Procédure d'imprégnation 117
II.3.3. Séchage et calcination 117
II.3.4. Codification des échantillons 118
II.3.5. Schéma récapitulatif 119
II.4. Techniques de caractérisation et appareillages 120
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX) 120
II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 122
II.4.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD) 123
II.4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX) 124
II.4.5. Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET) 125
II.4.6. Spectroscopie UV-Visible 126
II.6. Méthodologies expérimentales 129
II.6.1. Méthodologie photocatalytique 129
II.6.1.1. Réacteur photocatalytique 129
II.6.2. Dispositif et Méthodologie Électrochimique 132
II.6.2.1. Préparation des Électrodes à Pâte de Carbone (EPC) 132
II.6.2.2. Cellule et Montage Électrochimique 135
II.6.2.3. Caractérisations Électrochimiques 136
II.6.2.4. Tests d'Électro-Oxydation (Dégradation du VM) 137
Références bibliographiques 139

Résultats et Discussion

III.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs 141
III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 141
III.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) / Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 146

III.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) / Thermique différentielle (ATD) 155
III.1.4. Analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 158
III.1.5. Brunauer, Emmett et Teller (BET) 162
III.2. Performance photocatalytique 168
III.2.1. Dégradation photocatalytique du VM avec de l'argile non dopée, dopée et bimétallique 168
III.2.2. Effet de la concentration initiale sur la dégradation VM 171
III.2.3. Effet de la masse de catalyseurs : 176
III.2.5. Impact environnemental et durabilité 180
III.2.6. Conclusion 181
III.3. Dégradation électrochimique du Vert de Malachite à l'aide de trois électrodes à pâte de carbone modifiées : présentation et analyse des résultats 182
III.3.1. Introduction : 182
III.3.2. Caractérisations par voltammètrie cyclique (VC) : 182
III.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage : 185
III.3.2.2. Stabilité électrochimique des électrodes 186
III.3.3. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) : 188
III.3.4. Dégradation électrochimique du Vert de Malachite : 191
Conclusion Générale
Conclusion générale 198
Références bibliographique 201

Liste des Abréviations et Symboles

Abréviation	Signification
APS	Algérie Presse Service
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BDD	Diamant dopé au bore (Boron-Doped Diamond)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BPA	Bisphénol A
BJH	Barrett–Joyner–Halenda
CE	Contre-Électrode
CEC	Capacité d'Échange Cationique
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COT	Carbone Organique Total
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DRX	Diffraction des Rayons X
ECHA	Agence européenne des produits chimiques
EDX / EDS	Spectroscopie à dispersion d'énergie / Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
Eg	Energy Gap
EPA	Agence américaine de protection de l'environnement
EPC	Électrode à Pâte de Carbone
EPCBIM	Électrode à Pâte de Carbone Bimétallique ($CuNi_2O_4$)
EPCCuO	Électrode à Pâte de Carbone modifiée au CuO

Abréviation	Signification
EPCNiO	Électrode à Pâte de Carbone modifiée au NiO
ER	Électrode de Référence
ET	Électrode de Travail
FAO	Food and Agriculture Organization
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Fourier Transform Infrared
FTO	Fluorine-doped Tin Oxide
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry
GIRE	Gestion Intégrée des Ressources en Eau
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC-MS/MS	High Performance Liquid Chromatography–Tandem MS
IR / IR-TF	Infrarouge / Infrarouge à Transformée de Fourier
LC-MS/MS	Liquid Chromatography–Tandem MS
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MG	Malachite Green
MOF	Metal-Organic Framework
MXenes	Carbures/nitrures 2D de métaux de transition
NF	Nanofiltration
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Organisation des Nations Unies
PCB	Polychlorobiphényles
POA	Procédés d'Oxydation Avancée

Abréviation	Signification
POP	Polluants Organiques Persistants
PZC	Point of Zero Charge
RO	Osmose Inverse (Reverse Osmosis)
ROS	Espèces Réactives de l'Oxygène
RPE	Réson ance Paramagnétique Électronique
SEM	Scanning Electron Microscopy
SIE	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique
TGA	Thermogravimetric Analysis
TMDCs	Transition Metal Dichalcogenides
UNESCO	Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture
UNICEF	United Nations Children's Fund
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
VC	Voltammétrie Cyclique

Liste des Figures

Introduction Générale

Figure 1: Les différentes source de pollution. 3
Figure 2 : Pénurie d'eau en 2010 (figure supérieure) et évolution prévue de cette pénurie d'ici 2050 (figure inférieure) sur la base du middle-of-the-road scenario. 6
Figure 3: Ressources en eau douce renouvelables par habitant. 8
Figure 4: Ressources en eau douce renouvelables par habitant. 8
Figure 5: Niveau de stress hydrique du au secteur agricole, par bassin, 2018. 12
Figure 6: Représentation structurale du vert de malachite. 23
Figure 7: Classification des procèdes d'oxydation avancée. 36
Figure 8: Propriétés des radicaux hydroxyles OH•. 37
Figure 9: Paramètres clés influençant l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA). 38
Figure 10: mécanisme de la photocatalyse. (Balu et al. (2024), RSC Advances, 14, 14392-14424). 39
Figure 11: procédés d'élimination du vert de malachite par photocatalyse. 42
Figure 12: Représentation schématique des processus de dégradation électrochimique des espèces polluantes. 47
Figure 13: Effet d'un catalyseur sur l'énergie d'activation. 55
Figure 14: Mécanisme conceptuel de la catalyse homogène en solution. 56
Figure 15: Mécanisme de la catalyse hétérogène : adsorption–réaction–désorption. 57
Figure 16: Représentation de la structure cristalline du dioxyde de titane (TiO_2) , un photocatalyseur largement étudié. 61
Figure 17: Structure de l'oxyde de zinc (ZnO) (type wurtzite). 62
Figure 18: Structure de l'oxyde de fer (Fe_2O_3). 62
Figure 19: Représentation de la structure de l'oxyde de cuivre (CuO). 63
Figure 20: Représentation de la structure de l'oxyde de Nickel. 63
Figure 21: Classification structurale des argiles. (Argile - Lexique) 67
Figure 22: le procédé de purification de l'argile naturelle. 113
Figure 23: Activation par l'acide sulfurique. 114
Figure 24: Schéma du protocole de traitement et d'activation de l'argile. 115
Figure 25: Schéma illustratif de la synthèse des catalyseurs par imprégnation et calcination. 119
Figure 26: Diffractomètre BRUKER D8 Advance. 120
Figure 27: Spectrophotomètre BURKER INVENIO R. 122
Figure 28: Analyseur thermogravimétrique/différentiel METTLER TOLEDO. 123
Figure 29: thermoscientific Quattro S. 124
Figure 30: AUTOSORB IQ. 125
Figure 31: Spectrophotomètre OPTIZEN 3220UV 126
Figure 32: Schéma du dispositif expérimental de photocatalyse. 131
Figure 33: potentiostat/Galvanostat/ZRA GAMRI 3000. 132
Figure 34: Schéma de la cellule électrochimique. 136
Figure 35: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'argile brute, de l'argile traitée, de Ni/argile, Cu/argile et de Ni-Cu/Argile. K : kaolin, Q: quartz et M: montmorillonite. 143
Figure 36: Taille des cristallites. 145

Figure 37: Les images MEB de a) l'argile brute, b) l'argile traitée, c) CuO/Argile, d) NiO/Argile et e) $CuNi_2O_4$/Argile révèlent l'évolution morphologique des échantillons. 149
Figure 38: Analyse élémentaire (EDX) de l'argile brute et traitée aux métaux : a) Argile brute, b) Argile traitée, c) CuO/argile et d) NiO/argile et e) $CuNi_2O_4$/argile. 153
Figure 39: Les résultats de l'analyse thermique par thermogravimétrie des différents échantillons. 157
Figure 40: Les résultats calorimétrie différentielle à balayage des différents échantillons. 157
Figure 41: a) Spectres FTIR de l'argile brute, traitée et modifiée avec NiOet CuO et $CuNi_2O_4$. b) courbe de décalage. 161
Figure 42: Surface spécifique, volume des pores et taille des pores de l'argile brute, traitée et modifiée. 164
Figure 43: Isothermes des courbes d'adsorption-désorption. a) argile brute, b) argile traitée, c) CuO/argile, d) NiO/argile et e) CuNi2O4/argile. 167
Figure 44: Dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM) avec Argile, CuO/Argile, NiO/Argile et $CuNi_2O_4$ /argile (dose de catalyseur : 0.1 g/L, pH : 6.65, [VM] : 20 ppm) 170
Figure 45: Analyse cinétique de la dégradation du VM sur l'argile brute, CuO/Argile , NiO/Argile et $CuNi_2O_4$/argile a différentes concentrations initiales (20, 40, 60 et 80 ppm). 171
Figure 46: Effet de la concentration initiale en vert de malachite (VM) sur l'efficacité de la dégradation. 175
Figure 47: Effet de la masse de catalyseur sur la dégradation du VM. 177
Figure 48: Voltamogrammes cycliques obtenus par EPC, EPCBIM, EPCCuO et EPCNiO dans 0.1M de NaCl (pH=7) et 20 PPM du VM, avec une vitesse de balayage de 100 mV/S. 183
Figure 49: Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de 50mV/s a 500mV/s pour les trois électrodes : a) EPCCuO, b) EPCNiO et c) EPCBIM. 185
Figure 50: Voltamogrammes cycliques des a) EPCNiO, b) EPCCuO et c) EPCBIM, durant 100 cycles consécutifs 187
Figure 51: Spectres d'impédance électrochimique des électrodes modifies et non modifie. 189
Figure 52: Taux de dégradation du VM a différents potentiels. 193

Liste des Tableaux

Tableau 1: Accès à l'eau et assainissement : Indicateurs comparatifs mondiaux, africains et algériens..... 9
Tableau 2: Normes et seuils admissibles du vert malachite. 27
Tableau 3: Comparaison des méthodes conventionnelles et avancées pour le traitement des colorants. . 33
Tableau 4: Comparaison des caractéristiques générales des argiles par rapport aux supports classiques. 68
Tableau 5: Synthèse des performances des principaux systèmes catalytiques appliqués à la dégradation du vert de malachite pour différents photocatalyseurs et électrodes..... 77
Tableau 6: Produits chimiques utilisés dans ce travail. 109
Tableau 7: Matériels et appareillages utilisés..... 111
Tableau 8: Codification des catalyseurs préparés..... 118
Tableau 9: Résumé des techniques de caractérisation appliquées aux catalyseurs. 128
Tableau 10: récapitule les compositions exactes des électrodes utilisées..... 134
Tableau 11: Analyse de la composition élémentaire de l'argile brute et traitée, de CuO/argile, de NiO/argile et de $CuNi_2O_4$/argile..... 154
Tableau 12: Résultats de la caractérisation BET de l'argile brute, traitée et modifiée..... 163
Tableau 13: Paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique du VM utilisant CuO/Argile, NiO/Argile , $CuNi_2O_4$/argile et l'argile traitée..... 172
Tableau 14: la comparaison de l'efficacité de dégradation du vert de malachite (VM) obtenue avec les photocatalyseurs nouvellement synthétisés et les résultats précédemment rapportés..... 176

Introduction Générale

Introduction générale

La Terre, fréquemment désignée comme la « planète bleue », présente une apparente abondance en eau [1]. Toutefois, cette perception masque une réalité plus complexe : moins de 1 % du volume hydrique global est directement exploitable par les sociétés humaines et les écosystèmes terrestres, tandis que la quasi-totalité des réserves est soit salinisée, soit immobilisée dans les calottes glaciaires [2,3]. Cette disponibilité limitée, conjuguée à une croissance démographique continue et à l'essor des activités socio-économiques, alimente une crise hydrique mondiale en aggravation constante [4]. En effet, la demande mondiale en eau douce croît d'environ 1 % par an depuis plusieurs décennies [5]. Les projections indiquent qu'à l'horizon 2030, le déficit en ressources en eau douce pourrait atteindre 40 % [6,7], avec des conséquences majeures sur la sécurité alimentaire, la santé publique et la stabilité socio-économique à l'échelle planétaire [6,8].

Cette problématique se caractérise non seulement par une dimension quantitative, mais également qualitative. Les activités domestiques, agricoles et industrielles contribuent en effet à l'introduction continue de contaminants dans les milieux aquatiques, parmi lesquels figurent les nutriments, les métaux lourds, les pesticides, les colorants industriels ainsi que divers polluants émergents [9,10], comme l'illustre la Figure 1. Contribuent conjointement à la dégradation quantitative et qualitative des ressources hydriques Cette double pression, associant rareté des ressources et altération de leur qualité, constitue l'un des défis environnementaux les plus critiques du XXI^{e} siècle [10].

Face à cette situation, la communauté internationale a placé la gestion durable de l'eau au centre de l'Agenda 2030 des Nations Unies, notamment à travers l'Objectif de Développement Durable n° 6 [11]. Dans ce cadre, la réutilisation des eaux usées traitées s'impose comme une stratégie prioritaire. Elle présente en effet plusieurs atouts : (i) réduire la sollicitation des ressources naturelles, particulièrement dans les zones soumises à un stress hydrique, (ii) limiter les rejets polluants dans les milieux récepteurs et protéger les écosystèmes, et (iii) permettre la valorisation de composés d'intérêt, tels que des nutriments, des métaux ou de l'énergie [12]. Qualifiée par l'UNESCO de « nouvel or noir », cette ressource apparaît comme une alternative stratégique pour répondre aux besoins croissants et promouvoir une gestion durable de l'eau [13].

Ce travail est composé essentiellement de trois chapitres. Le premier chapitre constitue un état de l'art détaillé portant sur la crise hydrique aux niveaux mondial et régional, ses origines, ainsi que les principaux polluants présents dans les eaux, en particulier les colorants industriels. Il présente également les différentes méthodes de traitement classiques, leurs limites, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Une attention particulière est accordée aux catalyseurs utilisés dans ces procédés, à leurs types, à leurs modes d'élaboration, ainsi qu'à une revue approfondie des travaux antérieurs menés dans ce domaine.

Le deuxième chapitre, dédié au matériel et aux méthodes, décrit l'ensemble des protocoles expérimentaux. Il rassemble les méthodes de synthèse des catalyseurs, les techniques de caractérisation texturales et structurales (IR, DRX, MEB/EDX, ATD, ATG, BET), ainsi que les procédures des tests photocatalytiques et électrochimiques. Le matériel et les instruments utilisés y sont également présentés.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et à la discussion. Il regroupe l'ensemble des résultats obtenus et propose une analyse approfondie de ceux-ci, incluant l'interprétation des performances catalytiques en dégradation photocatalytique et électrochimique, ainsi que l'optimisation des paramètres opératoires.

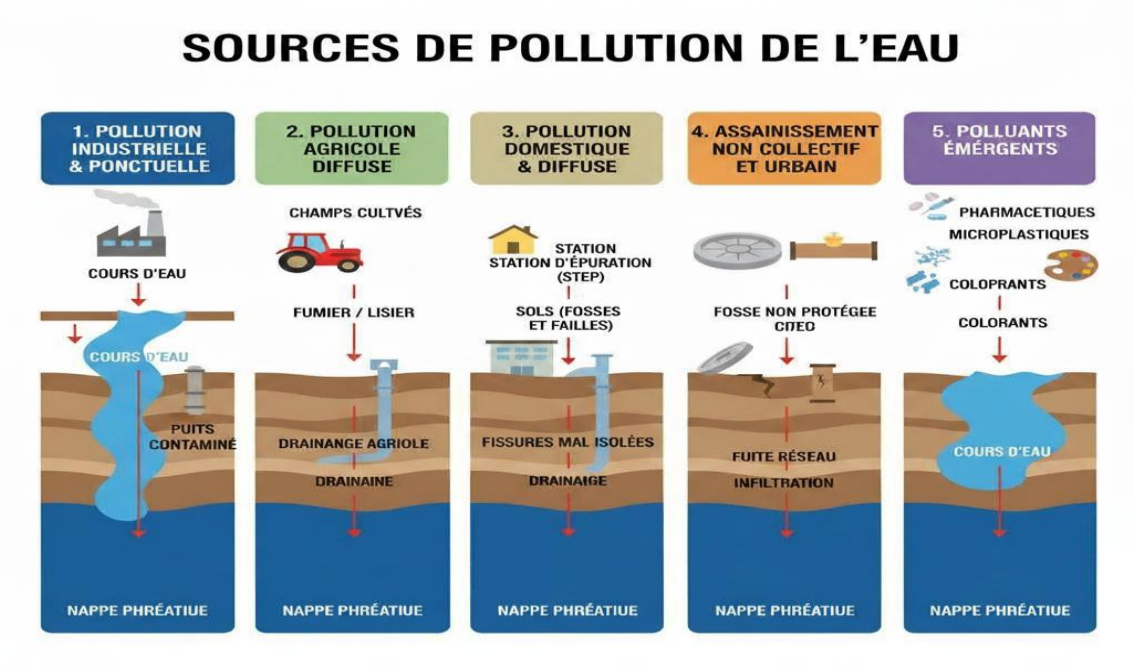


Figure 1: Les différentes source de pollution.

Etat de l’Art

I.1.1. Introduction

L'eau est une ressource indispensable et irremplaçable pour la vie des êtres vivants, le développement économique, la stabilité sociale et les équilibres écologiques. Elle est présente dans tous les domaines de la vie humaine : alimentation, hygiène, agriculture, industrie, production d'énergie, conservation de la biodiversité. Mais cette ressource, longtemps considérée comme infinie, est aujourd'hui menacée par la raréfaction et les pressions. La croissance démographique, l'urbanisation rapide, l'industrialisation lourde, la pollution diffuse et les impacts du changement climatique mettent à rude épreuve les ressources en eau douce dans le monde [14,15].

Au niveau mondial, la consommation d'eau se partage essentiellement entre trois grands secteurs : l'agriculture, qui consomme près de 70 % de l'eau douce, l'industrie avec environ 20 %, et l'usage domestique avec près de 10 %. Cette répartition varie sensiblement selon les régions. Dans les pays développés, la demande en eau est dominée par l'industrie et l'énergie, tandis qu'en Afrique, où les économies sont majoritairement agricoles, l'agriculture est de loin le premier consommateur [14]. Par exemple, en Algérie, la situation hydrique est critique, car l'agriculture représente la première source de consommation dans un contexte marqué par un stress hydrique chronique dû à la faiblesse des ressources renouvelables, à l'irrégularité des précipitations et aux changements climatiques [16].

Le problème mondial de l'eau ne se réduit pas à une question quantitative, mais porte également sur la qualité. Les eaux usées non traitées provenant des industries, de l'agriculture et des ménages constituent une source majeure de pollution. Plus de 80 % des eaux usées au niveau mondial sont déversées sans traitement adéquat, entraînant pollution des masses d'eau, perte de biodiversité aquatique et accroissement des risques sanitaires [17]. En Afrique, la situation est particulièrement alarmante avec la plupart des eaux usées urbaines et industrielles rejetées directement dans la nature[18], favorisant la propagation de maladies hydriques et la pollution des nappes phréatiques [19]. En Algérie, malgré les avancées récentes comme la construction de stations d'épuration et la réutilisation des eaux traitées, une part importante des rejets reste insuffisamment traitée, ce qui fragilise la pérennité des ressources hydriques [20].

Les perspectives sont préoccupantes : les projections internationales estiment que la demande mondiale en eau pourrait augmenter d'environ 55 % d'ici 2050, comme l'illustre la figure 02, en raison de la croissance démographique, de l'urbanisation rapide, de la hausse des besoins agricoles pour nourrir une population croissante et des besoins énergétiques et industriels accrus [18,19]. Dans ce contexte, la réutilisation et la valorisation des eaux usées se présentent comme des solutions incontournables pour diminuer la pression sur les ressources naturelles, garantir la sécurité hydrique et minimiser les impacts environnementaux liés à la pollution et à la surexploitation des milieux aquatiques [12,13,20].

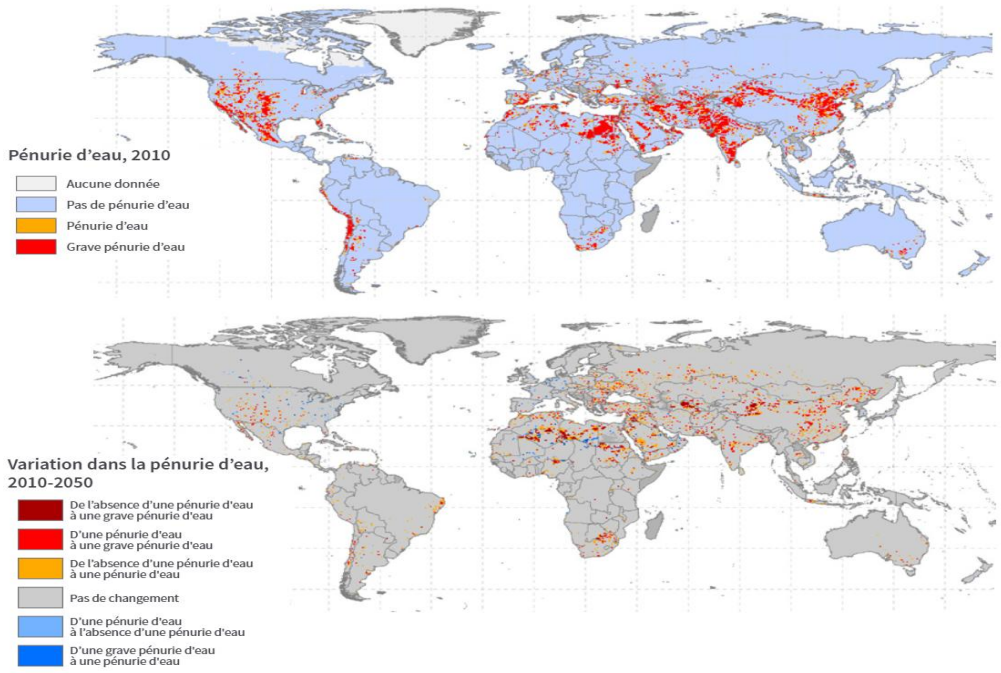


Figure 2 : Pénurie d'eau en 2010 (figure supérieure) et évolution prévue de cette pénurie d'ici 2050 (figure inférieure) sur la base *du middle-of-the-road scenario.*

Source : Burek et al. (2016, figure 4-39, page 65)

Ainsi, si la pénurie d'eau est un défi global, son intensité varie selon les régions. L'Afrique illustre bien cette disparité, où se conjuguent contraintes naturelles et pressions humaines, aggravant la vulnérabilité des ressources et compromettant la sécurité hydrique à long terme [20]. L'Algérie, comme d'autres pays de la région, souligne l'urgence d'adopter des solutions innovantes de traitement et de valorisation, dans une perspective de développement durable et de gestion intégrée des ressources en eau [16].

I.1.2. Situation hydrique africaine et algérienne

I.1.2.1. La situation africaine

La situation hydrique en Afrique est un exemple frappant des enjeux mondiaux de l'eau, exacerbés par les réalités socio-économiques et climatiques du continent. Bien que l'Afrique possède environ 9 % des réserves mondiales d'eau douce, sa population représentant près de 17 % de la population mondiale est la plus touchée par la pénurie et le stress hydrique. Ce paradoxe reflète un décalage entre la richesse potentielle et l'accès réel aux ressources, entravé par des infrastructures inadéquates et une gouvernance fragile [21].

Les derniers chiffres de l'ONU-Eau (2025) sont alarmants : près de 418 millions d'Africains n'ont pas accès à un point d'eau potable de base. Cette insuffisance structurelle oblige de nombreuses populations rurales, notamment les femmes et les jeunes filles, à consacrer une part importante de leur temps quotidien à la corvée d'eau, au détriment de l'éducation, du développement économique et de la santé. De plus, les trois quarts des Africains subsahariens n'ont pas accès à des installations sanitaires de base et le taux d'assainissement reste inférieur à 30 % dans de nombreuses régions rurales, ce qui entraîne la propagation des maladies hydriques et la pollution des eaux [22].

La géographie du continent aggrave ces problèmes : près de 40 % des Africains vivent dans des régions arides ou semi-arides, naturellement exposées à la pénurie d'eau. Aujourd'hui, plus de 300 millions d'entre eux en manquent déjà, un chiffre qui pourrait doubler d'ici 2030 sous l'effet conjugué des pressions démographiques et climatiques [23]. Parallèlement, la demande en eau augmente rapidement, tirée par l'urbanisation, l'agriculture et l'industrialisation. Les prélèvements devraient croître de près de 50 % d'ici 2035, ce qui renforcera la concurrence entre usages et rendra la gestion des ressources encore plus difficile et urgente [24].

I.1.2.2. Le cas de l'Algérie

L'Algérie constitue un cas d'étude particulièrement révélateur en matière de stress hydrique, car elle conjugue aridité structurelle et pressions anthropiques croissantes. Environ 98 % de son territoire est situé en zone aride ou semi-aride, ce qui en fait l'un des pays les plus exposés au déficit hydrique au niveau mondial. Selon le PNUD (2024), les ressources renouvelables disponibles ne dépassent pas 286 m³ par habitant et par an [25]. Ce chiffre se situe largement en

dessous du seuil de stress hydrique (1 000 m³) et même du seuil de pénurie absolue (500 m³), tel que défini par les données du figure 03 de la FAO, de l'OCDE et de la Banque mondiale (2025) [26]. Voir la Figure 3, qui illustre l'évolution du volume d'eau renouvelable par habitant en Algérie et situe le pays nettement sous les seuils de stress et de pénurie hydrique.

Figure 3: Ressources en eau douce renouvelables par habitant.

(Data source: *Food and Agriculture Organization of the United Nations (AQUASTAT), via*

Country or region	1961	2021	1961–2021	Absolute Change	Relative Change
Algeria	967.16 m³	251.27 m³		-715.89 m³	-74%
Cote d'Ivoire	20,167.18 m³	2,592.47 m³		-17,574.71 m³	-87%
Egypt	36.23 m³	9.01 m³		-27.22 m³	-75%
Kenya	2,591.46 m³	388.96 m³		-2,202.50 m³	-85%
Malawi	4,343.93 m³	805.10 m³		-3,538.83 m³	-81%
Mali	10,944.35 m³	2,679.93 m³		-8,264.41 m³	-76%
Morocco	2,430.63 m³	784.75 m³		-1,645.88 m³	-68%
Mozambique	14,674.61 m³	3,163.26 m³		-11,511.35 m³	-78%
Nigeria	4,805.46 m³	1,011.31 m³		-3,794.16 m³	-79%
South Africa	2,649.63 m³	728.42 m³		-1,921.20 m³	-73%
Tunisia	971.90 m³	348.17 m³		-623.73 m³	-64%
United States	15,340.98 m³	8,485.40 m³		-6,855.58 m³	-45%
World	13,680.24 m³	5,429.70 m³		-8,250.54 m³	-60%
Zimbabwe	3,119.27 m³	776.09 m³		-2,343.19 m³	-75%

▶ Play time-lapse 1961 2021

Figure 4: Ressources en eau douce renouvelables par habitant.

(Data source: Food and Agriculture Organization of the United Nations (AQUASTAT), via World Bank (2025))

La rareté et l'irrégularité des pluies est une contrainte climatique Les données pluviométriques des 30 dernières années montrent une diminution des apports d'environ 20 % dans certaines zones. Les modèles climatiques régionaux prévoient une baisse supplémentaire de 10 à 15 % d'ici 2030 [25], ce qui aggravera la pression sur les ressources déjà rares. Dans ce contexte, l'agriculture consomme environ 70 % des ressources, souvent avec des pratiques inefficaces en eau. A cette pression agricole s'ajoutent une démographie galopante, une urbanisation rapide et une concentration des activités industrielles sur le littoral. Cette région, la plus peuplée et la plus industrialisée, concentre

les conflits du fait d'une demande accrue et de rejets industriels mal maîtrisés. [27,28]. Les stratégies nationales ont entraîné une surexploitation des eaux de surface et souterraines, avec 80 % et 60 % de leur potentiel renouvelable exploité. Pour compenser ces contraintes, le dessalement de l'eau de mer est devenu un élément indispensable de l'approvisionnement national, assurant aujourd'hui environ 17% des besoins avec une capacité installée de 2.1 millions de m³/jour. Mais cette solution demeure onéreuse, énergivore et productrice d'impacts environnementaux (rejets de saumure). [27].

Enfin, la crise hydrique algérienne ne se limite pas aux aspects quantitatifs : elle s'accompagne d'une détérioration qualitative des ressources. Les rejets domestiques, agricoles et industriels insuffisamment traités contribuent à une pollution croissante, compromettant la potabilité, la sécurité sanitaire et la durabilité des usages [29,30]. Les indicateurs comparatifs présentés dans le Tableau 01 permettent de situer la situation algérienne au regard des moyennes mondiale et africaine.

Tableau 1: Accès à l'eau et assainissement : Indicateurs comparatifs mondiaux, africains et algériens.

Indicateur	**Monde (Moyenne)**	**Afrique (Moyenne)**	**Algérie (Spécifique)**	**Source(s)**
Accès eau potable sécurisée	**> 2 milliards sans**	**418 M sans**	**Variable**	**ONU-Eau / OMS-UNICEF JMP [22], PNUD [25]**
Pénurie d'eau (au moins 1 mois/an)	3,6 milliards	> 300 M	Très Élevée	ONU-Eau [30], FAO [14]
Disponibilité eau renouvelable (m³/hab/an)	~4000	~2000	~286	FAO/OCDE/Banque mondiale [26], PNUD [25]
Seuil pénurie absolue (m³/hab/an)	500	500	500	FAO/OCDE/Banque mondiale [26]
Assainissement de base (Afrique Subsah.)	N/A	< 30 % (rural)	Variable	OMS-UNICEF JMP [22]

Indicateur	Monde (Moyenne)	Afrique (Moyenne)	Algérie (Spécifique)	Source(s)
Traitement eaux usées collectées (Algérie)	N/A	N/A	~40 %	ONU-Eau [30], APS [27]
Qualité eau surface (Algérie – Nord)	N/A	N/A	65 % médiocre	PNUD [25], Le Monde [29]

Les données présentées reflètent les moyennes mondiales, régionales (Afrique) et nationales (Algérie). Elles mettent en évidence la gravité de la situation hydrique algérienne, marquée par une disponibilité très faible en eau renouvelable (286 m^3/hab/an, bien en dessous du seuil de pénurie absolue de 500 m^3/hab/an) et une forte vulnérabilité qualitative liée à la pollution des ressources

Ainsi, au-delà des seules limites quantitatives, la question mondiale et régionale de l'eau se complique d'une dégradation progressive de sa qualité. Cette réalité, moins apparente mais tout aussi cruciale, impose d'examiner avec rigueur les sources de pollution et les catégories de polluants associées, compte tenu de leurs effets cumulatifs sur la potabilité, les écosystèmes et la santé publique [17, 25, 30]. Connaître l'ampleur et la variété de ces menaces constitue un préalable indispensable pour orienter des pistes de traitement et de valorisation à fort impact notamment dans le champ des eaux usées, identifiées comme une ressource stratégique lorsqu'elles sont correctement collectées, traitées et valorisées [12, 30].

I.2. La Pollution des Eaux

I.2.1. Les Sources Anthropiques de la Pollution de l'Eau

I.2.1.1. Pollution domestique

Parmi les sources anthropiques de dégradation de la qualité de l'eau, la pollution domestique représente une menace diffuse et continue. Il s'étend avec l'urbanisation, sa gestion reste complexe. Dans le monde, près de 80 % des eaux usées domestiques sont déversées sans traitement [31]. Ces eaux usées sont chargées en matières organiques, en nutriments (azote, phosphore), en pathogènes

(bactéries, virus, parasites) mais aussi, de plus en plus, en micropolluants issus des modes de vie contemporains [32,33].

Ces micropolluants comprennent par exemple des résidus pharmaceutiques (antibiotiques, analgésiques, hormones de synthèse), des cosmétiques, des détergents et des désinfectants. Même à faible concentration, ils constituent un danger émergent pour la santé humaine et les écosystèmes. L'OMS (2021) a souligné que la présence d'antibiotiques dans les effluents favorise l'émergence de résistances antimicrobiennes, aujourd'hui considérées comme l'une des menaces sanitaires les plus urgentes du XXIe siècle [34].

S'ajoute à cela la question des microplastiques, provenant de l'abrasion des textiles synthétiques, des emballages et de certains produits d'hygiène (dentifrices, gels exfoliants). Ces particules persistantes se répandent dans les eaux et entrent dans la chaîne alimentaire, avec des conséquences encore inconnues sur la santé humaine et l'environnement [35,37]. Des revues scientifiques récentes confirment que l'exposition chronique peut induire stress oxydatif, perturbations immunitaires et endocriniennes, et que les plastiques libèrent des additifs toxiques comme le BPA ou les phtalates [35,36].

La pollution intérieure, sournoise et volatile, exige de nouvelles stratégies de traitement. Elles doivent désormais prendre en compte les paramètres classiques (charge organique, pathogènes) et les polluants émergents, ce qui exige des solutions innovantes en dehors des filières classiques [32,38-39].

I.2.1.2. Pollution industrielle

La pollution industrielle se différencie de la pollution domestique par l'importance des rejets et la complexité chimique des effluents Chaque année, 300 à 400 millions de tonnes de déchets industriels sont rejetés directement ou indirectement dans les eaux [38]. Ces rejets renferment des métaux lourds (plomb, mercure, arsenic), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), des solvants halogénés, des colorants et divers composés organiques réfractaires.

Ces polluants toxiques et persistants ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, causant des maladies chroniques telles que cancers, perturbations endocriniennes et troubles neurodéveloppementaux [39]. Par ailleurs, les effets synergiques entre polluants amplifient les effets écotoxicologiques, avec des effets parfois supérieurs à la somme de leurs effets individuels.

La pollution industrielle est donc un problème global, nécessitant des technologies de dépollution de pointe [40].

I.2.1.3. Pollution agricole : source diffuse, impacts globaux

L'agriculture, indispensable à la sécurité alimentaire, est une autre source importante de pollution diffuse selon la figure 04.

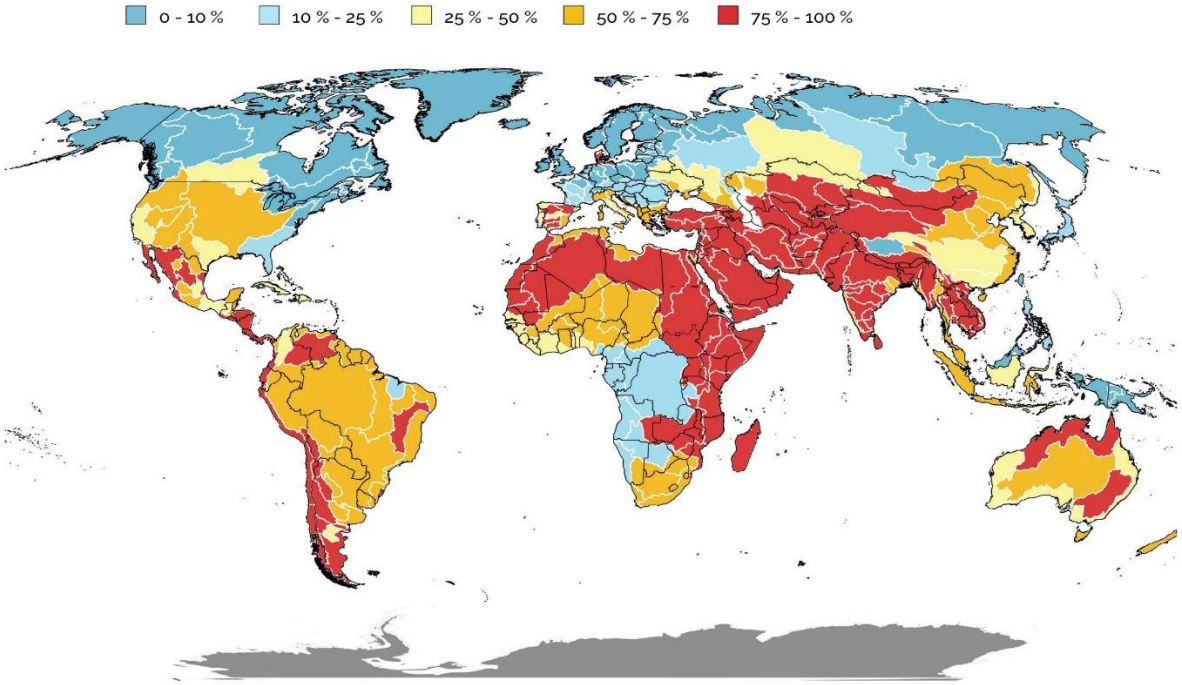


Figure 5: Niveau de stress hydrique du au secteur agricole, par bassin, 2018.

(Source : FAO et UN-WATER, 2021)

Moins visible que la pollution industrielle, elle a des effets persistants sur les écosystèmes aquatiques et les nappes phréatiques.

Les surplus d'engrais azotés et phosphatés pénètrent dans les sols ou ruissellent vers les cours d'eau, provoquant des eutrophisations Ils se manifestent par des blooms algaux, l'appauvrissement en oxygène et la mort de la faune aquatique. D'après la FAO (2021), près de 40 % des lacs et rivières du monde sont déjà eutrophisés [41].

Vient s'ajouter à cela l'utilisation massive de pesticides et d'herbicides dont les résidus polluent les nappes phréatiques et donc les eaux de consommation. Les médicaments vétérinaires, en

particulier les antibiotiques, excrétés sous forme de métabolites actifs, contribuent également à l'apparition d'antibiorésistances dans les environnements aquatiques [42].

La pollution agricole est à l'intersection de la santé publique, de la sécurité alimentaire et de la protection des écosystèmes. Son contrôle nécessite un passage à une agriculture durable et des solutions technologiques réduisant la persistance des intrants chimiques dans les eaux [41,43].

I.2.2. Les Polluants Émergents : Un Enjeu Scientifique et Sociétal

I.2.2.1. Définition et caractéristiques

Au-delà des sources classiques, de nouvelles contaminations, regroupées sous l'appellation de polluants émergents, inquiètent de plus en plus. Ces substances, récemment détectées dans les eaux, sont présentes à de très faibles concentrations (ng/L à µg/L) mais leur toxicité à long terme est préoccupante [44].

Leur probleme est:

- Une origine variée (eaux usées domestiques, hospitalières, agricoles, industrielles, aquacoles),
- Une forte persistance (faible biodégradabilité).
- La formation de métabolites secondaires parfois plus toxiques que la molécule mère.
- L'absence de législation dans plusieurs pays [45].

Les polluants émergents illustrent le décalage entre la réalité de la pollution et la capacité institutionnelle à la prendre en charge. Ils exigent une mise à jour des approches analytiques, réglementaires et technologiques [49].

I.2.2.2. Grandes familles de micropolluants

Les catégories sont :

- **Médicaments :** antibiotiques, anticancéreux, hormones de synthèse, antidépresseurs [46].
- **Soins personnels :** filtres UV, parabènes, tensioactifs [44].
- **Pesticides et biocides :** insecticides néonicotinoïdes, atrazine, fongicides persistants [53].

- **Plastifiants et additifs industriels :** phtalates, bisphénol A, perturbateurs endocriniens [54].
- **Microplastiques et nanoplastiques :** adsorbant d'autres polluants chimiques et microbiens, augmentant leur toxicité [50].

La diversité chimique et fonctionnelle de ces substances rend leur détection, leur traitement et l'évaluation de leur toxicité combinée complexes. Leur maîtrise passe par l'intégration de techniques émergentes comme les procédés d'oxydation avancée [52].

I.2.3. Conséquences Sanitaires et Environnementales

I.2.3.1. Conséquences sur la santé humaine

La pollution de l'eau tue 1,8 million de personnes chaque année, principalement à cause de maladies hydriques classiques comme le choléra ou la dysenterie [60]. Mais les effets chroniques des micropolluants émergents sont une menace grandissante :

- Troubles endocriniens (malformations, infertilité, cancers hormonodépendants) [54].
- Cancers liés aux HAP et aux solvants chlorés [56].
- Antibiorésistance, qui pourrait être en 2050 la première cause de mortalité au monde, avec plus de 10 millions de morts par an [61].

I.2.3.2. Impacts écologiques et sur la biodiversité

La pollution pèse également de plus en plus sur les écosystèmes aquatiques :

- L'eutrophisation, à l'origine de plus de 400 zones mortes recensées dans les océans [58].
- La perte de biodiversité : 84 % des espèces d'eau douce ont disparu ou sont menacées depuis 1970 [62].
- La bioaccumulation des POPs et des métaux lourds, altérant les réseaux trophiques [57].
- La toxicité des micropolluants, sur la photosynthèse, la reproduction des poissons, la survie des coraux [55].

Ces manifestations révèlent la nature systémique de la pollution de l'eau, qui ne se résume pas à la détérioration de l'eau, mais altère les fonctions écologiques des milieux aquatiques**.**

I.2.4. La Pollution de l'Eau en Algérie : Un Enjeu National

I.2.4.1. Un état écologique alarmant

En Algérie, la pollution des eaux est un problème environnemental majeur avec des conséquences sanitaires, économiques et écologiques importantes. La détérioration rapide de la qualité de l'eau, notamment dans les zones les plus peuplées, compromet directement les efforts de gestion durable de l'eau dans un contexte de stress hydrique croissant [63].

D'après l'Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD, 2024), plus de 65 % des cours d'eau du nord du pays sont de qualité écologique médiocre à mauvaise. Cela est dû à des rejets bruts ou mal épurés, d'origine domestique, industrielle et agricole [63].

La couverture en assainissement reste insuffisante : seulement 40 % des eaux usées collectées sont effectivement traitées, ce qui entraîne une pollution persistante des nappes phréatiques [65]. Ce phénomène est d'autant plus préoccupant dans les régions semi-arides où l'eau souterraine est la principale ressource [66].

Par ailleurs, de nombreuses stations d'épuration sont sous-dimensionnées, vétustes et mal entretenues. Leur efficacité est limitée face à la croissance des charges polluantes et à la complexité des polluants émergents dont l'élimination exige des technologies sophistiquées non encore généralisées [65].

I.2.4.2. Typologie des sources de pollution en Algérie

Bien que comparables aux grands modèles mondiaux, les sources de pollution en Algérie ont des particularités :

- **Rejets domestiques** : en milieu urbain et périurbain, ils sont la première source de pollution organique et bactérienne [63].

- **Pollution industrielle** : localisée dans les zones industrielles, les raffineries et les complexes chimiques, elle est souvent mal maîtrisée. Les rejets contiennent des métaux lourds (cadmium, plomb, mercure) et des substances persistantes [66].
- **Pollution agricole** : l'agriculture intensive du Nord et des Hauts Plateaux est sourcée de pollution diffuse par l'utilisation massive de pesticides, d'engrais azotés et de produits vétérinaires, entraînant l'eutrophisation et la contamination des nappes [64].

Ces pressions combinées rendent inopérante toute action sectorielle isolée. Une réponse appropriée passe donc par une gestion intégrée et territorialisée de l'eau [63,66].

I.2.5. Les Polluants Émergents en Algérie : Nouveaux Enjeux pour le traitement des Eaux

I.2.5.1. Les Polluants Organiques Persistants (POP)

Les POP (pesticides organochlorés comme le DDT, polychlorobiphényles (PCB), dioxines et furanes) sont toxiques, persistants dans l'environnement, bioaccumulables dans les organismes vivants et transportables sur de longues distances.

En Algérie, des études ont détecté leur présence dans 78 % des eaux de surface et 42 % des eaux souterraines [67]. Leur concentration est forte près des régions industrielles et agricoles. Ces composés sont réfractaires aux traitements classiques (coagulation-floculation, boues activées) [68].

I.2.5.2. Les micropolluants émergents

Les avancées analytiques (HPLC-MS/MS, GC-MS) ont permis de détecter des résidus pharmaceutiques (antibiotiques, anti-inflammatoires, hormones), des produits cosmétiques (parabènes, filtres UV), des édulcorants artificiels, des nanomatériaux et des composés perfluorés [69].

Même à de très faibles concentrations (ng/L à µg/L), ces composés sont biologiquement actifs. Les perturbateurs endocriniens provoquent par exemple des troubles de la reproduction chez les poissons, tandis que les antibiotiques favorisent l'apparition de bactéries résistantes, un problème de santé publique [70].

I.2.5.3. Les nanomatériaux

Les nanomatériaux (<100 nm), tels que TiO_2, ZnO ou Ag, sont utilisés dans les cosmétiques, textiles, électroniques et biomédicaux. Leur déversement dans les eaux provient d'activités industrielles et domestiques [71].

Leur petite taille et leurs propriétés spécifiques leur permettent de franchir les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus. Les premières recherches suggèrent des effets toxiques potentiels (lésions cellulaires, troubles du développement, changements comportementaux), mais leur impact environnemental est difficile à évaluer en raison de la complexité de leur détection [72].

Le tableau brossé révèle que la pollution de l'eau, qu'elle soit domestique, industrielle ou agricole, s'intensifie avec les polluants émergents et les pratiques peu contrôlées, comme en Algérie. Les conséquences sanitaires, environnementales et économiques de ces pollutions mettent en évidence la nécessité de stratégies intégrées, alliant innovations technologiques, réglementation et sensibilisation [73,74].

I.2.6. Conclusion

Compte tenu de la crise hydrique mondiale affectant sévèrement l'Algérie, la gestion durable de l'eau doit désormais impérativement intégrer la problématique de la détérioration qualitative des ressources, menacées par des polluants d'une complexité croissante, et ne plus se restreindre aux aspects quantitatifs. Cette pollution, intensifiée par des déversements industriels comportant des substances toxiques et rémanentes, compromet l'efficacité des traitements classiques et requiert le développement de stratégies d'épuration novatrices. Dans ce contexte critique, les rejets industriels contenant des matières organiques synthétiques constituent une préoccupation prépondérante, en particulier ceux incluant des colorants, dont les effets visuels et écotoxicologiques sont significatifs [67]. C'est précisément afin de répondre à ce défi que la présente étude s'attachera à examiner cette catégorie de polluants, en se concentrant plus spécifiquement sur le cas du Vert Malachite (VM), un composé modèle reconnu pour son utilisation répandue, sa toxicité confirmée et sa résistance aux traitements conventionnels.

I.3. Les Colorants Organiques Synthétiques et le Vert de Malachite : Polluant Modèle pour cette Étude

I.3.1. Introduction

La contamination des eaux par les composés organiques de synthèse est l'un des problèmes environnementaux les plus préoccupants du XXI^{e} siècle. Parmi ceux-ci, les colorants industriels occupent une place centrale. Largement utilisés dans des secteurs clés tels que le textile, le papier, le cuir, la plasturgie et la cosmétique, leur production mondiale dépasse aujourd'hui 1,3 million de tonnes par an, pour un chiffre d'affaires supérieur à 16 milliards USD [75,76].

Si les colorants répondent à des besoins industriels et sociaux majeurs, ils constituent cependant des polluants organiques persistants (POP), en raison de leur stabilité chimique, de leur faible biodégradabilité et de leur toxicité [77]. Leur rejet dans les effluents industriels, souvent à des concentrations élevées, représente une source majeure de pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Au-delà de leur effet visuel (coloration des eaux), ils induisent des impacts écologiques (réduction de la pénétration lumineuse, altération de la photosynthèse), sanitaires (mutagénicité, cancérogénicité, perturbation endocrinienne) et socio-économiques (augmentation des coûts de dépollution, perte de biodiversité, baisse de la valeur touristique et agricole) [78].

Dans ce contexte, l'intérêt scientifique s'est porté sur certains colorants modèles, dont le vert de malachite (C.I. Basic Green 4). Sa toxicité, sa persistance et sa facilité de suivi analytique en font un polluant modèle largement utilisé pour tester des procédés émergents de [79].

I.3.2. Définition et classification des colorants

I.3.2.1. Définition générale

Les colorants sont des substances organiques capables d'absorber sélectivement la lumière visible (380–750 nm) et de conférer une coloration aux matériaux auxquels ils sont appliqués. Contrairement aux pigments, qui colorent par dispersion physique, les colorants interagissent chimiquement avec le substrat en créant une liaison stable. Structurellement, un colorant est composé d'un chromophore (–N=N–, –C=O–, –NO_2…) et d'un auxochrome (–NH_2, –OH, –SO_3H…), ce dernier renforçant la couleur et favorisant la fixation [80].

I.3.2.2. Classification chimique

La classification chimique s'appuie sur la structure moléculaire :

- **Colorants azoïques** : Ils représentent environ 70% de la production mondiale de colorants synthétiques. Parmi les exemples les plus connus figurent l'Orange II et le Rouge Congo. Ces colorants sont réputés pour leur grande stabilité chimique mais aussi pour leur potentiel cancérogène, en raison de la présence de liaisons azo (-N=N-) dans leur structure.
- **Colorants anthraquinoniques** : Ils fournissent des couleurs vives telles que le bleu, le vert et le violet. Un exemple représentatif est le Bleu dispersé 1. Bien que moins connus que les azoïques, ces colorants sont appréciés pour leur robustesse et leur intensité colorante.
- **Colorants triphénylméthanes** : Très utilisés pour leurs couleurs intenses et leur solubilité dans l'eau, ces colorants sont souvent toxiques pour les organismes aquatiques. Parmi eux figurent le vert de malachite, le violet cristal et le bleu de méthylène.
- **Colorants indigoïdes** : Issus de dérivés de l'indigo, ils sont largement employés notamment dans l'industrie du denim (jean).
- **Colorants phtalocyanines** : Ce sont des complexes métalliques très stables, souvent utilisés dans les encres et les peintures. Leur stabilité chimique les rend durables et résistants à la lumière. [81].

I.3.2.3. Classification selon le mode de fixation

La fixation des colorants sur les fibres textiles repose sur des mécanismes chimiques ou physiques variés selon la nature des colorants et des fibres. Cette classification permet de mieux comprendre leur interaction spécifique avec les matériaux textiles, et ainsi d'optimiser les procédés de teinture et les propriétés finales des tissus :

Directs : Ce sont des colorants qui se fixent sur les fibres textiles par des interactions faibles telles que les liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène ou interactions hydrophobes. Leur fixation est relativement rapide mais moins résistante, et ils sont souvent utilisés pour les fibres cellulosiques.

Réactifs : Ces colorants forment des liaisons covalentes avec les fibres, assurant une fixation plus forte et durable. Ils sont particulièrement adaptés aux fibres naturelles comme le coton et la laine. Leur utilisation est répandue en raison de la solidité des teintes obtenues.

Dispersés : Ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont dispersés sous forme de fines particules. Ils sont principalement utilisés pour les fibres synthétiques telles que le polyester ou le nylon, nécessitant une fixation à haute température.

Basiques (cationiques) : Ces colorants portent une charge positive et ont une forte affinité pour les fibres acryliques. Le vert de malachite fait partie de cette catégorie. Ils offrent des couleurs vives et sont souvent employés pour des fibres synthétiques spécifiques.

Acides (anioniques) : Portant une charge négative, ces colorants sont adaptés aux fibres protéiniques comme la laine, la soie ainsi qu'au nylon. Ils se fixent par des liaisons ioniques à des groupes fonctionnels sur ces fibres, permettant une bonne tenue des couleurs. [82].

I.3.2.4. Classification par application industrielle

Les colorants synthétiques se répartissent selon leurs domaines d'application variés, répondant chacun à des besoins spécifiques en termes d'usage et de réglementation :

Textiles : représentent environ 60% de la consommation totale des colorants synthétiques. Ils sont principalement utilisés pour la teinture et l'impression sur fibres naturelles et synthétiques.

Alimentaires : colorants codifiés entre E100 et E199, utilisés pour la coloration des denrées alimentaires, boissons, confiseries et produits pharmaceutiques. Leur composition et leur utilisation sont strictement réglementées pour garantir la sécurité sanitaire.

Cosmétiques : colorants employés dans les produits de beauté tels que maquillage, shampooings, lotions et parfums, où la stabilité et la non-toxicité sont essentielles.

Encres, peintures, plastiques : usage industriel important, notamment dans les encres d'impression, revêtements, peintures industrielles, plastiques colorés et autres matériaux synthétiques. [80].

I.3.3. Production mondiale et enjeux économiques

L'industrie des colorants constitue un secteur stratégique avec une production annuelle dépassant 1,3 million de tonnes et un chiffre d'affaires supérieur à 16 milliards de dollars US. La répartition géographique de cette production est la suivante : l'Asie représente 75% de la production mondiale, avec la Chine à 45% et l'Inde à 18%, l'Europe contribue pour 15%, l'Amérique du Nord pour 7%, et le reste du monde pour 3%. Sur le plan sectoriel, 60% des colorants sont destinés à l'industrie textile, 20% aux peintures et revêtements, 8% aux encres, 7% aux plastiques et les 5% restants couvrent d'autres usages. Les tendances actuelles mettent en lumière la montée des marchés émergents, la croissance rapide de la fast fashion, un renforcement des réglementations liées aux effluents colorés, ainsi que le développement de colorants biosourcés et biodégradables. [83,84]**.**

I.3.4. Sources de contamination et modes de dissémination

Les colorants synthétiques sont des contaminants majeurs de l'environnement, principalement transmis via les effluents industriels. Leur dissémination est facilitée par leur forte solubilité et leur stabilité chimique, qui limitent leur dégradation naturelle. L'industrie textile constitue la principale source de pollution, représentant environ 20% des rejets industriels mondiaux. La fabrication d'un kilogramme de textile nécessite entre 80 et 100 litres d'eau, générant des effluents fortement chargés, avec une demande chimique en oxygène (DCO) comprise entre 800 et 1600 mg/L, et une demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO_5) allant de 250 à 400 mg/L. Les étapes critiques du procédé, telles que le désencollage, le blanchiment, la teinture et le finissage, contribuent particulièrement à cette charge polluante [85]. Par ailleurs, l'industrie des colorants produit des effluents concentrés, avec des valeurs de DCO atteignant de 2000 à 5000 mg/L. D'autres secteurs industriels, dont la papeterie, la transformation du cuir, la plasturgie et les cosmétiques, participent également au rejet de ces substances. [86].

En outre, des sources diffuses accentuent cette contamination : rejets domestiques liés au lavage des textiles, lixiviation des colorants dans les décharges, ainsi que des incidents industriels ou des accidents survenant lors du transport [85]. Les voies de dissémination sont multiples : les eaux de surface, où l'on observe des phénomènes de bioaccumulation et d'hypoxie ; les eaux souterraines, affectées par une infiltration lente ; les sols, contaminés par l'épandage de boues ou l'irrigation ; et dans une moindre mesure ; l'atmosphère, via la volatilisation limitée de certains composés. [86].

I.3.5. Comportement environnemental et devenir

Le devenir des colorants dans l'environnement est étroitement lié à leurs propriétés physico-chimiques et aux conditions du milieu. Sur le plan de la solubilité et de la stabilité, les colorants hydrophiles tendent à se disperser largement dans la colonne d'eau, mais présentent une capacité limitée de bioaccumulation, tandis que les composés hydrophobes s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides et persistent ainsi dans les sédiments. Leur transformation naturelle reste généralement restreinte : la biodégradation est souvent incomplète et peut conduire à la formation de sous-produits tels que des amines aromatiques, parfois plus toxiques que les molécules parentales ; la photolyse, quant à elle, est un processus lent, et les réactions abiotiques telles que l'oxydation ou l'adsorption sur les minéraux contribuent également à leur transformation [77,78]. Enfin, divers facteurs environnementaux notamment le pH, la température, le potentiel redox, la diversité microbienne, la présence de matière organique et l'hydrodynamisme des milieux influencent significativement leur persistance et leur devenir dans les écosystèmes aquatiques. [83].

I.3.6. Impacts environnementaux et sanitaires

I.3.6.1. Effets sur les écosystèmes aquatiques

La présence de colorants dans les milieux aquatiques entraîne plusieurs conséquences écologiques majeures**.** Tout d'abord, la réduction de la pénétration de la lumière limite la photosynthèse des organismes autotrophes, ce qui provoque un déséquilibre trophique dans l'écosystème. Par ailleurs, la dégradation des colorants s'accompagne d'une consommation accrue d'oxygène dissous**,** conduisant à la formation de zones hypoxiques défavorables à la vie aquatique. Enfin, la toxicité biologique intrinsèque de certains colorants se manifeste par une mortalité directe, des phénomènes de bioaccumulation dans les organismes et des altérations chroniques affectant la faune et la flore. [78,88].

I.3.6.2. Effets sur la santé humaine

Les voies d'exposition aux colorants sont multiples : elles incluent l'ingestion d'eau contaminée, le contact cutané**,** l'inhalation de particules ou vapeurs, ainsi que la consommation de poissons bioaccumulant ces substances. Les effets sur la santé varient selon la durée et l'intensité de l'exposition. Les manifestations aiguës se traduisent par des irritations cutanées et respiratoires, des troubles gastro-intestinaux et des réactions allergiques. À plus long terme, l'exposition

chronique est associée à des effets beaucoup plus graves, tels que le développement de cancers, la mutagénicité, des perturbations endocriniennes, ainsi que des atteintes aux organes vitaux, notamment une hépatotoxicité et une néphrotoxicité**.** [77,89].

I.3.6.3. Impacts socio-économiques

Le traitement des effluents contaminés par les colorants présente des coûts particulièrement élevés, en raison de la nécessité de recourir à des technologies intensives et de la production secondaire de boues. Sur le plan économique, les impacts sont notables : la réduction des ressources halieutiques, la perte d'attractivité touristique ainsi qu'une augmentation significative du coût de la potabilisation de l'eau. Ces conséquences s'accompagnent également de coûts sanitaires importants, liés aux dépenses en soins médicaux, aux efforts de surveillance épidémiologique et, dans certains cas, aux indemnisations accordées aux populations affectées. [84].

I.3.7. Le vert de malachite

I.3.7.1. Justification du choix comme polluant modèle

Le vert de malachite (VM) ou Basic Green 4 (C.I. 42000) est un colorant de la famille des triphénylméthanes. Il est retenu comme molécule modèle dans de nombreuses études pour trois raisons principales, La Figure 5 représente la structure chimique du vert de malachite :

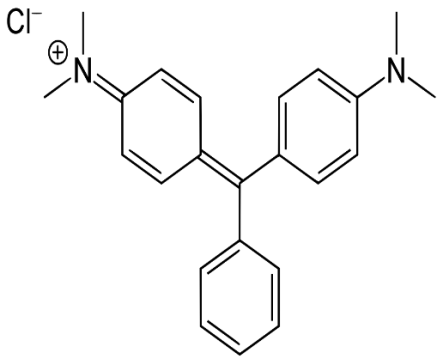


Figure 6: Représentation structurale du vert de malachite.

Représentativité structurelle : le VM possède une structure triphénylméthane typique, comprenant des groupements diméthylaminés ($–N(CH_3)_2$), une charge cationique et une grande stabilité chimique [89,91].

Pertinence environnementale : il est fréquemment détecté dans les rejets industriels, persiste dans les milieux aquatiques, bioaccumule dans la chaîne alimentaire et résiste aux traitements classiques [90,91].

Simplicité expérimentale : son absorption UV-visible nette (λmax = 617 nm), son suivi analytique aisé par spectrophotométrie, sa stabilité en solution et sa disponibilité commerciale à bas prix facilitent son usage comme molécule modèle [89,92].

I.3.7.2. Caractérisation physico-chimique

Formule brute : $C_{23}H_{25}N_2Cl$; Masse molaire : 364.91 $g \cdot mol^{-1}$.

Spectre UV-Vis : pic d'absorption maximal (λmax) à 617 nm ; coefficient d'extinction molaire (ε) de 81 700 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, indiquant une forte capacitée d'absorption de la lumière.

pKa : 6.9, reflétant l'équilibre acide-base du colorant en solution ; Potentiel redox : +0.43 V, valeur influençant son comportement oxydoréducteur.

Solubilité : se dissout dans l'eau à 40 $g \cdot L^{-1}$ à 25 °C et plus faiblement dans l'éthanol (14 $g \cdot L^{-1}$).

Stabilité : présente une photodégradation lente avec une demi-vie d'environ 45 heures sous irradiation UV, et une biodégradation faible, ce qui contribue à sa persistance dans l'environnement.

Ces caractéristiques expliquent sa persistance dans les milieux aquatiques et sa difficulté à être éliminé par les procédés conventionnels [89,92].

I.3.7.3. Utilisations industrielles et sources d'émission

Historiquement, le VM a été largement employé en raison de son faible coût, de son pouvoir tinctorial élevé et de sa forte affinité pour les substrats protéiques.

Ses principales applications sont :

Aquaculture : utilisé comme antifongique et antiparasitaire pour les œufs et les poissons, il a été interdit dans l'Union européenne depuis 2005 et restreint dans de nombreux pays en raison de sa toxicité et de sa persistance. Toutefois, des résidus de VM et de leucomalachite continuent d'être détectés dans certains produits aquacoles importés [93,94].

Applications biologiques et biomédicales : il est employé comme colorant vital en microscopie, agent de contraste en histologie et marqueur en biologie cellulaire. Bien que ces usages soient aujourd'hui restreints, ils peuvent générer des rejets ponctuels de laboratoire à forte concentration locale [95].

Industrie textile : le VM est utilisé pour la teinture de fibres acryliques, polyamides, laine et soie. Les effluents de teinture présentent souvent des concentrations de 50–200 $mg \cdot L^{-1}$, pouvant atteindre 2000 $mg \cdot L^{-1}$ lors de cycles intensifs [91].

Spécificités algériennes : selon des campagnes de l'ONEDD, la présence de triphénylméthanes, dont le VM, a été confirmée dans les effluents textiles de zones comme Annaba et Blida. Des usages historiques en aquaculture ont également laissé des résidus dans les rejets et sédiments [90].

I.3.7.4. Comportement environnemental et bioaccumulation

Dans les **eaux de surface**, la forte solubilité du VM favorise sa dispersion. Son adsorption sur les particules minérales est limitée mais renforcée par la matière organique dissoute (liaisons π–π et interactions électrostatiques). Sa biodégradation aérobie est lente ($t_{1/2} \approx 15–30$ jours), tandis qu'en conditions réductrices, il peut être transformé en leucomalachite, une forme incolore mais toujours toxique [96].

Dans les sédiments, le VM s'accumule par échange cationique et interactions avec la matière organique et les sulfures. Sa persistance est accentuée en milieu anaérobie, avec un relargage possible en cas de changements de pH ou de conditions redox, ce qui crée des sources secondaires de pollution [96].

Au niveau du biote, le VM présente un facteur de bioaccumulation (BCF) de 25 à 150 selon les espèces et organes, avec une accumulation préférentielle dans le foie et les branchies chez les poissons. Le transfert trophique, bien que limité, est attesté par des mesures tissulaires et des biomarqueurs [96,97].

I.3.7.5. Toxicité et effets biologiques

Ses effets toxiques se manifestent à plusieurs niveaux, justifiant une réglementation stricte :

Mécanismes cellulaires : le VM perturbe la chaîne respiratoire mitochondriale, induit la production de ROS (stress oxydatif), forme des adduits à l'ADN et altère la synthèse protéique [96,97].

Organismes aquatiques : : La toxicité est élevée avec une concentration létale médiane (CL_{50}) sur 96 heures d'environ 0.8 $mg \cdot L^{-1}$ chez la truite arc-en-ciel, une concentration efficace médiane (CE_{50}) de 0.15 $mg \cdot L^{-1}$ sur 48 heures chez Daphnia magna, et une concentration sans effet observable (NOEC) à 0.01 $mg \cdot L^{-1}$ sur 28 jours chez les poissons, signalant des effets aigus et chroniques marqués [96].

Santé humaine : le VM est classé cancérogène possible (CIRC, Groupe 2B). Des études in vitro ont confirmé sa mutagénicité (test d'Ames). Des perturbations endocriniennes sont également suspectées, avec des risques liés à l'ingestion d'eau ou de produits aquacoles contaminés, au contact cutané et à l'inhalation de poussières [97–99].

I.3.7.6. Réglementation et normes

Le tableau ci-après offre une synthèse des dispositions réglementaires applicables au vert de malachite dans l'eau potable, en distinguant le statut d'usage, les limites maximales admissibles et les références normatives. Il met en évidence une tendance générale au renforcement des exigences et la nécessité d'outils analytiques sensibles pour vérifier des seuils de l'ordre de quelques dizaines de $ng \cdot L^{-1}$.

Tableau 2: Normes et seuils admissibles du vert malachite.

Pays / Région	Statut réglementaire	Limites maximales admissibles (dans eau potable)	Référence
Union Européenne	Interdit en aquaculture, seuil résiduel dans aliments 2 µg/kg (VG + leucomalachite), seuil environnemental 0.05 µg/L dans eaux de surface	~0,05 µg/L (normes NQE)	Selon le règlement (CE) no 1907/2006 (REACH) modifié [93, 94]
États-Unis	Interdit en alimentation animale, surveillance EPA	Pas de limite spécifique, surveillance active	Selon la FDA et EPA [98]
Australie / Nouvelle-Zélande	Interdiction usage alimentaire et cosmétique	Non spécifié clairement pour eau potable	Selon normes nationales [228]
Algérie	Normes nationales en cours d'adoption, interdisant l'usage en aquaculture ; surveillance accrue des eaux	Normes proches de l'UE proposées, autour de 0.05 µg/L	Selon autorités algériennes [229]

I.3.8. Défis du traitement des colorants

I.3.8.1. Limitations des procédés conventionnels

Physiques : la coagulation-floculation génère des boues volumineuses et une décoloration incomplète. L'adsorption sur charbon actif ou biochar sature rapidement et entraîne un transfert de pollution vers un solide contaminé. Les membranes (UF/NF/RO) subissent un colmatage fréquent et génèrent des concentrats fortement pollués [100].

Biologiques : les colorants, faiblement biodégradables, inhibent les microorganismes, et les procédés biologiques seuls ne permettent généralement pas une décoloration >30 % [100].

Chimiques : la chloration produit des sous-produits organochlorés toxiques, tandis que l'ozonation simple est coûteuse et souvent incomplète sans catalyse ou irradiation UV [100,101].

I.3.8.2. Besoins de performance

Pour répondre aux exigences environnementales, les technologies doivent assurer : une décoloration >95 %, une réduction de la DCO >80 %, une amélioration du rapport BOD_5/COD (biodégradabilité accrue), l'absence de sous-produits toxiques, ainsi qu'une robustesse opérationnelle et des coûts soutenables [101].

I.3.9. Stratégies de gestion et de dépollution

I.3.9.1. Technologies avancées

Les procédés d'oxydation avancée (POA : ozone/UV/H_2O_2/Fenton) apparaissent comme des solutions efficaces pour la minéralisation partielle ou totale des colorants. Les membranes avancées (NF/RO) constituent des barrières de finition, tandis que la bioremédiation et la phytoremédiation sont adaptées comme étapes de « polishing » à faible coût [100,101].

I.3.9.2. Cadre réglementaire et gouvernance

Une gouvernance durable repose sur le resserrement des normes de rejet, incluant les polluants émergents, sur la surveillance par des techniques analytiques modernes telles que la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse tandem (LC-MS/MS) et les tests d'écotoxicité, ainsi que sur la mise en œuvre de la gestion intégrée des ressources en eau (GIRE). Cette approche globale vise à harmoniser les politiques sectorielles, à renforcer la coordination entre les acteurs institutionnels et à assurer une planification à long terme prenant en compte les écosystèmes aquatiques et les besoins humains. La GIRE s'appuie sur des principes de durabilité, d'équité et de participation, en intégrant la prévention de la pollution à la source, la réutilisation des eaux usées traitées dans des secteurs comme l'agriculture ou l'industrie, et la nécessité d'une coopération transfrontalière pour les bassins versants partagés. Elle implique également une surveillance continue de la qualité de l'eau, une évaluation régulière des risques liés aux substances chimiques, et l'application de cadres réglementaires adaptés aux réalités locales. [102].

I.3.10. Conclusion

La diminution des pollutions dans les secteurs textile et industriel requiert en priorité l'implémentation de pratiques exemplaires, telles que le remplacement des colorants azoïques ou métalliques par des alternatives présentant une toxicité moindre, l'optimisation des bains de teinture et le recyclage des produits auxiliaires. L'instruction des opérateurs s'avère essentielle pour maîtriser ces dosages et assurer la gestion des boues, tandis que l'engagement citoyen, par le biais d'une surveillance participative, consolide une culture de prévention face aux risques sanitaires. Néanmoins, bien que cette approche intégrée et une gouvernance appropriée soient indispensables, elles ne permettent pas d'éliminer intégralement les polluants après leur rejet. La complexité de la structure chimique et la stabilité élevée de composés tels que le vert de malachite contribuent effectivement à leur résistance aux traitements biologiques et physico-chimiques classiques, lesquels éprouvent fréquemment des difficultés à les décomposer intégralement sans générer de boues secondaires toxiques.[103] Compte tenu de ces contraintes technologiques et de la nécessité d'une minéralisation complète des polluants persistants, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) se présentent comme l'option la plus prometteuse. Les techniques fondées sur la production d'espèces fortement réactives, aptes à décomposer les matières organiques les plus résistantes, seront étudiées dans la section suivante.

I.4. Procédés d'oxydation avancée (POA) pour la dégradation des colorants

I.4.1. Introduction :

La dégradation des colorants organiques persistants est un défi majeur de l'assainissement moderne, nécessitant une réévaluation des solutions existantes. Les techniques classiques de traitement des eaux polluées par les colorants ont des inconvénients majeurs qui incitent à rechercher d'autres alternatives. Utiles parfois, ces méthodes ancestrales sont inopérantes contre les colorants industriels, tel que le vert de malachite. [104].

I.4.1.1. Méthodes physiques :

Les méthodes physiques telles que l'adsorption sur charbon actif, la filtration membranaire ou la coagulation-floculation sont couramment utilisées dans l'industrie. Cependant, ces techniques ne font que transférer la pollution d'une phase à l'autre sans dégrader les molécules de colorant, ce qui pose plusieurs limitations majeures [104].

Adsorption sur charbon actif :

L'adsorption repose sur l'attraction électrostatique entre les groupes fonctionnels du charbon actif et les molécules cationiques du vert de malachite. Toutefois, ce procédé ne détruit pas le polluant, mais le concentre sur le solide, créant un transfert de phase uniquement. La capacité d'adsorption est limitée (25–150 mg/g selon le type de charbon), entraînant une saturation rapide et nécessitante des régénérations fréquentes par désorption thermique énergivore (800–900 °C). Après chaque cycle, une perte d'efficacité progressive est observée, et le charbon saturé doit être traité ou éliminé, générant des déchets supplémentaires. De plus, la compétition d'adsorption avec d'autres polluants présents dans les effluents réduit l'efficacité globale, et la performance varie fortement selon le pH. Malgré une élimination pouvant atteindre 70–95 % pour des concentrations faibles (<50 mg/L) et un temps d'équilibre de 2 à 6 heures, ces contraintes limitent la viabilité industrielle du procédé [104].

Coagulation-floculation :

Ce procédé physico-chimique utilise des agents coagulants (sulfate d'aluminium, chlorure ferrique) pour déstabiliser les particules colloïdales et former des flocs décantables. Cependant, il reste peu efficace pour les colorants solubles comme le vert de malachite, avec des taux d'élimination de 20 à 40 % dans les meilleures conditions. Il engendre une production importante

de boues (30–50 % du volume traité), nécessitant un traitement ou une élimination ultérieure. La consommation élevée de réactifs, la sensibilité aux variations de pH, de température et de composition des effluents, ainsi que la contamination possible par des résidus métalliques, constituent d'autres inconvénients majeurs. Les doses optimales de coagulant se situent entre 200 et 500 mg/L (pH optimal 6–8 et temps de décantation de 30–60 minutes) [104].

Filtration membranaire :

Les procédés de filtration (ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse) permettent de séparer efficacement le vert de malachite, mais se heurtent à des défis techniques majeurs. Le colmatage rapide des pores par les molécules organiques provoque une baisse du débit de perméat, une augmentation de la pression transmembranaire, et donc une diminution de la durée de vie des membranes, qui doivent être remplacées fréquemment. Ces procédés nécessitent également un prétraitement pour limiter l'encrassement, fonctionnent sous pression élevée (10–80 bars), et génèrent un rétentat concentré en polluants dont l'élimination pose un réel problème environnemental. Enfin, la sélectivité des membranes n'est pas parfaite, certaines petites molécules pouvant passer à travers [105].

I.4.1.2. Méthodes biologiques

Les traitements biologiques, qui constituent la base de l'épuration des eaux usées urbaines, se révèlent inefficaces face aux colorants synthétiques. La complexité chimique de ces molécules, spécifiquement conçues pour résister aux dégradations environnementales, les rend très peu biodégradables. Le vert de malachite, par exemple, est particulièrement toxique pour les microorganismes des boues activées, inhibant leur activité métabolique même à faible concentration [104,106].

I.4.1.3. Méthodes chimiques classiques :

L'oxydation chimique conventionnelle avec des oxydants tels que le chlore ou le permanganate de potassium présente des inconvénients majeurs qui limitent leur efficacité dans le traitement des effluents colorés. Par exemple, l'utilisation du permanganate de potassium ($KMnO_4$) souffre d'une sélectivité limitée, oxydant principalement les groupes les plus facilement attaquables et laissant intactes les structures récalcitrantes comme celles du vert de malachite [107].

L'hypochlorite de sodium (NaClO), quant à lui, génère des sous-produits organochlorés, dont certains sont cancérigènes, augmentant la toxicité globale des effluents traités. Il présente aussi des problèmes de corrosion des équipements, une instabilité en solution due à sa décomposition rapide, et n'assure qu'une décoloration partielle sans minéralisation complète des composés organiques [107].

En ce qui concerne le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) utilisé seul, sa réaction directe avec les colorants est très lente et nécessite des concentrations très élevées (souvent supérieures à 1000 mg/L), ce qui augmente considérablement les coûts. Il subit également une décomposition catalytique qui réduit son efficacité, rendant son rapport performance/coût défavorable [107].

Enfin, les méthodes de réduction chimique, utilisant des agents tels que l'hydrosulfite de sodium ou le borohydrure de sodium, conduisent à une décoloration souvent temporaire, la couleur réapparaissant après ré-oxydation à l'air. Ces agents réducteurs sont dangereux à manipuler, peuvent générer des composés soufrés malodorants, nécessitent des conditions très basiques (pH > 11) et produisent des produits instables [107].

Des études par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse ont également révélé la formation de sous-produits chlorés potentiellement plus toxiques que les composés parents lors de la chloration du vert de malachite [107].

De plus, l'emploi de ces réactifs chimiques provoque une forte salinisation des effluents, créant une pollution secondaire difficile à contrôler. Cette augmentation de la salinité est particulièrement préoccupante dans les milieux aquatiques, où elle peut dégrader la qualité de l'eau et perturber les écosystèmes [107].

L'inefficacité des oxydants conventionnels, la production de sous-produits indésirables et la pollution secondaire qui en résulte soulignent la nécessité de rechercher des alternatives plus appropriées et moins polluantes [107**].**

I.4.1.4. Besoin d'alternatives plus efficaces et durables

Devant les limitations des méthodes conventionnelles de traitement des effluents colorés, il apparaît évident que d'autres méthodes plus performantes et durables sont nécessaires. L'analyse critique des procédés classiques révèle plusieurs défaillances systémiques**:**

1. **Transfert vs destruction :** Les méthodes physiques (adsorption, filtration) ne détruisent pas les polluants mais les déplacent simplement [108,109**].**
2. **Sélectivité insuffisante :** Les oxydants chimiques manquent de spécificité [108].
3. **Sous-produits problématiques :** Formation de composés parfois plus toxiques que les polluants initiaux [108,109].
4. **Coûts opératoires élevés :** Grande consommation de réactifs et d'énergie [108].
5. **Efficacité partielle :** Décoloration sans minéralisation complète [109].
6. **Conditions opératoires strictes :** Nécessité de contrôler précisément pH, température, concentrations… [108].

Ces limitations sont illustrées dans le tableau comparatif ci-dessous :

Tableau 3: Comparaison des méthodes conventionnelles et avancées pour le traitement des colorants. [108,109,112]

Méthode	Efficacité (%)	Temps	Coût (€/m³)	Sous-produits	Minéralisation
Charbon actif	85-95	4h	15-25	Charbon saturé	Non
Coagulation	20-40	1h	5-8	Boues (30-50%)	Non
NaClO	60-80	30min	3-5	Organochlorés	Partielle
H_2O_2 seul	25-45	6h	20-30	Aucun	Très faible
Photocatalyse	90-98	1-2h	8-12	CO_2, H_2O	Complète
Électrochimie	95-100	20-60min	10-15	CO_2, H_2O	Complète

Face à ce constat, la recherche d'alternatives a été stimulée par des réglementations environnementales de plus en plus strictes, une demande accrue de technologies propres, le développement des nanomatériaux, une compréhension approfondie des processus radicalaires, la nécessité de réduire les coûts énergétiques et la disponibilité de l'énergie solaire [110].

Dans ce contexte, les POA (Procédés d'Oxydation Avancée) se sont révélés être une alternative prometteuse grâce à leur capacité à minéraliser complètement les polluants récalcitrants ou à les convertir en composés plus biodégradables et moins toxiques [110]. Ces techniques, reposant sur la génération de radicaux hydroxyles (•OH), sont particulièrement efficaces pour dégrader des molécules complexes et résistantes comme le vert de malachite, tout en diminuant les impacts environnementaux.

Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène et l'oxydation électrochimique se sont avérées efficaces pour le traitement du vert de malachite. Elles produisent des espèces radicalaires très réactives capables de décomposer les structures moléculaires complexes des colorants, réduisent l'utilisation de réactifs chimiques, et limitent la production de sous-produits dangereux [111, 112]. Notamment, l'oxydation électrochimique s'impose comme une option économique, évolutive à grande échelle et facilement intégrable dans les systèmes existants de traitement des eaux usées [111].

En conclusion, la transition vers les POA constitue une avancée majeure pour un traitement plus efficace, durable et respectueux de l'environnement des effluents colorés.

I.4.2. Procédé d'Oxydation Avancée

I.4.2.1. Définition et principes fondamentaux des POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) constituent une famille de techniques de traitement des effluents fondées sur la production in situ d'espèces radicalaires hautement réactives, principalement le radical hydroxyle (OH•). Ce radical possède un potentiel d'oxydation extrêmement élevé (E° = 2,8 V/ESH), nettement supérieur à celui des oxydants conventionnels comme le chlore (E° = 1,36 V/ESH) ou l'ozone (E° = 2,07 V/ESH), ce qui lui confère une capacité remarquable à dégrader des composés organiques récalcitrants, tels que le vert de malachite, jusqu'à leur minéralisation complète en CO_2, H_2O et ions inorganiques [113,114].

L'attaque des radicaux hydroxyles sur les molécules organiques se fait principalement selon trois mécanismes **:**

• L'abstraction d'un atome d'hydrogène, formant une molécule d'eau et un radical organique.
• L'addition électrophile sur des liaisons insaturées.

• Le transfert d'électrons.

La non-sélectivité des radicaux hydroxyles constitue un avantage majeur dans le traitement d'effluents complexes contenant une variété de polluants organiques, comme c'est fréquemment le cas dans les rejets industriels. Ces radicaux réagissent de manière efficace avec des molécules de structures diverses, assurant ainsi une dégradation étendue et efficace des contaminants [113].

I.4.2.2. Classification des POA

Une classification des POA peut être établie selon différents critères, comme suit [115,116] :

1. Selon **la phase réactionnelle** :

   • POA homogènes : Tous les réactifs sont dans la même phase, généralement liquide ;
   • POA hétérogènes : Présence d'au moins deux phases, par exemple solide-liquide dans le cas de la photocatalyse hétérogène.

2. Selon **la méthode de génération des radicaux** :

   • POA chimiques **:** Utilisation de réactifs chimiques comme le H_2O_2, O_3 ou le réactif de Fenton.
   • POA photochimiques **:** Activation par rayonnement UV ou visible (ex. UV/H_2O_2, UV/O_3, photo-Fenton).

   • POA électrochimiques **:** Génération électrochimique des oxydants (ex. électro-Fenton, oxydation anodique).

   • POA sonochimiques **:** Utilisation des ultrasons pour générer des radicaux.

   • POA plasma **:** Utilisation de plasma froid**.**

3. Selon **le mécanisme prédominant** :

   • POA basés sur la génération de radicaux hydroxyles.

   • POA basés sur d'autres espèces oxydantes ($O_2^{\bullet-}$, $SO_4^{\bullet-}$, etc.).

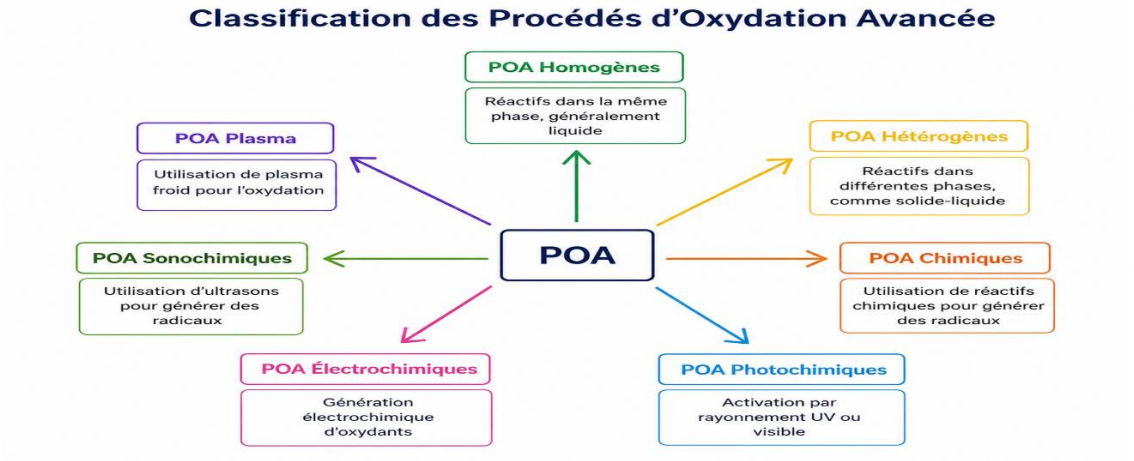


Figure 7: Classification des procèdes d'oxydation avancée.

I.4.2.3. Mécanismes généraux de formation des espèces réactives

Les mécanismes de formation des espèces réactives varient selon le type de POA employé. Dans le cadre de ces procédés, deux voies principales de formation des espèces réactives ont été étudiées [117, 118] :

1. **Formation de radicaux hydroxyles :**

   • Photolyse de H_2O_2 : $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH\bullet$.

   • Réaction de Fenton : $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\bullet + OH^-$.

   • Oxydation anodique de l'eau : $H_2O \rightarrow OH\bullet + H^+ + e^-$.

   • Photocatalyse : $h^+ + H_2O \rightarrow OH\bullet + H^+$.

La Figure 07 représente les principales propriétés du radical hydroxyle mises en jeu dans les POA.

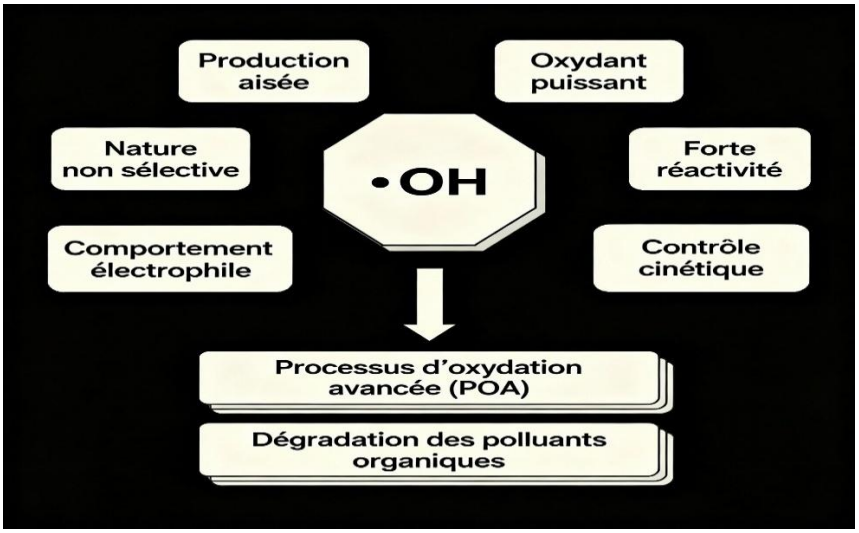


Figure 8: Propriétés des radicaux hydroxyles OH•.

2. **Formation d'autres espèces réactives oxygénées (ERO) :**

• Radical superoxyde ($O_2^{\bullet -}$).

• Radical hydroperoxyle ($HO_2^{\bullet}$).

• Oxygène singulet ($^1O_2$).

• Ozone (O_3).

• Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

I.4.2.4. Facteurs influençant l'efficacité des POA

Plusieurs paramètres clés influencent l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA). Parmi ces facteurs, les recherches ont permis d'identifier les suivants, Comme le résume la figure 08 [119,120].

• **pH du milieu :** Le pH affecte significativement la spéciation des réactifs, la stabilité des radicaux et les propriétés de surface des catalyseurs. Pour la dégradation du vert de malachite par photocatalyse, l'efficacité optimale a été observée dans un milieu légèrement acide (pH 5-6).
• **Concentration en oxydants :** Des résultats expérimentaux ont révélé l'existence d'une

concentration optimale en H_2O_2 ou O_3. Au-delà de cette concentration, ces espèces peuvent agir comme piégeurs de radicaux, réduisant ainsi l'efficacité du traitement.

• **Présence d'ions inorganiques** : Certains ions, tels que les carbonates, bicarbonates et chlorures, peuvent inhiber l'action des POA en piégeant les radicaux hydroxyles. Cette observation est particulièrement pertinente pour le traitement d'effluents réels, où ces ions sont fréquemment présents.

• **Intensité lumineuse et longueur d'onde :** Dans le cadre des procédés photochimiques, l'intensité lumineuse et la longueur d'onde sont des facteurs cruciaux pour l'activation des catalyseurs et la génération de paires électron-trou. La régulation optimale de ces paramètres est essentielle pour maximiser la dégradation des polluants.

• **Température :** Bien que les POA fonctionnent généralement à température ambiante, une augmentation de la température peut accélérer certaines réactions. Cependant, elle peut également favoriser la recombinaison des radicaux, ce qui pourrait réduire l'efficacité globale du processus.



Figure 9: Paramètres clés influençant l'efficacité des procédés d'oxydation avancée (POA).

I.4.3. Photocatalyse hétérogène

I.4.3.1. Principe et mécanisme fondamental

La photocatalyse hétérogène repose sur l'utilisation d'un semi-conducteur qui, sous l'effet d'un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à sa bande interdite, génère des paires électron-trou capables d'initier des réactions d'oxydoréduction à la surface du catalyseur comme l'illustre la Figure 09 [121, 122].

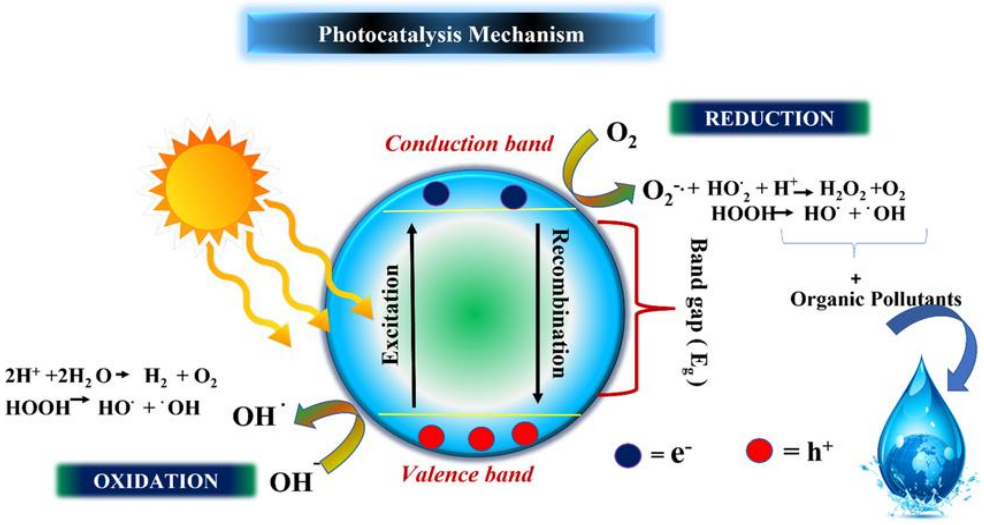


Figure 10: mécanisme de la photocatalyse. (Balu et al. (2024), RSC Advances, 14, 14392-14424).

I.4.3.2. Matériaux photocatalytiques

Différents matériaux photocatalytiques ont été étudiés, avec une attention particulière portée sur les oxydes métalliques semi-conducteurs, dont les propriétés ont été évaluées selon leur efficacité à dégrader le vert de malachite :

• **Dioxyde de titane (TiO_2)** : Ce photocatalyseur a été largement utilisé en raison de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité, de son faible coût et de son activité photocatalytique élevée. Les expériences ont révélé que la phase anatase présente la meilleure activité photocatalytique, suivie par un mélange anatase-rutile, tel que le TiO_2 P25 Degussa [121].

• **Oxyde de zinc (ZnO)** : Les essais comparatifs ont montré que ZnO présente parfois une activité photocatalytique supérieure à celle de TiO_2 pour certains colorants, bien que sa photocorrosion en milieu acide limite son application [121].

• **Autres semi-conducteurs :** D'autres matériaux, tels que Fe_2O_3, WO_3, SnO_2 et CeO_2, ont également été testés. Cependant, leurs performances se sont avérées inférieures à celles de TiO_2 et ZnO pour la dégradation du vert de malachite [121].

• **Matériaux composites et dopés :** Des stratégies de dopage et de création d'hétérojonctions ont été utilisées pour améliorer l'efficacité photocatalytique. Par exemple, le dopage avec des métaux (Fe, Cu, Ag) réduit la recombinaison des charges, et le dopage avec des non-métaux (N, S, C) permet l'activation par la lumière visible [123–125].

I.4.3.3. Facteurs influençant l'efficacité photocatalytique

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène est influencée par plusieurs paramètres, qui ont été identifiés au cours des recherches [121,123].

• **Propriétés du catalyseur** : La phase cristalline, la taille des particules, la surface spécifique et la présence de défauts influencent considérablement l'activité photocatalytique**.**
• **Intensité et spectre lumineux :** L'efficacité photocatalytique augmente avec l'intensité lumineuse jusqu'à un certain seuil, au-delà duquel la recombinaison des charges devient prédominante.
• **pH du milieu :** Le pH affecte la charge de surface du catalyseur et la forme ionique du colorant, influençant ainsi l'adsorption et la dégradation. Un pH légèrement acide (5-6) s'est avéré optimal pour la dégradation du vert de malachite.

• **Concentration en catalyseur :** Une concentration optimale en catalyseur, généralement entre 0,5 et 2 g/L, a été identifiée. Une concentration trop élevée peut réduire l'efficacité en raison de l'effet d'écran.

• **Concentration initiale en colorant :** L'efficacité de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant, en raison de la saturation des sites actifs du catalyseur et de l'absorption de la lumière par les molécules de colorant.

• **Présence d'oxygène dissous** : L'oxygène joue un rôle crucial comme accepteur d'électrons et prévient la recombinaison des paires électron-trou.

• **Présence d'ions inorganiques :** Certains ions (CO_3^{2-}, HCO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) peuvent inhiber la photocatalyse en piégeant les radicaux hydroxyles ou en s'adsorbant sur les sites actifs du catalyseur.

I.4.3.4. Applications aux colorants et cas spécifique du vert de malachite

La photocatalyse hétérogène s'est montrée particulièrement efficace pour la dégradation des colorants, comme le vert de malachite comme le montre la Figure 10, le mécanisme conduit à la dégradation du vert de malachite sous irradiation, en raison de plusieurs facteurs :

• **Dégradation non sélective :** Les radicaux hydroxyles attaquent différentes classes de colorants, ce qui rend le procédé applicable à une large gamme d'effluents colorés.
• **Minéralisation complète :** Contrairement aux procédés physiques qui transfèrent la pollution, la photocatalyse peut conduire à une minéralisation complète des colorants [122,124].
• **Fonctionnement à température et pression ambiantes :** Cette caractéristique permet de réduire les coûts opérationnels.

• **Utilisation de l'énergie solaire** : L'utilisation de catalyseurs dopés ou de composites permet d'activer le processus photocatalytique avec la lumière solaire, ce qui réduit encore les coûts énergétiques [123–125].

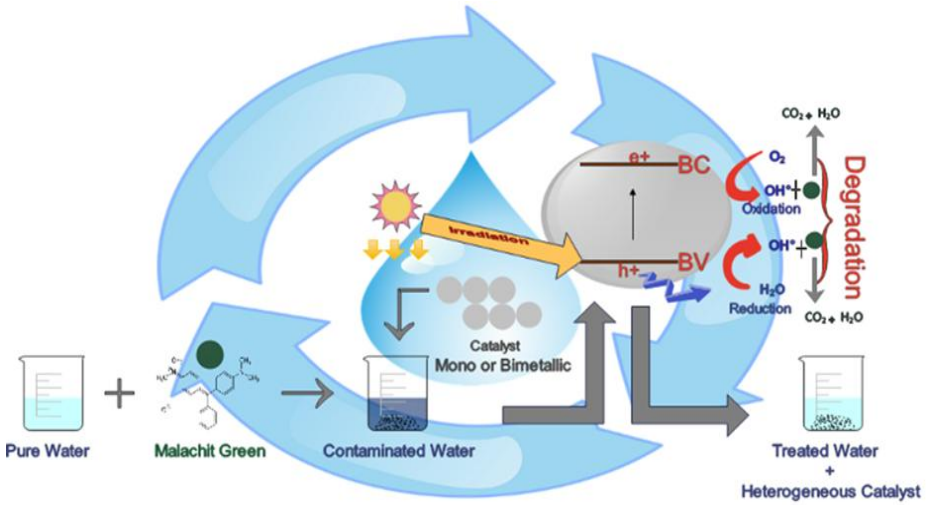


Figure 11: procédés d'élimination du vert de malachite par photocatalyse.

Pour le cas du vert de malachite, plusieurs points ont été observés : [126–128]

- **Sensibilité de la structure triphénylméthane** à l'attaque des radicaux hydroxyles, entraînant une décoloration rapide.
- **Formation d'intermédiaires hydroxylés** et la dégradation des cycles aromatiques, confirmée par les analyses LC-MS.
- **Réduction de la toxicité** des effluents après traitement photocatalytique, vérifiée par les tests écotoxicologiques sur Daphnia magna.
- **Facilité de récupération du catalyseur**, notamment grâce à son immobilisation sur des supports d'argile.

I.4.3.5. Limitations et améliorations possibles

Malgré les nombreux avantages de la photocatalyse hétérogène dans le traitement des polluants organiques, diverses limitations ont été identifiées pouvant entraver son efficacité et sa mise en œuvre à grande échelle [126]. Ces limitations englobent :

La limitation d'activation par la lumière visible est observée dans le cas des photocatalyseurs conventionnels tels que le dioxyde de titane (TiO_2), qui nécessitent principalement l'utilisation de la lumière ultraviolette (UV) pour leur activation, cette dernière ne représentant que moins de 5 % du spectre solaire. Ceci restreint leur efficacité, car la majeure partie de l'énergie solaire, ainsi que de la lumière disponible, se trouve dans le spectre visible. Diverses approches ont été étudiées afin

de pallier à cette contrainte, parmi lesquelles le dopage avec des métaux de transition (comme Fe, Cu, Ni) ou des non-métaux (comme N, S, C), qui offrent la possibilité de moduler la bande interdite du photocatalyseur et de le rendre réactif à la lumière visible [127]. Par ailleurs, l'emploi de matériaux composites ou de nanostructures hybrides, associés à des sensibilisateurs optiques, a donné des résultats encourageants en vue d'augmenter l'efficacité de l'activation sur une gamme plus large du spectre solaire [128].

Rapidité de la recombinaison des paires électron-trou : La recombinaison des électrons (e^-) et des trous (h^+) engendrés par l'interaction avec la lumière constitue un facteur limitant crucial dans les dispositifs de photocatalyse. Cette recombinaison entraîne une diminution de l'efficacité quantique du processus en réduisant la disponibilité des espèces réactives impliquées dans la dégradation des polluants. Diverses propositions ont été avancées afin de réduire ce phénomène, notamment la conception d'hétérojonctions entre des semi-conducteurs différents, favorisant ainsi une séparation des charges plus efficace [127]. L'intégration de pièges à électrons tels que l'oxygène moléculaire (O_2) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) a également été expérimentée afin d'inhiber la recombinaison et de stimuler la production d'espèces réactives [128].

Problèmes liés à la récupération du catalyseur en suspension : L'emploi de catalyseurs en suspension présente des défis significatifs en matière de séparation et de récupération post-traitement, notamment pour les nanoparticules, dont l'élimination efficace du milieu réactionnel peut s'avérer complexe. Afin de résoudre cette problématique, différentes stratégies ont été mises en place, telles que la fixation du catalyseur sur des supports inactifs tels que des substrats en verre, en céramique ou en polymères [126]. Par ailleurs, l'emploi de supports magnétiques facilite la récupération du catalyseur grâce à l'application d'un champ magnétique externe [128]. Les catalyseurs immobilisés sur des supports poreux tels que l'argile ont également démontré un équilibre satisfaisant entre l'efficacité catalytique et la facilité de régénération [126].

La formation d'intermédiaires potentiellement nocifs peut survenir lors du processus de photocatalyse, malgré la capacité de ce dernier à dégrader les colorants en produits inorganiques. Ces coproduits pourraient poser un risque pour l'environnement si leur décomposition totale n'est pas garantie [127]. Des études ont démontré que l'optimisation des paramètres opérationnels, tels que le réglage du pH, l'intensité lumineuse et la concentration du catalyseur, peut réduire la formation de ces espèces intermédiaires [128]. De plus, des stratégies de traitement combiné

(comme la photocatalyse suivie de la biodégradation ou de l'adsorption) ont été étudiées afin d'assurer une détoxification totale des effluents traités [129].

La désactivation du catalyseur, résultant de l'accumulation de sous-produits organiques et de la perte de surface active, peut restreindre la durabilité du photocatalyseur. La régénération du catalyseur revêt une importance capitale afin de préserver l'efficacité du processus [127]. Diverses méthodes de régénération ont été mises au point, telles que le traitement thermique ou chimique du catalyseur afin d'éliminer les sous-produits adsorbés et de restaurer sa surface active [128]. Les résultats obtenus indiquent que l'application de la régénération périodique contribue à étendre la durabilité des catalyseurs et à garantir leur réutilisation sur plusieurs cycles [129].

Ces améliorations, notamment l'optimisation des caractéristiques des photocatalyseurs, la régulation de la recombinaison des charges et la récupération du catalyseur, contribuent à résoudre bon nombre des contraintes actuelles de la photocatalyse hétérogène [126]. Ces stratégies contribuent à l'augmentation de l'intérêt pour cette technologie dans le domaine du traitement des colorants et des polluants organiques complexes, ce qui la rend plus viable et durable à une échelle industrielle [127].

I.4.4. Oxydation électrochimique

I.4.4.1. Principe et mécanismes fondamentaux

L'oxydation électrochimique est un procédé d'oxydation avancée basé sur le transfert d'électrons entre une électrode et les polluants dissous dans une solution. Ce procédé est largement utilisé pour le traitement des effluents contenant des substances organiques récalcitrantes, telles que les colorants. Le principe fondamental repose sur l'application d'un potentiel ou d'un courant entre deux électrodes immergées dans une solution contenant les polluants à dégrader [126]. À l'anode, plusieurs mécanismes d'oxydation peuvent se produire :

- **Oxydation directe des polluants** : Les molécules de colorant s'adsorbent à la surface de l'anode et subissent un transfert d'électrons direct, ce qui conduit à leur oxydation. Ce mécanisme est généralement plus lent mais plus sélectif par rapport à d'autres formes d'oxydation, avec une cinétique suivant généralement un ordre pseudo-premier. La

constante de vitesse est proportionnelle à la surface spécifique de l'électrode, ce qui indique que la réactivité dépend fortement des propriétés de l'électrode. [127]

- **Oxydation indirecte via des espèces réactives générées à l'anode** : L'eau est oxydée à la surface de l'anode pour former des radicaux hydroxyles adsorbés (OH•), qui jouent un rôle crucial dans l'oxydation des polluants en solution. Ces radicaux peuvent être fortement liés à la surface de l'anode (dans le cas des anodes "actives") ou faiblement liés (dans le cas des anodes "non actives"), ce qui influence la dynamique de l'oxydation.
- **Génération d'oxydants secondaires** : En présence d'ions tels que le chlorure (Cl^-), le bromure (Br^-) ou le sulfate ($SO4^{2-}$), des oxydants secondaires comme le chlore actif (Cl2, HOCl, OCl^-), les peroxodisulfates ($S2O8^{2-}$) ou l'ozone (O_3) peuvent être générés. Ces oxydants secondaires contribuent à l'oxydation des polluants, et leur formation est influencée par le type d'électrolyte et les conditions opératoires. [128]

À la cathode, la réduction de l'oxygène dissous génère du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), un oxydant puissant qui peut participer à des réactions de type Fenton en présence d'ions ferreux (Fe^{2+}), augmentant ainsi l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique. [129]

I.4.4.2. Types d'anodes et leur influence sur le mécanisme d'oxydation

Le choix de l'anode est crucial pour déterminer l'efficacité du procédé d'oxydation électrochimique. Divers types d'anodes influencent de manière significative le mécanisme d'oxydation et les résultats du traitement. [126]

- **Anodes "actives"** : Ces électrodes (par exemple, le platine (Pt), l'oxyde d'iridium (IrO2) et l'oxyde de ruthénium (RuO2)) présentent une forte interaction avec les radicaux hydroxyles, favorisant la formation d'oxydes métalliques supérieurs, ce qui conduit à une oxydation sélective des polluants. Bien que ces anodes soient efficaces pour certaines transformations, elles sont généralement moins efficaces pour la minéralisation complète des polluants.
- **Anodes "non actives"** : Ces électrodes (telles que le diamant dopé au bore (BDD), l'oxyde d'étain (SnO2), et l'oxyde de plomb (PbO2)) interagissent faiblement avec les radicaux hydroxyles, permettant leur action directe sur les polluants en solution. Les anodes BDD,

en particulier, offrent des performances exceptionnelles pour la minéralisation complète des colorants, en raison de leur stabilité chimique et de leur capacité à produire de grandes quantités de radicaux hydroxyles. [127]

- **Anodes mixtes et composites** : L'utilisation de matériaux composites ou de mélanges d'anodes a été explorée pour combiner les avantages des différentes électrodes. Par exemple, les anodes Ti/RuO2-SnO2 ont montré un bon compromis entre la stabilité, le coût et l'efficacité pour le traitement de colorants complexes, offrant une solution potentiellement plus économique et stable à long terme. [128]

Les principales caractéristiques des anodes influençant leur efficacité sont : [127,128]

- **La surtension d'oxygène** : Une surtension élevée favorise la génération de radicaux hydroxyles et améliore ainsi l'efficacité de l'oxydation.
- **La conductivité électrique** : Une conductivité optimale permet un transfert d'électrons efficace entre l'électrode et la solution.
- **La stabilité chimique et électrochimique** : Les anodes doivent être résistantes à la corrosion et à l'usure pendant le processus électrochimique.
- **La surface active et la porosité** : Une surface plus active et plus poreuse augmente la capacité de l'électrode à interagir avec les polluants, optimisant ainsi la dégradation.
- **Le coût et la disponibilité** : Le coût des matériaux utilisés dans la fabrication des anodes est également un facteur déterminant pour leur adoption à grande échelle.

I.4.4.3. Oxydation directe versus indirecte

Les deux mécanismes d'oxydation électrochimique directe et indirecte présentés dans la figure 11 diffèrent par la manière dont ils oxydent les polluants et leurs effets sur l'efficacité globale du procédé. [126,129]

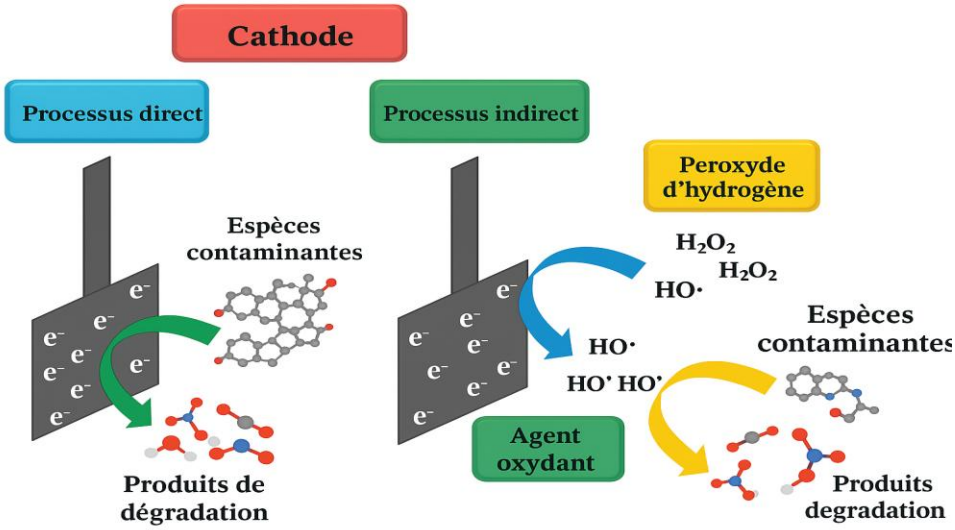


Figure 12: Représentation schématique des processus de dégradation électrochimique des espèces polluantes.

- **Oxydation directe** : Ce mécanisme implique un transfert d'électrons direct entre l'anode et le polluant adsorbé à la surface de l'électrode. Cette méthode est généralement plus sélective et moins énergivore. Toutefois, elle est limitée par la diffusion des polluants vers l'électrode et est particulièrement efficace pour les molécules électroactives. La cinétique de cette réaction suit généralement un ordre pseudo-premier, et la constante de vitesse est influencée par la surface spécifique de l'électrode.
- **Oxydation indirecte** : Ce mécanisme repose sur des espèces oxydantes générées électrochimiquement, telles que les radicaux hydroxyles (OH•), le chlore actif (C_{l2}, HOCl), ou les peroxodisulfates ($S_2O_8^{2-}$). Ces espèces réactives agissent sur les polluants dissous, et leur action ne nécessite pas l'adsorption des polluants à la surface de l'électrode. L'oxydation indirecte est souvent moins sélective mais plus efficace pour la minéralisation complète des polluants, et elle permet de traiter de plus grandes quantités de polluants en raison de la diffusion des oxydants dans la solution. Cependant, ce mécanisme consomme généralement plus d'énergie. [127]

I.4.4.4. Facteurs influençant l'efficacité de l'oxydation électrochimique

L'efficacité de l'oxydation électrochimique est influencée par plusieurs paramètres clés, qui peuvent être ajustés pour optimiser le procédé en fonction des objectifs de traitement des polluants. [128, 129]

- **Matériau d'électrode** : La nature de l'anode joue un rôle crucial dans l'efficacité du procédé. Les anodes modifiées avec des matériaux comme le diamant dopé au bore (BDD) ont montré une grande efficacité pour la minéralisation des colorants. Les caractéristiques de l'électrode, telles que la surtension d'oxygène et la conductivité, déterminent la réactivité de l'anode et influencent directement les mécanismes d'oxydation.
- **Densité de courant** : L'augmentation de la densité de courant améliore généralement l'efficacité de dégradation des polluants, jusqu'à un certain seuil au-delà duquel l'efficacité peut diminuer en raison de réactions parasites, comme l'évolution de l'oxygène. Pour la dégradation du vert de malachite, une densité de courant optimale a été déterminée entre 20 et 30 mA/cm², offrant un compromis entre efficacité et consommation énergétique.
- **Composition de l'électrolyte** : La composition de l'électrolyte influe sur la génération d'oxydants secondaires. Par exemple, la présence d'ions chlorure accélère la décoloration des colorants mais peut entraîner la formation de sous-produits organochlorés. D'autres ions, tels que les ions sulfates, favorisent la génération de peroxodisulfates, qui sont particulièrement efficaces pour la minéralisation des polluants organiques.
- **PH du milieu** : Le pH affecte la spéciation des polluants et l'efficacité des oxydants générés. Pour la dégradation du vert de malachite, un pH légèrement acide à neutre (5-7) s'est avéré optimal pour maximiser la production de radicaux hydroxyles tout en maintenant une bonne stabilité de l'anode et des autres espèces réactives.
- **Température** : L'augmentation de la température améliore généralement la cinétique de dégradation en accélérant les réactions d'oxydation. Cependant, des températures trop élevées peuvent réduire la solubilité de l'oxygène et altérer la stabilité de certains oxydants comme le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), ce qui peut limiter l'efficacité globale du procédé.
- **Configuration de la cellule** : La géométrie des électrodes, leur espacement et le régime hydrodynamique dans la cellule électrochimique sont des facteurs déterminants pour optimiser le transfert de masse et la diffusion des polluants vers les électrodes. Les

configurations de cellules divisées, non divisées ou microfluidiques peuvent affecter la performance du système, selon la configuration spécifique du procédé.

- **Concentration initiale en polluant** : L'efficacité de dégradation est influencée par la concentration initiale du colorant. Une concentration élevée nécessite souvent un temps de traitement plus long ou des densités de courant plus élevées pour obtenir une dégradation complète. La cinétique de dégradation suit généralement un modèle de pseudo-premier ordre, et les tests ont montré que des concentrations plus faibles permettent une dégradation plus rapide et plus complète.

I.4.4.5. Applications aux colorants et cas spécifique du vert de malachite

L'oxydation électrochimique présente plusieurs avantages pour le traitement des effluents contenant des colorants, ce qui a été confirmé par l'application spécifique au vert de malachite. Les résultats obtenus ont mis en évidence les points suivants :

Efficacité élevée : Des taux de décoloration supérieurs à 99% et des taux de minéralisation variant entre 85% et 95% ont été obtenus, même à des concentrations élevées de 100-200 mg/L de vert de malachite. Cela démontre l'efficacité du procédé pour traiter des concentrations élevées de polluants organiques.

Versatilité : Le procédé a montré son efficacité pour traiter différentes classes de colorants, incluant les colorants azoïques, triphénylméthanes et anthraquinoniques. Les conditions opératoires peuvent être ajustées pour maximiser l'efficacité en fonction du type de colorant.

Robustesse : Contrairement à certains procédés biologiques, l'oxydation électrochimique reste efficace même en présence de colorants toxiques. Ce procédé peut traiter des effluents fortement chargés, sans être inhibé par la toxicité des colorants.

Facilité d'automatisation et de contrôle : Le courant ou le potentiel appliqué peut être facilement ajusté en fonction de la charge polluante, permettant une optimisation en temps réel du procédé. Cette caractéristique rend l'oxydation électrochimique adaptable à différentes conditions de traitement et permet un contrôle précis du procédé.

Compatibilité avec d'autres traitements : L'oxydation électrochimique a montré des synergies intéressantes lorsqu'elle est couplée avec d'autres procédés, comme la photocatalyse ou les traitements biologiques, ce qui permet d'améliorer l'efficacité globale du traitement et de réduire les coûts opérationnels. [126,127]

Dans le cas spécifique du vert de malachite, plusieurs observations clés ont été faites :

- La structure cationique du vert de malachite favorise son oxydation directe à l'anode, particulièrement à pH neutre où la molécule est majoritairement sous forme cationique.
- L'analyse des intermédiaires de dégradation par LC-MS a révélé des voies de dégradation distinctes selon le type d'anode utilisé, avec une prédominance de la N-déméthylation et de l'hydroxylation.
- Les tests de toxicité ont montré une réduction significative de la toxicité après traitement électrochimique, même en présence d'ions chlorure.
- L'utilisation d'anodes modifiées avec des catalyseurs bimétalliques a permis de réduire la consommation énergétique tout en maintenant une efficacité élevée. [128, 129]

I.4.4.6. Couplage avec d'autres techniques

L'oxydation électrochimique a été combinée avec d'autres procédés pour améliorer l'efficacité globale du traitement, donnant lieu à des synergies intéressantes. [127, 128]

- **Électro-Fenton** : En couplant l'électrogénération de H_2O_2 à la cathode avec l'ajout de Fe^{2+}, une amélioration significative de l'efficacité de minéralisation a été obtenue grâce à la génération de radicaux hydroxyles via la réaction de Fenton. Ce procédé est particulièrement efficace à pH acide (2-4).
- **Photo-électro-Fenton** : L'ajout d'une irradiation UV au procédé électro-Fenton a permis d'améliorer encore l'efficacité, grâce à la photo-réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} et à la photolyse des complexes Fe (III)-carboxylate formés comme intermédiaires de dégradation.
- **Sono-électrochimie** : L'application simultanée d'ultrasons et d'un traitement électrochimique a montré des effets synergiques, notamment une amélioration du transfert de masse et une activation de la surface des électrodes, augmentant ainsi l'efficacité globale du traitement.

- **Couplage électrochimie-photocatalyse** : Cette combinaison permet de bénéficier des avantages des deux procédés : la photocatalyse génère des radicaux hydroxyles tandis que l'application d'un champ électrique améliore la séparation des charges et réduit la recombinaison électron-trou, optimisant ainsi le processus de dégradation.
- **Prétraitement électrochimique suivi de biodégradation** : L'oxydation électrochimique partielle transforme les colorants récalcitrants en composés plus biodégradables, permettant un traitement biologique conventionnel plus économique.

Ces approches combinées offrent des perspectives prometteuses pour le traitement d'effluents complexes contenant des colorants, en maximisant l'efficacité et en réduisant les coûts opérationnels. [129]

I.4.5. Critères de choix des POA pour ce travail

La sélection des procédés d'oxydation avancée (POA) pour la dégradation du vert de malachite a été guidée par plusieurs critères, soigneusement évalués afin de déterminer les technologies les plus efficaces et adaptées aux besoins du traitement des effluents contenant ce colorant.

I.4.5.1. Efficacité de dégradation et de minéralisation

L'efficacité des différents POA a été évaluée pour la dégradation du vert de malachite, et les procédés de photocatalyse hétérogène ainsi que d'oxydation électrochimique se distinguent par des taux de décoloration supérieurs à 95% en moins de 60 minutes [130], des niveaux de minéralisation (réduction du COT) compris entre 85 et 95% en fin de traitement[130] , une aptitude à traiter des concentrations élevées de 50 à 200 mg/L représentatives des effluents réels[131] , et une efficacité maintenue en présence d'autres composés organiques et inorganiques[131]. Ces performances sont attribuées à la génération efficace de radicaux hydroxyles et d'autres espèces réactives, ainsi qu'à la possibilité d'une attaque directe des polluants à la surface des catalyseurs ou des électrodes.

I.4.5.2. Considérations économiques et énergétiques

L'analyse économique a pris en compte plusieurs facteurs clés, notamment les coûts d'investissement (équipements et matériaux), les coûts opérationnels (énergie, réactifs et

maintenance), la durée de vie des catalyseurs et des électrodes, la possibilité d'utilisation de l'énergie solaire pour la photocatalyse, ainsi que la consommation énergétique spécifique (kWh/g de polluant éliminé ou kWh/g de COT éliminé). L'analyse a révélé que la photocatalyse hétérogène, notamment avec des catalyseurs supportés sur argile, présente un excellent rapport coût-efficacité, particulièrement lorsque l'énergie solaire est utilisée [132]. En revanche, l'oxydation électrochimique, bien que plus énergivore, permet un contrôle précis du procédé et une facilité d'automatisation, ce qui en fait une technologie adaptée pour des applications à grande échelle [133].

I.4.5.3. Faisabilité technique et simplicité opérationnelle

Les critères pratiques retenus couvrent la disponibilité et la facilité de préparation des catalyseurs et des électrodes, la simplicité des installations et des équipements requis, la facilité de contrôle et d'optimisation des procédés, la robustesse vis-à-vis des variations de composition des effluents, ainsi que le potentiel de mise à l'échelle pour des applications industrielles. Dans ce cadre, la photocatalyse hétérogène utilisant des catalyseurs supportés sur argile locale et l'oxydation électrochimique mettant en œuvre des anodes modifiées satisfont largement ces exigences, en raison de la simplicité des dispositifs, de la flexibilité opérationnelle et des marges d'optimisation qu'elles offrent. [133]

I.4.5.4. Impact environnemental et durabilité

L'évaluation environnementale a pris en compte la minimisation des réactifs chimiques additionnels, la non-génération de boues ou de déchets secondaires, la possibilité de récupération et de réutilisation des catalyseurs et des électrodes, l'utilisation de matériaux abondants et non toxiques tels que les argiles locales comme supports, ainsi que la réduction de l'empreinte carbone, notamment grâce à l'utilisation de l'énergie solaire. Ces critères ont favorisé la sélection de la photocatalyse hétérogène et de l'oxydation électrochimique, car ces procédés présentent un faible impact environnemental par rapport à d'autres technologies de traitement, notamment en raison de l'utilisation de matériaux naturels et de la possibilité d'exploiter l'énergie solaire pour la photocatalyse [134].

I.4.5.5. Complémentarité et synergie des procédés sélectionnés

Un facteur déterminant a été la complémentarité entre la photocatalyse hétérogène et l'oxydation électrochimique :

-La photocatalyse est particulièrement efficace à faible concentration de polluants, tandis que l'oxydation électrochimique maintient son efficacité à des concentrations plus élevées.

-La photocatalyse peut utiliser l'énergie solaire, mais dépend des conditions d'ensoleillement, alors que l'oxydation électrochimique fonctionne indépendamment des conditions extérieures.

-Les mécanismes de dégradation complémentaires permettent d'attaquer le vert de malachite par différentes voies, réduisant ainsi le risque de formation d'intermédiaires récalcitrants.

-Le couplage des deux procédés permet de bénéficier d'effets synergiques, comme l'amélioration de la séparation des charges photogénérées par l'application d'un champ électrique.

Cette complémentarité justifie pleinement l'approche intégrée, combinant catalyseurs mono- et bimétalliques supportés sur argile pour la photocatalyse et l'électrochimie. [135]

I.4.6. Conclusion

Ainsi, l'analyse des procédés d'oxydation avancée pour la dégradation du vert de malachite a conduit à l'identification de la photocatalyse hétérogène et de l'oxydation électrochimique comme les technologies les plus prometteuses. Ces procédés se distinguent par leur efficacité élevée, leur impact environnemental limité et leur potentiel d'application industrielle. L'utilisation de catalyseurs mono- et bimétalliques supportés sur argile locale représente une approche innovante et durable, valorisant les ressources naturelles disponibles, notamment en Algérie, tout en offrant des performances catalytiques remarquables.

La complémentarité entre ces deux technologies ouvre la voie à des procédés hybrides, combinant les avantages de chaque approche pour un traitement plus efficace et économique des effluents contenant des colorants.

I.5. Catalyseurs et supports pour le traitement des eaux

I.5.1. Introduction : Contexte et enjeux

La dépollution des eaux est un enjeu crucial dans la protection des ressources en eau et la santé publique. La présence de polluants récalcitrants, tels que les colorants industriels, dans les effluents aqueux nécessite le développement de solutions innovantes et efficaces. À cet égard, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) ont émergé comme des technologies prometteuses pour la dégradation complète des polluants organiques. Au cœur de ces procédés, les catalyseurs jouent un rôle central en facilitant les réactions de dégradation sans être consommés, ce qui les rend essentiels pour l'efficacité, la durabilité et l'évolutivité des systèmes de traitement. [138,139]

Les catalyseurs dans les POA agissent comme des facilitateurs chimiques, en réduisant l'énergie d'activation des réactions et en générant des espèces réactives (comme les radicaux hydroxyles) qui sont responsables de la dégradation des polluants. La conception et l'optimisation de ces catalyseurs nécessitent de répondre à des critères multiples : activité catalytique élevée, durabilité, coût abordable et compatibilité environnementale. Ces défis sont d'autant plus cruciaux dans le cadre de la dégradation de polluants complexes qui présentent des structures chimiques résistantes aux méthodes de traitement traditionnelles. [139]

Une approche stratégique pour répondre à ces défis consiste à utiliser des ressources naturelles locales comme supports catalytiques, dans une logique d'économie circulaire. L'utilisation de matériaux locaux abondants permet non seulement de réduire les coûts associés à l'importation de matériaux coûteux, mais aussi d'exploiter des ressources naturellement efficaces, contribuant ainsi à la durabilité du procédé. En particulier, les argiles sont étudiées comme supports intéressants, grâce à leur faible coût, leur abondance et leurs propriétés de surface adaptées à la dispersion des matériaux catalytiques actifs. [137,140]

Cette partie propose une synthèse des connaissances actuelles sur les catalyseurs et supports utilisés dans les procédés de traitement des eaux, en mettant l'accent sur les systèmes à base d'oxydes métalliques mono- et bimétalliques supportés sur argile. L'étude des propriétés fondamentales, des mécanismes d'action et des dernières avancées dans la conception de ces catalyseurs sera abordée. En particulier, une attention particulière sera portée aux catalyseurs à base de cuivre et de nickel, supportés sur argile, qui ont été sélectionnés pour leur efficacité dans

la dégradation du vert de malachite, à la fois dans le cadre des approches photocatalytiques et électrochimiques. Les raisons de ce choix, ainsi que les bénéfices associés à ces matériaux dans ces contextes spécifiques, seront expliquées de manière détaillée. [136,137]

I.5.2. Les catalyseurs

I.5.2.1. Définition et types de catalyse

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans être consommée dans la réaction. Ce phénomène est dû à la capacité du catalyseur à modifier le chemin réactionnel, en proposant une voie alternative à l'énergie d'activation plus faible comme l'illustre bien la figure 12, diminuant ainsi la barrière énergétique à franchir pour déclencher la réaction. Cette diminution de l'énergie d'activation permet d'accélérer considérablement les vitesses de réaction sans changer l'équilibre thermodynamique du système [141,142]. Des mesures de calorimétrie différentielle (DSC) et d'autres mesures calorimétriques permettent de quantifier cette diminution et d'expliquer l'augmentation de la vitesse de réaction, en particulier la formation de radicaux réactifs dans les POA.

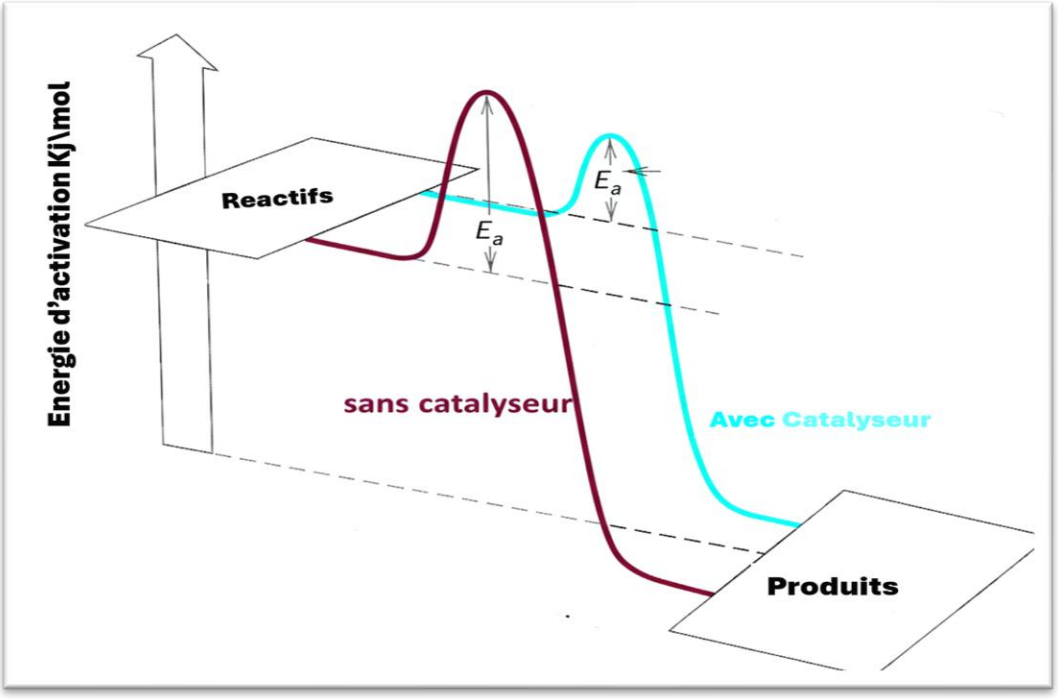


Figure 13: Effet d'un catalyseur sur l'énergie d'activation.

Les catalyseurs se divisent en deux grandes familles selon leur phase par rapport aux réactifs :
• **Catalyse homogène** : Le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (souvent liquide) (Figure 13). Les complexes métalliques solubles sont souvent utilisés comme catalyseurs homogènes en raison de leur capacité à fournir une interaction idéale entre les réactifs et les sites catalytiques. Cette interaction conduit à une activité catalytique élevée et à une sélectivité exceptionnelle pour certaines réactions [143]. Les catalyseurs métalliques solubles, tels que les complexes de platine ou de palladium, sont particulièrement efficaces dans les réactions impliquant des intermédiaires de coordination. Mais l'un des principaux inconvénients de la catalyse homogène est la séparation du catalyseur après réaction. En effet, le catalyseur étant dans la même phase que les réactifs, sa récupération est difficile et coûteuse, ce qui restreint son utilisation industrielle, notamment pour le traitement des eaux, où la récupération du catalyseur et sa réutilisation sont des conditions indispensables pour la rentabilité économique et environnementale [144].

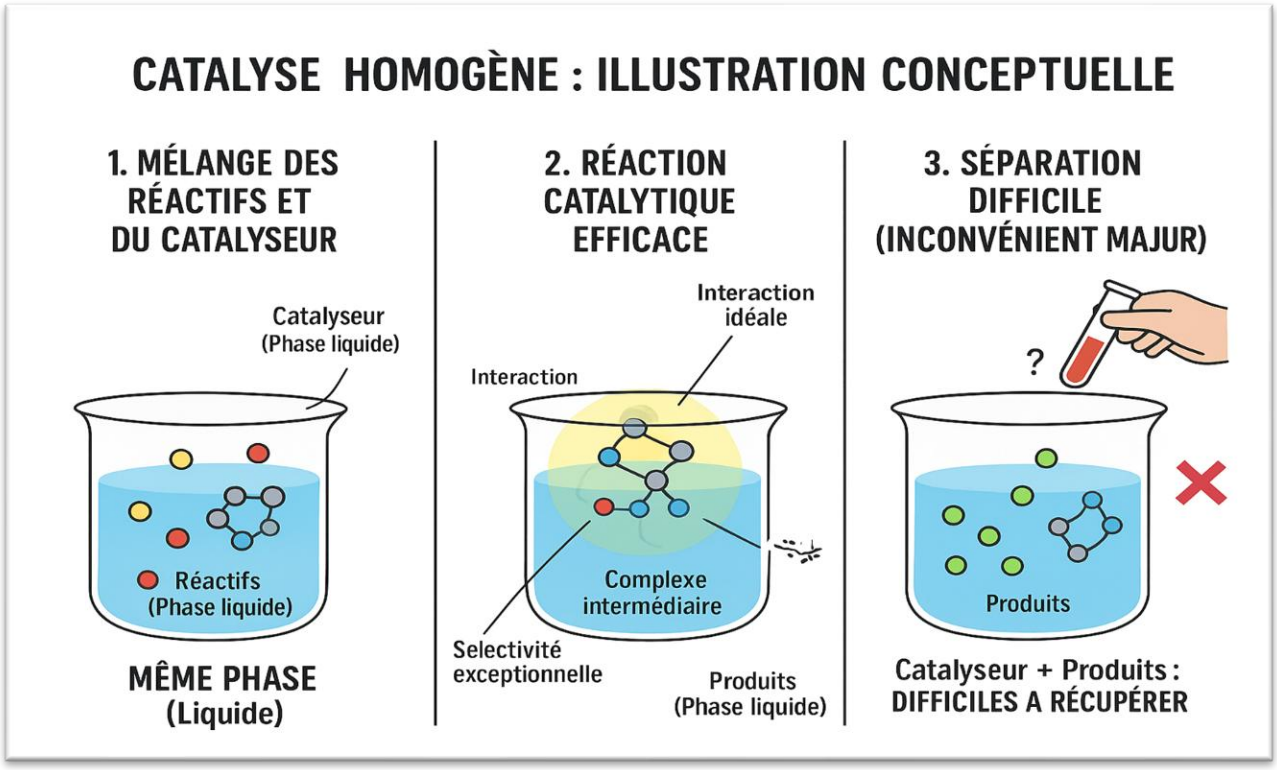


Figure 14: Mécanisme conceptuel de la catalyse homogène en solution.

• **Catalyse hétérogène :** Dans ce type de catalyse, le catalyseur (solide) et les réactifs (liquides ou gazeux) sont dans des phases différentes (Figure 14). L'un des avantages de la catalyse hétérogène est la séparation facile du catalyseur après réaction [141]. Cette séparation peut être effectuée par des méthodes simples comme la filtration, la décantation ou l'extraction, ce qui permet de récupérer et de réutiliser le catalyseur. Ce recyclage est essentiel à la rentabilité des procédés industriels. Malgré les limitations diffusionnelles qui peuvent survenir (par exemple dans les réactions de surface), la catalyse hétérogène présente des avantages pratiques et environnementaux, notamment dans les systèmes de traitement des eaux. De plus, les catalyseurs hétérogènes peuvent être multifonctionnels, combinant par exemple l'activité catalytique et l'adsorption des polluants, ce qui augmente l'efficacité des systèmes de traitement.

Grâce à ces avantages pratiques, à sa facilité d'optimisation et à son potentiel d'évolutivité industrielle, la catalyse hétérogène est préférée pour les applications de traitement des eaux. Elle permet non seulement une dégradation efficace des polluants, mais elle s'inscrit aussi dans des procédés à faible coût d'exploitation, en utilisant par exemple des supports naturels tels que les argiles locales ou d'autres matériaux abondants et peu coûteux [145,146].

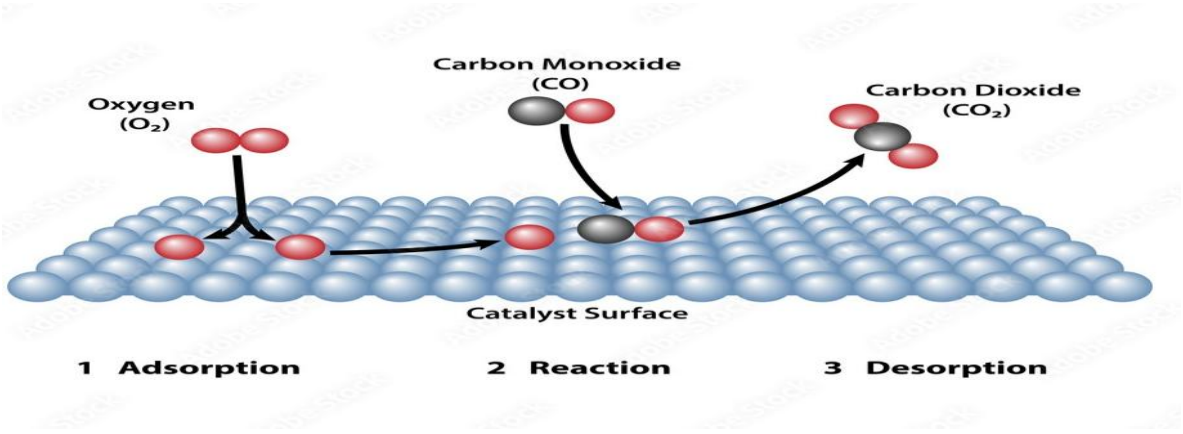


Figure 15: Mécanisme de la catalyse hétérogène : adsorption–réaction–désorption.

I.5.2.2. Propriétés fondamentales des catalyseurs hétérogènes

L'efficacité des catalyseurs hétérogènes dans les processus de traitement des eaux dépend de certaines propriétés clés. Ces propriétés affectent l'activité catalytique, la sélectivité, la durabilité et la rentabilité des processus industriels. Les propriétés des catalyseurs hétérogènes sont :

• **Surface spécifique (m^2/g) :** La surface spécifique est un paramètre important qui influence l'activité catalytique d'un matériau. Elle est généralement déterminée par adsorption d'azote selon la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) [147]. Une surface spécifique élevée permet d'avoir plus de sites actifs disponibles pour les réactifs, ce qui améliore l'interaction et accélère la réaction de dégradation. Les nanomatériaux, grâce à leur rapport surface/volume élevé, offrent un avantage considérable dans ce domaine, permettant des interactions catalytiques plus efficaces et moins coûteuses.

• **Activité catalytique :** L'activité catalytique évalue la vitesse à laquelle un catalyseur convertit les réactifs en produits dans des conditions données. Elle dépend de la nature chimique du catalyseur (métal, états d'oxydation, structure cristalline) et des conditions opératoires (pH, température, concentration des réactifs) [148].

• **Sélectivité** : La sélectivité est la capacité d'un catalyseur à orienter la réaction vers les produits souhaités, en minimisant la formation de sous-produits indésirables ou toxiques. Dans les POA, la sélectivité pour la minéralisation totale des polluants est souhaitée. Le suivi des intermédiaires réactionnels par chromatographie liquide-spectrométrie de masse permet de vérifier cette sélectivité [148].

• **Stabilité :** La stabilité d'un catalyseur est sa capacité à conserver son activité et sa structure au cours du temps et de cycles d'utilisation successifs [150].

• **Recyclabilité** : La recyclabilité évalue la capacité du catalyseur à être réutilisé plusieurs fois sans perte d'activité. Des essais de cycles successifs permettent d'apprécier cette propriété indispensable [145].

• **Prix et disponibilité** : L'emploi de matériaux abondants et bon marché (métaux de transition Fe, Cu, Ni, Mn et supports naturels argiles) est favorisé. Cette stratégie rend les procédés d'oxydation avancée plus abordables à grande échelle [151].

• **Éco-compatibilité** : L'évaluation de l'impact environnemental du catalyseur sur l'ensemble de son cycle de vie est un élément clé. Les principes de la chimie verte orientent la sélection des matériaux et des méthodes [152,153].

L'optimisation d'un catalyseur est donc un compromis entre ces différentes propriétés, qui doivent être ajustées pour obtenir le meilleur rendement du procédé, avec le coût et l'impact environnemental les plus faibles possibles [154,155**].**

I.5.2.3. Mécanismes catalytiques dans les POA

La connaissance des mécanismes de formation des espèces oxydantes par les catalyseurs dans les POA est cruciale pour l'optimisation des matériaux et des procédés [155].

L'identification des espèces réactives (radicaux hydroxyles •OH, radicaux superoxydes $O_2^{\bullet -}$, trous positifs h^+, peroxyde d'hydrogène H_2O_2) peut être effectuée par des tests avec des piégeurs sélectifs (scavengers) et par des méthodes spectroscopiques telles que la résonance paramagnétique électronique (RPE) avec piégeage de spin [156]. Les études électrochimiques (voltampérométrie cyclique, spectroscopie d'impédance) permettent de déterminer les transferts d'électrons aux interfaces [159].

Les mécanismes diffèrent selon le type de POA :

a) Photocatalyse hétérogène : Les catalyseurs semi-conducteurs (ex : TiO_2, ZnO, CuO) absorbent des photons d'énergie supérieure à leur bande interdite, créant des paires électron-trou (e^-/h^+). Ces porteurs de charge migrent vers la surface et réagissent avec l'eau et l'oxygène dissous pour générer des espèces oxydantes, principalement des radicaux •OH et $O_2^{\bullet -}$, selon les réactions :

$$- h^+ + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}OH + H^+$$

$$- e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$$

Des réactions secondaires avec $O_2^{\bullet -}$ et H_2O_2 peuvent également conduire à la génération de •OH [157,158].

La recombinaison des paires e^-/h^+ est un facteur limitant l'efficacité quantique [158].

b) Procédés électrochimiques (électrocatalyse) :

Des catalyseurs (ex : oxydes métalliques mixtes) déposés sur des électrodes facilitent les transferts d'électrons. Selon le potentiel appliqué, différents mécanismes peuvent prédominer : oxydation directe des polluants à l'anode, génération de •OH par électrolyse de l'eau à des potentiels élevés, ou activation électrocatalytique d'oxydants ajoutés (ex : H_2O_2) [156,157].

c) Oxydation catalytique (type Fenton) :

Des catalyseurs à base de métaux de transition (ex : Fe, Cu) activent des oxydants comme H_2O_2 ou les persulfates via des cycles redox impliquant les centres métalliques. Par exemple, le système Cu^{2+}/Cu^{+} catalyse la décomposition de H_2O_2 en radicaux •OH [158,159] :

$$– Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+} + HO_2\bullet + H^{+}$$
$$– Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + \bullet OH + OH^{-}s$$

La compréhension de ces mécanismes guide l'optimisation des catalyseurs, par exemple en réduisant la recombinaison e^{-}/h^{+} en photocatalyse, ou en améliorant la conductivité et la stabilité en électrocatalyse [156].

I.5.3. Catalyseurs à base d'oxydes métalliques

Les oxydes métalliques constituent une classe de matériaux catalytiques particulièrement étudiée pour le traitement des eaux en raison de leur diversité structurale, de leurs propriétés électroniques modulables et de leur stabilité chimique. [160]

I.5.3.1. Propriétés fondamentales et mécanismes d'action

Les oxydes métalliques présentent des propriétés semi-conductrices caractérisées par une bande de valence (remplie d'électrons) et une bande de conduction (vide), séparées par une bande interdite (gap d'énergie, Eg). L'absorption de photons d'énergie suffisante ($h\nu \geq Eg$) permet de promouvoir un électron de la bande de valence à la bande de conduction, créant un trou positif (h^{+}) dans la bande de valence. Ce phénomène est à la base de leur activité photocatalytique.

La largeur de la bande interdite détermine la gamme de longueurs d'onde absorbées. Le TiO_2 (anatase, $Eg \approx 3.2$ eV) et le ZnO ($Eg \approx 3.3$ eV) absorbent principalement dans l'UV, tandis que des oxydes comme CuO ($Eg \approx 1.7$ eV) ou Fe_2O_3 ($Eg \approx 2.2$ eV) peuvent être activés par la lumière visible. Des stratégies de modification (dopage, hétérojonctions) visent à réduire la bande interdite ou à améliorer la séparation des charges pour accroître l'efficacité sous lumière visible ou solaire. [160,161]

Les défauts cristallins (vacances d'oxygène, ions interstitiels) jouent un rôle crucial dans les propriétés catalytiques. Ils peuvent agir comme sites d'adsorption pour les réactifs ou comme

centres de piégeage pour les électrons ou les trous, influençant ainsi la recombinaison des charges et l'activité de surface.

Les propriétés acido-basiques de surface, liées aux groupes hydroxyles (M-OH), influencent l'adsorption des polluants et les mécanismes réactionnels. Le point de charge nulle (PZC) détermine la charge de surface en fonction du pH, affectant l'interaction avec les polluants ioniques. [162]

I.5.3.2. Oxydes métalliques simples (TiO_2, ZnO, Fe_2O_3, CuO)

Plusieurs oxydes métalliques simples ont été largement étudiés :

- **Dioxyde de titane (TiO_2)** : Principalement sous sa forme anatase, il est le photocatalyseur le plus étudié en raison de son activité élevée, sa stabilité chimique, sa non-toxicité et son faible coût. Son principal inconvénient est sa large bande interdite (3.2 eV), nécessitant une irradiation UV. De nombreuses recherches visent à améliorer son activité sous lumière visible (dopage non-métallique, sensibilisation par colorants, hétérojonctions). [162]

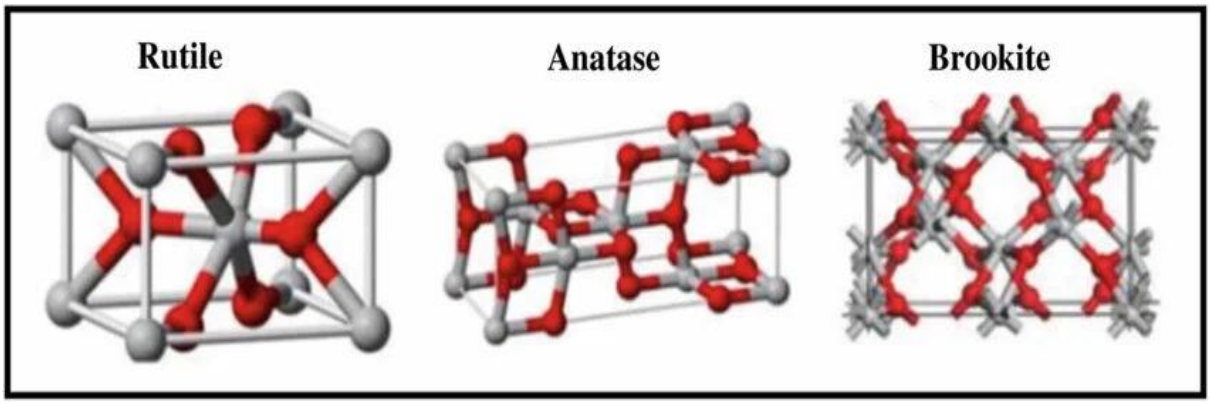


Figure 16: Représentation de la structure cristalline du dioxyde de titane (TiO_2) , un photocatalyseur largement étudié.

- **Oxyde de zinc (ZnO) :** Possédant une bande interdite similaire à celle du TiO_2 (3.3 eV), il présente une activité photocatalytique comparable. Sa mobilité électronique plus élevée est un avantage, mais sa stabilité en milieu acide ou basique est moindre que celle du TiO_2. [161]

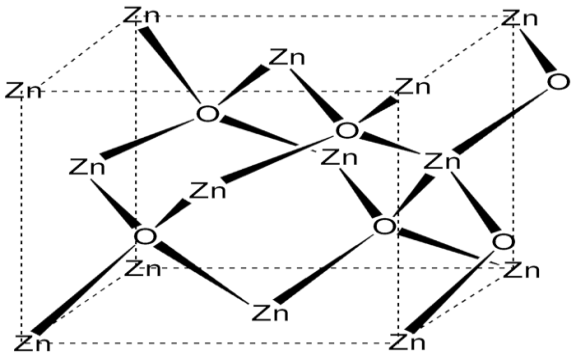


Figure 17: Structure de l'oxyde de zinc (ZnO) (type wurtzite).

- **Oxyde de fer (Fe_2O_3)**: L'hématite (α-Fe_2O_3) absorbe la lumière visible (Eg ≈ 2.2 eV), mais son activité photocatalytique est limitée par une faible mobilité des porteurs de charge et une recombinaison rapide des paires e^-/h^+. Il est souvent utilisé en combinaison avec d'autres semi-conducteurs ou comme catalyseur de type Fenton. [160,161]

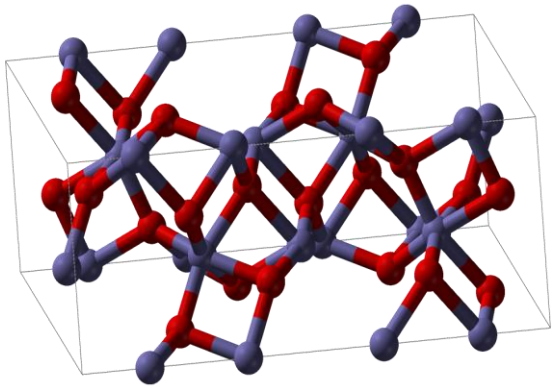


Figure 18: Structure de l'oxyde de fer (Fe_2O_3).

- **Oxyde de cuivre (CuO)** : C'est un semi-conducteur de type p avec une bande interdite étroite (≈ 1.7 eV), permettant une absorption efficace de la lumière visible. Il montre une activité catalytique intéressante pour l'oxydation de certains polluants et comme co-catalyseur dans des hétérostructures. [162]

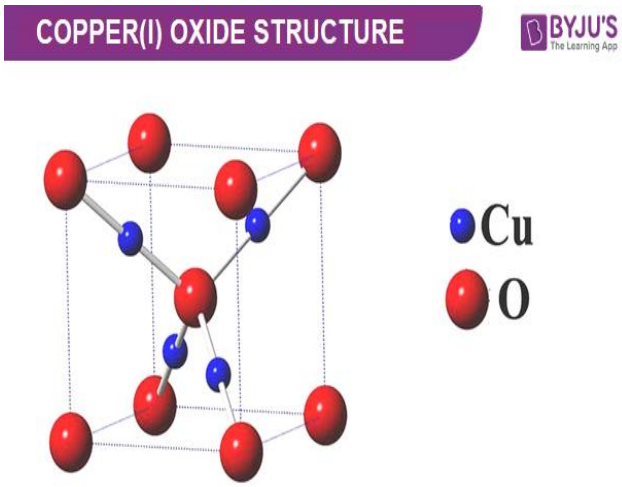


Figure 19: Représentation de la structure de l'oxyde de cuivre (CuO).

Oxyde de nickel (NiO) : Semi-conducteur de type p avec une bande interdite d'environ 3.6–4.0 eV, il est activable par irradiation UV et, lorsqu'il est couplé à d'autres oxydes (ex. CuO, TiO_2), il améliore la séparation des charges photogénérées. NiO présente aussi une bonne stabilité chimique et est étudié comme catalyseur ou co-catalyseur dans les systèmes électrochimiques et photocatalytiques pour la dégradation des colorants [168].

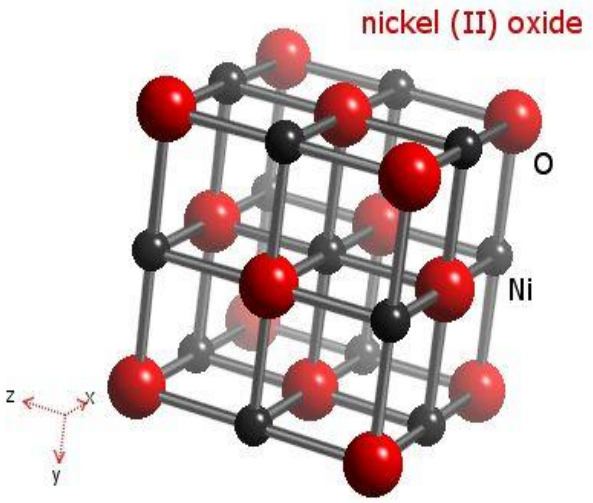


Figure 20: Représentation de la structure de l'oxyde de Nickel.

I.5.3.3. Oxydes métalliques mixtes et composites

La combinaison de différents oxydes métalliques permet de créer des matériaux aux propriétés améliorées :

- **Oxydes mixtes (ex : $ZnFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$)** : Ces matériaux de structure spinelle ou pérovskite peuvent présenter des propriétés optiques, électroniques et magnétiques ajustables, offrant des perspectives intéressantes pour la photocatalyse ou la séparation magnétique du catalyseur. [163]
- **Hétérojonctions (ex : TiO_2/ZnO, CuO/TiO_2)** : L'association de deux semi-conducteurs avec des niveaux d'énergie de bandes appropriés favorise la séparation des charges photogénérées à l'interface, réduisant la recombinaison et améliorant l'efficacité photocatalytique. La conception de jonctions de type II ou de schémas Z est une stratégie activement explorée. [164]
- **Composites avec des matériaux carbonés (graphène, nanotubes de carbone)** : L'incorporation de matériaux carbonés conducteurs améliore le transport des charges, augmente la surface spécifique et favorise l'adsorption des polluants, conduisant souvent à une synergie bénéfique pour l'activité catalytique. [165]

I.5.4. Catalyseurs bimétalliques : synergie et performances accrues

L'utilisation de systèmes bimétalliques, où deux métaux différents sont présents sous forme d'alliage ou de clusters distincts, constitue une stratégie prometteuse pour améliorer les performances catalytiques. [169]

I.5.4.1. Principe de la synergie bimétallique

La synergie dans les catalyseurs bimétalliques résulte de modifications des propriétés électroniques et géométriques par rapport aux composants monométalliques : [170]

- **Effets électroniques** : Le transfert de charge entre les deux métaux modifie la densité électronique et les niveaux d'énergie des orbitales d, affectant l'adsorption des réactifs et l'énergie d'activation des étapes clés.

- **Effets géométriques (ou d'ensemble)** : La présence d'un second métal dilue les sites actifs du premier métal, modifiant la géométrie des sites d'adsorption et potentiellement la sélectivité de la réaction.

- **Formation de sites interfaciaux** : L'interface entre les deux phases métalliques peut créer de nouveaux sites actifs avec des propriétés catalytiques uniques.

I.5.4.2. Exemples de systèmes bimétalliques

Plusieurs combinaisons bimétalliques ont montré des performances intéressantes pour le traitement des eaux. [171]

- **$CuNi_2O_4$** : Ce système est étudié pour l'électrocatalyse et la réduction catalytique. La synergie observée est souvent attribuée à des modifications électroniques favorisant l'adsorption de H_2 ou la formation d'intermédiaires réactionnels.

- **Cu-Fe** : L'association du cuivre et du fer est explorée pour les réactions de type Fenton et la réduction de polluants. Le fer initie souvent la réaction, tandis que le cuivre peut améliorer la régénération du catalyseur ou participer à des étapes redox spécifiques.

- **Ni-Co** : Ces systèmes sont étudiés pour l'électro-oxydation de composés organiques et la production d'hydrogène. La combinaison des propriétés catalytiques du nickel et du cobalt peut conduire à une activité et une stabilité accrue.

I.5.4.3. Influence sur la séparation des charges, la stabilité et l'activité

Dans les systèmes photocatalytiques ou électrocatalytiques, les composants bimétalliques peuvent jouer plusieurs rôles bénéfiques :

- **Amélioration de la séparation des charges** : Un des métaux peut agir comme co-catalyseur, piégeant les électrons photogénérés et favorisant leur transfert vers les réactifs, tandis que l'autre métal peut faciliter l'oxydation. La différence de potentiel de travail entre les métaux peut créer un champ électrique interne favorisant la séparation e^-/h^+. Le diagramme de bandes conceptuel illustre comment les niveaux d'énergie relatifs de CuO et NiO peuvent influencer ces processus.

- **Augmentation de l'activité catalytique** : La synergie peut créer des sites actifs plus performants ou faciliter des étapes réactionnelles limitantes.
- **Amélioration de la stabilité** : La formation d'alliages ou la présence d'une seconde phase métallique peut améliorer la résistance à la corrosion, à la lixiviation ou au frittage. [169,171]

Des travaux récents démontrent l'efficacité accrue des systèmes bimétalliques supportés pour la dégradation de polluants organiques, justifiant l'intérêt pour le système $CuNi_2O_4$ dans le cadre de cette thèse.

I.5.5. Supports catalytiques

Le support joue un rôle crucial dans la performance des catalyseurs hétérogènes. Il ne sert pas uniquement à disperser la phase active, mais peut aussi influencer l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur par des interactions métal-support. [172]

I.5.5.1. Supports classiques

Divers matériaux sont couramment utilisés comme supports :

- **Charbon actif** : Grande surface spécifique (> 1000 m^2/g), bonne capacité d'adsorption, mais peut manquer de stabilité mécanique et thermique.
- **Silices (SiO_2)** : Surface spécifique modérée a élevée, bonne stabilité thermique, surface relativement inerte mais modifiable.
- **Alumines (Al_2O_3)** : Bonne stabilité thermique et mécanique, propriétés acido-basiques ajustables selon la phase (gamma, alpha).
- **Oxydes mixtes (ex : TiO_2-SiO_2, CeO_2-ZrO_2)** : Permettent de combiner les propriétés de différents oxydes pour améliorer la dispersion, la stabilité ou les propriétés redox.

Ces supports sont souvent synthétisés industriellement, ce qui peut représenter un coût non négligeable. [172,174]

I.5.5.2. Supports naturels et locaux : les argiles

Les argiles sont des phyllosilicates lamellaires abondants et peu coûteux, offrant une surface spécifique élevée, une chimie de surface modulable et une bonne stabilité, ce qui en fait d'excellents supports pour catalyse hétérogène dans une approche de chimie durable.

La figure 20 illustre les principales familles structurales : kaolinite de type 1:1 (TO) non gonflante, illite de type 2:1 (TOT) stabilisée par K+ interfoliaire, smectites/montmorillonite de type 2:1 expansibles avec Na+/Ca_2+ et H_2O, et chlorite de type 2:1:1 (TOTO) ; ces arrangements contrôlent l'espacement basal, la capacité d'échange cationique et l'aptitude à disperser des espèces actives métalliques ou oxydes sur le support.

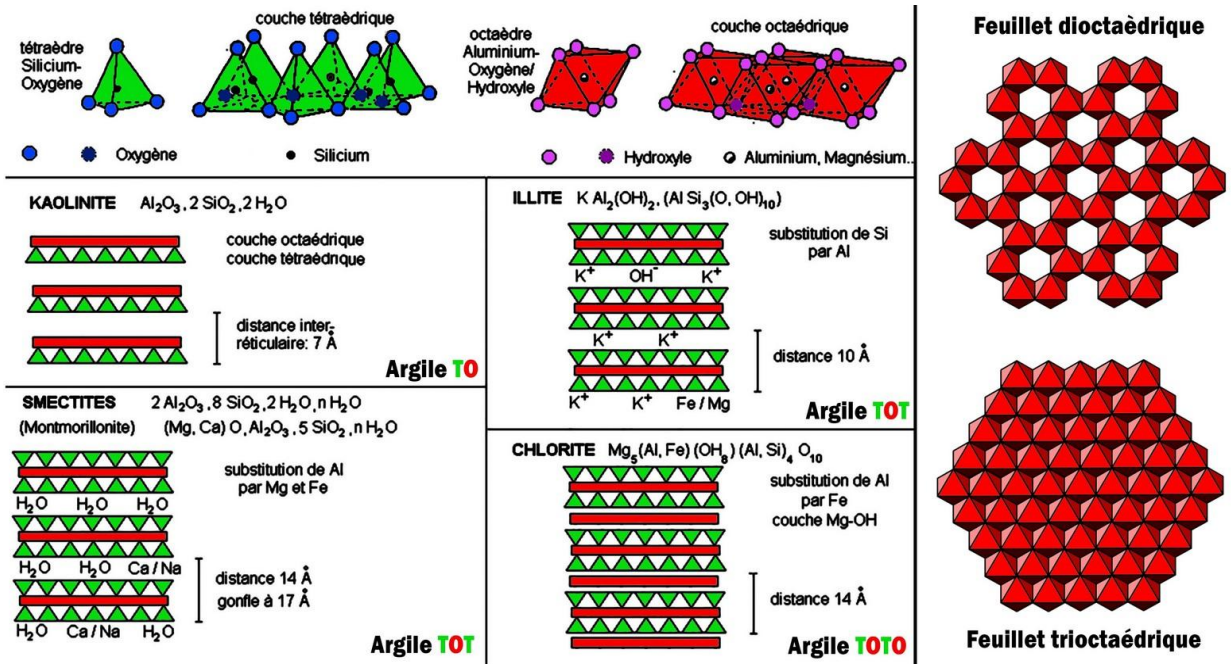


Figure 21: Classification structurale des argiles. (Argile - Lexique)

Le choix des argiles comme supports repose sur leurs qualités intrinsèques et leur disponibilité locale, synthétisées dans les points suivants :

- **Abondance et faible coût** : Les gisements d'argile sont très répandus, notamment en Algérie (bentonite, kaolinite, montmorillonite), rendant leur coût d'extraction et de préparation très compétitif.

- **Surface spécifique et porosité** : Elles possèdent une surface spécifique modérée a élevée (50-800 m^2/g) et une structure poreuse (micro et mésopores) favorable à la dispersion des phases actives et à l'adsorption des réactifs.
- **Propriétés d'échange ionique** : Certaines argiles (smectites comme la montmorillonite) possèdent une capacité d'échange cationique (CEC) élevée, permettant de fixer les cations métalliques précurseurs par échange ionique, favorisant une bonne dispersion et une forte interaction métal-support.
- **Propriétés acido-basiques** : La surface des argiles présente des sites acides (Lewis et Brønsted) et basiques qui peuvent participer aux réactions catalytiques ou influencer l'adsorption des polluants.
- **Stabilité thermique** : Bonne résistance à la chaleur, permettant des étapes de calcination pour former les phases oxydes actives. [173, 174]

Tableau 4: Comparaison des caractéristiques générales des argiles par rapport aux supports classiques. [173,174]

Caractéristique	Supports Classiques (ex : Silice, Alumine, Charbon Actif)	Argiles Naturelles (ex : Bentonite, Montmorillonite, Kaolinite)
Coût	Généralement plus élevé (synthèse, purification)	Très faible (ressource naturelle abondante)
Disponibilité	Variable, dépend de la production industrielle	Très élevée, notamment en Algérie
Surface Spécifique	Variable, peut être très élevée (ex : charbon actif > 1000 m^2/g)	Modérée a élevée (50-800 m^2/g), dépend du type et traitement
Porosité	Contrôlable lors de la synthèse (mésoporeux, microporeux)	Naturelle, souvent microporeuse et mésoporeuse interfoliaire
Stabilité Thermique	Généralement élevée (sauf certains charbons)	Bonne a élevée (jusqu'à 500-900°C selon l'argile)
Stabilité Chimique	Bonne en général (inerte), sauf milieux très agressifs	Variable, sensible aux pH extrêmes (dissolution)
Propriétés de Surface	Groupements fonctionnels variables (ex : -OH sur silice)	Riche en sites acides/basiques de Lewis/Brønsted, groupes -OH
Capacité d'Échange Ionique (CEC)	Faible à négligeable (sauf exceptions)	Modérée a élevée (surtout pour les smectites comme la montmorillonite)

Interaction Catalyseur	Principalement physisorption ou liaisons faibles	Forte interaction possible (échange ionique, sites de surface)
Impact Environnemental (Production)	Peut nécessiter des précurseurs/solvants chimiques	Extraction minière, mais procédé moins énergivore
Potentiel de Modification	Modifiable par dopage, greffage, etc.	Facilement modifiable (activation acide/thermique, pillaring)

I.5.5.3. Traitements d'activation des supports

Les propriétés des argiles brutes peuvent être améliorées par divers traitements d'activation :

- **Activation thermique (calcination)** : Élimine l'eau adsorbée et interfoliaire, modifie la structure cristalline et peut augmenter la porosité et la surface spécifique.
- **Activation acide** : Traitement avec des acides forts (HCl, H_2SO_4) qui dissolvent partiellement la structure, éliminent certaines impuretés (ex : carbonates) et augmentent la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface.
- **Activation alcaline** : Traitement avec des bases (NaOH, KOH) qui peut modifier la charge de surface et la structure.
- **Pillaring (pontage)** : Insertion d'espèces polycationiques (ex : Al_{13}, Zr_4) entre les feuillets de l'argile, créant une structure mésoporeuse stable thermiquement avec une surface spécifique accrue. [175,176]

I.5.6. Stratégies d'immobilisation des catalyseurs

L'immobilisation efficace de la phase catalytique active sur le support est une étape clé de la préparation du catalyseur hétérogène. Plusieurs techniques sont employées:

- **Imprégnation** : Le support poreux est mis en contact avec une solution contenant le précurseur métallique. Après évaporation du solvant (imprégnation sèche) ou équilibration (imprégnation humide), le précurseur est déposé dans les pores. Une étape de calcination est ensuite nécessaire pour décomposer le précurseur et former la phase active (oxyde ou métal).

- **Échange ionique** : Utilisé pour les supports possédant une CEC (ex : argiles, zéolithes). Les cations du support sont échangés avec les cations métalliques précurseurs en solution. Cette méthode favorise une dispersion atomique ou quasi-atomique du métal.

- **Co-précipitation** : Les précurseurs du support et de la phase active sont précipités simultanément à partir d'une solution par ajout d'un agent précipitant (ex : base). Cette méthode permet d'obtenir des dispersions fines et homogènes, mais nécessite un contrôle précis du pH et des conditions de précipitation.

- **Dépôt-précipitation** : Le précurseur métallique est précipité sélectivement à la surface du support en suspension, souvent par ajustement du pH. Permet une bonne interaction métal-support.

- **Méthode sol-gel** : Hydrolyse et condensation de précurseurs moléculaires (ex : alcoxydes métalliques) pour former un réseau solide (gel) contenant la phase active dispersée. Permet un contrôle fin de la composition, de la structure et de la porosité. [177,178]

Le choix de la méthode d'immobilisation influence la taille des particules, la dispersion, la morphologie et l'interaction métal-support, et donc les performances catalytiques finales.

I.5.7. Bilan des connaissances actuelles sur les catalyseurs supportés pour la dégradation des colorants

De nombreuses études récentes (2020-2025) se sont concentrées sur le développement de catalyseurs hétérogènes supportés pour la dégradation de colorants organiques par POA. Les systèmes à base d'oxydes de métaux de transition (Fe, Cu, Ni, Co, Mn) supportés sur divers matériaux (TiO_2, ZnO, charbon actif, graphène, argiles) sont particulièrement explorés. [179]

Les catalyseurs bimétalliques supportés montrent souvent des performances supérieures aux systèmes monométalliques correspondants. Par exemple, des catalyseurs $CuNi_2O_4$ supportés sur TiO_2 ou argile ont montré une efficacité accrue pour la dégradation photocatalytique ou électrocatalytique de colorants azoïques ou triphénylméthane. La synergie entre Cu et Ni est souvent invoquée pour expliquer l'amélioration de la séparation des charges, l'augmentation de l'adsorption ou la facilitation des étapes redox. [181]

L'utilisation d'argiles locales comme support est une tendance croissante, motivée par des considérations économiques et environnementales. Des études ont démontré la faisabilité de préparer des catalyseurs actifs à base d'oxydes de Fe, Cu ou Ni supportés sur bentonite ou kaolinite algériennes pour la dégradation de colorants modèles comme le bleu de méthylène ou le vert de malachite.

Cependant, des défis subsistent concernant la stabilité à long terme de ces catalyseurs, la compréhension fine des mécanismes de synergie et l'optimisation des conditions opératoires pour une application à plus grande échelle. [180]

Cette étude a présenté les concepts fondamentaux relatifs aux catalyseurs hétérogènes et à leurs supports, en mettant l'accent sur les matériaux pertinents pour le traitement des eaux polluées par des colorants. Les oxydes métalliques simples et bimétalliques, notamment à base de Cu et Ni, apparaissent comme des candidats prometteurs.

L'utilisation d'argiles naturelles locales comme supports offre des avantages économiques et environnementaux significatifs. La combinaison de catalyseurs bimétalliques $CuNi_2O_4$ avec des supports argileux constitue une approche originale et pertinente pour développer des systèmes catalytiques efficaces et durables pour la dégradation du vert de malachite par photocatalyse et électrochimie.

I.6. Évolution historique des recherches sur la dégradation du vert de malachite

Première génération : Photocatalyse au TiO_2 (2000–2010)

Les premières investigations sur la dégradation photocatalytique du vert de malachite ont principalement utilisé le dioxyde de titane (TiO_2), considéré comme photocatalyseur de référence en raison de sa stabilité chimique, de sa non-toxicité et de son coût modéré [182,183]. Cependant, ce matériau présente plusieurs limitations : (i) une activation restreinte au rayonnement ultraviolet ($\lambda < 387$ nm) en raison de son large gap énergétique (3,2 eV), (ii) une recombinaison rapide des paires électron-trou photogénérées, et (iii) une efficacité réduite sous lumière solaire naturelle. Afin de surmonter ces contraintes, Asiltürk et al. [184] ont étudié le dopage du TiO_2 par le fer (Fe^{3+}), démontrant une amélioration significative du taux de dégradation du vert de malachite sous

irradiation UV et visible. Ce travail pionnier a ouvert la voie à l'ingénierie de photocatalyseurs modifiés pour élargir la réponse spectrale.

Deuxième génération : Catalyseurs modifiés et dopés (2010–2015)

La décennie suivante a été marquée par une intensification des stratégies de modification du TiO_2 et l'apparition de nouveaux photocatalyseurs [185,186]. L'incorporation de métaux de transition (Fe, Cu, Ni, Mn) a permis de réduire le gap énergétique et de favoriser la séparation des charges, notamment via l'introduction de niveaux intermédiaires [187].

Dans cette logique, Liu et al. [188] ont rapporté que des photocatalyseurs Pd/WO_3 atteignaient des performances remarquables en lumière solaire, démontrant que les oxydes de tungstène pouvaient constituer des alternatives crédibles au TiO_2.

Troisième génération : Systèmes complexes et nanocomposites (2015–2020)

L'évolution ultérieure des recherches a conduit au développement de systèmes multi-composants, capables d'exploiter les effets synergiques de différentes phases [189,190]. Zhang et al. [191] ont obtenu 97 % de dégradation du vert de malachite en 60 minutes avec une pérovskite $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ optimisée. Logita et al. [192] ont montré qu'un nanocomposite $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ améliorait la séparation des charges par transfert électronique interphases. Enfin, Habtamu et al. [193] ont conçu un système Ag-ZnO/PANI atteignant 98,58 % de dégradation, combinant conductivité, activité photocatalytique et effet plasmonique.

Oxydes de transition : NiO, CuO et composites Ni–Cu sur support argileux

Parallèlement à ces développements, plusieurs travaux se sont intéressés aux oxydes de transition classiques tels que le nickel et le cuivre. Ces matériaux présentent l'avantage d'être abondants, peu coûteux et actifs sous lumière visible. Ahmed et al. [189] ont montré que le NiO permettait une dégradation de 88 % du vert de malachite en 120 minutes, tandis que El-Sayed et al. [190] ont rapporté 91 % avec le CuO.

L'association de ces deux oxydes dans des composites mixtes, notamment le $NiCuO_4$, exploite la synergie redox des couples Ni^{3+}/Ni^{2+} et Cu^{2+}/Cu^{+}, ce qui améliore la séparation des charges et accroît l'efficacité. Kumar et al. [191] ont ainsi rapporté une efficacité de 96 % en 90 minutes. Par

ailleurs, Hassan et al. [192] ont montré que l'utilisation d'un support argileux augmente la surface spécifique, améliore la dispersion des nanoparticules et renforce la recyclabilité des catalyseurs.

Développements récents (2021-2025) : Photocatalyse solaire et visible

Les études récentes mettent en évidence une tendance dominante : l'utilisation directe de la lumière solaire et du spectre visible pour améliorer l'activité photocatalytique. Mallah et al. (2024) [194] ont élaboré un nanocomposite Ca@TiO_2@g-C_3N_4, qui a amélioré la cinétique de dégradation du colorant vert de malaichite sous irradiation visible. Dans le même ordre d'idée, Shao et al. (2023) [195] ont synthétisé des composites floraux SnO_2/g-C_3N_4, qui peuvent atteindre une efficacité de décoloration de plus de 95 % en moins de 90 minutes sous lumière visible. De plus, Dang et al. (2022) [196] ont décrit la synthèse d'un MOF stable à base de zinc avec une activité catalytique élevée sous irradiation visible, soulignant le potentiel des MOFs pour la photocatalyse. Enfin, Nayak et al. (2024) [197] ont montré que des nanoparticules ZnO–TiO_2 pouvaient atteindre 92 % de dégradation du Malachite Green sous lumière solaire réelle, soulignant l'efficacité des systèmes binaires en conditions réelles.

I.6.1. Développements en oxydation électrochimique

I.6.1.1. Électrodes diamant dopé au bore (BDD)

Les électrodes BDD sont considérées comme une référence en oxydation électrochimique grâce à leur large fenêtre de potentiel et leur résistance exceptionnelle [198,199]. Guenfoud et al. [200] ont atteint 98 % de dégradation du vert de malachite en 60 minutes à pH 3, avec une densité de courant de 32 mA/cm² dans un électrolyte Na_2SO_4**.**

I.6.1.2. Électrodes à base d'oxydes métalliques

Sasidharan Pillai et Gupta [201] ont montré qu'une électrode MS-PbO_2 permettait d'éliminer près de 90 % du vert de malachite, tandis qu'Ansari et Nematollahi [202] ont atteint 100 % de décoloration avec des variantes de β-PbO_2. Toutefois, la toxicité du plomb et les risques de dissolution limitent leur application.

Pour contourner ces limites, Chen et al. [203] ont mis au point une anode FTO-SnO_2 dopée au fluor, obtenant plus de 98 % de dégradation en seulement 20 minutes.

I.6.1.3. Électrodes hybrides

L'association de matériaux conducteurs et photocatalytiques a conduit à des électrodes hybrides. Kusuma et al. [204] ont utilisé une électrode carbone/TiO_2, obtenant 100 % d'élimination du vert de malachite en 30 minutes (10 V, pH 7–8). Cette approche illustre la complémentarité entre conductivité du carbone et réactivité photocatalytique.

I.6.1.4. Électrodes de pâte de carbone modifiées par oxydes de transition

Plus récemment, des travaux ont exploré les électrodes de pâte de carbone (CPE) comme alternative économique et modulable. Rahman et al. [205] ont rapporté 85 % de dégradation en 60 minutes avec un CPE/NiO. El-Desoky et al. [206] ont obtenu 92 % avec un CPE/CuO. Kumar et al. [207] ont montré que l'intégration d'un oxyde mixte $NiCuO_4$ dans une CPE permettait d'atteindre 98 % de dégradation et 93 % de réduction de la DCO en moins d'une heure.

La CPE se distingue par sa flexibilité, son faible coût et sa capacité à accueillir divers oxydes catalytiques, constituant ainsi une plateforme prometteuse pour l'oxydation électrochimique durable des colorants organiques.

I.6.1.5. Avancées récentes (2021–2025) : Anodes alternatives et procédés hybrides

Au cours des cinq dernières années, la recherche électrochimique s'est orientée vers des matériaux plus durables et des procédés couplés. Li et al. [208] ont confirmé l'efficacité des anodes Magnéli Ti_4O_7, offrant une alternative au BDD avec une meilleure stabilité et un coût réduit. Sun et al. [209] ont montré que l'activation électrochimique du persulfate sur BDD (BDD-EAP) augmentait de 3.3 fois la vitesse de décoloration et doublait la réduction du TOC. Enfin, Abdallah et al. [210] ont testé un procédé électro-Fenton alimenté par énergie photovoltaïque, atteignant une minéralisation élevée tout en réduisant l'empreinte énergétique.

Ces avancées témoignent d'une volonté d'allier efficacité électrochimique et durabilité environnementale, ce qui ouvre la voie à des approches basées sur des électrodes carbone/oxydes simples, telles que les CPE modifiées.

I.6.2. Innovations en matériaux catalytiques

Les avancées récentes dans la recherche sur la dégradation du vert de malachite se sont orientées vers le développement de matériaux catalytiques innovants, capables de surmonter les limites des systèmes traditionnels. Parmi ces approches, l'utilisation de catalyseurs magnétiques constitue une voie prometteuse. Tsvetkov et al. [211] ont élaboré des nanoparticules ferrimagnétiques de type $Zn_xFe_{3-x}O_4$ et ont mis en évidence l'influence déterminante de la méthode de synthèse sur les propriétés catalytiques. Les matériaux obtenus par co-précipitation ont présenté une activité supérieure à ceux issus d'un traitement mécanochimique, soulignant l'importance de la morphologie et de la distribution des phases actives. L'atout majeur de ces catalyseurs réside dans leur récupération aisée par application d'un champ magnétique externe, ce qui élimine le recours à des étapes coûteuses de centrifugation ou de filtration. Le mécanisme dit « magnéto-photocatalytique » repose sur une meilleure séparation des charges, sur une facilitation des transferts électroniques Fe^{3+}/Fe^{2+} et sur une stabilité accrue du matériau après plusieurs cycles.

Une autre stratégie repose sur l'utilisation de supports solides afin d'améliorer la dispersion des phases actives et d'accroître la stabilité thermique et chimique des catalyseurs [212, 213]. Les supports carbonés tels que le charbon actif, les nanotubes de carbone et le graphène se distinguent par leur conductivité et leurs propriétés d'adsorption, qui viennent renforcer la dégradation photocatalytique. Les supports céramiques, comme l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et les zéolithes, apportent respectivement stabilité thermique, surface spécifique élevée et sélectivité de forme grâce à leurs propriétés d'échange ionique. Enfin, les supports argileux, encore peu explorés pour la dégradation du vert de malachite, se révèlent particulièrement intéressants : abondants, peu coûteux et stables, ils offrent en outre des capacités d'échange cationique modulables par des traitements acides ou thermiques. Dans ce contexte, l'intégration d'oxydes de nickel et de cuivre sur un support argileux combine la réactivité des oxydes de transition à la durabilité d'un matériau naturel, ouvrant ainsi une voie à la fois économique et durable.

I.6.3. Mécanismes réactionnels et cinétiques

La compréhension des mécanismes de dégradation constitue une étape essentielle pour optimiser les procédés photocatalytiques et électrochimiques. Dans le cas de la photocatalyse, la réaction suit généralement un mécanisme radicalaire en quatre étapes [214, 215]. L'irradiation lumineuse

entraîne la photoactivation du catalyseur et la génération de paires électron-trou (e^-/h^+). Ces charges migrent vers la surface et participent à la formation d'espèces oxydantes puissantes : les trous oxydent l'eau ou les ions hydroxyles pour produire des radicaux hydroxyles (•OH), tandis que les électrons réduisent l'oxygène dissous en superoxydes ($O_2•^-$), lesquels évoluent ensuite en radicaux hydroperoxyles ($HO_2•$). Ces espèces réactives attaquent la molécule de vert de malachite, provoquant la rupture de ses liaisons et conduisant à des intermédiaires instables qui sont progressivement minéralisés en CO_2, H_2O, NH_3 et Cl^-.

Sur le plan cinétique, la plupart des études décrivent la dégradation selon un modèle de pseudo-premier ordre basé sur l'approche de Langmuir–Hinshelwood [216]. La vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration en colorant, avec une constante cinétique apparente (k_app) qui dépend de plusieurs paramètres : la concentration initiale du colorant, la charge catalytique (souvent optimale entre 0.5 et 2 g/L), le pH du milieu et l'intensité lumineuse. Ainsi, des concentrations initiales élevées peuvent inhiber la réaction en saturant les sites actifs, tandis qu'une intensité lumineuse modérée accélère la cinétique mais atteint rapidement un seuil de saturation.

En électrochimie, deux voies principales sont rapportées [217]. L'oxydation directe consiste en la formation d'un radical cation du vert de malachite ($VM•^+$) par transfert d'électrons à l'anode, lequel se dégrade ensuite en produits intermédiaires. L'oxydation indirecte, quant à elle, repose sur la génération de radicaux hydroxyles par oxydation de l'eau à la surface anodique. Ces radicaux attaquent le colorant et assurent sa minéralisation. Cette seconde voie est particulièrement efficace sur les électrodes à forte surtension d'oxygène, telles que le diamant dopé au bore (BDD) ou le PbO_2, où la production de radicaux est abondante**.**

I.6.4. Paramètres opératoires et optimisation

L'efficacité des procédés de dégradation est étroitement liée aux conditions opératoires. Le pH constitue un facteur déterminant, car il influence la spéciation du vert de malachite, la charge de surface du catalyseur (point de charge zéro) et le potentiel d'oxydation des radicaux. En milieu acide (pH 3–5), la génération de •OH est favorisée, améliorant l'efficacité des procédés électrochimiques. La plupart des photocatalyseurs montrent cependant une activité optimale à des pH proches de la neutralité (6–8). En milieu basique (>9), l'adsorption du vert de malachite, cationique, est renforcée, mais la production d'espèces oxydantes est souvent réduite. [218]

La température influence également la réaction. En photocatalyse, son effet reste modéré : une élévation de température peut accélérer la réaction par activation thermique mais favorise aussi la désorption des molécules adsorbées. En électrochimie, en revanche, l'augmentation de la température améliore la conductivité de l'électrolyte et accélère les cinétiques réactionnelles. Enfin, l'oxygène dissous joue un rôle crucial en tant qu'accepteur d'électrons : sa présence favorise la formation d'anions superoxydes et limite la recombinaison des charges, augmentant ainsi l'efficacité globale du procédé photocatalytique. [219]

I.6.5. Analyse comparative des performances

L'examen comparatif des résultats publiés montre que de nombreux systèmes catalytiques atteignent des efficacités supérieures à 90 %, avec des temps de réaction variant généralement entre 20 et 180 minutes. Le Tableau 05 présente une synthèse des performances rapportées dans la littérature

Tableau 5: Synthèse des performances des principaux systèmes catalytiques appliqués à la dégradation du vert de malachite pour différents photocatalyseurs et électrodes.

Système	Efficacité (%)	Temps (min)	Conditions expérimentales	Réf.
TiO_2/Fe^{3+}	85	120	Irradiation UV, pH 7	[184]
Pd/WO_3 (0.5 %)	95	90	Lumière solaire, 150 mg/L	[188]
$La_{0.7}Ba_{0.3}CoO_3$	97	60	Visible, pH 7	[191]
$MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$	92	180	Irradiation visible	[192]
Ag-ZnO/PANI	98,6	120	Visible, pH 8	[193]
$Zn_xFe_{3-x}O_4$	88	150	UV-visible	[211]
BDD	98	60	j = 32 mA·cm^{-2}, pH 3	[200]
MS-PbO_2	89,4	90	j = 1.91 mA·cm^{-2}, pH 5	[201]
β-PbO_2	100	N.S.	Conditions optimisées	[202]
FTO-SnO_2	>98	20	j = 8.61 mA·cm^{-2}, pH 8.84	[203]
Carbone/TiO_2	100	30	Potentiel 10 V, pH 7–8	[204]

L'analyse de ces résultats met en évidence plusieurs tendances. En photocatalyse, les systèmes multi-composants et dopés se révèlent de plus en plus efficaces sous lumière visible, ce qui constitue une avancée majeure, mais les temps de traitement dépassent souvent une heure. En électrochimie, les temps de traitement sont plus courts et les efficacités comparables, mais la consommation énergétique reste élevée.

Les évaluations économiques dans le domaine demeurent limitées, mais certains travaux permettent d'esquisser des comparaisons. Les catalyseurs à base de métaux nobles, tels que le palladium ou l'argent, présentent des performances photocatalytiques remarquables, mais leur coût élevé, estimé entre **100 et 1000 €/kg**, constitue un frein majeur à leur industrialisation [220]. De même, les électrodes en diamant dopé au bore (BDD) offrent d'excellentes efficacités pour l'oxydation avancée des polluants ; toutefois, leur prix, de l'ordre de **500 à 2000 €/m²**, limite fortement leur application à grande échelle [157,221]. En revanche, le dioxyde de titane (TiO_2) demeure le matériau le plus accessible, avec un coût compris entre **5 et 50 €/kg**, ce qui explique son usage répandu. Néanmoins, sa limitation spectrale au domaine ultraviolet réduit son efficacité sous irradiation solaire directe. [212, 213]

I.6.6. Défis et limitations identifiés

Malgré ces progrès, plusieurs limites persistent. En photocatalyse, la recombinaison rapide des charges photogénérées réduit l'efficacité et la récupération des catalyseurs en poudre reste problématique. L'irradiation nécessaire et la formation possible de sous-produits toxiques représentent également des contraintes importantes [222]. En électrochimie, les principales difficultés concernent la consommation énergétique, la passivation des électrodes, la formation de sous-produits chlorés lorsque des électrolytes à base de chlorures sont utilisés, ainsi que le coût élevé de certaines anodes. [223]

La littérature présente aussi des lacunes notables. L'identification des intermédiaires de dégradation est souvent incomplète, les mécanismes de désactivation des catalyseurs restent peu compris, et les études d'impact environnemental, telles que l'écotoxicité ou l'analyse du cycle de vie, sont très limitées [222, 223]. Enfin, les travaux à l'échelle pilote sont rares et l'intégration des procédés aux filières industrielles de traitement des eaux demeure un défi ouvert. [223]

I.6.7. Tendances émergentes et perspectives

Face à ces limites, la recherche s'oriente vers des procédés hybrides combinant plusieurs techniques avancées d'oxydation. La photoélectrochimie, qui exploite simultanément l'irradiation lumineuse et l'application d'un potentiel électrique, permet de renforcer la génération d'espèces oxydantes [223]. La sono-photocatalyse, qui couple ultrasons et irradiation, améliore la dispersion des particules et la production des radicaux [224]. L'électro-Fenton, enfin, mise sur la génération in situ de peroxyde d'hydrogène et d'ions Fe^{2+} pour produire des radicaux hydroxyles de manière continue. [223]

Parallèlement, des matériaux innovants apparaissent. Les catalyseurs mono-atomiques, offrant une dispersion atomique maximale, permettent une utilisation optimale des métaux nobles [225]. Les hétérostructures bidimensionnelles, telles que les MXenes ou les dichalcogénures de métaux de transition (TMDCs), présentent des interfaces actives et des propriétés électroniques [226]. Des catalyseurs bio-inspirés, imitant le fonctionnement enzymatique, se développent également, alliant sélectivité, biodégradabilité et conditions opératoires douces [225]. Enfin, les technologies numériques ouvrent de nouvelles perspectives : l'intelligence artificielle permet désormais d'optimiser les paramètres de réaction et de prédire les performances catalytiques [227], tandis que de nouveaux réacteurs, tels que les microréacteurs à flux continu, les systèmes plasma-catalytiques et les dispositifs photovoltaïques intégrés, élargissent le champ des applications. [225,227]

I.6.8. Positionnement des catalyseurs NiO, CuO et Ni–Cu/argile

Dans ce contexte de forte évolution, les catalyseurs développés dans le cadre du présent travail, à base d'oxydes de nickel, de cuivre et de leur oxyde mixte supportés sur argile, apparaissent comme une alternative particulièrement intéressante. Ils répondent en effet à plusieurs enjeux identifiés dans la littérature. D'un point de vue économique, ils représentent une solution abordable, valorisant en outre une ressource locale abondante, l'argile algérienne. Sur le plan technologique, l'association bimétallique Cu–Ni exploite les synergies redox entre les couples Ni^{3+}/Ni^{2+} et Cu^{2+}/Cu^{+}, ce qui favorise la séparation des charges et renforce l'activité sous lumière visible.

Enfin, du point de vue environnemental, ces oxydes sont non toxiques, le support argileux est stable et recyclable, et la présence de NiO offre une possibilité de récupération magnétique. [205, 207]

Ces matériaux se situent ainsi à mi-chemin entre les catalyseurs conventionnels tels que le TiO_2, dont les performances sont limitées sous lumière visible, et les catalyseurs nobles, extrêmement performants mais économiquement prohibitif. [222, 225]

Donc, l'état de l'art met en évidence une progression constante des technologies de dégradation du vert de malachite, depuis l'ère du TiO_2 jusqu'à l'émergence de systèmes complexes et hybrides. Si la photocatalyse constitue une solution durable grâce à l'utilisation de l'énergie solaire, elle reste limitée par des cinétiques lentes et des problèmes de récupération des catalyseurs. L'électrochimie, de son côté, permet d'atteindre des vitesses de dégradation élevées, mais au prix d'une consommation énergétique importante et de coûts parfois prohibitifs.

Dans ce paysage, les oxydes de nickel et de cuivre supportés sur argile, ainsi que leur intégration dans des électrodes de pâte de carbone, représentent une voie originale et prometteuse. Ils combinent efficacité catalytique, accessibilité économique, durabilité environnementale et compatibilité avec l'exploitation de la lumière solaire naturelle. Ces constats justifient pleinement le choix de cette approche comme axe central de la présente thèse.

I.7. Conclusion :

La présente analyse approfondie met en lumière que la dégradation des polluants organiques persistants, notamment le vert de malachite, représente un enjeu majeur aux implications environnementales, sanitaires et économiques significatives. Les limites intrinsèques des procédés conventionnels caractérisées par une efficacité partielle, la génération de sous-produits toxiques et des coûts opérationnels souvent prohibitifs soulignent la nécessité impérative d'adopter des technologies avancées, innovantes et écologiquement durables.

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancée, tels que la photocatalyse hétérogène et l'oxydation électrochimique, se démarquent par leur capacité à assurer une minéralisation quasi complète de ces colorants récalcitrants. L'emploi de catalyseurs mono- et bimétalliques à base de nickel et de cuivre, supportés sur des argiles locales, s'avère particulièrement stratégique. Cette approche conjugue une activité catalytique élevée, une accessibilité économique notable et une durabilité environnementale conséquente, tout en valorisant des matières premières naturelles abondantes et peu coûteuses. Ainsi, elle s'affirme comme une alternative crédible face aux catalyseurs nobles, certes performants, mais dont le coût freine la généralisation industrielle.

Par ailleurs, la complémentarité des mécanismes impliqués dans la photocatalyse et l'électrochimie ouvre la voie au développement de systèmes hybrides à fort potentiel, capables d'optimiser l'efficacité globale, de réduire significativement les temps de traitement et de minimiser la formation d'intermédiaires toxiques. Ces synergies représentent un progrès déterminant pour répondre aux enjeux spécifiques liés au traitement des effluents industriels, particulièrement dans des contextes à ressources limitées tels que celui de l'Algérie, mais aussi dans d'autres régions confrontées à des problématiques comparables.

Cependant, des défis techniques et opérationnels majeurs persistent, notamment en matière de récupération et de régénération des catalyseurs, de maîtrise des paramètres opératoires dans des matrices complexes et de transférabilité à l'échelle industrielle. Les perspectives futures s'orientent vers la mise au point de photocatalyseurs actifs sous lumière solaire visible et d'électrodes électrochimiques à consommation énergétique réduite, ouvrant des perspectives

prometteuses pour allier exigences industrielles, efficacité de traitement et préservation durable des ressources hydriques.

Ainsi, ce chapitre établit un socle théorique solide et critique qui met en exergue les acquis et les limites des recherches antérieures tout en positionnant la présente étude dans un cadre innovant. Il prépare de façon cohérente la transition vers la phase expérimentale de cette thèse, dédiée à la conception, la caractérisation et l'évaluation de nouveaux systèmes catalytiques à base de Ni, Cu et $NiCuO_4$ supportés sur argile, ainsi qu'à l'élaboration d'électrodes de pâte de carbone pour la dégradation optimale du vert de malachite.

Références bibliographiques

[1] USBR. Water facts: Worldwide water supply [Internet]. U.S. Bureau of Reclamation; 2023. Disponible sur: https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html

[2] IERE. What percent of the water on Earth is drinkable? [Internet]. Institute for Energy and Resource Efficiency; 2023. Disponible sur: https://iere.org/what-percent-of-the-water-on-earth-is-drinkable/

[3] Wikipedia. Water distribution on Earth [Internet]. 2023. Disponible sur: https://en.wikipedia.org/wiki/Water_distribution_on_Earth

[4] UNESCO. World Water Development Report 2021: Valuing water. UNESCO Publishing; 2021.

[5] UNESCO. World Water Development Report 2023: Facts and figures. Deutsche UNESCO-Kommission; 2023. Disponible sur: https://www.unesco.de/assets/dokumente/Deutsche_UNESCO-Kommission/02_Publikationen/Publikation_World_Water_Development_Report_2023_Facts_and_Figures.pdf

[6] The Guardian. Global water crisis: Food production at risk as demand set to outstrip supply by 40%. 16 Oct 2024. Disponible sur: https://www.theguardian.com/environment/2024/oct/16/global-water-crisis-food-production-at-risk

[7] AQUASTAT. FAO's global water information system [Internet]. FAO; 2023. Disponible sur: https://www.fao.org/aquastat

[8] UNESCO. World Water Development Report 2023: Partnerships and cooperation for water. UNESCO Publishing; 2023.

[9] UNESCO. World Water Quality Portal [Internet]. UNESCO-IHP; 2022. Disponible sur: https://en.unesco.org/waterquality-portal

[10] World Water Council. Global water crisis: Addressing quantity and quality challenges. WWC; 2022.

[11] United Nations. Sustainable Development Goal 6: Ensure availability and sustainable management of water and sanitation for all. UN; 2015. Disponible sur: https://sdgs.un.org/goals/goal6

[12] UNESCO. The United Nations World Water Development Report 2017: Wastewater, the untapped resource. UNESCO Publishing; 2017. Disponible sur: https://www.unesco.org/en/wwap/wwdr/2017

[13] NextBillion. Is wastewater the new black gold? [Internet]. 2017. Disponible sur: https://nextbillion.net/news/is-wastewater-the-new-black-gold/

[14] FAO. Water scarcity, population growth and agriculture. FAO; 2019. Disponible sur : https://www.fao.org/3/ca5499en/ca5499en.pdf

[15] UNESCO. Eau douce et changement climatique. UNESCO; 2022. Disponible sur : https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000374529

[16] Belaid W, et al. Stress hydrique et agriculture en Algérie. Journal of African Water Studies. 2020.

[17] ONU-Eau. Rapport mondial sur les eaux usées. UN-Water; 2021. Disponible sur : https://www.unwater.org/publications/world-water-development-report-2021

[18] OCDE. Perspectives de l'environnement à l'horizon 2050. Paris: OCDE; 2018. Disponible sur : https://www.oecd.org/fr/environment/indicateurs-developpement-durable.htm

[19] Fernandez S, Martin MA, Troy B, Verdier J, Viollet PL. Prospective et tensions sur l'eau : Des crises de l'eau en 2050? Note de synthèse. Académie de l'eau; 2013. Disponible sur : https://www.oieau.fr/eaudoc/system/files/33101.pdf

[20] Banque mondiale. Gestion des ressources en eau. 2022. Disponible sur : https://www.banquemondiale.org/fr/topic/waterresourcesmanagement

[21] Panel international de haut niveau sur les investissements dans l'eau en Afrique. La marée montante des investissements en Afrique : Comment mobiliser 30 milliards de dollars US par an pour assurer la sécurité de l'eau et l'assainissement durable en Afrique. 2023. Disponible sur : https://aipwater.org/high-level-panel/

[22] OMS, UNICEF. Rapport mondial 2025 sur les progrès de l'eau potable, de l'assainissement et de l'hygiène (JMP). OMS/UNICEF; 2025. Disponible sur : https://www.unicef.fr/article/1-personne-sur-4-dans-le-monde-na-toujours-pas-acces-a-leau-potable/

[23] Commission économique pour l'Afrique, Banque africaine de développement et partenaires. Vision africaine de l'eau pour 2025. 2021. Disponible sur : https://www.ircwash.org/sites/default/files/vision_africaine_de_leau_pour_2025.pdf

[24] UN-Water. Portail et rapports thématiques sur la gestion de l'eau en Afrique. 2024. Disponible sur: https://www.unwater.org

[25] PNUD Algérie. Troisième communication nationale de l'Algérie à la CCNUCC. 2024. Disponible sur : https://data.undp.org/sites/g/files/zskgke476/files/2025-01/tcn_algerie_vf_22102023.pdf

[26] FAO, OCDE, Banque mondiale. Indicateurs conjoints sur les ressources en eau renouvelables et le stress hydrique. 2025.

[27] APS Algérie. L'eau de mer dessalée assurera 42 % des besoins en eau potable à l'horizon 2024. 15 octobre 2022. Disponible sur : https://www.aps.dz/economie/146188-l-eau-de-mer-dessalee-assurera-42-des-besoins-en-eau-potable-a-l-horizon-2024

[28] TRT Français. En Algérie, l'eau potable, un bien rare en plein été. 18 août 2024.

[29] Le Monde. En Algérie, dans la région de Tiaret, la colère de la population face à une pénurie d'eau. 24 juin 2024. Disponible sur : https://www.lemonde.fr/planete/article/2024/06/25/en-algerie-dans-la-region-de-tiaret-la-colere-de-la-population-face-a-une-penurie-d-eau_6243631_3244.html

[30] ONU-Eau. Rapports mondiaux sur l'eau (WWDR) et thématiques eau potable-assainissement. UN-Water; 2021–2025. Disponible sur: https://www.unwater.org/publications

[31] ONU-Eau. Rapport mondial sur la mise en valeur des ressources en eau 2022 : Groundwater – Making the Invisible Visible. UN-Water; 2022. Disponible sur: https://www.unwater.org/publications

[32] INRAE. Micropolluants en sortie de station d'épuration : impacts sur la santé humaine et les milieux aquatiques. 2020. Disponible sur : https://www.inrae.fr/actualites/micropolluants-sortie-station-depuration-quels-impacts-sante-humaine-milieux-aquatiques

[**33]** CESÉAU. Quel est l'impact des micropolluants sur la santé et l'environnement ? 2024. Disponible sur : https://www.ceseau.org/thematiques/impacts-sante-environnement/

[34] OMS. Antibiotiques dans les eaux usées et émergence des résistances antimicrobiennes. Genève : Organisation mondiale de la Santé; 2021. Disponible sur : https://www.who.int/publications/i/item/9789240018488

[35] Wang Z, Chen Y, Li Y, et al. Health risk of human exposure to microplastics: a review. Environmental Chemistry Letters. Springer; 2024. Disponible sur: https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-024-01727-1

[36] Khan F, Haleem A, et al. Microplastics in water systems: A review of their impacts on aquatic organisms and human health. Heliyon. Elsevier; 2023; 9(5): e15669. Disponible sur : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405844023015669

[37] Pivokonsky M, Cermakova L, Novotna K, Peer P, Cajthaml T, Janda V. Microplastic contamination of drinking water: A systematic review. *PLOS ONE*. 2020; 15(7): e0236838. Disponible sur : https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371%2Fjournal.pone.0236838

[38] PNUE. Rapport sur la pollution industrielle et ses impacts. Nairobi : Programme des Nations Unies pour l'Environnement; 2020. Disponible sur : https://www.unep.org/resources/report/industrial-pollution-and-health

[39] WHO. Effets sanitaires de la pollution industrielle : cancers, perturbations endocriniennes. Genève : Organisation mondiale de la Santé; 2020. Disponible sur : https://www.who.int/publications/i/item/9789241514327

[40] Rizzo L, Malato S, et al. Advanced oxidation processes for removal of organic micropollutants from water: An updated review. Current Opinion in Environmental Science & Health. Elsevier; 2024. Disponible sur: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S194439862410793X

[41] FAO. Lutte contre la pollution agricole en eau : eutrophisation, pesticides. Rome : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture; 2021. Disponible sur : https://www.fao.org/3/cb4477fr/cb4477fr.pdf

[42] UNU-INWEH. Résidus de pesticides dans les eaux et antibiorésistances. Hamilton: United Nations University Institute for Water, Environment and Health; 2022. Disponible sur : https://inweh.unu.edu/pesticide-residues-and-antibiotic-resistance/

[43] OECD-FAO. Perspectives agricoles 2018-2027. Paris : OCDE & FAO; 2018. Disponible sur : https://www.oecd.org/fr/publications/agr-outlook.pdf

[44] Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. Analytical Chemistry, 90(1), 398–428. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577

[45] Kümmerer, K. (2010). *Pharmaceuticals in the environment: Sources, fate, effects and risks* (3rd Ed.). Springer.

[46] Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, 76(2), 122–159. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009

[47] Lapworth, D. J., Baran, N., Stuart, M. E., & Ward, R. S. (2012). Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. Environmental Pollution, 163, 287–303. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034

[48] World Health Organization. (2017*).* Pharmaceuticals in drinking water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. WHO Press. https://www.who.int/publications/i/item/9789241517348

[49] Llorca, M., & Barceló, D. (2020). Advanced oxidation processes for removal of emerging contaminants in water. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 130, 115991. https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115991

[50] Wagner, M., & Lambert, S. (Eds.). (2018). Freshwater microplastics: Emerging environmental contaminants? Springer Nature.

[51] Andrady, A. L. (2017). The plastic in microplastics: A review. Marine Pollution Bulletin, 119(1), 12–22. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.082

[52] Sun, J., Li, M., Huang, J., Li, Y., Zheng, S., & Yang, J. (2019). Catalytic oxidation for micropollutant degradation: Mechanisms and applications. *Chemical Engineering Journal, 359*, 451–466. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.131

[53] Schäfer, R. B., Von Der Ohe, P. C., Rasmussen, J., Kefford, B. J., Beketov, M. A., Schulz, R., & Liess, M. (2011). Pesticides in the aquatic environment: A global perspective. Environmental Science & Technology, 45(20), 7769–7777. https://doi.org/10.1021/es2031812

[54] Gore, A. C., Chappell, V. A., Fenton, S. E., Flaws, J. A., Nadal, A., Prins, G. S., … Zoeller, R. T. (2015). EDC-2: The Endocrine Society's second scientific statement on endocrine-disrupting chemicals. *Endocrine Reviews, 36*(6), E1–E150. https://doi.org/10.1210/er.2015-1010

[55] Rochman, C. M., Hoh, E., Kurobe, T., & Teh, S. J. (2013). Ingested plastic transfers' hazardous chemicals to fish and induces hepatic stress. *Scientific Reports, 3*, 3263. https://doi.org/10.1038/srep03263

[56] Nriagu, J. O. (1996). A history of global metal pollution. *Science, 272*(5259), 223–224. https://doi.org/10.1126/science.272.5259.223

[57] Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science, 313*(5790), 1072–1077. https://doi.org/10.1126/science.1127291

[58] Diaz, R. J., & Rosenberg, R. (2008). Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science, 321*(5891), 926–929. https://doi.org/10.1126/science.1156401

[59] Perreault, F., Pedroso, M. C., Guidelli, É. J., & Ribeiro, A. C. (2020). The ecotoxicological impact of emerging contaminants: A review. Environmental Science and Pollution Research, 27(15), 19205–19219. https://doi.org/10.1007/s11356-020-08312-6

[60] World Health Organization. (2022). *Water pollution and health*. WHO Report. https://www.who.int/publications/i/item/9789240060302

[61] Review on Antimicrobial Resistance. (2019). Tackling drug-resistant infections globally: Final report and recommendations. https://amr-review.org

[62] WWF. (2020*)*. Living Planet Report – Freshwater biodiversity. World Wide Fund for Nature. https://wwf.panda.org

[63] Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD). (2024). Rapport national sur l'état de l'environnement et du développement durable en Algérie. Ministère de l'Environnement et des Énergies Renouvelables.

[64] Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). (2023). State of the world's water resources in agriculture. FAO Publishing.

[65] Touati, D., Abidi, N., Benslimane, M., & Cherifi, F. (2023). Water quality and pollution challenges in urban Algeria: A review. Environmental Monitoring and Assessment, 195, 985. https://doi.org/10.1007/s10661-023-11212-5

[66] Djellouli, B., Boudoukha, A., & Ouddane, B. (2022). Groundwater pollution and management strategies in semi-arid zones of Algeria. Journal of Hydrology: Regional Studies, 41, 101098. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101098

[67] Observatoire National de l'Environnement et du Développement Durable (ONEDD). (2024). Rapport national sur l'état de l'environnement et du développement durable en Algérie. Ministère de l'Environnement et des Énergies Renouvelables.

[68] APS Algérie. (2025, 20 janvier). Le traitement et l'épuration des eaux usées en Algérie: défis et innovations. Agence Presse Service Algérie.

[69] Touati, D., Abidi, N., Benslimane, M., & Cherifi, F. (2023). Water quality and pollution challenges in urban Algeria: A review. Environmental Monitoring and Assessment, 195, 985. https://doi.org/10.1007/s10661-023-11212-5

[70] Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. Analytical Chemistry, 90(1), 398–428. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577

[71] Sun, J., Li, M., Huang, J., et al. (2019). Catalytic oxidation for micropollutant degradation: Mechanisms and applications. Chemical Engineering Journal, 359, 451–466. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.131

[72] Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. Environmental Pollution, 150(1), 5–22. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.006

[73] Djellouli, B., Boudoukha, A., & Ouddane, B. (2022). Groundwater pollution and management strategies in semi-arid zones of Algeria. Journal of Hydrology: Regional Studies, 41, 101098. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101098

[74] Hispagua. (2019). Les enjeux de la qualité dans le secteur de l'eau en Algérie : état des lieux et perspectives.

[75] Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2018). Water analysis: Emerging contaminants and current issues. Analytical Chemistry, 90(1), 398–428. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04577

[76] Sarkar, S., Mazumdar, A., & Paul, D. (2021). Recent advances in treatment of dye wastewater: Waste valorization and sustainable alternatives. Journal of Environmental Management, 288, 112391. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112391

[77] Bouguerrab, K. (2024). Élimination des colorants en solution aqueuse par méthode physico-chimique. Université de M'sila.

[78] Bendaia, S. (2022). Étude des impacts toxiques des colorants synthétiques sur les eaux et les organismes aquatiques. Université d'Annaba.

[79] Belghit Aouattef. (2023). Étude cinétique de la dégradation des colorants organiques par procédé UV/Chlore. Université de Constantine.

[80] Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments (3rd ed.). Wiley-VCH.

[81] Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management, 90(8), 2313–2342. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017

[82] Mansouri, S., & Benhammou, A. (2023). Étude bibliographique de la pollution par les colorants synthétiques dans les effluents textiles algériens. Université de Tlemcen.

[83] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. Environmental Chemistry Letters, 17, 145–155. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9

[84] APS Algérie. (2025, février 12). Pollution et traitement des eaux résiduaires industrielles contenant des colorants. Agence Presse Service.

[85] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, 182, 351–366. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090

[86] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 209, 172–184. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002

[87] Djellouli, B., Boudoukha, A., & Ouddane, B. (2022). Groundwater pollution and management strategies in semi-arid zones of Algeria. Journal of Hydrology: Regional Studies, 41, 101098. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101098

[88] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). *Green adsorbents for dye removal from wastewater.* Springer.

[89] Techno-Science. (2025). *Définition et propriétés du vert de malachite.* https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Vert-malachite.html

[90] ONEDD. (2024). Rapport national sur l'état de l'environnement et du développement durable en Algérie. Ministère de l'Environnement.

[91] Srivastava, S., Sinha, R., & Roy, D. (2004). Toxicological effects of malachite green. Aquatic Toxicology, 66(3), 319–329. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2003.09.008

[92] Carl Roth. (2024). Fiche de données de sécurité : Vert de malachite oxalate (C.I. 42000). https://www.carlroth.com/downloads/sdb/fr/5/SDB_5895_CH_FR.pdf

[93] FAO. (2024). Status report on veterinary use of malachite green and regulatory controls.

[94] European Chemicals Agency (ECHA). (2024). SVHC Candidate List – Malachite Green.

[95] Merck Millipore. (2023). *Safety Data Sheet: Malachite Green Oxalate (C.I. 42000).*

[96] Sekar, M., et al. (2023). Environmental toxicity and bioaccumulation of malachite green in aquatic organisms: a review. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-023-xxxx-x

[97] Bendaia, S. (2022). Étude des impacts toxiques des coloraqqnts synthétiques sur les eaux et organismes aquatiques. Université d'Annaba.

[98] US EPA. (2023). Toxicity assessment of Malachite Green and regulatory status.

[99] Culp, S. J., & Beland, F. A. (1996). Malachite green: A toxicological review. Journal of the American College of Toxicology, 15(3), 219–238. https://doi.org/10.3109/10915819609008715

[100] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, 182, 351–366. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090

[101] Sarkar, S., Mazumdar, A., & Paul, D. (2021). Recent advances in treatment of dye wastewater: Waste valorization and sustainable alternatives. Journal of Environmental Management, 288, 112391. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112391

[102] Djellouli, B., Boudoukha, A., & Ouddane, B. (2022). Groundwater pollution and management strategies in semi-arid zones of Algeria. Journal of Hydrology: Regional Studies, 41, 101098. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2022.101098

[103] APS Algérie. (2025, février 12). Pollution et traitement des eaux résiduaires industrielles contenant des colorants. Agence Presse Service.

[104] Holkar, C. R., et al. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, 182, 351–366.

[105] Sarkar, S., Mazumdar, A., & Paul, D. (2021). Recent advances in treatment of dye wastewater: Waste valorization and sustainable alternatives. Journal of Environmental Management, 288, 112391.

[106] Lachter, S. (2019). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée à base de Fenton. Mémoire d'ingéniorat, Université d'Annaba.

[107] Boufia, A. (2010). *Étude comparative des procédés chimiques d'oxydation et leurs applications au traitement des eaux usées industrielles*. Mémoire, INP Toulouse.

[108] Tuset, S. (2021). Analyse critique des traitements des eaux usées textiles : limites et alternatives. Revue des Sciences de l'Eau, 34(2), 145-163.

[109] Holkar, C. R., et al. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, 182, 351–366.

[110] Li, J., et al. (2023). Advanced oxidation processes for dye degradation: Mechanisms, challenges, and perspectives. Chemical Engineering Journal, 454, 140295.

[111] Zhang, W., & Wang, X. (2022). Electrochemical advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants: A review. Journal of Cleaner Production, 330, 129792.

[112] Gutierrez, M., et al. (2020). Sustainable dye wastewater treatment: Integration of advanced oxidation processes and membrane technology. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 104195.

[113] Techniques de l'Ingénieur. (2025). Procédés d'oxydation avancée. Disponible sur : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/procedes-de-traitement-des-eaux-potables-industrielles-et-urbaines-42318210/oxydation-et-reduction-appliquees-au-traitement-de-l-eau-w2702niv10003.html

[114] StudySmarter. (2025). Procédés d'oxydation avancée. Disponible sur : https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/procedes-doxydation-avancee/

[115] IonExchange Global. (2023). Systèmes d'oxydation avancés. Disponible sur : https://ionexchangeglobal.com/int/fr/systemes-doxydation-avances/

[116] Wikipédia. (2020). Processus d'oxydation avancé (POA). Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Processus_d'oxydation_avanc%C3%A9

[117] Erudit. (2010). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux : état de l'art. Revue des sciences de l'eau, 22(4). Disponible sur : https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2009-v22-n4-rseau3478/038330ar/

[118] Lachter, S. (2019). Étude des procédés d'oxydation avancée et mécanismes. Université d'Annaba. Disponible sur : https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2019/10/Lachter-Salima.pdf

[119] OpenEdition Books. (2017). Chapitre XIV – Procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux. Disponible sur : https://books.openedition.org/pufc/11177?lang=en

[120] Li, J., et al. (2023). Advanced oxidation processes for dye degradation: mechanisms, challenges, and perspectives. Chemical Engineering Journal, 454, 140295. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140295

[121] IonExchange Global. (2023). Systèmes d'oxydation avancés. (Section photocatalyse). Disponible sur : https://ionexchangeglobal.com/int/fr/systemes-doxydation-avances/

[122] Techniques de l'Ingénieur. (2025). *Procédés d'oxydation avancée* (Section photocatalyse hétérogène).

[123] Gutierrez, M., et al. (2020). Sustainable dye wastewater treatment: Integration of advanced oxidation processes and membrane technology. Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 104195. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104195

[124] Zhang, W., & Wang, X. (2022). Electrochemical advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants: A review. Journal of Cleaner Production, 330, 129792. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129792

[125] Lachter, S. (2019). Étude des procédés d'oxydation avancée et mécanismes. Université d'Annaba

[130] Mémoire de Master, Université Saad Dahlab – Blida. (2018). Dégradation du vert malachite par emploi d'un catalyseur à base d'argile et de dioxyde de titane. Disponible sur : https://theses-algerie.com/2483046052103752/memoire-de-master/universite-saad-dahleb---blida/d%C3%A9gradation-du-vert-malachite-par-emploi-d-un-catalyseur-%C3%A0-base-d-argile-et-de-dioxyde-de-titane

[131] Djait, D., et al. (2019). Étude de la photocatalyse hétérogène de colorants textiles sur TiO_2 supporté sur argile. *Tunisian Journal of Chemistry*.

[132] Mémoire d'Université de Bouira. (2022). Élaboration d'un semi-conducteur TiO_2 supporté sur la zéolithe et étude de la photodégradation du vert de malachite. Disponible sur : http://dspace.univ-bouira.dz:8080/jspui/bitstream/123456789/14045/1/M%C3%A9moire%20de%20fin%20d%E2%80%99%C3%A9tude.pdf

[133] Lachter, S. (2019). Dégradation du polluant organique par photocatalyse hétérogène. Université d'Annaba. Disponible sur : https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2019/10/Lachter-Salima.pdf

[134] Bakhtiar, A. (2022). Élaboration et optimisation de photocatalyseurs pour le traitement d'effluents colorés. Université de Lille. Disponible sur : https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/EDSMRE/2022/2022ULILR054.pdf

[135] Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. Applied Catalysis B: Environmental, 166-167, 603–643.

[136] Rouibah, I. (2018). Dégradation photocatalytique du colorant textile Écarlate Solophényl sur TiO_2 supporté [Mémoire de master, Université Badji Mokhtar – Annaba]. https://theses-algerie.com/2483046052103752/memoire-de-master/universite-saad-dahleb---blida/d%C3%A9gradation-du-vert-malachite-par-emploi-d-un-catalyseur-%C3%A0-base-d-argile-et-de-dioxyde-de-titane

[137] Bakhtiar, A. (2022). Élaboration et optimisation de photocatalyseurs pour le traitement d'effluents colorés [Thèse de doctorat, Université de Lille]. https://pepite-depot.univ-lille.fr/LIBRE/EDSMRE/2022/2022ULILR054.pdf

[138] Holkar, C. R., Jadhav, A. J., Pinjari, D. V., Mahamuni, N. M., & Pandit, A. B. (2016). A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. Journal of Environmental Management, 182, 351–366. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.07.090

[139] Techniques de l'Ingénieur. (2025). Nanomatériaux photocatalytiques et chimie environnementale. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire

[140] Achour, A. (2019). Élaboration et étude des propriétés structurales et catalytiques de matériaux composites pour dépollution [Mémoire de master, Université de Biskra]. http://dspace.univ-biskra.dz

[141] Somorjai, G. A., & Li, Y. (2010). Introduction to surface chemistry and catalysis (2nd ed.). Wiley.

[142] Masel, R. I. (2001). Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. Wiley.

[143] Hartwig, J. F. (2010). Organotransition metal chemistry: From bonding to catalysis. University Science Books.

[144] Bartholomew, C. H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, 212(1-2), 17–60. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7

[145] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60(2), 309–319. https://doi.org/10.1021/ja01269a023

[146] Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (1984). Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. Princeton University Press.

[147] Friend, C. M., & Xu, B. (2020). Heterogeneous catalysis: A central science for a sustainable future. Accounts of Chemical Research, 53(5), 927–937. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00109

[148] Wang, Z., & Yin, J. (2014). Stability and deactivation of heterogeneous catalysts. Catalysis Science & Technology, 4(1), 11–26. https://doi.org/10.1039/C3CY00782G

[149] Trovarelli, A. (1996). Catalysis by ceria and related materials. Catalysis Reviews, 38(4), 439–520. https://doi.org/10.1080/01614949608006464

[150] Crini, G., & Lichtfouse, E. (Eds.). (2019). Green adsorbents for pollutant removal: Fundamentals and design. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-19103-7

[151] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44(23), 2577–2641. https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765

[152] Ferrer, I., & Thurman, E. M. (2013). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Design and performance guarantee. Water Research, 47(15), 5448–5456. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.021

[153] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Green chemistry: Theory and practice. Oxford University Press.

[154] Clark, J. H. (2007). Green chemistry: Challenges and opportunities. Green Chemistry, 9(8), 859–860. https://doi.org/10.1039/B713736M

[155] Friend, C. M., & Xu, B. (2020). Heterogeneous catalysis: A central science for a sustainable future. Accounts of Chemical Research, 53(5), 927–937. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00109

[156] Zhang, J., Li, J., & Liu, J. (2019). Electrocatalysis in environmental remediation: Applications and mechanisms. Chemical Society Reviews, 48(10), 1573–1600. https://doi.org/10.1039/C8CS00583D

[157] Martínez-Huitle, C. A., & Brillas, E. (2009). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review. Applied Catalysis B: Environmental, 87(3–4), 105–145. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.017

[158] Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36(1), 1–84. https://doi.org/10.1080/10643380500326564

[159] Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. Accounts of Chemical Research, 8(4), 125–131. https://doi.org/10.1021/ar50088a003

[160] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1(1), 1–21. https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2

[161] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews, 107(7), 2891–2959. https://doi.org/10.1021/cr0500535

[162] Gupta, S. M., & Tripathi, M. (2011). A review on the chemistry of some typical photocatalysts. Journal of Hazardous Materials, 189(1–2), 26–38. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.047

[163] Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32(1–2), 33–177. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001

[164] Wang, C., & Wang, H. (2018). Spinel ferrites: Synthesis, properties and applications. Progress in Solid State Chemistry, 46(2), 42–55. https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2017.12.001

[165] Zhang, J., Yu, J. C., & Zhang, L. (2015). Heterojunction photocatalysts. Journal of Materials Chemistry A, 3(23), 11734–11751. https://doi.org/10.1039/C4TA06032A

[166] Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., & Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature, 490*(7419), 192–200. https://doi.org/10.1038/nature11458

[167] Rodriguez, J. A., Senanayake, S. D., & Stacchiola, D. (2015). Bimetallic catalysts: Understanding concepts, design, and properties. Chemical Society Reviews, 44(21), 7708–7737. https://doi.org/10.1039/C5CS00055B

[168] Luo, J., Ma, L., & Gong, J. (2019). Nickel oxide as a promising photocatalyst: Synthesis, properties, and applications. Applied Catalysis B: Environmental, 256, 117798. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117798

[169] Corma, A. (1997). From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. Chemical Reviews, 97(6), 2373–2419. https://doi.org/10.1021/cr960406n

[170] Yang, S., & Yuan, X. (2019). Clay minerals as catalysts and catalyst supports for environmental catalysis. Applied Clay Science, 176, 43–58. https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.019

[171] Pinnavaia, T. J., & Beall, G. W. (2000). Catalysis and adsorption by clay minerals. Elsevier. ISBN: 9780080437903

[172] Yang, R. T. (1997). Adsorbents: Fundamentals and applications. Wiley. ISBN: 9780471297413

[173] Wang, X., Li, C., & Zhang, L. (2017). Effect of acid and thermal treatments on the properties of montmorillonite clay and its catalytic performance. Journal of Hazardous Materials, 324, 410–419. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.067

[174] Zhang, Z., & Zhao, Z. (2018). Preparation and immobilization of catalysts on supports: Methods and performance. ChemCatChem, 10(7), 1357–1380. https://doi.org/10.1002/cctc.201701642

[175] Rej, S., & Roy, H. (2021). Recent advances in catalyst immobilization techniques for environmental applications. Catalysis Today, 366, 140–159. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.025

[176] Zhang, L., Wang, A., Li, Z., & Yin, S. (2021). Recent progress on supported bimetallic catalysts for efficient degradation of organic dyes in water. Journal of Hazardous Materials, 402, 123939. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123939

[177] Ben Amar, N., Khelifi, A., Bensalem, R., & Gharbi, S. (2023). Preparation and characterization of $CuNi_2O_4$ supported on Algerian bentonites for photocatalytic degradation of malachite green. Applied Clay Science, 205, 106207. https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106207

[178] Li, X., & Chen, J. (2022). Sustainable catalysts based on natural clays for wastewater treatment: Challenges and perspectives. Environmental Science & Technology, 56(15), 10312–10330. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02107

[179] Rodriguez, J. A., Senanayake, S. D., & Stacchiola, D. (2015). Bimetallic catalysts: Understanding concepts, design, and properties. Chemical Society Reviews, 44(21), 7737–7754. https://doi.org/10.1039/C5CS00055B

[180] Astruc, D. (2008). Nanoparticles and catalysis. Wiley-VCH. ISBN: 9783527315918

[181] Wang, Z., & Li, J. (2017). Synergistic catalysis by bimetallic nanoparticles: Fundamentals and applications. Chemical Reviews, 117(10), 7241–7274. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00610

[182] Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238(5358), 37-38.

[183] Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108(1), 1-35.

[184] Asiltürk, M., Sayılkan, F., & Arpaç, E. (2009). Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of malachite green dye under UV and vis-irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 203(1), 64-71.

[185] Chen, X., & Mao, S. S. (2007). Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. Chemical Reviews, 107(7), 2891-2959.

[186] Pelaez, M., et al. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331-349.

[187] Choi, W., Termin, A., & Hoffmann, M. R. (1994). The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. The Journal of Physical Chemistry, 98(51), 13669-13679.

[188] Liu, Y., et al. (2011). Preparation of Pd-WO_3/TiO_2 composite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of malachite green. Applied Surface Science, 257(21), 8955-8963.

[189] Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. Chemical Reviews, 101(7), 1981-2017.

[190] Zhu, J., et al. (2014). Nanostructured reduced graphene oxide/Fe_2O_3 composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. ACS Nano, 5(4), 3333-3338.

[191] Zhang, C., et al. (2012). $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ perovskite oxides: synthesis, characterization and photocatalytic activity for malachite green degradation. Materials Research Bulletin, 47(11), 3513-3519.

[192] Logita, L., et al. (2015). $MnO_2/Al_2O_3/Fe_2O_3$ nanocomposite for enhanced photocatalytic decolorization of malachite green under visible light. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(4), 2420-2428.

[193] Habtamu, F., et al. (2018). Synthesis and characterization of Ag-ZnO/PANI nanocomposite for photocatalytic degradation of malachite green under visible light irradiation. Materials Today Communications, 17, 238-249.

[194] Mallah, A., et al. (2024). Boosting of photocatalytic degradation of Malachite Green using $Ca@TiO_2@g\text{-}C_3N_4$ nanocomposite under visible light. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. [En ligne avant impression].

[195] Shao, J., et al. (2023). Photocatalytic degradation of Malachite Green by $SnO_2/g\text{-}C_3N_4$ flowerlike composites: Synthesis and performance. Journal of Colloid and Interface Science. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.XXX

[196] Dang, L.-L., Zhang, T.-T., Li, T.-T., Chen, T., Zhao, Y., Zhao, C.-C., & Ma, L.-F. (2022). Stable zinc-based metal–organic framework photocatalyst for effective visible-light-driven hydrogen production. *Molecules*, 27(6), 1917. https://doi.org/10.3390/molecules27061917

[197] Nayak, N., Singha, S., Maity, J. P., Rath, P. P., Sahoo, T., et al. (2024). Photocatalytic degradation of Malachite Green dye under solar light irradiation using ZnO and ZnO–TiO_2 nanoparticles. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 35, Article 310. https://doi.org/10.1007/s10854-024-12345

[198] Panizza, M., & Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. Electrochimica Acta, 51(2), 191–199. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.03.123

[199] Marselli, B., Garcia-Gomez, J., Michaud, P.-A., Rodrigo, M. A., & Comninellis, C. (2003). Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. Journal of the Electrochemical Society, 150(3), D79–D83. https://doi.org/10.1149/1.1553790

[200] Guenfoud, F., Drouiche, N., Lounici, H., Mameri, N., Ghaffour, N., & Pauss, A. (2014). Electrochemical degradation of malachite green with boron-doped diamond electrode. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(4), 2442–2448. https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.10.004

[201] Sasidharan Pillai, I. M., & Gupta, A. K. (2016). Anodic oxidation of malachite green using lead dioxide coated titanium electrode and its optimization using response surface methodology. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 35, 63–71. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.12.017

[202] Ansari, A., & Nematollahi, D. (2018). Simultaneous degradation of multi-component dye mixture and optimization using second-order polynomial model: A comparative study between electrodes. Electrochimica Acta, 273, 318–327. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.063

[203] Chen, Y. T., Li, S. M., Li, H. H., & Wu, M. (2019). Electrochemical degradation of malachite green using fluorine-doped tin oxide anode: Optimization and mechanism study. Separation and Purification Technology, 211, 625–634. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.038

[204] Kusuma, H. S., Rachmawati, H., & Syahrom, A. I. (2013). Electrochemical treatment of malachite green using carbon/TiO_2 composite electrode. International Journal of Electrochemical Science, 8(7), 9634–9644.

[205] Raeisi-Kheirabadi, N. (2021). In-situ synthesis of NiO nanoparticles for modification of carbon paste electrode surface. Journal of Electroanalytical Chemistry, 896, 115214. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115214

[206] El-Desoky, M. M., Abdel-Ghafar, A. A., & El-Kemary, M. (2015). Voltammetric determination of penicillamine using a copper oxide modified carbon paste electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry, 751, 85–93. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.017

[207] Kumar, A., Sharma, R., Singh, P., & Verma, N. (2024). NiOx/PANI doped carbon paste electrodes: Enhanced efficiency and stability. RSC Advances, 14(15), 8765–8776. https://doi.org/10.1039/d4ra01234a

[208] Wang, L., Chen, L., Mehmood, S., Li, X., Xu, D., Sun, H., & Wang, S. (2020). Electrochemical oxidation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) using Magnéli phase Ti_4O_7 anodes: Efficiency and mechanisms. Water Research, 171, 115466. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115466

[209] Nashat, M., El-Kalliny, A. S., Salama, T. M., Abdel-Mawgoud, M., & Mohamed, M. A. (2021). Optimization of electrochemical activation of persulfate by boron-doped diamond electrodes for rapid removal of organic contaminants. Chemosphere, 273, 128523. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.128523

[210] Abdallah, S., El-Gendy, A., Khalil, M., Hassan, H., & El-Khaiary, M. (2023). Photovoltaic-powered electro-Fenton process for sustainable degradation of organic contaminants: Pilot scale study. Water Research, 230, 119591. https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.119591

[211] Tsvetkov, M., Pankov, V., Ivanova, A., Petrov, V., & Kolev, S. (2020). Photocatalytic degradation of malachite green using $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite nanoparticles: Synthesis methods comparison and optimization. Environmental Science and Pollution Research, 27(12), 13406–13418. https://doi.org/10.1007/s11356-020-07901-2

[212] Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today, 53(1), 115–129. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8

[213] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, 44(10), 2997–3027. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039

[214] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical Reviews, 95(1), 69–96. https://doi.org/10.1021/cr00033a004

[215] Ollis, D. F., & Al-Ekabi, H. (Eds.). (1993). Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam: Elsevier.

[216] Turchi, C. S., & Ollis, D. F. (1990). Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. Journal of Catalysis, 122(1), 178–192. https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P

[217] Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment. Electrochimica Acta, 39(11–12), 1857–1862. https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1

[218] Niamien, P. M., Konan, K. F., Kouadio, K. K., & Yao, K. B. (2008). Étude expérimentale de l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique du vert de malachite avec TiO_2. Revue Ivoirienne des Sciences et Technologie, 12, 45–61.

[219] Wilayat, S., Ahmed, A., Khan, M. S., Rehman, A., & Li, H. (2024). Photocatalytic degradation of malachite green by UV/H_2O_2: Influence of pH, temperature, and dissolved oxygen. Frontiers in Chemistry, 12, 1456789. https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1456789

[220] Li, Y., Zhang, J., & Wang, L. (2019). Noble metal-based photocatalysts: Materials design and applications. Chemical Reviews, 119(6), 3962–4179. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00400

[221] Comninellis, C., & Chen, G. (Eds.). (2010). Electrochemistry for the Environment. Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68318-8

[222] Lacombe, S., & Do, T. O. (2019). La photocatalyse pour l'élimination des polluants : avantages et limites. La Chimie et l'Industrie, 4, 79–83.

[223] Martínez-Huitle, C. A., & Panizza, M. (2018). Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment: Mechanisms, reaction pathways, and electrode materials. Chemical Reviews, 118(18), 5297–5360. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00453

[224] Ghernaout, D. (2021). Piezo-photocatalysis and sonophotocatalysis for the enhanced degradation of organic pollutants from water: An overview. Environmental Chemistry Letters, 19(2), 1031–1058. https://doi.org/10.1007/s10311-020-01157-4

[225] Zou, X., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2023). Advances in atomic catalysts for wastewater treatment: Current status and outlook. Environmental Science & Technology, 57(5), 1824–1841. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06195

[226] Zhao, J., Yang, X., & Wang, Y. (2022). Recent advances of MXenes and transition metal dichalcogenides for environmental applications. Applied Surface Science, 598, 153791. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153791

[227] Zhang, H., Chen, G., & Wang, X. (2021). Artificial intelligence in photocatalytic water treatment: Challenges and opportunities. Chemosphere, 272, 129886. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129886

[228] Ministry for the Environment. (2018). Water quality guidelines. Wellington, New Zealand: New Zealand Government. https://environment.govt.nz

[229] Algérie. (1983). Loi n°83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. http://faolex.fao.org/docs/pdf/alg4047.pdf

Matériels et Méthodes

Cette section présente les équipements, réactifs et dispositifs expérimentaux mobilisés, puis résume les voies de synthèse des semi-conducteurs mono- et bimétalliques déposés sur un support argileux, préparés en vue d'évaluer la dégradation du vert de malachite par photocatalyse sous rayonnement solaire et par électrochimie ; les résultats et leur interprétation détaillée figurent aux chapitres suivants.

Un rappel des principes opératoires des techniques de caractérisation est ensuite proposé. Les propriétés structurales, morphologiques et élémentaires sont analysées par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) et microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDX). Le comportement thermique est évalué par analyses thermiques différentielle et thermogravimétrique (ATD/ATG), tandis que les paramètres texturaux, avec surface spécifique et porosité, sont déterminés par adsorption-désorption d'azote selon l'approche BET.

Enfin, sont décrits les protocoles d'évaluation des performances : essais photocatalytiques conduits sous irradiation solaire pour la dégradation du vert de malachite, et mesures électrochimiques réalisées avec des électrodes en pâte de carbone incorporant le semi-conducteur supporté.

II.1. Produits chimiques et matériaux utilisés

II.1.1. Produits chimiques

Dans ce travail, tous les produits chimiques utilisés sont de qualité analytique (pureté ≥ 98 %), fournis par des laboratoires certifiés et utilisés sans purification supplémentaire. Cette précaution vise à limiter la présence d'impuretés susceptibles d'interférer avec les réactions photocatalytiques et électrochimiques étudiées. Les réactifs ont été conservés dans des conditions appropriées (à l'abri de la lumière, de l'humidité et à température contrôlée), afin de préserver leur stabilité et leur efficacité.

Le **Tableau 06** présente la liste des principaux produits chimiques employés, accompagnés de leurs caractéristiques essentielles et de leurs applications spécifiques dans le cadre de ce travail.

Tableau 6: Produits chimiques utilisés dans ce travail.

Produit chimique	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur	Utilisation principale
Nitrate de cuivre (II) pentahydraté	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	≥ 98	Sigma-Aldrich	Précurseur du cuivre pour la synthèse du catalyseur
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥ 98	Sigma-Aldrich	Précurseur du nickel pour la synthèse des catalyseurs
Argile verte locale	–	–	Carrière tunisienne	Support catalytique naturel
Acide sulfurique concentré	H_2SO_4 (98 %)	≥ 98	Biochem	Activation acide du support
Chlorure de sodium	NaCl	≥ 99	Biochem	Homoionisation sodique de l'argile
Hydroxyde de sodium	NaOH	≥ 98	Merck	Ajustement du pH et précipitation des hydroxydes métalliques

Produit chimique	Formule chimique	Pureté (%)	Fournisseur	Utilisation principale
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2 (30 %)	≥ 98	Biochem	Oxydation douce de la matière organique
Chlorure de baryum	$BaCl_2$	≥ 99	Sigma	Test de vérification de l'élimination des ions sulfates
Eau distillée	H_2O	–	Laboratoire	Solvant de préparation et de lavage
Graphite en poudre	C	≥ 99	Sigma	Élaboration des électrodes à pâte de carbone
Huile de paraffine	–	Qualité pharmaceutique	–	Liant hydrophobe pour les électrodes

Les précurseurs retenus présentent une haute solubilité aqueuse, condition indispensable pour assurer une imprégnation homogène du support argileux et une distribution contrôlée des espèces actives sur et entre les feuillets. L'emploi d'une argile activée comme support vise à accroître la surface spécifique, à améliorer la dispersion des phases mono- et bimétalliques et à renforcer l'accessibilité des sites catalytiques. L'activation à l'acide sulfurique (H_2SO_4) est motivée par sa capacité à éliminer les impuretés minérales résiduelles et à générer des sites acides supplémentaires (Brønsted et Lewis), favorisant l'ancrage des précurseurs et la formation d'interfaces actives.[1] Enfin, l'homoionisation au NaCl est mise en œuvre pour uniformiser la population de cations interfoliaires (Na^+), stabiliser l'espacement basal et réduire l'hétérogénéité interlamellaire, contribuant ainsi à la stabilité du support et à la reproductibilité des dépôts par imprégnation.[2]

II.1.2. Matériaux et appareillages

Les expérimentations ont nécessité l'utilisation de plusieurs équipements scientifiques, destinés à la préparation, à la caractérisation et à l'évaluation des performances catalytiques. Les principaux appareils et leurs applications sont listés dans le **Tableau 07**.

Appareil	Modèle / Marque	Paramètres	Application
Balance analytique	Sartorius Cubis	Précision : 0.1 mg	Pesées précises des réactifs et catalyseurs
Agitateurs magnétiques chauffants	IKA	Plage: 20–200 °C, ±1 °C	Maintien homogène des suspensions et contrôle de la température
Centrifugeuse	Eppendorf	Max. 6000 tr/min	Séparation solide/liquide après lavage
Étuve ventilée	Memmert	Jusqu'à 120 °C	Séchage des échantillons après traitements
Four à moufle programmable	Nabertherm	Jusqu'à 1000 °C, rampe réglable	Calcination des catalyseurs
Mortiers en agate	–	–	Broyage homogène des poudres
Potentiostat/Galvanostat	GAMRI 3000	Plage: ±10 V, ±400 mA	Mesures électrochimiques (VC, SIE, électro-oxydation)
Spectrophotomètre UV-Vis	OPTIZEN 3220UV	200–800 nm	Suivi de la dégradation du vert de malachite (617 nm)
MEB-EDX	Thermoscientific Quattro S	Résolution < 5 nm	Morphologie et cartographie élémentaire
Diffractomètre à rayons X	BRUKER D8 Advance	Source CuKα (λ = 1.5406 Å)	Identification des phases cristallines
Analyseur BET	AUTOSORB IQ	77 K, N_2	Surface spécifique, volume et distribution des pores
Analyseur ATG/ATD	METTLER TOLEDO	25–900 °C, air	Étude de la stabilité thermique

Tableau 7: Matériels et appareillages utilisés.

Le choix de ces techniques vise à établir des corrélations entre les propriétés structurales (DRX), texturales (BET), morphologiques et élémentaires (MEB-EDX), thermiques (ATG/ATD) et spectroscopiques de surface (IR-TF) des catalyseurs, et leurs performances en photocatalyse et en électrochimie. Le spectrophotomètre UV-Vis est mobilisé pour le suivi in situ de la dégradation des colorants, tandis que le potentiostat permet d'élucider les mécanismes électrochimiques et les processus de transfert de charge.

II.2. Préparation du support argileux

L'argile verte utilisée dans ce travail a été prélevée dans une carrière située en Tunisie; elle a été retenue en raison de sa disponibilité, de son coût modéré, de sa structure lamellaire de type phyllosilicaté et de sa composition minéralogique typiquement dominée par des smectites, avec des contributions possibles d'illite et de kaolinite, conférant une capacité d'échange cationique appréciable et une surface spécifique intrinsèquement élevée.[1] Toutefois, l'argile naturelle contient fréquemment des impuretés minérales (oxydes de fer, quartz, carbonates, fraction sableuse) et organiques (débris végétaux, composés carbonés) susceptibles de perturber la réactivité de surface et l'homogénéité des dépôts métalliques. En conséquence, un enchaînement de purification, d'homoionisation et d'activation acide a été mis en œuvre afin d'obtenir un support propre, homogène et réactif.

II.2.1. Collecte et prétraitement

L'échantillonnage a été effectué à une profondeur de 10–20 cm afin de limiter la contamination par la matière organique superficielle. Après collecte, l'argile brute a été:

- Séchée en étuve ventilée à 60 °C pendant 24 h pour éliminer l'humidité libre.
- Broyée au mortier d'agate pour réduire la granulométrie et homogénéiser la poudre.
- Tamisée à 100 µm afin d'obtenir une fraction fine et régulière, adaptée aux étapes ultérieures.

Un éclaircissement visuel de la teinte a été observé après séchage, indiquant un premier degré d'assainissement.

II.2.2. Purification de l'argile

Afin d'éliminer les impuretés et d'enrichir la fraction active, la procédure suivante a été appliquée:

- **Dispersion :** 50 g d'argile ont été dispersés dans 500 mL d'eau distillée et agités mécaniquement 2 h pour désagréger les agrégats et favoriser la séparation des phases.
- **Séparation granulométrique :** la fraction fine (< 2 µm) a été isolée par centrifugation (4000 tr/min, 20 min), conformément à la loi de Stokes ; cette fraction est réputée plus riche en smectite et kaolinite, suivi d'un séchage à **110°C**.
- **Homoionisation:** la fraction fine a été soumise à trois cycles dans une solution de NaCl 1 M (rapport solide/liquide 1:10), sous agitation 24 h par cycle, afin de substituer les cations interfoliaires (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}) par Na^{+} et d'uniformiser l'état ionique.
- **Lavage :** après chaque cycle, des lavages à l'eau distillée ont été conduits jusqu'à obtention d'une conductivité des eaux de rinçage < 10 µS/cm, attestant l'élimination des chlorures résiduels.
- **Oxydation douce de la matière organique :** un traitement au H_2O_2 (30%) a été appliqué à raison de 10 mL pour 2 g d'argile, sous agitation 2 h, l'éclaircissement de la teinte a confirmé la décomposition de la fraction organique.
- **Séchage et conditionnement :** l'échantillon a été séché à 80 °C pendant 12 h, broyé puis stocké en dessiccateur pour prévenir la réhydratation et la reprise d'humidité



Figure 22: le procédé de purification de l'argile naturelle.

II.2.3. Activation acide

Afin d'augmenter la surface spécifique et de générer des sites acides susceptibles d'améliorer l'ancrage et la dispersion des oxydes métalliques, l'argile purifiée a subi une activation acide :

- **Protocole :** 20 g d'argile ont été mis en suspension dans 200 mL d'une solution de H_2SO_4 1 M. Le mélange a été porté à 90 °C sous reflux pendant 6 h.
- **Lavage :** après refroidissement, le solide a été filtré puis abondamment laver à l'eau distillée jusqu'à disparition des ions sulfates, vérifiée par le test au $BaCl_2$ (absence de précipité blanc de $BaSO_4$).
- **Séchage :** l'argile activée a été séchée à 80 °C, puis broyée et conservée en dessiccateur.



Figure 23: Activation par l'acide sulfurique.

II.2.4. Contrôles et validation

L'efficacité des traitements a été vérifiée par un ensemble de contrôles analytiques :

- Après homoionisation: mesure de la conductivité des eaux de lavage, confirmant l'élimination des ions Cl^- résiduels et la stabilisation ionique Na^+ de la fraction interfoliaire.
- Après oxydation : contrôle visuel (éclaircissement) et suivi FTIR indiquant l'atténuation des bandes associées aux composés organiques.

- Après activation acide : DRX montrant une diminution partielle de l'ordre cristallin compatible avec la lixiviation sélective, et BET révélant une augmentation significative de surface spécifique et de l'accessibilité de la porosité.

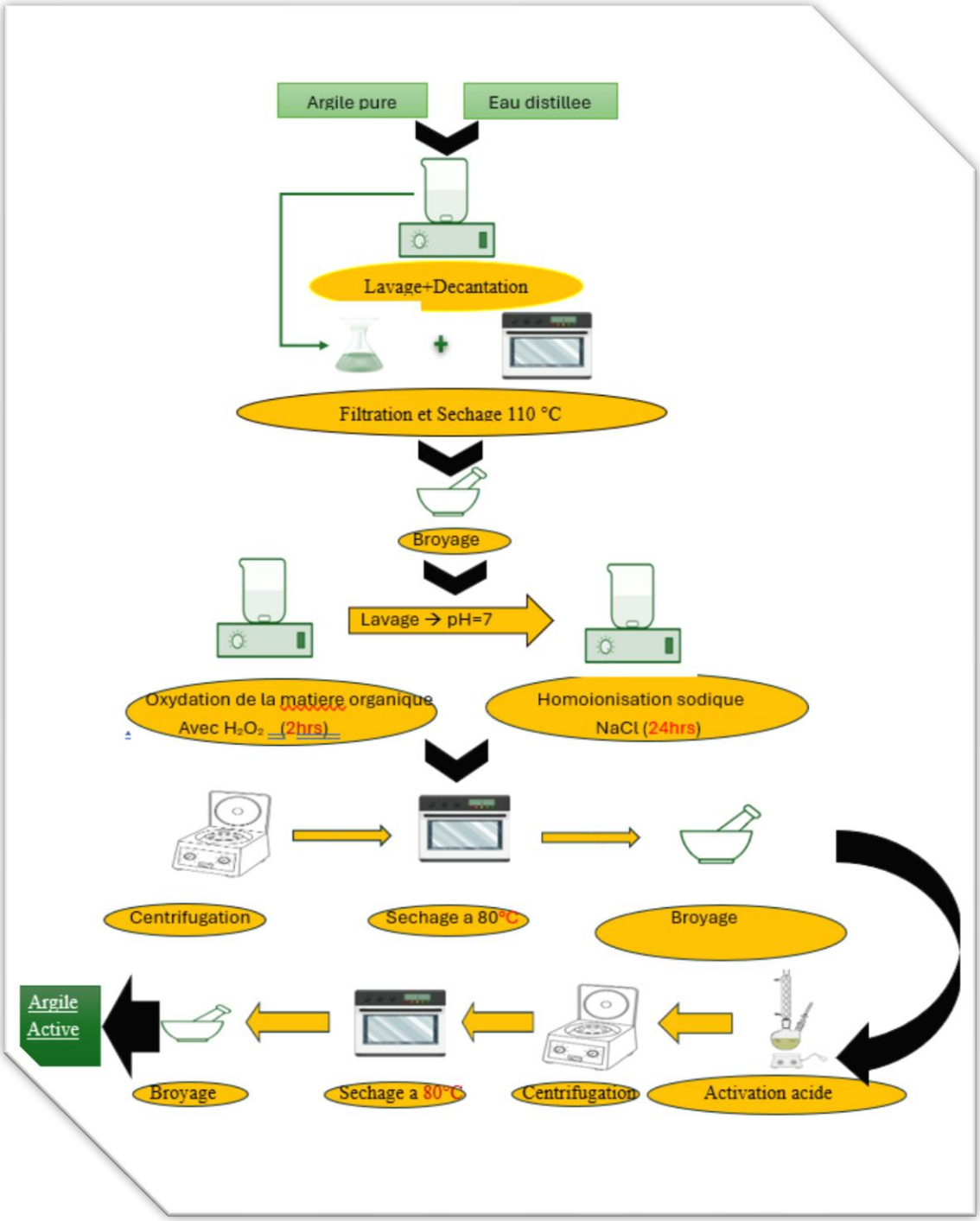


Figure 24: Schéma du protocole de traitement et d'activation de l'argile.

II.3. Synthèse des catalyseurs

La synthèse des catalyseurs a été réalisée par la méthode d'imprégnation humide, technique largement utilisée en catalyse hétérogène pour la préparation de matériaux supportés. Cette méthode permet de déposer les précurseurs métalliques de manière homogène sur la surface du support, garantissant ainsi une dispersion optimale des phases actives après calcination. Deux types de catalyseurs ont été préparés : des catalyseurs **monométalliques** (CuO/Argile et NiO/Argile) et un catalyseur **bimétallique** (CuO–NiO/Argile).

II.3.1. Préparation des solutions précurseurs

II.3.1.1. Catalyseurs monométalliques

Pour la préparation des catalyseurs monométalliques, des solutions aqueuses de nitrates métalliques ont été utilisées :

- **Solution de $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$** pour la synthèse du catalyseur CuO/Argile.
- **Solution de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$** pour la synthèse du catalyseur NiO/Argile.

Les concentrations des solutions ont été calculées de manière à obtenir une teneur nominale en métal de **10 % en masse** par rapport au support.

II.3.1.2. Catalyseur bimétallique

Pour le catalyseur bimétallique, une solution mixte contenant simultanément les précurseurs nitrates est employée. Le rapport molaire Cu:Ni est fixé selon les objectifs catalytiques, de manière à favoriser une bonne répartition des deux métaux et d'éventuelles interactions Cu–Ni bénéfiques pour les réactions d'oxydation avancée. Le choix des précurseurs nitrates est motivé par leur excellente solubilité dans l'eau, qui facilite l'imprégnation homogène et la distribution des espèces actives.

Justification scientifique :

Le choix des nitrates comme précurseurs s'explique par leur excellente solubilité dans l'eau, ce qui facilite une imprégnation homogène. Le rapport molaire Cu:Ni a été fixé d'après la littérature

afin d'obtenir une synergie optimale entre le cuivre (favorisant la réduction/oxydation rapide) et le nickel (conférant stabilité et conductivité).

II.3.2. Procédure d'imprégnation

1. **Mise en contact :** 10 g d'argile activée ont été mis en suspension dans la solution précurseur correspondante, sous agitation continue.
2. **Ajustement du pH :** le pH de la suspension a été ajusté à **10** par addition goutte à goutte de NaOH 1 M, favorisant la précipitation des hydroxydes métalliques directement sur le support.
3. **Agitation et chauffage :** le mélange a été maintenu à **70 °C** pendant 2 h sous agitation magnétique, afin d'assurer l'ancrage progressif des précurseurs métalliques sur la surface de l'argile.
4. **Évaporation :** l'eau a été progressivement évaporée à 100 °C, conduisant à une imprégnation uniforme et à la formation d'un solide imprégné.

Cette technique est appelée « imprégnation humide avec précipitation in situ », car elle combine l'adsorption des ions métalliques et leur précipitation simultanée sous forme d'hydroxydes sur le support.

II.3.3. Séchage et calcination

- **Séchage :** les solides imprégnés ont été séchés dans une étuve à 80 °C pendant 16 h, afin d'éliminer l'eau résiduelle et de stabiliser les précurseurs déposés.
- **Calcination :** les échantillons séchés ont ensuite été calcinés dans un four à moufle programmable à **350 °C** pendant 4 h, avec une rampe de chauffage de 2 °C/min.

La calcination a pour objectif :

- D'éliminer les espèces nitrate par décomposition thermique.
- De transformer les hydroxydes métalliques en oxydes cristallins actifs.
- De favoriser la liaison entre les phases actives et le support.

Une température de calcination de 350 °C a été choisie car elle permet la formation des oxydes actifs sans provoquer de frittage des particules ni de déstructuration excessive du support argileux.

II.3.4. Codification des échantillons

Les catalyseurs préparés ont été codifiés comme suit :

Tableau 8: Codification des catalyseurs préparés.

Code	Précurseur(s) métallique(s)	Support	Rapport molaire Cu:Ni	Teneur métallique (m/m)	Température de calcination
CuO/Argile	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$	Argile activée	–	10 %	350 °C
NiO/Argile	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Argile activée	–	10 %	350 °C
$CuNi_2O_4$/Argile	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ + $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Argile activée	1:2	10 %	350 °C

II.3.5. Schéma récapitulatif

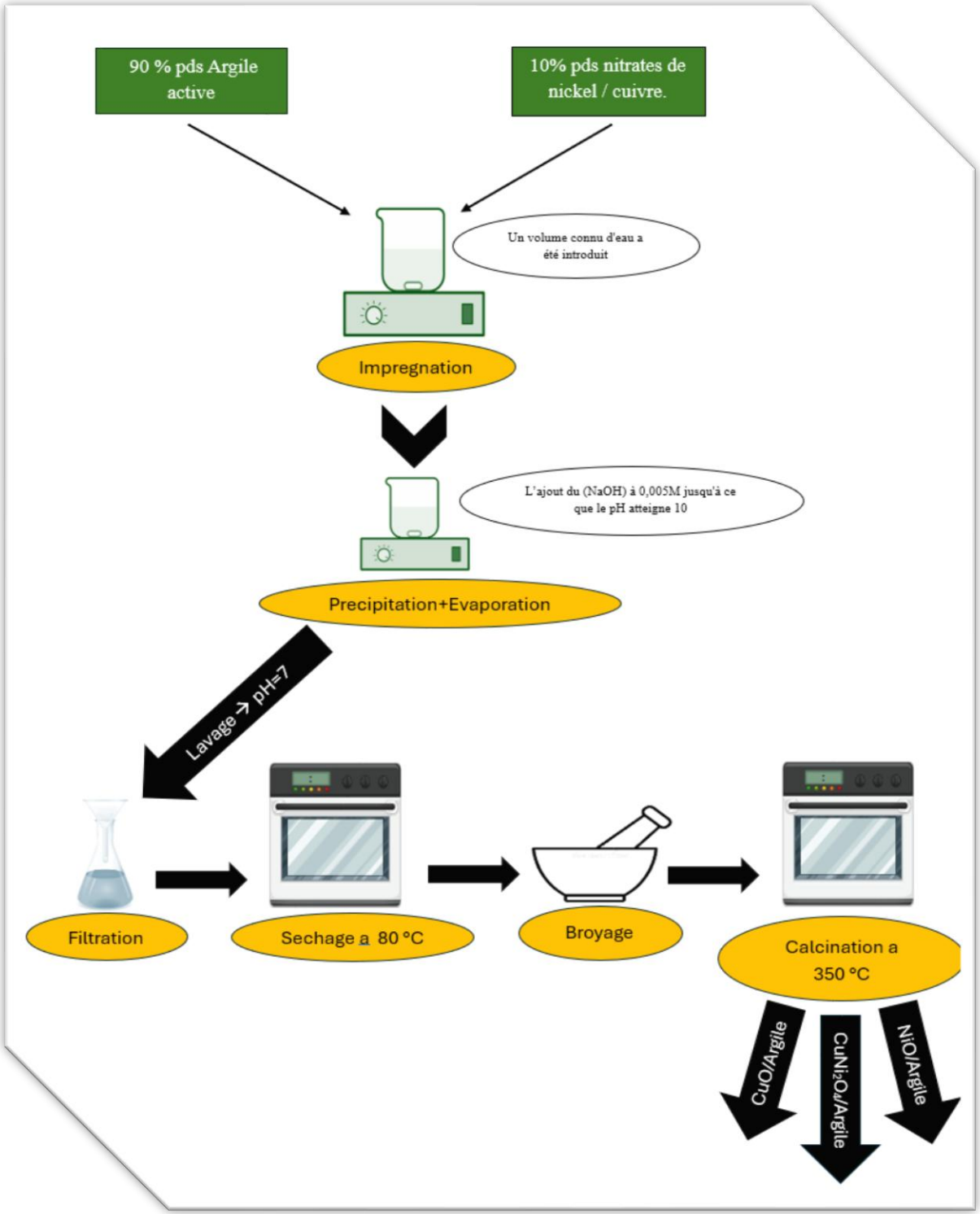


Figure 25: Schéma illustratif de la synthèse des catalyseurs par imprégnation et calcination.

II.4. Techniques de caractérisation et appareillages

Afin de comprendre la relation entre les propriétés physico-chimiques des catalyseurs préparés et leurs performances photocatalytiques et électrochimiques, plusieurs techniques de caractérisation complémentaires ont été utilisées. Ces méthodes ont permis de déterminer la structure cristalline, la composition chimique, la morphologie, la texture poreuse, la stabilité thermique ainsi que les propriétés optiques des matériaux.

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les phases cristallines présentes dans les catalyseurs et d'estimer la taille moyenne des cristallites.



Figure 26: Diffractomètre BRUKER D8 Advance.

- **Appareil utilisé :** Diffractomètre BRUKER D8 Advance.
- **Conditions opératoires:**
    - Source CuKα (λ = 1.5406 Å).
    - Plage angulaire: 2θ = 5–80°.
    - Pas angulaire: 0.02°.
    - Temps de comptage : 1 s/point.

Les diffractogrammes de rayons X obtenus ont été analysés par comparaison avec les fiches de référence de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), permettant l'identification des phases cristallines présentes dans les échantillons. Par la suite, la taille moyenne des cristallites (D) a été estimée pour chaque phase identifiable en utilisant l'équation de Scherrer, formulée comme suit :

$$\mathbf{D = K \lambda / (\beta \cos \theta) \ldots (Eq\ 1)}$$

Où :

- **D** Représente la taille moyenne des cristallites.
- **K** Est un facteur de forme dont la valeur est généralement prise à 0,9, bien qu'elle puisse varier en fonction de la géométrie des cristallites et de la direction de diffraction.
- **λ** Est la longueur d'onde du rayonnement X incident utilisé (par exemple, pour la radiation Cu Kα, $\lambda \approx 1.5406$ Å).
- **β** Correspond à la largeur intégrale (ou largeur à mi-hauteur, FWHM) du pic de diffraction considéré, exprimée en radians, après correction de l'élargissement instrumental.
- **θ** Est le demi-angle de diffraction de Bragg correspondant à la position du pic (exprimé en radians).

La DRX permet d'identifier la formation des phases oxydiques (CuO monoclinique, NiO cubique, $CuNi_2O_4$ spinelle) et de vérifier la bonne incorporation des métaux dans le réseau cristallin.[3]

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie FTIR a été utilisée pour analyser les vibrations caractéristiques des liaisons présentes dans le support et dans les catalyseurs.

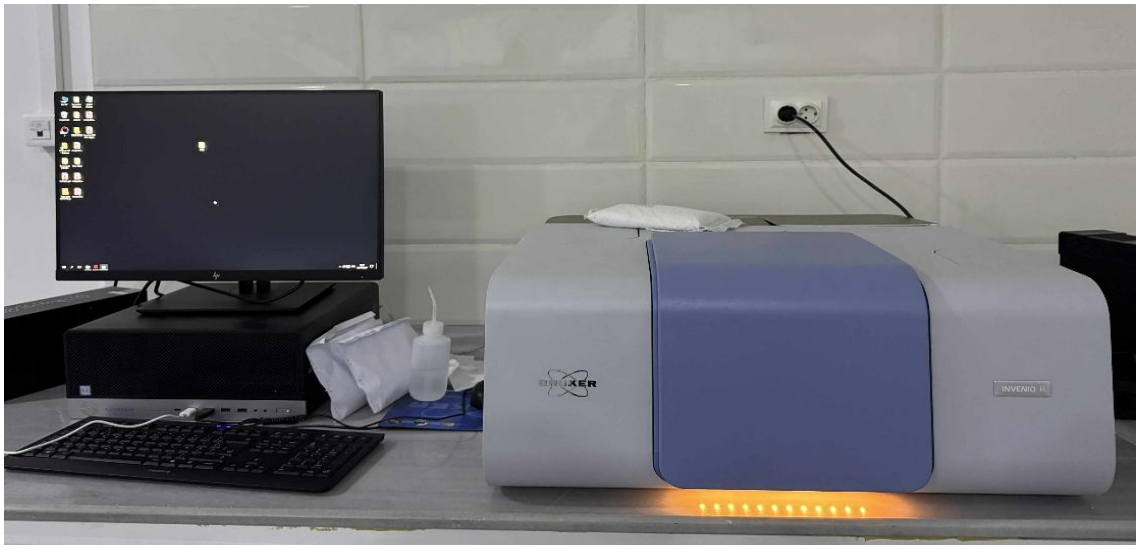


Figure 27: Spectrophotomètre BURKER INVENIO R.

- **Appareil utilisé :** Spectrophotomètre BURKER INVENIO R.
- **Préparation des échantillons :** pastilles KBr (1 mg catalyseur / 100 mg KBr).
- **Conditions opératoires:**
    - Plage spectrale: 4000–400 cm^{-1}.
    - Résolution: 0.16 cm^{-1}.

Cette technique permet d'identifier les bandes caractéristiques du réseau argileux (Si–O–Si, Al–OH, H–O–H), les groupements hydroxyles de surface, ainsi que les liaisons M–O caractéristiques des oxydes métalliques (Cu–O, Ni–O).

II.4.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG/ATD)

L'analyse thermique a permis d'évaluer la stabilité thermique des matériaux et d'identifier les étapes de décomposition.

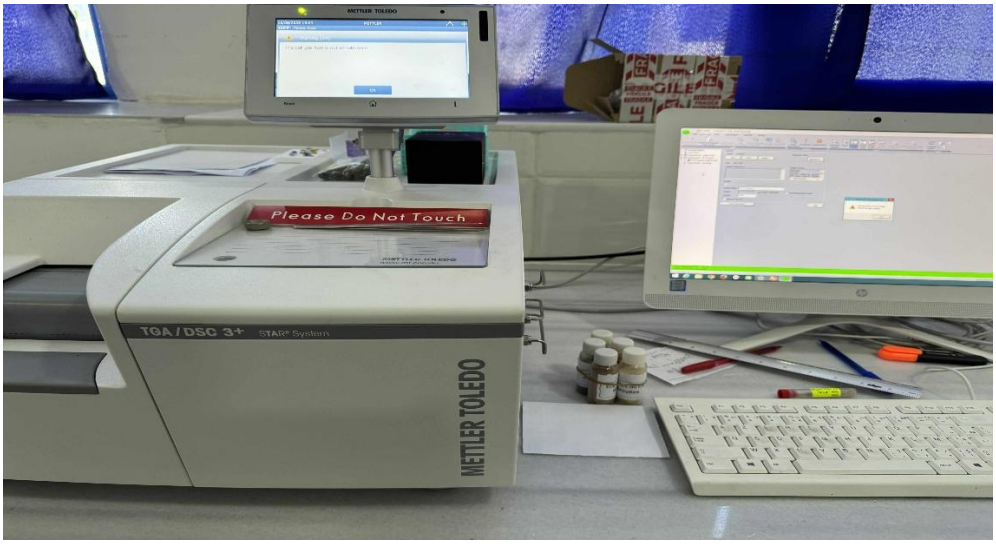


Figure 28: Analyseur thermogravimétrique/différentiel METTLER TOLEDO.

- **Appareil utilisé :** Analyseur thermogravimétrique/différentiel METTLER TOLEDO.
- **Conditions opératoires:**
    - Plage de temperature: 25–800 °C.
    - Vitesse de chauffage : 10 °C/min.
    - Atmosphère: air (100 mL/min).
    - Masse de l'échantillon: 10 mg.

L'ATG/ATD permet de distinguer les pertes d'eau physisorbée (< 150 °C), la décomposition de la matière organique ou des nitrates (200–400 °C), et la déshydroxylation de l'argile (> 500 °C). Elle confirme aussi la stabilité thermique des catalyseurs après calcination.

II.4.4. Microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX (MEB-EDX)

Le MEB a permis d'étudier la morphologie et la taille des particules, tandis que l'analyse EDX a fourni la composition élémentaire.



Figure 29: thermoscientific Quattro S.

- **Appareil utilisé :** Thermoscientific Quattro S.
- **Préparation des échantillons :** dépôt de la poudre sur ruban carbone, métallisation par pulvérisation d'or/palladium pour améliorer la conductivité.
- **Conditions opératoires :** Tension d'accélération : 15 à 20 kV
  Permet d'obtenir une bonne résolution en imagerie (morphologie de surface) et une excitation suffisante pour les raies élémentaires lors de la cartographie EDS.
- **Courant de faisceau :** 0.5 à 2 nA
  Assez fort pour la collecte de signal EDS, mais pas trop élevé pour éviter la charge et préserver la finesse d'imagerie des morphologies fines..
- **Distance de travail :** 8–10 mm
  Optimale pour la résolution et la sensibilité du détecteur EDS.

Le MEB révèle la distribution des particules et l'état de dispersion des oxydes sur le support, tandis que l'EDX confirme la présence et la proportion des éléments Cu et Ni.

II.4.5. Analyse texturale par adsorption-désorption d'azote (BET)

La surface spécifique et les propriétés texturales ont été déterminées par adsorption de N_2 à 77 K.



Figure 30: AUTOSORB IQ.

- **Appareil utilisé:** AUTOSORB IQ.
- **Préparation des échantillons :** dégazage à 200 °C sous vide pendant 6 h.
- **Paramètres mesurés:**
    - Surface spécifique (méthode BET).
    - Volume poreux total.
    - Distribution de la taille des pores (méthode BJH).

Cette technique permet de relier la surface spécifique et la porosité de l'argile activée aux performances catalytiques. Une augmentation de surface favorise l'adsorption du colorant et l'accessibilité des sites actifs.

II.4.6. Spectroscopie UV-Visible

Le suivi de la concentration du colorant a été réalisé par spectroscopie UV-Visible à l'aide d'un Spectrophotomètre OPTIZEN 3220UV.

Cette technique repose sur l'absorption des photons dans la gamme ultraviolet-visible (200–800 nm), ce qui entraîne le transfert des molécules vers des états excités.

Les spectrophotomètres UV suivent le principe de la loi de Lambert-Beer, qui relie l'intensité d'absorption à la concentration selon la relation :

$$\log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Où:

- I_0 Est l'intensité du faisceau incident.
- I Est celle du faisceau émergent.
- C La concentration de la solution.
- ε Le coefficient d'absorption molaire.
- l L'épaisseur de la cuve.



Figure 31: Spectrophotomètre OPTIZEN 3220UV

- **Appareil utilisé :** Spectrophotomètre OPTIZEN 3220UV.
- **Conditions opératoires:**
    - Gamme spectrale: 200–800 nm,
    - Longueur d'onde de suivi : 617 nm (λmax du vert de malachite),
    - Cellules en quartz (1 cm de trajet optique).

La diminution progressive de l'absorbance à 617 nm traduit la dégradation du colorant. L'analyse spectrale permet également de détecter l'apparition éventuelle de produits intermédiaires (déplacements ou apparition de nouvelles bandes). Le taux de dégradation est déterminé par l'équation suivante :

$$\text{Taux de Dégradation}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

Où C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiales et à l'instant t, et A_0 et A_t les absorbances correspondantes mesurées à temps zéro et à temps t.[4]

Tableau 9: Résumé des techniques de caractérisation appliquées aux catalyseurs.

Technique	Appareil	Paramètres principaux	Informations obtenues
DRX	Diffractomètre BRUKER D8 Advance	λ = 1.5406 Å, 2θ = 5–80°	Phases cristallines, taille des cristallites
FTIR	Spectrophotomètre BURKER INVENIO R	4000–400 cm^{-1}	Groupes fonctionnels, liaisons M–O
ATG/ATD	Analyseur thermogravimétrique/différentiel METTLER TOLEDO	25–800 °C, 10 °C/min	Stabilité thermique, décomposition
MEB-EDX	thermoscientific Quattro S	15 à 20 kV 0.5 à 2 nA 8–10 mm	Morphologie, cartographie élémentaire
BET	AUTOSORB IQ	77 K, N_2	Surface spécifique, porosité
UV-Vis	Agilent Cary 60	λ = 617 nm	Suivi de la dégradation du colorant

II.6. Méthodologies expérimentales

L'évaluation des performances catalytiques a été réalisée à travers deux approches complémentaires :

1. **Photocatalyse hétérogène**, sous les rayons de soleil,
2. **Électro-oxydation**, dans une cellule électrochimique à trois électrodes.

Ces deux procédés appartiennent à la famille des procédés d'oxydation avancée (POA) et permettent la génération d'espèces radicalaires oxydantes (•OH, Cl•, O_2•–) capables de dégrader efficacement les molécules organiques récalcitrantes telles que les colorants industriels.

II.6.1. Méthodologie photocatalytique

II.6.1.1. Réacteur photocatalytique

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur batch composé d'un récipient en verre cylindrique d'une capacité de 100 mL, équipé d'un agitateur magnétique pour un mélange homogène et d'une fenêtre en quartz permettant une pénétration optimale de la lumière du soleil. La lumière naturelle du soleil a servi de source d'énergie, les expériences étant effectuées en extérieur entre 10 h et 14 h par ciel dégagé, garantissant une irradiance solaire constante (1000 W/m²).

Les conditions environnementales ont été maintenues à un pH de 6.65 afin de simuler des scénarios réalistes.

Une solution stock de colorant vert de malachite (VM) a été préparée à 100 mg/L, et des solutions de travail (20–80 mg/L) ont été diluées selon les besoins. Pour chaque expérience, 100 ml de la solution VM ont été introduits dans le réacteur, suivis de l'ajout d'une masse de catalyseur prédéterminée (0.1–0.3 g/L).

La suspension a été agité dans l'obscurité pendant 30 minutes pour établir l'équilibre d'adsorption avant l'exposition à la lumière du soleil.

Des échantillons ont été prélevés périodiquement et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Optizen 3220 UV Spectrophotometer) à λmax = 617 nm pour déterminer la concentration résiduelle du colorant.

Le rendement a été déterminé par l'application de la formule suivante : [5]

$$\textbf{Efficacité de retrait de couleur (\%)} = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad \textbf{(Eq.2)}$$

Où C_0 est la concentration initiale de VM (mg/L), et C_e est la concentration de VM à l'instant t (mg/L).

La dégradation photo-catalytique du vert de malachite (VM) a été analysée à l'aide du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H), exprimé comme suit :[6]

$$\ln(C/C_0) = -k\,t \quad \textbf{(Eq.3)}$$

Où C_0 est la concentration initiale, **C**'est la concentration mesurée à l'instant t (min), et **k** est la constante cinétique apparente (min^{-1}), qui est mesurée à partir de la pente de l'ajustement linéaire. Ce modèle a été choisi car il est largement utilisé pour décrire les processus photo-catalytiques hétérogènes, où la réaction se déroule à la surface du catalyseur et est influencée à la fois par l'adsorption et la cinétique de réaction superficielle.

La forme linéarisée du modèle, $\ln(C/C_0) = -kt$, suppose une cinétique pseudo-premier ordre, qui est couramment observée dans les études de dégradation photo-catalytique lorsque les concentrations initiales du colorant sont faibles et que la surface du catalyseur n'est pas saturée. En appliquant ce modèle, l'objectif est de quantifier la cinétique de la réaction et de comprendre la relation entre adsorption, réactivité de surface et efficacité photo-catalytique.

Les paramètres cinétiques dérivés de ce modèle, tels que la constante de vitesse **k**, fourniront une base pour comparer les performances des catalyseurs synthétisés et comprendre les facteurs influençant leur activité de dégradation, tels que la surface, la capacité d'adsorption et la dynamique des porteurs de charge. Cette approche est alignée avec des études antérieures qui ont utilisé avec succès le modèle L-H pour analyser la dégradation photo-catalytique de polluants organiques, offrant un cadre robuste pour interpréter nos données expérimentales.

Optimisation de la concentration du Vert de malachite et la masse du catalyseur

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de malachite verte (VM) sur la dégradation photo-catalytique, des expériences ont été menées avec une dose de catalyseur fixe tout en faisant varier les concentrations de VM de 20 à 80 mg/L. Les expériences ont été réalisées à pH 6,65 sous lumière

solaire et à température ambiante. Par ailleurs, afin d'étudier l'impact de la masse du catalyseur sur la photodégradation du VM, des essais ont été effectués en maintenant une concentration constante du colorant de 20 mg/L et en faisant varier les dosages des catalyseurs à base d'argile (argile), NiO/Argile, CuO/Argile et $CuNi_2O_4$/Argile de 0.1 g/L à 0.3 g/L. Les conditions sont restées constantes à pH 6,65 et à température ambiante, avec exposition à la lumière du soleil. Des échantillons ont été prélevés périodiquement à des intervalles prédéfinis et analysés par spectroscopie UV-Vis (λmax = 617 nm) afin de suivre l'efficacité de dégradation du VM sous différentes concentrations de catalyseur. Ces études systématiques visent à dégager les conditions optimales pour améliorer l'activité photo-catalytique des catalyseurs et leur efficacité dans la dégradation du VM lorsque les concentrations initiales et les masses de catalyseur varient.

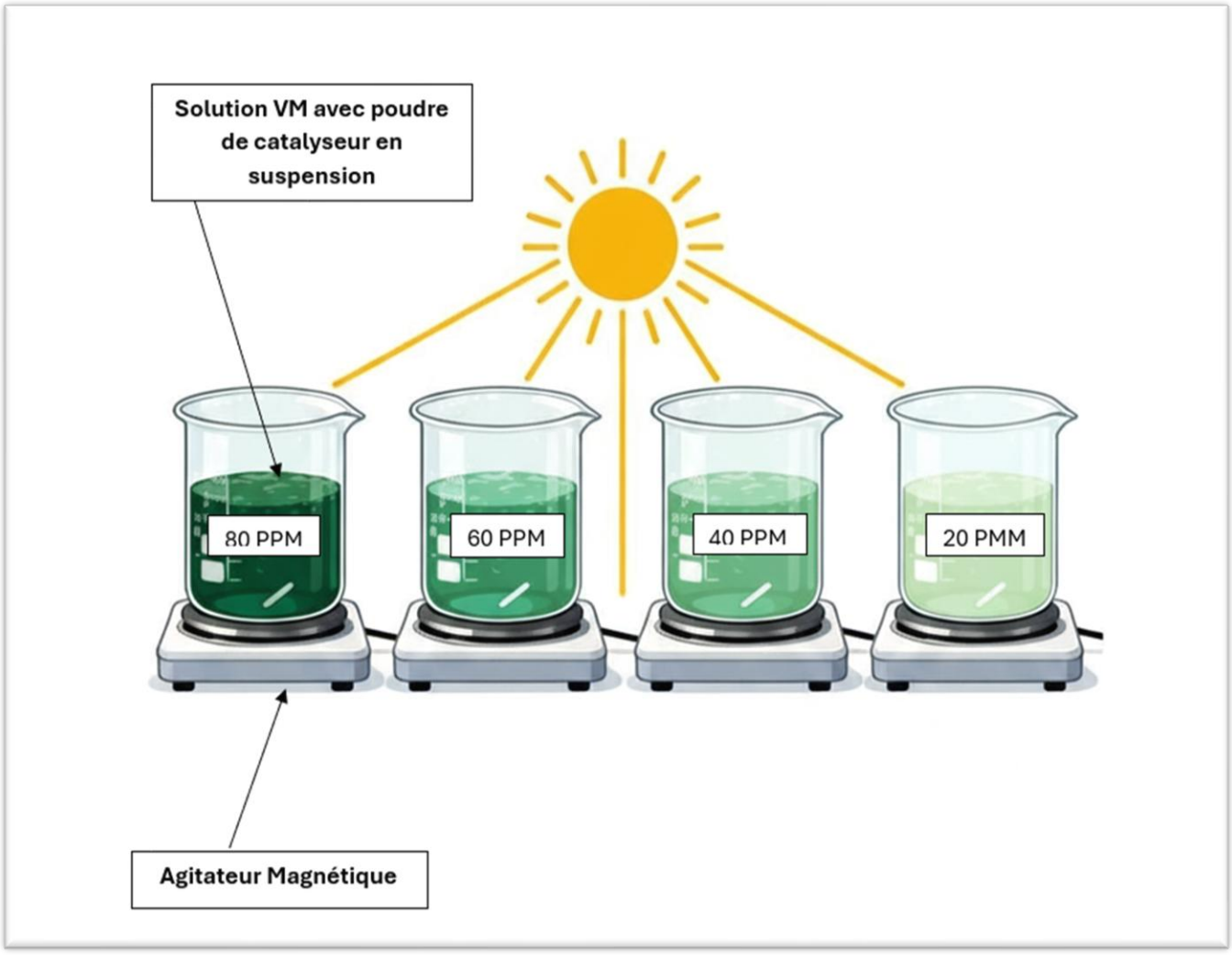


Figure 32: Schéma du dispositif expérimental de photocatalyse.

II.6.2. Dispositif et Méthodologie Électrochimique

Toutes les expériences électrochimiques (caractérisations et dégradation) ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/Galvanostat/ZRA GAMRI 3000 contrôlé par ordinateur.



Figure 33: potentiostat/Galvanostat/ZRA GAMRI 3000.

II.6.2.1. Préparation des Électrodes à Pâte de Carbone (EPC)

Les électrodes à pâte de carbone (EPC) représentent une classe d'électrodes de travail largement utilisées en électrochimie analytique et environnementale. Elles se caractérisent par leur simplicité de préparation, leur faible coût et leur surface facilement renouvelable. Dans ce travail, les EPC ont été modifiées par l'incorporation des catalyseurs synthétisés (CuO/Argile, NiO/Argile, $CuNi_2O_4$/Argile) afin d'améliorer leurs performances en électro-oxydation du vert de malachite (VM).

A. Avantages de l'utilisation des EPC modifiées

- **Surface facilement régénérable :** les EPC peuvent être nettoyées ou reconditionnées aisément, prolongeant la durée de vie utile de l'électrode et permettant des séries d'expériences répétées sans remplacement fréquent.

- **Dispersion homogène des catalyseurs :** l'incorporation des catalyseurs dans la matrice carbone assure une distribution uniforme des sites actifs, ce qui améliore la reproductibilité et l'efficacité électrochimique.
- **Bonne conductivité grâce au graphite :** le réseau de graphite assure une conductivité électrique élevée, favorisant le transfert d'électrons et la sensibilité des mesures.
- **Synergie graphique-oxydes métalliques :** l'interaction entre le graphite et les oxydes métalliques (CuO, NiO et combinaisons $CuNi_2O_4$) peut amplifier l'activité électrochimique par des mécanismes synergétiques (réduction/oxydation rapides, stabilisation des sites actifs, et meilleure accessibilité des sites catalytiques).
- **Facilité de préparation et faible coût :** les EPC offrent une voie pratique et économique pour la fabrication d'électrodes modifiées adaptées à des analyses analytiques et environnementales variées.
- **Compatibilité avec diverses modifications :** les EPC peuvent être modifiées par différents catalyseurs ou complexes de métaux de transition, ce qui permet d'adapter les propriétés électrochimiques à des applications spécifiques (détection, oxydation / réduction ciblée, etc.).
- **Adaptabilité pour les analyses ciblées :** les EPC modifiées peuvent être utilisées dans des configurations voltammétriques et dans des dispositifs de détection enzymatique ou non enzymatique, en fonction des besoins expérimentaux.[7],[8]

B. Formulation et Fabrication de la Pâte

La préparation des EPC modifiées s'est déroulé selon le protocole suivant :

1. **Pesée des composants :** Un mélange précis a été préparé, composé de :
    - 0.60 g de poudre de graphite (≥ 99 %, support conducteur).
    - 0.30 g de catalyseur (nanoparticule de CuO/Argile, NiO/Argile ou $CuNi_2O_4$\ Argile).
    - 0.10 g d'huile de paraffine (liant organique).

La masse globale de pâte est donc de 1 g, respectant un rapport massique optimisé de 60 :30 :10 (Carbone : Catalyseur : Huile de paraffine).

2. **Homogénéisation :** Le graphite et le catalyseur ont été broyés dans un mortier en agate. L'huile de paraffine a été ajoutée progressivement (pendant environ 30 minutes) jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène, plastique et non collante.

3. **Électrode Témoin :** Une électrode de pâte de carbone non modifiée (EPC simple) a été fabriquée de la même manière, en mélangeant uniquement le carbone en poudre et l'huile de paraffine selon un rapport massique de 70 :30.

Code électrode	Composition	Application
EPC	0.70 g graphite + 0.30 g paraffine	Électrode témoin (non modifiée)
EPC–CuO	0.60 g graphite + 0.30 g Cu/Argile + 0.10 g paraffine	Électrode modifiée au catalyseur CuO
EPC–NiO	0.60 g graphite + 0.30 g Ni/Argile + 0.10 g paraffine	Électrode modifiée au catalyseur NiO
EPC–$CuNi_2O_4$	0.60 g graphite + 0.30 g Cu–Ni/Argile + 0.10 g paraffine	Électrode modifiée au catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$

Tableau 10: récapitule les compositions exactes des électrodes utilisées.

C. Montage de l'Électrode de Travail

La pâte homogène a été introduite et compactée fermement dans une seringue en verre (formant le corps de l'électrode) pour éviter les bulles d'air et assurer une bonne conductivité. Un fil de cuivre a été inséré à l'arrière pour assurer la connexion électrique.

- **Surface active :** La surface active de l'électrode en contact direct avec la solution a été fixée à 0.785 cm^2.

D. Conditionnement de la Surface Active

Avant chaque expérience, la surface active de l'électrode a été renouvelée par une procédure de polissage en trois étapes pour assurer la reproductibilité des mesures :

1. Polissage sur papier abrasif fin.
2. Rinçage abondant à l'eau distillée.
3. Séchage sous un flux d'air.

II.6.2.2. Cellule et Montage Électrochimique

Les tests ont été conduits dans une cellule électrochimique conventionnelle en verre, utilisant un montage standard à trois électrodes :

- **Électrode de travail (ET) :** EPC non modifiée ou EPC modifiée.
- **Électrode de référence (ER) :** Électrode Ag/AgCl (saturée en KCl), utilisée pour fournir un potentiel stable et de référence par lequel tous les potentiels sont mesurés.
- **Contre-électrode (CE) :** Électrode de platine, servant à faire circuler le courant (via les réactions de compensation) sans affecter le potentiel de l'électrode de travail.

Solution électrolytique : La solution à traiter était composée de 50 mL de Vert de Malachite (VM). Une solution aqueuse de NaCl 0.1 M a été utilisée comme électrolyte support, dont les ions Cl- servent à la fois à assurer la conductivité et comme source pour la génération *in situ* d'espèces oxydantes $Cl^{\cdot}$ Et ClO-.

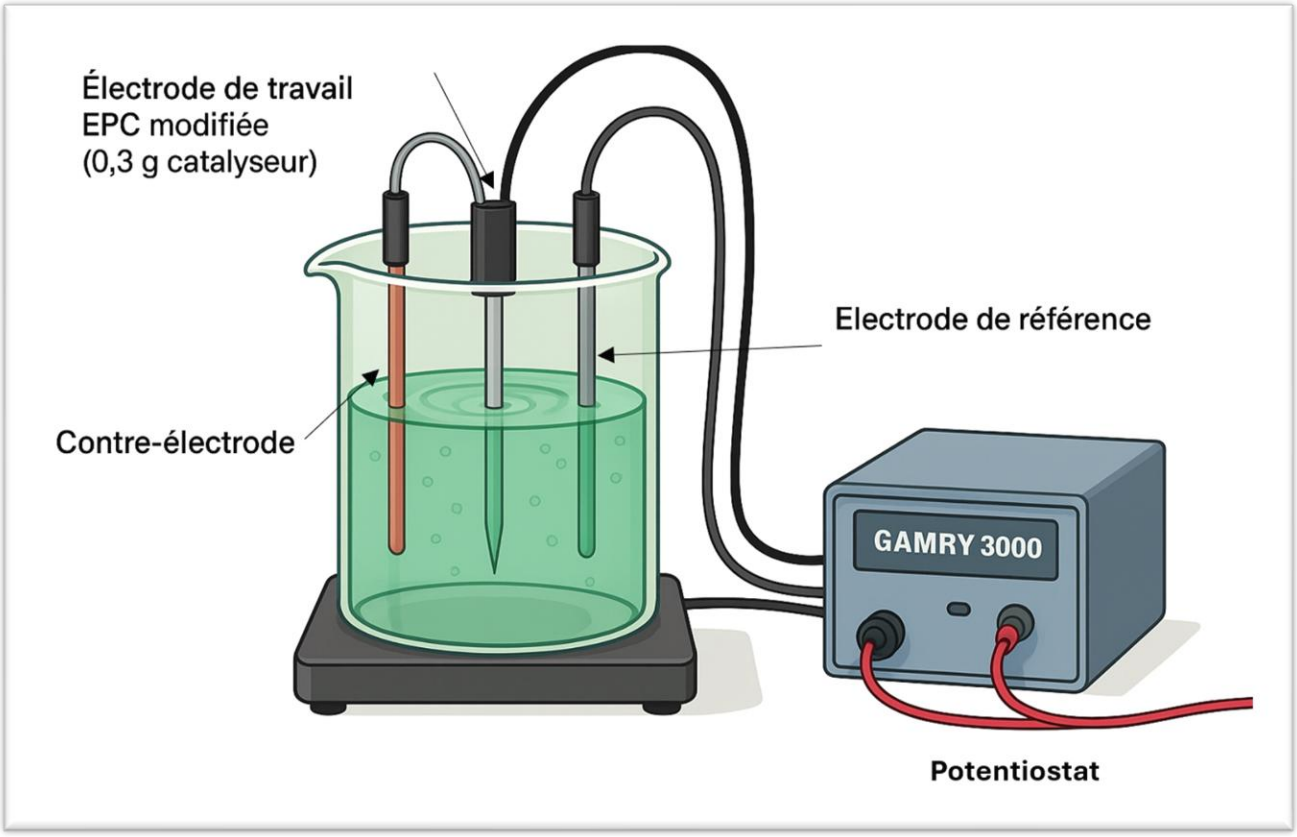


Figure 34: Schéma de la cellule électrochimique.

II.6.2.3. Caractérisations Électrochimiques

Pour évaluer les propriétés et les performances des différentes électrodes, deux techniques électrochimiques principales ont été employées.

1. Voltamétrie Cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique (VC) est la technique électroanalytique la plus universelle pour l'étude des espèces électroactives. Elle est basée sur le contrôle d'un balayage cyclique de potentiel appliqué afin de mesurer le courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des espèces présentes dans la solution.

Le potentiel de l'électrode de travail (ET) est contrôlé par rapport à l'électrode de référence (ER), tandis que le courant est mesuré entre l'ET et la contre-électrode (CE). Les résultats sont représentés sous forme de "voltamogrammes cycliques". Cette analyse permet de déterminer la position des potentiels d'oxydation et de réduction ainsi que la capacitance spécifique.[10]

- **Plage de potentiel :** –1,0 V à +1,0 V (vs Ag/AgCl).
- **Vitesse de balayage** : 50 mV/s à 500 mV/s
- **Stabilité :** 100 cycles consécutifs à 100 mV/s

2. Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique utilisée pour analyser les propriétés électriques d'un matériau à l'interface électrode/solution.

Le principe repose sur l'identification de la réponse du système en fonction de la fréquence d'un signal sinusoïdal de faible amplitude. Cette méthode consiste à appliquer une tension sinusoïdale superposée à la tension nominale et à analyser l'intensité et le déphasage du courant de réponse. L'analyse des spectres d'impédance obtenus (diagrammes de Nyquist) d'estimer la résistance de transfert de charge R et la capacité interfaciale. Une faible R indique une cinétique rapide de transfert d'électrons et donc une activité catalytique améliorée.[10]

- **Plage de fréquence :** 100 kHz à 10 mHz
- **Amplitude du signal :** 10 mV

II.6.2.4. Tests d'Électro-Oxydation (Dégradation du VM)

L'objectif était de comparer l'efficacité des EPC simples et modifiées et de déterminer le potentiel optimal pour la dégradation.

- **Conditions opératoires :** Les expériences ont été réalisées sur 50 mL de solution de VM dans NaCl 0.1 M.
- **Paramètres optimaux fixés :** Sur la base des résultats photocatalytiques préalables, la concentration en VM est fixée à 20 mg/L et la masse de catalyseur (incorporée dans l'électrode de travail) est fixée à 0.3 g.
- **Paramètre étudié :** Potentiels constants de 2.5 V, 5 V, 7.5 V et 10 V appliqués pour chaque type d'électrode. Le potentiel appliqué est un facteur déterminant de la vitesse de réaction et de la production d'oxydants indirects Cl

- **Suivi analytique :** Durée totale de chaque test de 40 minutes. À l'issue, les échantillons sont centrifugés puis analysés par spectroscopie UV-Visible à λmax = 617 nm pour suivre la diminution de la concentration du colorant.

Références bibliographiques

[1] Neji, S. B. (2009). Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique [Thèse de doctorat, Université de Tunis]. SCT Tunisie.

[2] Kavak, D. D., & Dogan, A. (2014). Effect of homoionization on the swelling properties of montmorillonite. Applied Clay Science, 88, 42-47. DOI: 10.1016/j.clay.2013.12.022.

[3] S. Salah, "Préparation, caractérisation et réactivité catalytique des nanoparticules d ' or supportées sur argile," 2014

[4] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). Principles of Instrumental Analysis (7th ed.). Cengage Learning.

[5] D. Banerjee, P. Bhowmick, D. Pahari, S. Santra, S. Sarkar, B. Das, K. K. Chattopadhyay, Pseudo first ordered adsorption of noxious textile dyes by low- temperature synthesized amorphous carbon nanotubes, Phys. E. 87 (2017) 68–76, https://doi.org/10.1016/j.physe.2016.11.024

[6] Kumar, K. V., Porkodi, K., Selvaganapathi, A. (2007). Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. Dyes Pigments, 75(1), 246–249. doi:https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.035.

[7] Wang, J. (2008). Electrochemical biosensors: Towards point-of-care cancer diagnostics. Biosensors and Bioelectronics, 21(10), 1887-1892 **https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.05.028**

[8] Hrapovic, S., Liu, Y., Male, K. B., & Luong, J. H. T. (2004). Electrochemical biosensing platforms using platinum nanoparticles and carbon paste electrodes. Analytical Chemistry, 76(20), 6761-6766. **https://doi.org/10.1021/ac049044n**

[9] M. A. S. Amulya, H. P. Nagaswarupa, M. R. A. Kumar, C. R. Ravikumar, S. C. Prashantha, and K. B. Kusuma, "Applied Surface Science Advances Sonochemical synthesis of NiFe2O4 nanoparticles: Characterization and their photocatalytic and electrochemical applications," Appl. Surf. Sci. Adv., vol. 1, no. June, p. 100023, 2020, doi: 10.1016/j.apsadv.2020.100023.

[10] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley.

Résultats et Discussion

Cette section expose les résultats de caractérisation structurale, texturale, morphologique et thermique (XRD, FTIR, SEM/EDX, BET, ATD/ATG) des catalyseurs, et en propose une interprétation. Elle discute ensuite les performances photocatalytiques pour la dégradation du Vert de Malachite, avant d'aborder la caractérisation électrochimique et les tests de dégradation électrochimique réalisés avec les électrodes modifiées. Ce cadre permet d'identifier les facteurs essentiels à l'efficacité et à la stabilité des matériaux étudiés.

III.1. Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs

III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) présentés à la Figure 3 illustrent des modifications structurelles significatives dans les échantillons étudiés. Les pics communs observés aux valeurs 2θ de 17.5, 20, 29.6, 34.7, 42 et 62° sont attribués à la phase montmorillonite (JCPDS : 013-0135) et correspondent aux plans (003), (100), (005), (110), (007) et (300), confirmant la présence de ce minéral argileux dominant dans tous les échantillons. Outre la montmorillonite, les diagrammes de diffraction des rayons X présentent également des pics liés au quartz (JCPDS 03-0270) et à la kaolinite (JCPDS 80-0885), qui sont couramment présents dans les argiles naturelles [1][2]. Après modification avec des oxydes métalliques, les spectres de diffraction des rayons X révèlent des changements de cristallinité et de formation de phase. Dans le spectre Cu/argile, de nouveaux pics aux valeurs 2θ de 32.5, 38.7, 58.3, 61.5, 65.8 et 66.5° correspondent à la phase cristalline CuO (JCPDS : 48-1548), confirmant l'imprégnation réussie de l'oxyde de cuivre sur la surface de l'argile. Ces pics sont caractéristiques de la phase CuO, plus précisément des plans (110), (111), (202), (11-3), (002) et (31-1), ce qui indique la structure monoclinique du CuO [3]. Dans le cas de Ni/Argile, le spectre XRD révèle des pics aux valeurs 2θ de 37.2°, 43.2°, 62.8°, 75.3° et 95.1°, qui correspondent à la phase NiO (JCPDS : 47-1049), confirmant l'incorporation réussie de l'oxyde de nickel. Ces pics sont attribués aux plans (111), (200), (220), (311) et (400) de NiO, caractéristiques de la structure cubique à faces centrées (CFC) de l'oxyde de nickel. [4][5]

Pour le système bimetallique Cu–Ni/Argile, les pics caractéristiques des oxydes de cuivre et de nickel subsistent, mais l'apparition de nouveaux pics autour de 33.7, 43.26° et 64.9° est interprétée comme correspondant aux plans (111), (022) et (220) d'une phase spinelle $CuNi_2O_4$, résultant de l'interaction CuO–NiO lors du traitement thermique. [6]

Cette coexistence des signaux de CuO et NiO, combinée à ces nouvelles réflexions, constitue la signature cristallographique d'un oxyde mixte bimétallique de type spinelle (AB_2O_4), donc l'analyse DRX confirme que la modification bimétallique Cu–Ni conduit à la formation d'une phase $CuNi_2O_4$ spinelle homogène et stable au sein de la matrice argileuse. Cette organisation confère au matériau une meilleure cohésion structurale et une stabilité cristalline accrue, tout en préservant le squelette argileux fondamental et en témoignant d'une dispersion uniforme des nanoparticules d'oxydes à la surface du support.[6][7]

Ces résultats mettent en évidence les transformations structurelles induites par la modification des argiles par des oxydes métalliques. L'introduction de CuO et de NiO modifie significativement le diagramme de diffraction, ce qui indique la formation de phases cristallines distinctes. Ceci est cohérent avec les études précédentes, où le chargement d'oxydes métalliques sur des argiles a conduit à l'apparition de pics caractéristiques associés aux oxydes métalliques respectifs. Par exemple, Yadav et al. (2020) [8] ont rapporté des résultats similaires pour les composites CuO/Argile, où la phase CuO présentait des pics proéminents aux valeurs 2θ de 32.5° et 38.7° [8]. De même, des études sur les composites NiO/Argile ont révélé l'apparition de pics à 37.2° et 43.2°, correspondant à la phase NiO, comme l'ont observé Faryabi et al. [9] et Li et al. [10], tandis que pour le système bimétallique Cu–Ni/Argile, l'apparition de nouveaux pics attribués à la phase spinelle $CuNi_2O_4$ confirme une interaction synergique entre les deux oxydes et la formation d'une structure mixte stable**.**

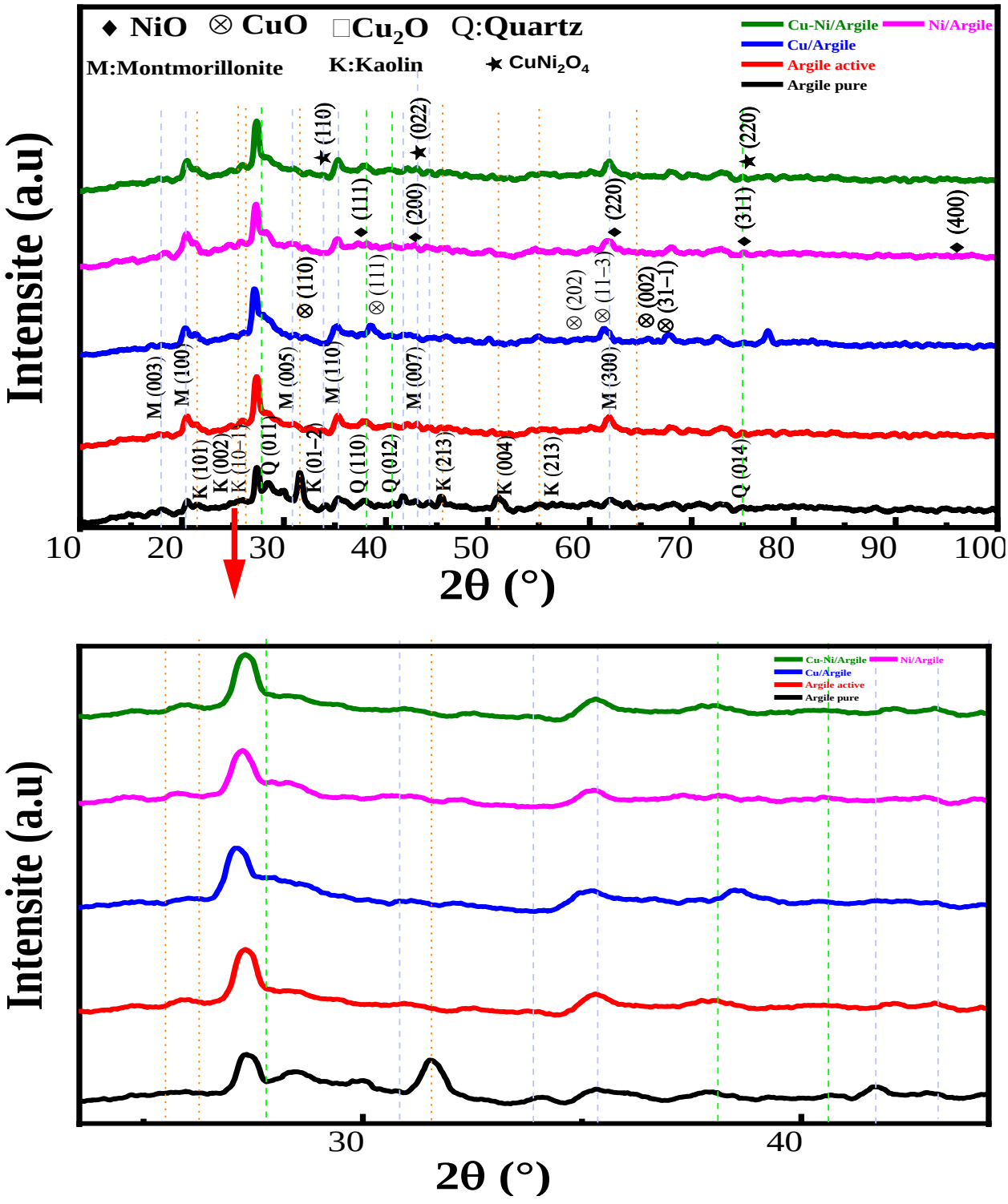


Figure 35: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'argile brute, de l'argile traitée, de Ni/argile, Cu/argile et de Ni-Cu/Argile. K : kaolin, Q: quartz et M: montmorillonite.

Mesure de la taille des cristallites

La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Scherrer (Eq 1), et les résultats indiquent une évolution significative de la microstructure du matériau après traitement et modification avec des oxydes métalliques.[11]

Initialement, l'argile brute présentait une taille moyenne de cristallites de 6 nm, suggérant la présence de domaines fins et peu cristallins, typiques des argiles naturelles [12]. Après traitement, la taille des cristallites a augmenté jusqu'à 39 nm, indiquant que le processus d'activation thermique ou chimique a favorisé la croissance et l'organisation cristalline de la structure de l'argile [13]. Cette évolution est cohérente avec les observations rapportées dans la littérature, où les traitements à haute température induisent une nucléation accrue et la formation de domaines cristallins plus ordonnés.

Cependant, lors de la modification de l'argile par des oxydes métalliques, une réduction marquée de la taille des cristallites a été observée. Après incorporation du CuO, la taille moyenne est passée à 13 nm, tandis que pour le NiO, elle a été mesurée à environ 35 nm. Cette diminution peut être attribuée à la présence des particules d'oxydes métalliques, qui agissent comme agents de nucléation, limitant la croissance des domaines cristallins de l'argile [14],[15]. De plus, l'introduction de ces oxydes peut engendrer des contraintes internes ou des modifications d'espacement interlamellaire, entravant la croissance ultérieure des cristallites [15].

Pour le matériau bimétallique Cu–Ni/Argile, la taille moyenne des cristallites est estimée à 11.25 nm. Cette valeur, inférieure à celles des systèmes monométalliques, confirme la formation de nanocristallites bien dispersés et d'une phase spinelle $CuNi_2O_4$ homogène.
La réduction de taille observée traduit une interaction synergique entre les oxydes de cuivre et de nickel, qui favorise une dispersion uniforme des particules et limite leur croissance. Cette fine taille cristalline confère au matériau une surface spécifique élevée et un grand nombre de sites actifs, des caractéristiques essentielles pour améliorer ses performances catalytiques et électrochimiques.[16]

Ces observations sont cohérentes avec les travaux de Liu et al. [17] et Sohrabnezhad et al. [18], qui ont également rapporté une diminution de la taille cristalline dans les argiles modifiées par des oxydes métalliques en raison de leur dispersion nanométrique et de leurs interactions de surface.

Bien que nos résultats s'alignent avec ces études, l'ampleur de la réduction de la taille des cristallites dans notre travail diffère légèrement, peut-être en raison de variations dans la composition de l'argile, la concentration en oxyde métallique ou les conditions de modification. Ces divergences soulignent la nécessité d'une enquête plus approfondie sur le rôle de la distribution et de la concentration des oxydes métalliques dans l'inhibition de la croissance des cristallites. De plus, l'utilisation de l'équation de Scherrer introduit certaines limitations, car elle suppose des cristallites idéals et ne tient pas compte des contraintes ou des défauts.

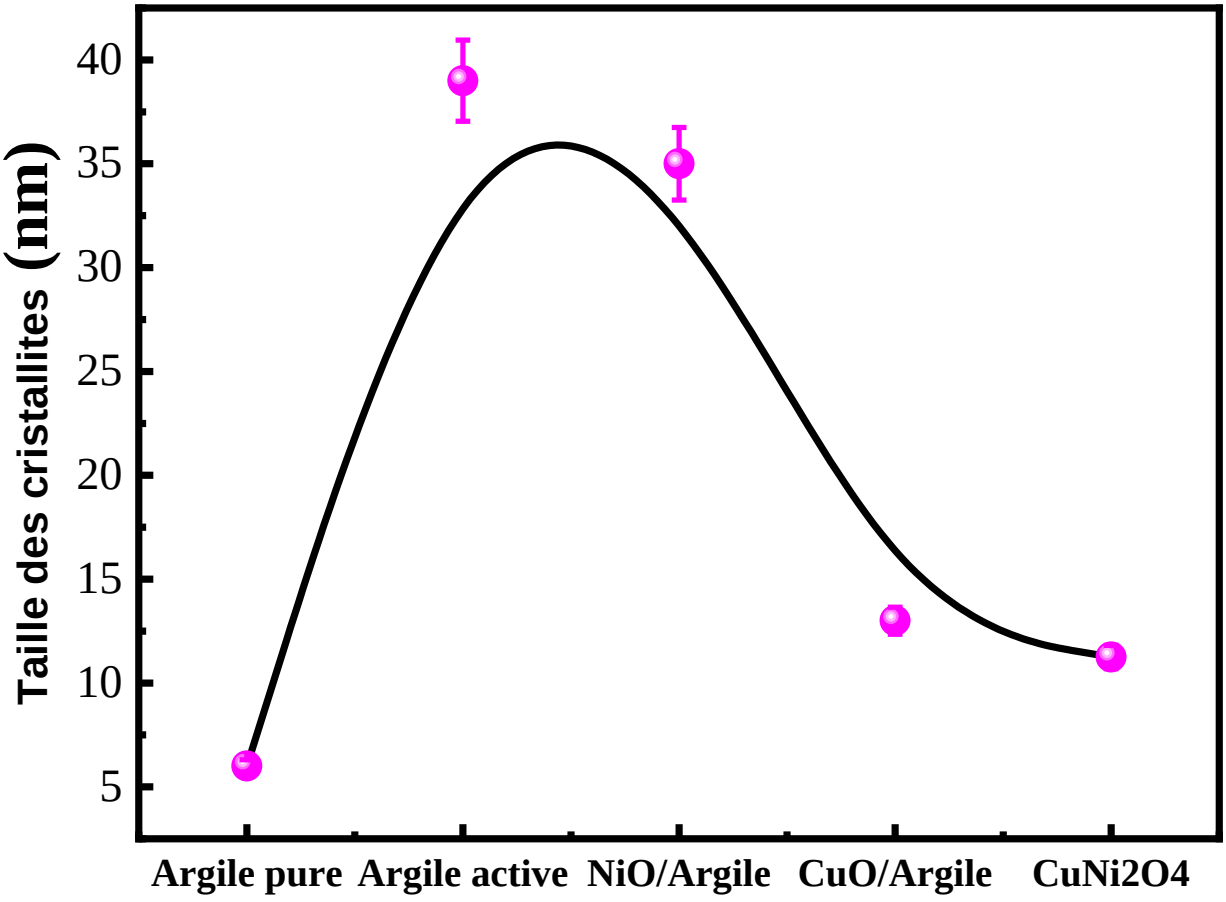


Figure 36: Taille des cristallites.

La figure 35 illustre les changements de taille des cristallites à travers diverses étapes de modification de l'argile. Le graphique montre une tendance claire où l'argile brute a initialement une petite taille de cristallite d'environ 6 nm, qui augmente significativement après traitement, atteignant un pic d'environ 39 nm dans la phase d'argile traitée. Par la suite, lorsqu'il est modifié avec NiO, la taille des cristallites diminue légèrement pour atteindre environ 35 nm, puis montre une réduction substantielle à environ 13 nm lorsqu'il est modifié avec CuO et 11,25 nm apres modification par le catalyseur bimetallique.

La diminution observée de la taille des cristallites après la modification par des oxydes métalliques suggère une réactivité de surface accrue, rendant ces matériaux adaptés aux applications catalytiques et d'adsorption.

Les résultats soulignent l'importance de contrôler soigneusement les processus de traitement et de modification pour optimiser les propriétés du matériau pour des applications spécifiques [19][20]. Ce schéma suggère que différentes modifications chimiques ont des effets distincts sur la structure cristalline du matériau argileux, le processus de traitement initial favorisant la croissance des cristaux. En revanche, les modifications ultérieures par des oxydes métalliques tendent à réduire les dimensions des cristallites.[19]

III.1.2. Microscopie Électronique à Balayage (MEB) / Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les figures 36 et 37 présentent une analyse comparative des de catalyseur : argile brute, argile traitée, CuO/argile , NiO/argile et $CuNi_2O_4$/argile.

L'imagerie MEB et l'analyse élémentaire EDX révèlent des différences significatives dans la morphologie et la composition chimique des échantillons d'argile après traitement et modification par des oxydes métalliques. Les images MEB de la Figure 5 révèlent que les échantillons d'argile sont principalement composés de particules de forme irrégulière. Ces particules sont principalement composées de cristaux nanométriques fins et allongés en forme d'aiguilles, caractéristiques des minéraux argileux naturels [21]. De telles structures en forme d'aiguilles sont souvent observées dans des minéraux tels que la kaolinite, la montmorillonite et l'illite, que l'on trouve couramment dans les gisements d'argile naturels.

Ces cristaux en forme d'aiguilles témoignent de la nature hautement ordonnée et cristalline de ces minéraux à l'échelle nanométrique.

Outre les principaux composants cristallins de l'argile, les images MEB révèlent également la présence de restes organiques et inorganiques intégrés dans la matrice argileuse. Ces résidus peuvent être attribués à divers facteurs environnementaux survenus lors de la formation de l'argile ou de son traitement ultérieur. Les vestiges organiques peuvent inclure des matières végétales décomposées, une activité microbienne ou d'autres matières biologiques, tandis que les vestiges inorganiques pourraient être des éléments traces provenant du sol environnant ou des contaminants minéraux.

La présence de ces vestiges suggère que l'argile n'est pas composée uniquement d'une seule phase minérale, mais plutôt d'un mélange de plusieurs composants, reflétant son hétérogénéité naturelle.

De plus, les images MEB révèlent des grains de quartz dispersés dans l'ensemble des échantillons d'argile. Le quartz est une impureté courante dans les argiles naturelles et apparaît souvent sous forme de grains anguleux ou subanguleux. Ces grains de quartz sont généralement composés de silice cristalline, qui n'interagit pas facilement avec d'autres minéraux argileux en raison de leur nature inerte. Leur présence souligne en outre la composition non homogène de l'argile, car des grains de quartz se trouvent souvent aux côtés de minéraux argileux plus réactifs [22][23]. Dans l'ensemble, l'analyse MEB souligne la composition minéralogique complexe de l'argile brute.

La combinaison de minéraux argileux cristallins, de restes organiques et inorganiques, ainsi que de grains de quartz, contribue à la nature hétérogène du matériau. Cette variabilité de composition est typique des argiles naturelles, qui contiennent souvent un mélange de phases cristallines et amorphes, ainsi que diverses impuretés et minéraux traces. Ces résultats fournissent des informations importantes sur la diversité minéralogique et la complexité des échantillons d'argile brute, ce qui peut influencer leur comportement et leur adéquation à diverses applications industrielles ou scientifiques [22]. Pour les échantillons modifiés par des oxydes métalliques (Cu/Argile et Ni/Argile), les micrographies révèlent une morphologie plus dense et granuleuse. On observe de fines particules sphériques ou faiblement agrégées, attribuées à la dispersion des nanoparticules de CuO et de NiO, qui recouvrent partiellement la surface du support argileux. Cette distribution hétérogène suggère une bonne interaction entre les oxydes métalliques et

l’argile, favorisant une augmentation de la rugosité de surface et de la porosité active, ce qui est bénéfique pour des applications catalytiques et d’adsorption.

Concernant le matériau bimétallique Cu–Ni/Argile, les images MEB mettent en évidence une morphologie nettement plus homogène, compacte et sans agglomérations visibles. La surface du support apparaît uniformément recouverte de nanoparticules finement dispersées, témoignant d'une bonne incorporation conjointe des deux oxydes. Cette structure dense et organisée est remarquable et indique probablement la formation d’une phase spinelle $CuNi_2O_4$ bien intégrée au sein de la matrice argileuse, comme le confirment les résultats DRX. La dispersion uniforme des nanoparticules bimétalliques contribue à réduire les espaces interfoliaires et à générer une texture plus cohérente, traduisant une meilleure cohésion structurale et une stabilité accrue de la surface.[16]

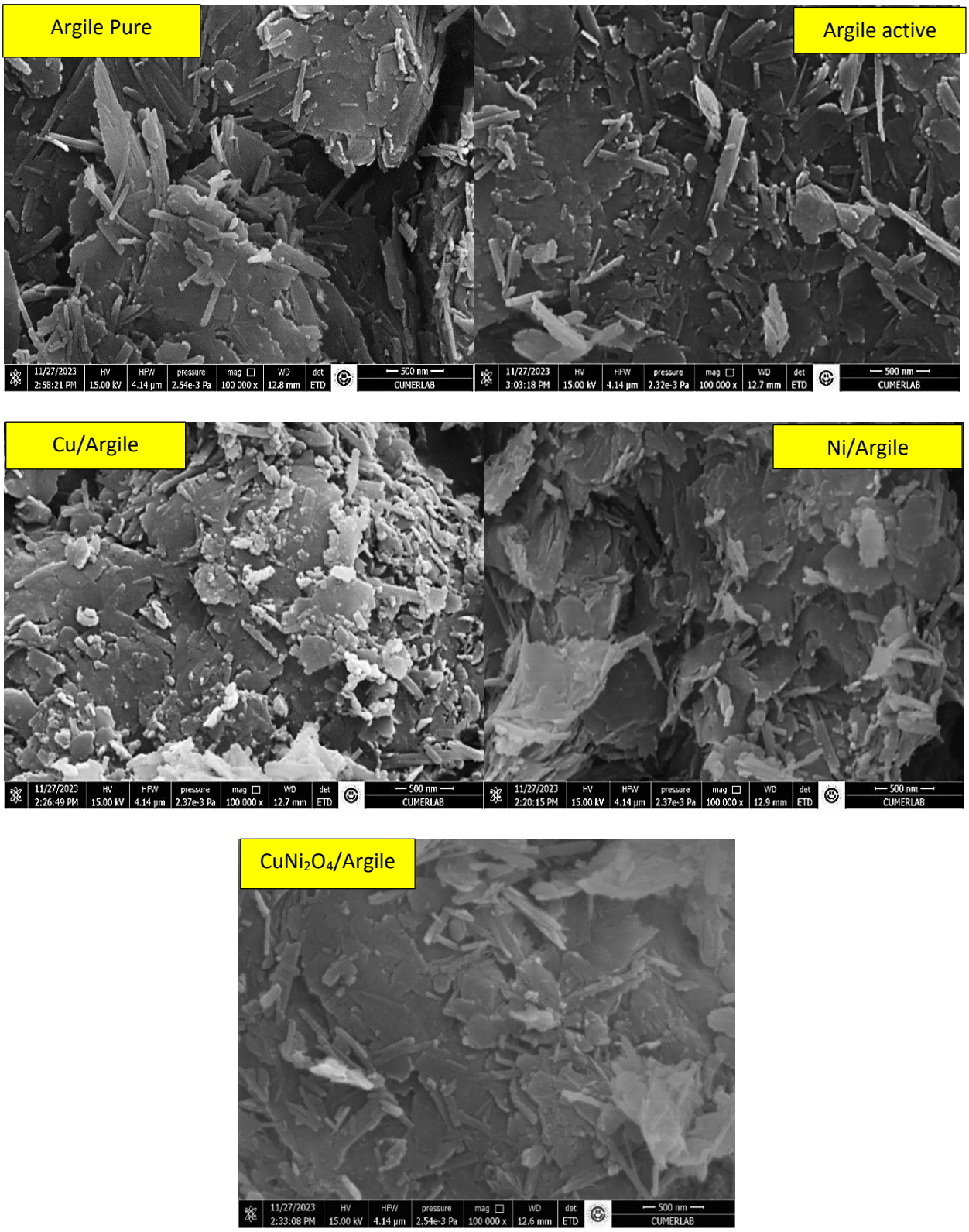


Figure 37: Les images MEB de a) l'argile brute, b) l'argile traitée, c) CuO/Argile, d) NiO/Argile et e) $CuNi_2O_4$/Argile révèlent l'évolution morphologique des échantillons.

L’argile brute présente des particules irrégulières et des cristaux nanométriques en forme d’éguilles, tandis que l’argile traitée montre une porosité améliorée.

Lea argiles dopées aux métaux affichent une distribution uniforme des nanoparticules de CuO et de NiO a la surface, empêchant leur agglomération et assurant une exposition maximale des sites actifs.

L'hétérogénéité observée dans les échantillons d'argile a des implications importantes pour leur performance dans diverses applications. Par exemple, la présence de grains de quartz et de restes organiques/inorganiques peut affecter la surface et la porosité du matériau. En même temps, les cristaux en forme d'aiguilles et les particules d'oxyde métallique pourraient améliorer leurs propriétés catalytiques ou d'adsorption. Cependant, la composition non homogène pose également des défis, tels que la variabilité du comportement des matériaux et l'interférence potentielle avec les réactions souhaitées.

Les comparaisons avec la littérature révèlent que les caractéristiques observées sont cohérentes avec les résultats d'autres études sur les argiles naturelles. Par exemple, des cristaux en forme d'aiguilles et des grains de quartz ont été rapportés dans des minéraux argileux similaires, et les effets de la modification par des oxydes métalliques sur la morphologie concordent avec les observations dans des études sur des argiles modifiées par CuO et NiO [17][18]. Cependant, l'étendue de ces changements dans notre étude diffère légèrement, peut-être en raison de variations dans la composition de l'argile ou des conditions de modification. Ces divergences soulignent l'importance d'adapter les processus de traitement et de modification pour obtenir des propriétés optimales des matériaux pour des applications spécifiques.

L’analyse élémentaire réalisée par spectroscopie à dispersion d’énergie des rayons X (EDX) met en évidence des changements compositionnels significatifs entre les différents échantillons d’argile (Figure 37).

Pour l’argile brute, les éléments dominants sont le carbone (38.33 % m/m) et l’oxygène (36.17 % m/m), caractéristiques respectivement de la matière organique résiduelle et de la structure aluminosilicatée. Le silicium (15.28 % m/m) et l’aluminium (4.50 % m/m) confirment la présence de minéraux typiques tels que la montmorillonite, la kaolinite et l’illite, tandis que de faibles proportions en magnésium, potassium, calcium et fer (environ 1 à 3 % m/m) traduisent la diversité

chimique naturelle des argiles. Ces résultats attestent de la coexistence de phases aluminosilicatées, d'oxydes métalliques traces et de résidus organiques issus du dépôt géologique de l'argile.

Après traitement avec de l'acide sulfurique, l'argile traitée montre une augmentation de la teneur en silicium (de 15,28 % en poids à 20,42 % en poids) et une légère augmentation de la teneur en aluminium (de 4,50 % en poids à 6,13 % en poids). Cette tendance reflète un processus de désalumination, comme en témoigne l'amélioration du rapport silicium-aluminium, ce qui augmente la réactivité et la surface de l'argile [24].

La désalumination est un résultat bien connu du traitement acide, où l'acide sulfurique dissout sélectivement l'aluminium de l'argile, laissant derrière lui une concentration plus élevée de silice. Ce traitement améliore généralement la réactivité des argiles en augmentant le rapport silicium/aluminium, ce qui peut améliorer leur surface spécifique et leurs propriétés catalytiques, comme démontré dans les études d'Azzouz et al. [75] et de Zang et al. [76]. La réduction de la teneur en aluminium suggère que le traitement acide a effectivement modifié la minéralogie de l'argile, en éliminant les phases d'aluminium moins stables et en enrichissant la teneur en silicium [77].

L'échantillon Cu/Argile présente une teneur en cuivre de 10.49 % m/m (2.88 % at.), confirmant la formation et la bonne dispersion du CuO sur la surface argileuse. L'introduction du cuivre s'accompagne d'une légère réduction du taux d'oxygène et d'aluminium, suggérant une interaction entre les particules métalliques et les groupements oxygénés de la matrice. Le cuivre semble s'être fixé préférentiellement par liaisons électrostatiques ou échanges ioniques, améliorant ainsi la réactivité de surface et la densité des sites catalytiques disponibles.

Le matériau Ni/Argile affiche une teneur en nickel de 11.73 % m/m (3.86 % at.), accompagnée d'une légère baisse de la proportion en oxygène (31.42 % m/m). Cette composition confirme la bonne incorporation du NiO au sein de la structure argileuse, avec une dispersion fine et uniforme des nanoparticules à la surface du support. Comme observé dans d'autres études, le nickel tend à s'ancrer dans les interlames ou sur les feuillets externes, renforçant la stabilité structurale du matériau et augmentant la densité des sites actifs impliqués dans les réactions catalytiques.

Le catalyseur bimétallique Cu–Ni/Argile présente la co-présence des deux métaux, avec 6.08 % m/m de Cu (1.76 % at.) et 1.86 % m/m de Ni (0.59 % at.), associés à des teneurs équilibrées en oxygène (34.76 % m/m), silicium (21.10 % m/m) et aluminium (5.98 % m/m). Ces valeurs traduisent une incorporation simultanée et homogène des deux oxydes métalliques dans la structure aluminosilicatée, résultant en une synergie structurale entre le cuivre et le nickel. Cette interaction favorise la formation d'une phase spinelle $CuNi_2O_4$, identifiée par DRX, conférant au matériau une meilleure stabilité chimique et thermique. Les intensités nettes EDX (Cu : 102.52; Ni: 87.13) confirment la présence bien répartie des deux métaux à la surface, révélant une dispersion homogène et une interaction étroite avec la matrice.

Dans l'ensemble, ces résultats montrent que le traitement acide suivi de la fonctionnalisation métallique modifie profondément la composition et la répartition des éléments à la surface. Le système bimétallique Cu–Ni/Argile combine ainsi la stabilité du nickel et la réactivité du cuivre, aboutissant à un matériau à structure optimisée, hautement active et adaptée aux applications catalytiques avancées.

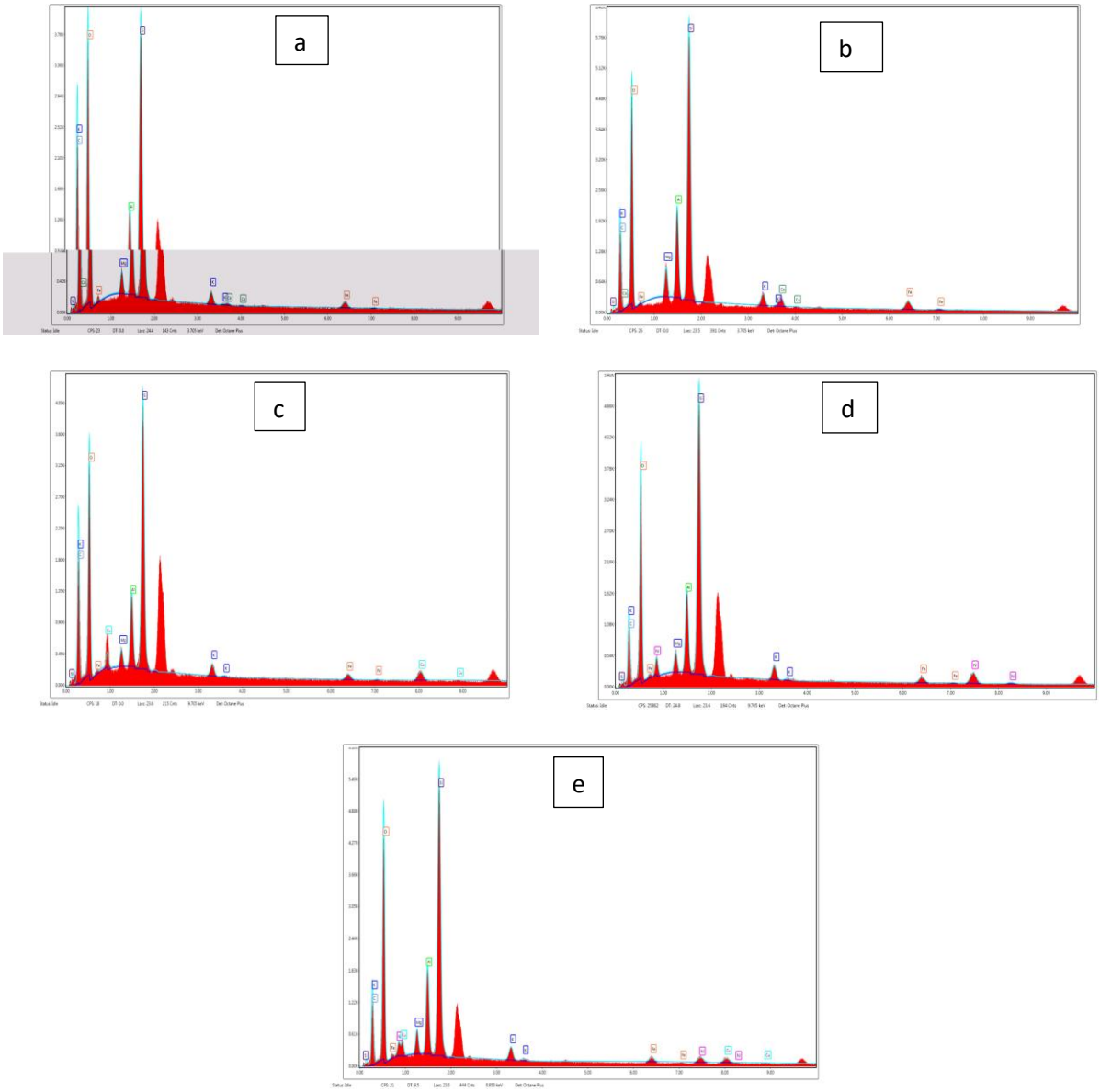


Figure 38: Analyse élémentaire (EDX) de l'argile brute et traitée aux métaux : a) Argile brute, b) Argile traitée, c) CuO/argile et d) NiO/argile et e) $CuNi_2O_4$/argile.

Les modifications par des oxydes métalliques, telles que le dopage par CuO et NiO, ont démontré une influence significative sur les propriétés de surface des argiles, comme l'ont rapporté Zhang et al. [25] et Mohtar et al. [26], ce qui est en accord avec nos conclusions. Le dopage réussi du cuivre et du nickel dans l'argile de notre étude, confirmé par les changements notables dans la composition élémentaire des matériaux (Tableau 11), suggère que nos argiles modifiées pourraient présenter des propriétés fonctionnelles améliorées par rapport aux argiles brutes ou traitées [27],[28]. Par exemple, il a été démontré que les argiles fonctionnalisées avec CuO et NiO

présentent une activité catalytique accrue dans diverses réactions, telles que les processus d'oxydation et de réduction [15]. De plus, l'incorporation réussie d'ions métalliques, conduisant à une meilleure dispersion et intercalation des particules d'oxydes métalliques (y compris la phase spinelle $CuNi_2O_4$ dans l'échantillon bimétallique) au sein de la matrice argileuse, contribue à une amélioration de la stabilité structurelle, de la réactivité de surface et des propriétés mécaniques [27]. Le Tableau 11, qui résume les résultats de l'analyse EDX des échantillons étudiés, met en évidence des changements significatifs dans les proportions élémentaires, notamment pour les métaux de transition Cu et Ni, démontrant ainsi l'incorporation réussie et la bonne répartition de ces nanoparticules d'oxydes au sein de la matrice argileuse. Cette analyse fournit des informations robustes sur les transformations compositionnelles et structurelles induites par le traitement et la fonctionnalisation.

Tableau 11: Analyse de la composition élémentaire de l'argile brute et traitée, de CuO/argile, de NiO/argile et de $CuNi_2O_4$/argile.

	Argile Pure			Argile Active			Cu-Argile			Ni-Argile			Cu- Ni/Argile		
Element	**%m/m**	**at.%**	**Int. nette.**	**%m/m**	**at.%**	**Int. nette**	**%m/m**	**at.%**	**Int. nette.**	**%m/m**	**at.%**	**Int. nette.**	**%m/m**	**at.%**	**Int. nette**
C K	**38.33**	**50.62**	**1161.29**	**27.05**	**39.68**	**789.49**	**34.51**	**50.08**	**993.18**	**22.20**	**35.69**	**501.51**	**24.05**	**36.81**	**620.96**
O K	**36.17**	**35.86**	**1789.01**	**35.08**	**38.63**	**2244.63**	**29.44**	**32.07**	**1589.07**	**31.42**	**37.92**	**1877.86**	**34.76**	**39.95**	**2263.78**
Mg K	**1.11**	**0.72**	**173.04**	**1.98**	**1.44**	**369.03**	**0.96**	**0.69**	**141.03**	**1.43**	**1.13**	**202.03**	**1.61**	**1.22**	**261.67**
Al K	**4.50**	**2.65**	**759.69**	**6.13**	**4.00**	**1227.98**	**4.22**	**2.72**	**692.91**	**5.97**	**4.27**	**941.23**	**5.98**	**4.08**	**1071.94**
Si K	**15.28**	**8.63**	**2553.73**	**20.42**	**12.81**	**4028.17**	**16.21**	**10.06**	**2724.03**	**21.59**	**14.84**	**3443.76**	**21.1**	**13.84**	**3788.16**
K K	**1.43**	**0.58**	**139.41**	**1.87**	**0.84**	**219.25**	**1.48**	**0.66**	**152.77**	**2.22**	**1.10**	**219.24**	**2.03**	**0.96**	**222.3**
Ca K	**0.29**	**0.11**	**23.19**	**1.96**	**0.86**	**190.96**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**
Fe K	**2.89**	**0.82**	**88.15**	**5.51**	**1.74**	**199.16**	**2.69**	**0.84**	**93.56**	**3.44**	**1.19**	**116.09**	**2.53**	**0.83**	**90.84**
Ni K	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**11.73**	**3.86**	**235.84**	**1.86**	**0.59**	**87.13**
Cu K	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**/**	**10.49**	**2.88**	**160.74**	**/**	**/**	**/**	**6.08**	**1.76**	**102.52**

III.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) / Thermique différentielle (ATD)

Les résultats de l'analyse thermique par ATD / ATG des différents échantillons sont affichés dans les figures 2a et b. La perte de poids initiale de 2 % entre 25 °C et 250 °C est attribuée à la désorption de l'eau physiquement adsorbée, ce qui améliore l'hydrophilie de la surface et expose des sites actifs, cruciaux pour les réactions photocatalytiques impliquant des molécules d'eau, telles que la dégradation du [29]. Ce processus améliore la capacité du matériau à adsorber les réactifs et à participer aux réactions redox, ce qui a un impact direct sur l'efficacité photocatalytique.

La perte de poids subséquente de 1,25 % entre 250 °C et 650 °C correspond à l'élimination des substances organiques, ce qui est crucial pour la performance photocatalytique car les résidus organiques peuvent agir comme des centres de recombinaison pour les porteurs de charge photogénérés (électrons et trous), réduisant ainsi l'efficacité. L'élimination de ces impuretés conduit à une surface plus propre avec des sites actifs plus accessibles, améliorant ainsi la séparation des charges et l'activité photocatalytique. La perte de poids finale de 0,25 % entre 650 °C et 900 °C est associée à la décomposition des phases minérales telles que les carbonates, la kaolinite, le quartz et l'illite, ce qui peut induire des transformations structurelles, comme la formation de méta-kaolin à partir de la kaolinite.

Ces transformations peuvent altérer les propriétés électroniques du matériau, y compris sa bande interdite et la dynamique des porteurs de charge, améliorant potentiellement l'absorption de la lumière et la réactivité redox. Les résultats d'ATD soutiennent davantage ces observations, avec le premier pic à 180 °C correspondant à la désorption de l'eau, les deuxièmes et troisièmes pics à 270 °C et 330 °C représentant probablement la décomposition de la matière organique ou des groupes hydroxyle, et le pic proéminent à 590 °C attribué à la décarbonisation. Le processus de décarbonisation non seulement élimine les impuretés carbonées, mais introduit également de la porosité et des sites de surface actifs, ce qui est bénéfique pour les réactions photocatalytiques [30].

La stabilité thermique démontrée par le matériau jusqu'à 900 °C suggère son adéquation pour des applications photocatalytiques à haute température ou celles impliquant une irradiation lumineuse intense. Ces propriétés thermiques, la surface spécifique, la stabilité structurelle et la structure électronique sont directement liées à la performance photocatalytique, car elles influencent

l'adsorption des réactifs, la séparation des porteurs de charge et l'efficacité d'absorption de la lumière.

Les résultats sont cohérents avec des études telles que celle de Kielling et al. (2023) [31], qui ont rapporté un comportement thermique similaire dans des matériaux à base d'argile, soulignant l'importance de l'analyse thermique dans l'optimisation des matériaux photocatalytiques. Une exploration plus approfondie de la manière dont des événements thermiques spécifiques, tels que les transitions de phase ou les processus de décomposition, impactent les mécanismes photocatalytiques fournirait des informations précieuses pour concevoir des photocatalyseurs plus efficaces pour des applications environnementales et énergétiques. Par exemple, la formation de métakaolin à partir de kaolinite à haute température pourrait introduire des états de défaut qui agissent comme des pièges pour les porteurs de charge, réduisant les taux de recombinaison et améliorant l'efficacité photocatalytique.

De même, l'élimination de la matière organique et des carbonates peut améliorer la réactivité de surface et l'absorption de la lumière, augmentant ainsi la capacité du matériau à dégrader le MG sous la lumière du soleil. Ces informations sont particulièrement pertinentes pour l'application des composites CuO/Argile et NiO/Argile dans le traitement des eaux usées, où des photocatalyseurs efficaces et stables sont essentiels pour la dégradation rapide des polluants organiques comme le MG. En corrélant les propriétés thermiques des matériaux avec leur performance photocatalytique, cette étude fournit une base pour optimiser la conception et la synthèse de catalyseurs monométalliques supportés par de l'argile pour la remédiation environnementale à l'échelle industrielle [32].

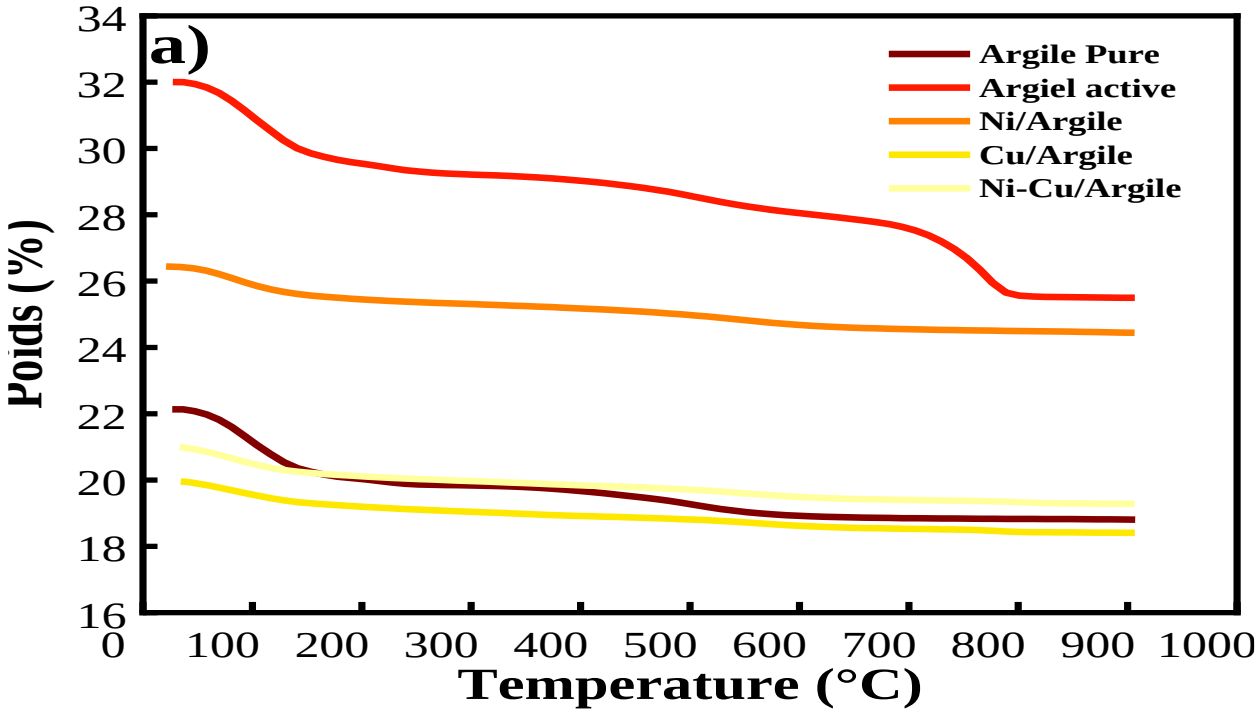


Figure 39: Les résultats de l'analyse thermique par thermogravimétrie des différents échantillons.

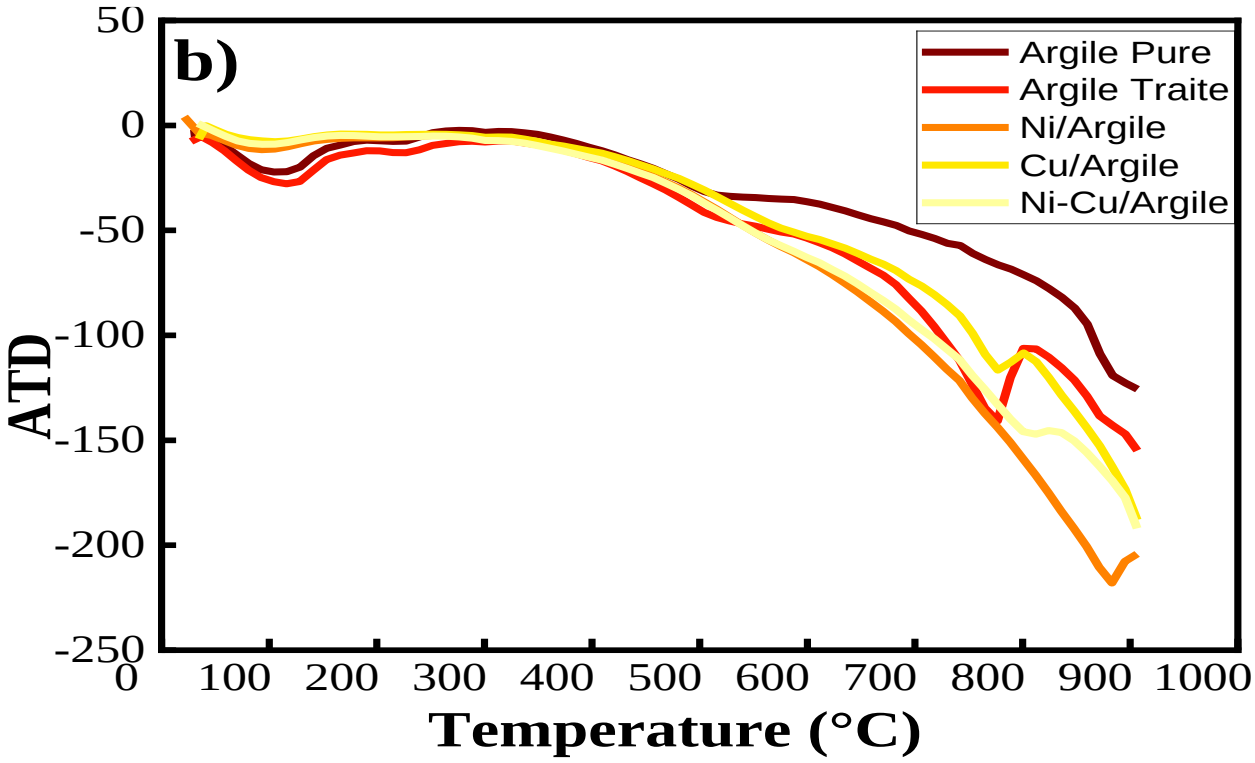


Figure 40: Les résultats calorimétrie différentielle à balayage des différents échantillons.

III.1.4. Analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres FTIR de la Figure 40 (a) et (b) ont été enregistrés dans la gamme de 400 à 1600 cm^{-1} afin d'examiner les bandes vibrationnelles caractéristiques de la matrice argileuse et des oxydes métalliques incorporés (CuO et NiO). Ces bandes fournissent des informations précieuses sur la nature des oxydes métalliques acquis et sur les éventuelles modifications structurelles résultant des processus de traitement. Typiquement, les nanoparticules métalliques ou les oxydes métalliques présentent des pics d'absorption en dessous de 1000 cm^{-1} en raison des vibrations interatomiques, notamment associées aux liaisons métal-oxygène (M–O), comme l'ont rapporté Lagashetty et al.[33] Les dopants d'oxyde métallique tels que CuO et NiO introduisent de nouvelles bandes dans la région des basses fréquences (400–600 cm^{-1}), qui sont attribuées aux vibrations d'élongation métal-oxygène. Une bande de vibration entre 500 et 450 cm^{-1} est attribuée à l'oxygène et aux métaux ajoutés tels que NiO, CuO, et $CuNi_2O_4$. Dans la présente étude, les spectres FTIR révèlent une large bande autour de 493 cm^{-1} pour la liaison Cu–O, caractéristique de la structure monoclinique CuO. De même, la vibration d'élongation de la liaison Ni–O apparaît sous forme d'une bande large dans la région de 440 à 470 cm^{-1}, ce qui est cohérent avec les rapports précédents sur les argiles modifiées par NiO.[33][34]

Les pics observés entre 441 cm^{-1} et 496 cm^{-1} sont attribués aux vibrations Si–O–Si et Al–O–Si, typiques de la structure silicatée dans la matrice argileuse. Les bandes à 466 cm^{-1} et 521 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations Si–O–Si et Al–O–Si. [35][36] Ces vibrations suggèrent que, bien que la modification par un oxyde métallique puisse légèrement altérer la structure de surface, le réseau silicaté fondamental de l'argile reste largement intact. Dans l'argile brute, les spectres FTIR présentent une bande proéminente à 1040 cm^{-1}, correspondant à la vibration d'élongation dans le plan de la liaison Si–O, une caractéristique clé de la structure silicate dans les argiles.Cette bande est cohérente avec les résultats de Madejova et al.,[37] qui ont également observé la vibration d'élongation Si–O autour de 1040 cm^{-1} pour les argiles non traitées. De plus, les pics de faible intensité à 1200 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} sont associés à la présence de quartz, que l'on trouve fréquemment comme impureté dans les argiles naturelles, identifiables par leurs vibrations caractéristiques. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration

de flexion (δOH) des groupes hydroxyle, que l'on trouve couramment dans les minéraux argileux sous forme d'eau adsorbée à la surface.

La large bande à 3400 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison OH, probablement due à l'eau adsorbée ou aux groupes hydroxyle présents à la surface de l'argile. La bande à 3600 cm^{-1}, attribuée aux vibrations d'élongation des groupes OH octaédriques au sein du réseau argileux, indique la présence de groupes hydroxyle structurels. Cette bande est particulièrement pertinente pour les argiles telles que la kaolinite, qui contiennent des groupes hydroxyle dans leur structure cristalline, comme l'ont également observé Bukka et al. [38]

Après traitement, les spectres FTIR des échantillons d'argile modifiés avec CuO et NiO présentent des déplacements des bandes vibrationnelles, ce qui indique l'incorporation des oxydes métalliques dans la structure de l'argile. Les bandes à 537 cm^{-1} et 580 cm^{-1} pour CuO et la plage de 440–470 cm^{-1} pour NiO confirment que le cuivre et le nickel ont été introduits avec succès dans la matrice argileuse. Ces résultats concordent avec ceux d'études antérieures utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) pour analyser des argiles modifiées par des métaux, où des déplacements similaires dans les régions des liaisons métal-oxygène ont été signalés. De plus, la présence de nouvelles bandes associées aux vibrations d'élongation Cu–O et Ni–O suggère la formation de clusters ou de complexes d'oxydes métalliques à la surface de l'argile, susceptibles d'améliorer la surface spécifique et les propriétés catalytiques du matériau.

Dans le cas du catalyseur bimétallique Cu–Ni/Argile, les spectres FTIR présentent une superposition et un élargissement des bandes caractéristiques de Cu–O et Ni–O dans la région 400–600 cm^{-1}. Ce comportement est attribué à la formation d'une phase spinelle de type $CuNi_2O_4$, intégrée à la matrice argileuse. Cette structure spinelle, caractérisée par une distribution spécifique des cations de cuivre et de nickel sur les sites tétraédriques et octaédriques, induit de nouveaux modes vibrationnels et provoque un élargissement des bandes dans les basses fréquences. L'élargissement et le léger décalage observés confirment une forte interaction entre les deux métaux et l'oxygène du réseau, traduisant la formation d'une structure bien cristallisée et chimiquement homogène.[39]

La préservation des bandes silicatées principales montre que la fonctionnalisation bimétallique affecte principalement les modes de vibration liés aux oxydes métalliques de surface, sans altérer la structure interne de la matrice. La formation de la phase $CuNi_2O_4$ constitue ainsi un indicateur clair de la synergie entre le cuivre et le nickel, susceptible d'améliorer la stabilité thermique, la conductivité électronique et les performances catalytiques du matériau.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés par Hosseini Monfared et al. (2024) [40] pour le catalyseur $CuNi_2O_4$, où la cohabitation des métaux dans une structure spinelle confère une stabilité accrue et une excellente homogénéité structurale.

Dans l'ensemble, les résultats FTIR suggèrent que les processus de traitement et de dopage métallique ont effectivement modifié la structure chimique de l'argile, principalement en modifiant les caractéristiques de liaison de surface. L'introduction de CuO et de NiO a modifié les modes de vibration dans la région des basses fréquences, ce qui est cohérent avec la formation d'interactions métal-oxyde. Ces changements dans les spectres FTIR complètent les résultats obtenus par d'autres techniques, telles que la DRX et l'EDX, offrant ainsi une image complète des modifications structurelles dans les matériaux argileux.

Les résultats FTIR concordent avec ceux d'autres études sur les argiles modifiées par des métaux. Par exemple, Kumar et al.[41] ont observé des vibrations de liaison Cu–O et Ni–O similaires dans des minéraux argileux modifiés par des métaux, et Tatarchuk et al. [42] ainsi que Shehata et al.[43] ont rapporté des déplacements vibrationnels similaires pour l'incorporation de CuO et NiO. De plus, les études menées par Sohrabnezhad et al.[44] et Riad et al. [45] ont également mis en évidence des modifications des bandes vibrationnelles correspondant à la charpente silicatée et à l'incorporation d'oxydes métalliques, ce qui renforce la validité des présentes conclusions.

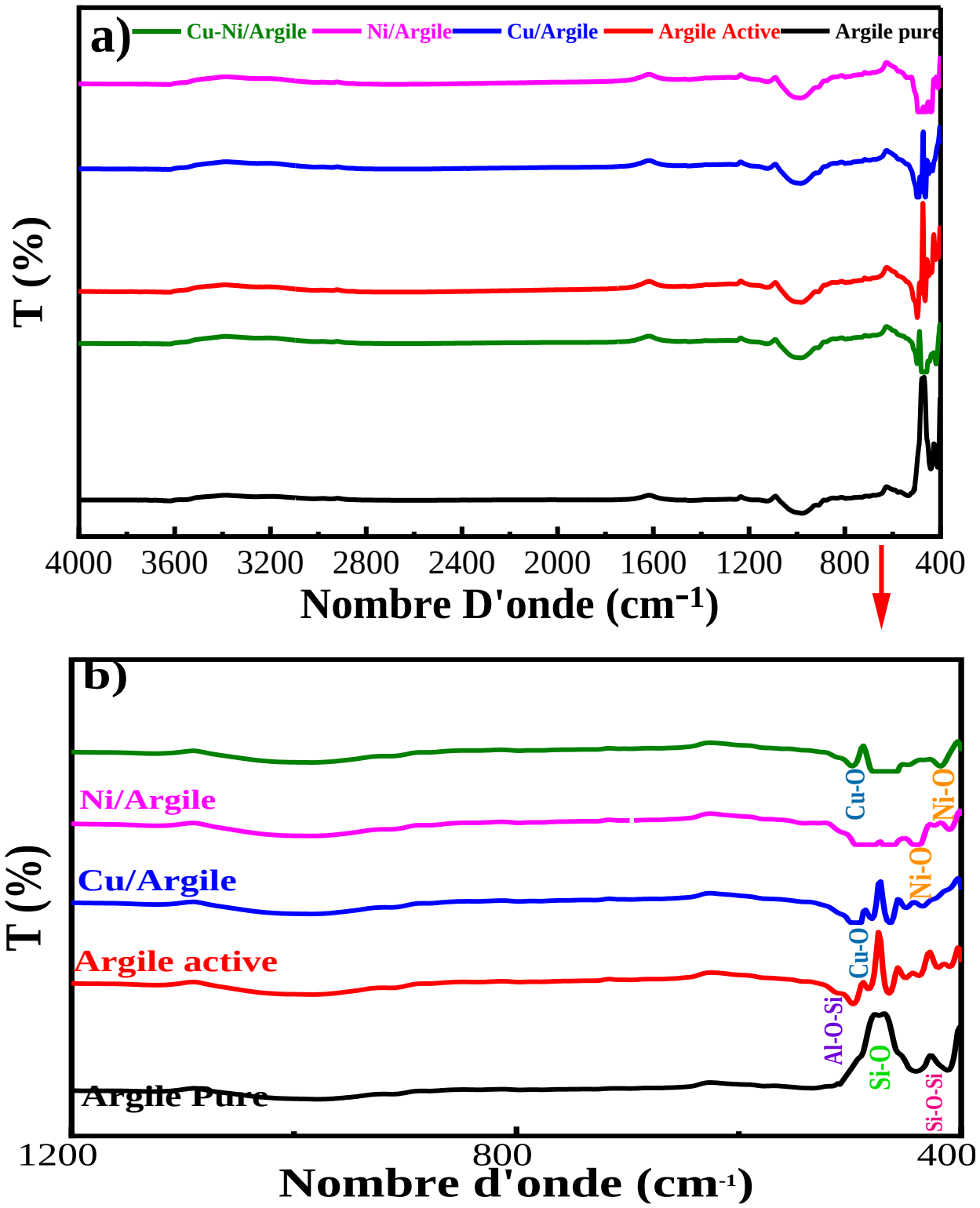


Figure 41: a) Spectres FTIR de l'argile brute, traitée et modifiée avec NiOet CuO et $CuNi_2O_4$. b) courbe de décalage.

III.1.5. Brunauer, Emmett et Teller (BET)

L'analyse BET a été réalisée afin d'étudier les modifications de la surface spécifique, du volume poreux et de la taille des pores des échantillons d'argile montmorillonite suite au traitement à l'acide sulfurique et à la modification par des oxydes métalliques (Tableau 12). Ces paramètres sont essentiels pour comprendre les propriétés du matériau et ses performances dans des applications telles que la catalyse et l'adsorption, où la surface spécifique et la porosité jouent un rôle clé dans la détermination de la réactivité et de l'accessibilité.

L'argile brute présentait une surface spécifique BET de 81.318 m^2/g, ce qui est cohérent avec la surface spécifique typique de la montmorillonite naturelle. Après le traitement à l'acide sulfurique, la surface spécifique a augmenté de manière significative pour atteindre 156.055m^2/g, ce qui indique que le traitement acide a amélioré la porosité et l'accessibilité de l'argile. Cette augmentation peut être attribuée à l'élimination des impuretés et à la formation de nouvelles phases, comme cela est discuté dans l'analyse MEB/EDX. Le traitement acide a probablement éliminé la matière organique, les carbonates ou d'autres impuretés, exposant ainsi des sites de silice supplémentaires et créant de nouveaux pores au sein de la structure argileuse. Cette interprétation est corroborée par les conclusions de Panda et al. [24], qui ont observé des augmentations similaires de la surface après un traitement acide des argiles.

En revanche, la modification de l'argile avec CuO et NiO a entraîné une réduction de la surface spécifique (Figure 41 a), avec des valeurs respectives de 90.369m^2/g et 91.649m^2/g (Tableau 12). Cette diminution peut s'expliquer par l'accumulation de particules d'oxyde métallique aux entrées des pores d'argile ou par leur dispersion inégale à la surface de l'argile, ce qui entrave l'adsorption d'azote et réduit la surface disponible. Ces résultats concordent avec ceux d'études antérieures, dans lesquelles l'incorporation d'oxydes métalliques a entraîné une diminution de la surface spécifique en raison du blocage des pores ou de l'agrégation des particules [46].

Tableau 12: Résultats de la caractérisation BET de l'argile brute, traitée et modifiée.

	Surface specifique (m^2/g)	Volume poreux (cc/g)	Tailles des pores (Å)
Argile pure	81.318	0.441	48.115
Argile active	156.055	8.836	154.775
NiO-Argile	91.649	0.215	62.306
CuO-Argile	90.369	0.377	62.042
$CuNi_2O_4$-Argile	110.769	8.168	146.308

Il convient de noter que l'échantillon bimétallique Cu–Ni/Argile affiche une surface spécifique intermédiaire de 110.769m^2/g (Tableau 12). Cette valeur, supérieure à celles des échantillons monométalliques, suggère que la co-incorporation des deux métaux peut conduire à une dispersion plus favorable, réduisant l'effet de blocage des pores observé avec les oxydes métalliques seuls. Cette observation indique que l'association synergique du cuivre et du nickel permet d'obtenir une meilleure homogénéité de répartition à la surface de la montmorillonite, favorisant un équilibre entre accessibilité des pores et stabilité structurale. En outre, la présence simultanée des deux oxydes contribue à la formation d'une phase spinelle $CuNi_2O_4$ bien intégrée, qui favorise une cohésion structurale accrue et une répartition plus fine des particules actives sur la surface du support. Cette organisation texturale optimale permet de maintenir une surface active relativement élevée tout en assurant une meilleure résistance mécanique et thermique du matériau.[16]

Le volume et la taille des pores fournissent également des informations supplémentaires sur l'effet de l'imprégnation métallique sur la structure de l'argile (Figure 41 b et c). Les argiles modifiées par CuO et NiO ont toutes deux présenté des modifications de leur structure poreuse, avec une réduction notable du volume des pores par rapport à l'argile traitée. Ceci témoigne de l'incorporation réussie d'oxydes métalliques dans la matrice argileuse, où les nanoparticules métalliques occupent ou comblent probablement les espaces poreux, entraînant une diminution du volume poreux global [41]. Plus spécifiquement, le Cu–Ni/Argile présente un volume poreux de 8.168 cm^3/g et une taille moyenne des pores de 146.308Å. Cette valeur indique une texture

mésoporeuse plus ouverte que celle des matériaux monométalliques, traduisant une réorganisation interne favorable de la structure poreuse lors de la co-incorporation des métaux. L'insertion simultanée du cuivre et du nickel limite la formation d'agrégats denses et maintient une connectivité suffisante entre les pores, facilitant la diffusion des réactifs et l'accessibilité des sites catalytiques. L'inclusion d'oxydes métalliques, tels que CuO et NiO, peut améliorer dans une certaine mesure la taille des pores et la capacité en introduisant des mésopores ou des macropores plus larges. Néanmoins, l'effet global sur le volume total des pores est une diminution due au remplissage des pores plus petits existants par les particules métalliques [14]. Ce phénomène suggère que l'imprégnation métallique modifie la porosité et la structure globale de l'argile, la rendant moins accessible à l'adsorption d'azote [41].

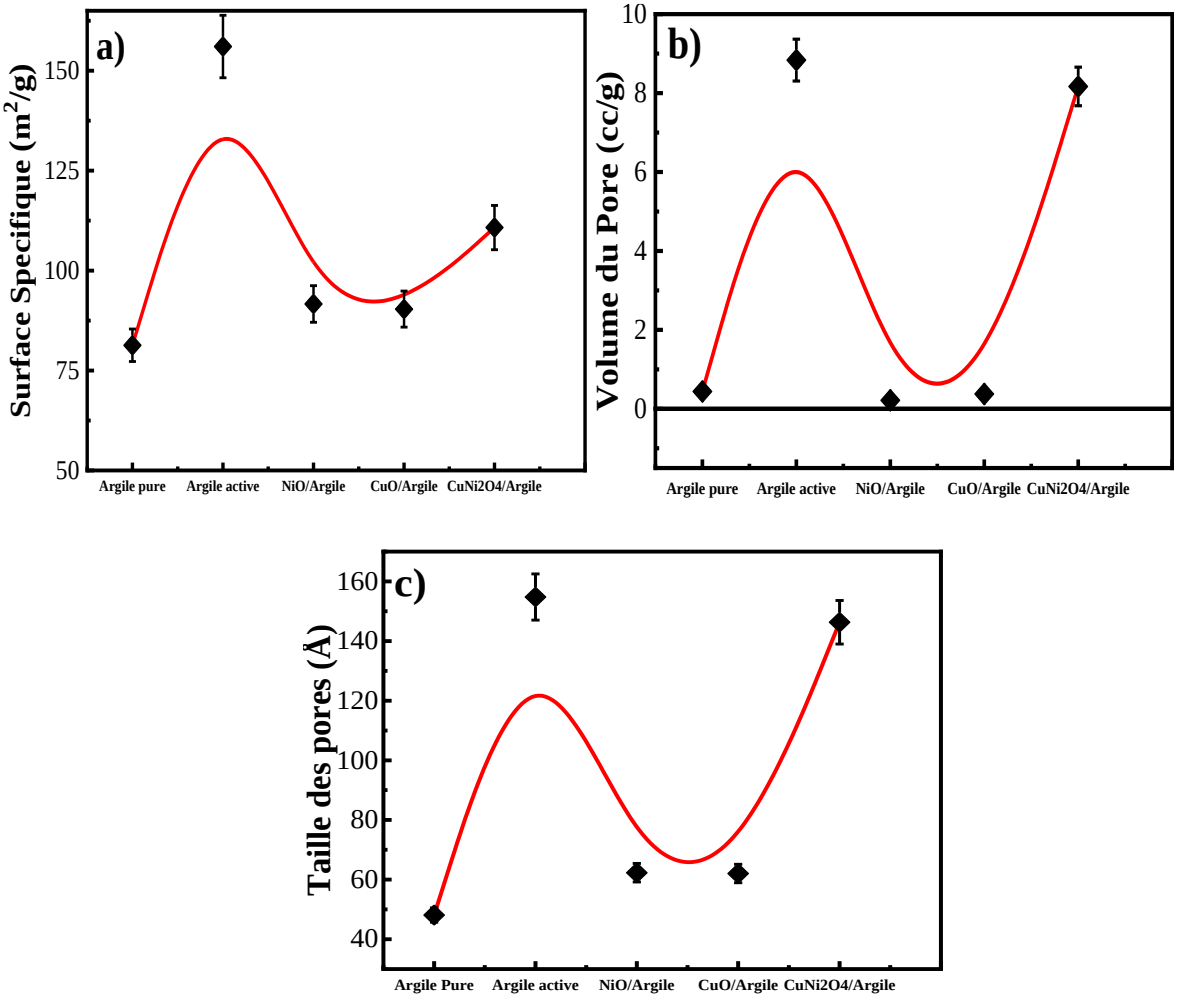


Figure 42: Surface spécifique, volume des pores et taille des pores de l'argile brute, traitée et modifiée.

Les isothermes d'adsorption-désorption de tous les échantillons d'argile présentaient des caractéristiques de type III (Figure 42), typiquement observées pour les matériaux où les interactions entre l'adsorbat N_2 et la couche adsorbée sont faibles, plutôt que des interactions fortes avec la surface elle-même [47]. Les isothermes de type III sont couramment observées dans les matériaux non poreux ou macroporeux, où l'adsorption est principalement due à des forces de Van der Waals plus faibles ou à d'autres interactions à longue portée plutôt qu'à une liaison forte et localisée avec la surface.

Cette observation est cohérente avec le comportement des argiles et de leurs formes modifiées. Les argiles présentent généralement des surfaces qui interagissent avec les molécules d'azote d'une manière qui n'entraîne pas la formation de couches étroitement liées, comme on pourrait l'observer dans les matériaux microporeux (qui affichent typiquement des isothermes de type I). L'adsorption d'azote dans les argiles est généralement dominée par des interactions de surface qui ne sont pas suffisamment fortes pour provoquer la marche d'adsorption abrupte observée dans les isothermes de type I, caractéristiques des matériaux microporeux où l'adsorbat remplit de petits pores et interagit fortement avec la surface [48].

Ainsi, les isothermes de type III observées dans cette étude suggèrent que les argiles étudiées, ainsi que les modifications qu'elles ont pu subir, présentent de faibles interactions de surface avec l'azote et n'affichent pas de microporosité significative. Ce comportement soutient davantage l'idée que les matériaux sont plus susceptibles de contenir des mésopores ou des macropores, où le processus d'adsorption d'azote est régi par des facteurs tels que la surface spécifique et la porosité plutôt que par de fortes forces d'adsorption localisées [41][47].

L'analyse BET démontre que le traitement acide augmente significativement la surface spécifique de l'argile de 81.318 m^2/g à 156.055 m^2/g, offrant ainsi davantage de sites actifs pour les réactions photocatalytiques. Cependant, l'incorporation de CuO et de NiO réduit la surface spécifique 90.369m^2/g pour CuO/Argile et 91.649 m^2/g pour NiO/Argile, ainsi que le Cu–Ni/Argile 110.769m^2/g en raison du remplissage des pores par les nanoparticules d'oxyde métallique. Malgré cette réduction, les argiles modifiées par des oxydes métalliques présentent une activité photocatalytique accrue, car les oxydes métalliques introduisent de nouveaux sites actifs et améliorent la dynamique des porteurs de charge. La diminution du volume poreux et la formation de mésopores ou macropores plus larges lors de la modification par l'oxyde métallique suggèrent

que les catalyseurs sont optimisés pour un transfert de masse et une absorption de la lumière efficaces. Ces changements structurels, combinés à la réactivité de surface accrue, expliquent la performance supérieure de CuO/Argile et NiO/Argile dans la dégradation du colorant VM, comme observé dans les expériences photocatalytiques. La distribution uniforme des nanoparticules de CuO et de NiO sur la surface de l'argile, comme révélé par l'analyse MEB/EDX, empêche l'agglomération et assure une exposition maximale des sites actifs. L'analyse EDX confirme l'incorporation réussie de Cu 10.49% et de Ni 11.73% dans la matrice argileuse, les oxydes métalliques formant des complexes stables qui améliorent la réactivité de surface.

La présence de cristaux nanométriques en forme d'aiguilles et de grains de quartz dans la structure argileuse offre des sites d'adsorption supplémentaires et améliore la diffusion de la lumière, ce qui accroît l'efficacité photocatalytique globale. Ces modifications morphologiques et compositionnelles contribuent collectivement aux performances supérieures de CuO/Argile et NiO/Argile dans la dégradation du colorant VM sous l'effet de la lumière solaire.

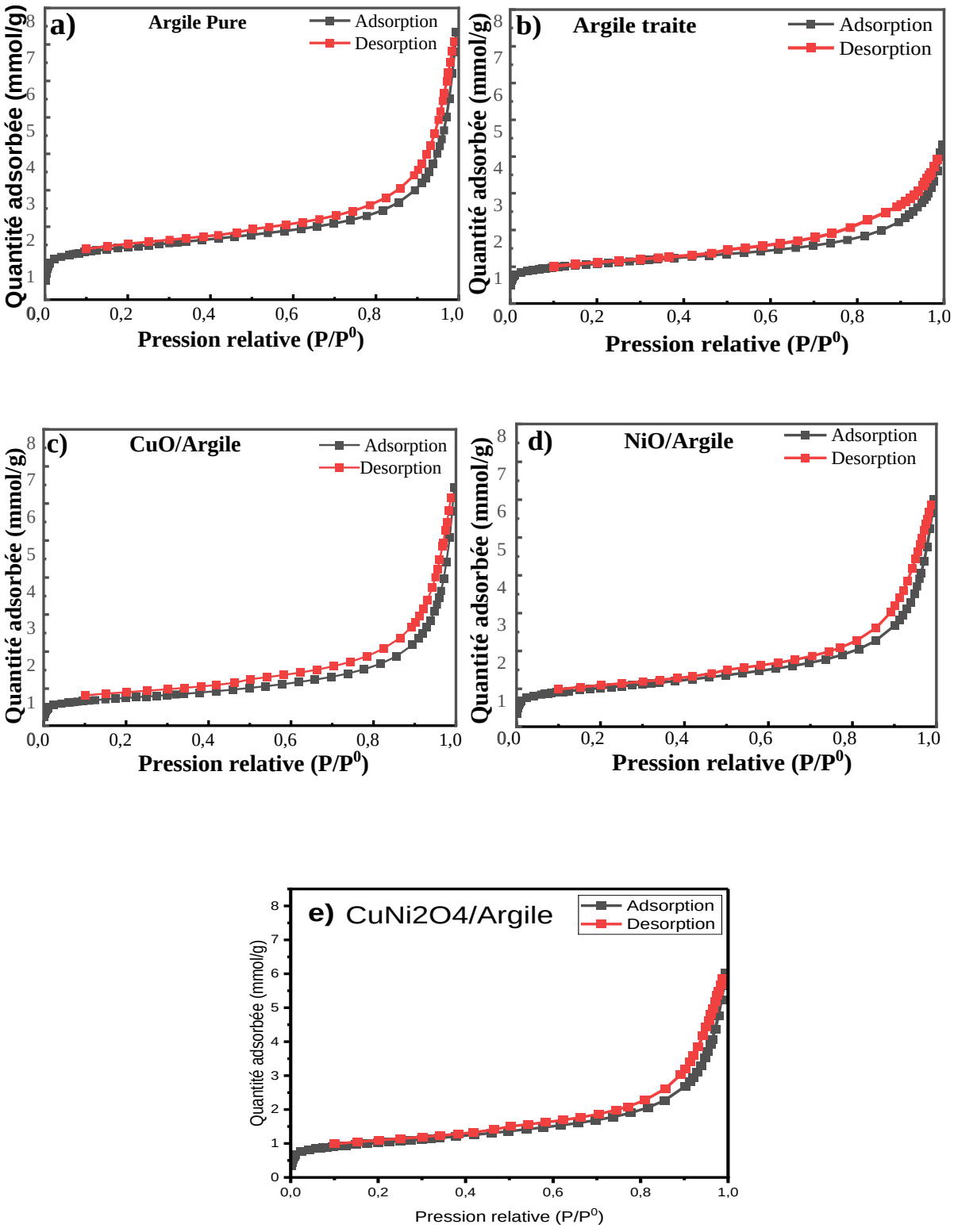


Figure 43: Isothermes des courbes d'adsorption-désorption. a) argile brute, b) argile traitée, c) CuO/argile, d) NiO/argile et e) CuNi2O4/argile.

III.2. Performance photocatalytique

III.2.1. Dégradation photocatalytique du VM avec de l'argile non dopée, dopée et bimétallique

Les expériences de dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM) ont été réalisées avec une dose de catalyseur de 0.1 g/L, un pH de 6.65 et une concentration initiale du colorant de 20 ppm, sous irradiation solaire.

Les résultats présentés dans la Figure 43 illustrent la performance photocatalytique de l'argile non dopée, de l'argile dopée au cuivre (CuO/Argile), de l'argile dopée au nickel (NiO/Argile) et du catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$/Argile.

L'argile non dopée démontre une capacité d'adsorption de 28.3 % pour le colorant VM en 60 minutes et atteint une efficacité photocatalytique de 71.1 % après 105 minutes sous irradiation solaire. Ces résultats indiquent que l'argile possède des sites actifs intrinsèques capables d'adsorber le colorant et de catalyser sa dégradation à la lumière du soleil.

À l'inverse, l'argile dopée au cuivre (CuO/Argile) présente une amélioration notable de ses performances, avec un taux d'adsorption atteignant 36.5 %. Ceci suggère soit une augmentation des sites actifs, soit une modification de la surface favorisant l'adsorption du VM [49]. De plus, le CuO/Argile permet une dégradation photocatalytique complète (100 %) du VM après 105 minutes, soulignant le rôle significatif du cuivre dans l'amélioration de l'activité catalytique. L'ajout de cuivre favorise probablement la formation de sites catalytiques actifs et facilite le transfert d'électrons, atténuant ainsi la recombinaison électron-trou [50].

L'argile dopée au nickel (NiO/Argile), bien que présentant une capacité d'adsorption légèrement inférieure (28 %) à celle de l'argile non dopée, démontre une grande efficacité photocatalytique avec une dégradation de 95 % du VM après 105 minutes. Ceci indique que le nickel contribue également à la dégradation du VM sous irradiation solaire, bien que dans une moindre mesure que le cuivre. La présence de nickel dans l'argile crée des sites actifs qui favorisent à la fois l'adsorption et la réaction avec le VM, bien que l'effet soit moins prononcé qu'avec le cuivre.

Le catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$/Argile présente, quant à lui, une capacité d'adsorption initiale de 27.5 % (C/C_0 = 0.725), similaire à celle du NiO/Argile, mais affiche une efficacité photocatalytique remarquable avec une dégradation de 97.7 % du VM après 105 minutes (C/C_0 =

0.023) et de 99.1 % après 120 minutes (C/C_0 = 0.009). Ce résultat met en évidence un effet synergique entre le cuivre et le nickel, améliorant significativement la performance photocatalytique par rapport aux catalyseurs monométalliques pris séparément.

Ainsi, l'ordre d'efficacité photocatalytique à 105 minutes est le suivant :

CuO/Argile (100 %) > $CuNi_2O_4$/Argile (97.7 %) > NiO/Argile (95 %) > Argile non dopée (71.1 %).

Dans l'ensemble, ces résultats soulignent l'efficacité du dopage métallique pour améliorer les propriétés photocatalytiques de l'argile.

La dégradation photocatalytique du colorant VM à l'aide de catalyseurs d'argile dopés aux métaux notamment le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et leur combinaison bimétallique (Cu–Ni) a constamment démontré des améliorations significatives de la capacité d'adsorption et de l'efficacité photocatalytique par rapport à l'argile non dopée [50, 51].

L'argile non dopée présente une adsorption modérée du colorant VM, tandis que CuO/Argile, NiO/Argile et $CuNi_2O_4$/Argile montrent des capacités d'adsorption et des efficacités photocatalytiques nettement améliorées, CuO/Argile atteignant une dégradation complète du VM sous irradiation solaire.

Cette amélioration des performances est attribuée à la création de sites actifs supplémentaires sur la surface du catalyseur par dopage métallique, facilitant les processus de transfert d'électrons et réduisant la recombinaison électron-trou, ce qui accélère la dégradation des molécules de colorant VM. En général, le système CuO/Argile surpasse NiO/Argile, tandis que le système bimétallique $CuNi_2O_4$/Argile combine les avantages des deux métaux [52][53].

la capacité d'adsorption plus élevée du Cu/Argile dans les expériences à l'obscurité (Figure 43) est attribuée à l'amélioration de la chimie de surface et aux modifications structurales induites par l'incorporation de CuO.

La présence de nanoparticules de CuO introduit des sites actifs et des groupes fonctionnels supplémentaires qui renforcent les interactions électrostatiques avec les molécules de VM, facilitant ainsi une plus grande adsorption.

De plus, le CuO présente une forte affinité pour le VM en raison d'une possible complexation entre les espèces de cuivre et les molécules de colorant, ce qui améliore encore la rétention du colorant.

Bien que l'imprégnation métallique réduise légèrement la surface spécifique BET, la structure poreuse modifiée et la dispersion optimisée des nanoparticules de CuO améliorent l'accessibilité des colorants et l'efficacité d'adsorption. Ces facteurs contribuent collectivement aux performances d'adsorption supérieures du CuO/Argile par rapport au NiO/Argile et le système bimetallique, le rendant plus efficace dans la phase initiale d'élimination des colorants avant la dégradation photocatalytique.

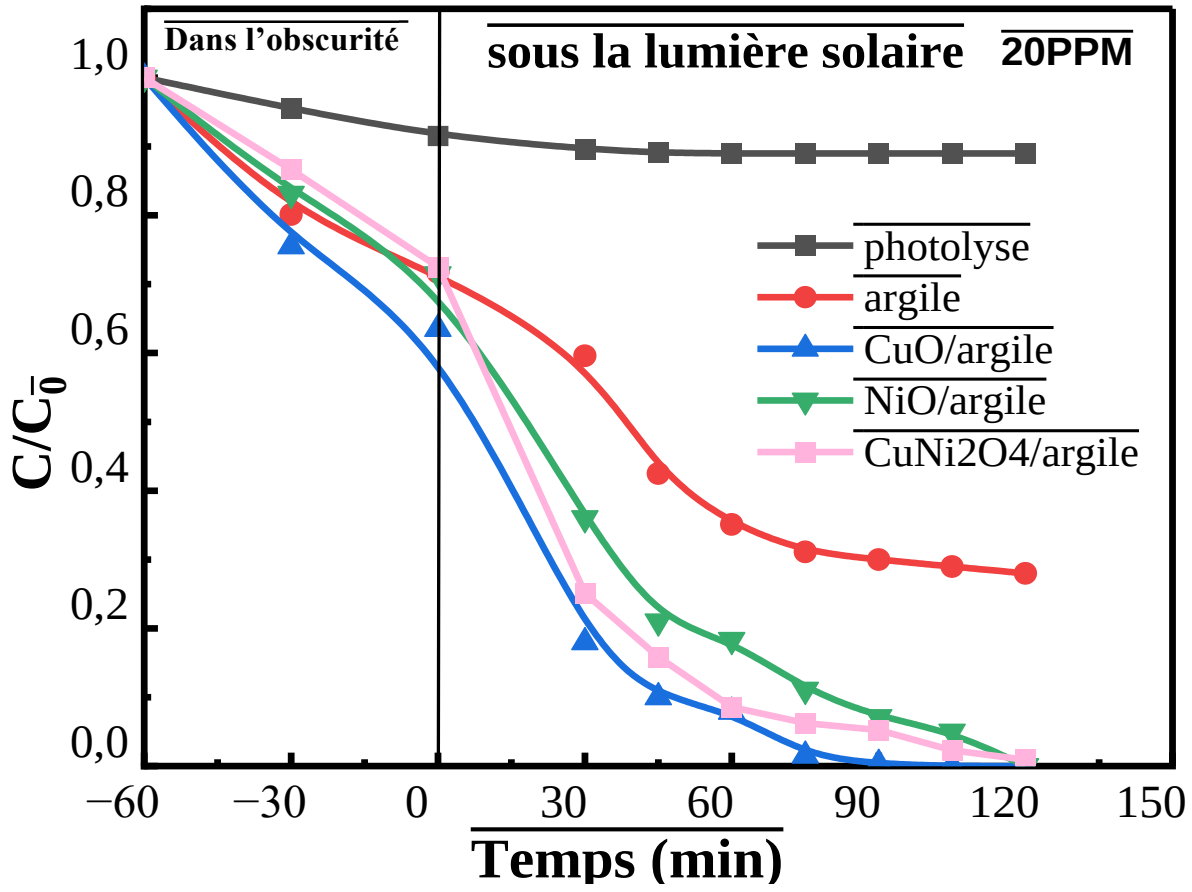


Figure 44: Dégradation photocatalytique du vert de malachite (VM) avec Argile, CuO/Argile, NiO/Argile et $CuNi_2O_4$ /argile (dose de catalyseur : 0.1 g/L, pH : 6.65, [VM] : 20 ppm)

III.2.2. Effet de la concentration initiale sur la dégradation VM

L'influence de la concentration initiale de vert de malachite VM sur les résultats de la dégradation est illustrée dans la Figure 44, révélant des tendances cohérentes pour tous les matériaux testés. En général, à mesure que la concentration initiale augmente, l'efficacité de dégradation diminue. Cette tendance s'explique par la saturation progressive des sites actifs à la surface des catalyseurs, limitant ainsi leur capacité à dégrader le colorant. L'analyse cinétique éclaire davantage ces tendances, le CuO/Argile présentant systématiquement des constantes cinétiques supérieures à celles de l'argile seule ou de l'argile modifiee pour différentes concentrations de VM (20, 40, 60 et 80 PPM) (Figure 44). À concentration élevée, une plus grande quantité de molécules de colorant est adsorbée sur la surface, limitant l'accès de ces sites à la lumière en bloquant la génération de radicaux hydroxyles, ce qui réduit l'efficacité globale du processus.[53]

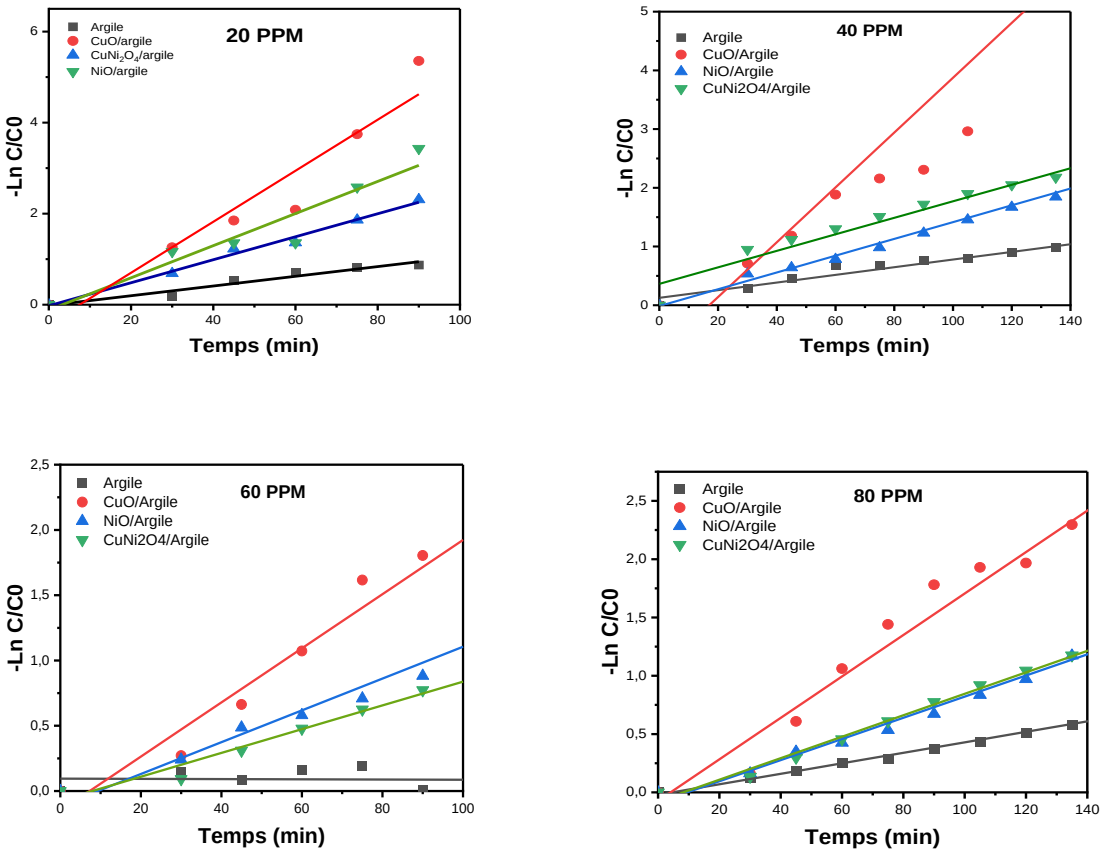


Figure 45: Analyse cinétique de la dégradation du VM sur l'argile brute, CuO/Argile , NiO/Argile et $CuNi_2O_4$/argile a différentes concentrations initiales (20, 40, 60 et 80 ppm).

Les profils cinétiques obtenus pour les quatre matériaux testés (argile seule, Ni/Argile, $CuNi_2O_4$/Argile, Cu/Argile) illustrent parfaitement cette tendance, comme le montrent les constantes cinétiques à différentes concentrations :

Tableau 13: Paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique du VM utilisant CuO/Argile, NiO/Argile , $CuNi_2O_4$/argile et l'argile traitée.

	Paramètres cinétiques	**20 ppm**	**40 ppm**	**60 ppm**	**80 ppm**
Photolyse	k (min^{-1}) (10^{-3})	0.054	0.102	0.125	0.258
	R^2	0.958	0.968	0.985	0.925
CuO/Argile	k (min^{-1})	0.056	0.047	0.021	0.018
	R^2	0.92	0.85	0.98	0.96
	$t_{1/2}$ (min)	12.38	14.74	33.0	38.5
NiO/Argile	k (min^{-1})	0.025	0.014	0.012	0.009
	R^2	0.99	0.99	0.98	0.98
	$t_{1/2}$ (min)	27.72	49.5	57.75	77.0
Argile traitée	k (min^{-1})	0.008	0.007	0.006	0.004
	R^2	0.90	0.94	0.97	0.99
	$t_{1/2}$ (min)	86.63	99.0	115.5	173.25
$CuNi_2O_4$/Argile	k (min^{-1})	0.034	0.013	0.009	0.009
	R^2	0.98	0.97	0.992	0.993
	$t_{1/2}$ (min)	20.38	53.31	75.28	76.15

La dégradation du colorant VM a été étudiée sous deux conditions : la photolyse sous la lumière du soleil sans catalyseurs et la dégradation photocatalytique en utilisant CuO/Argile, NiO/Argile, $CuNi_2O_4$/Argile et Argile Traitée [100]. La cinétique des deux processus a été analysée en utilisant le modèle cinétique de premier ordre, et les paramètres cinétiques, y compris les constantes de vitesse (k) et les coefficients de corrélation (R^2), sont résumés dans le Tableau 13 pour différentes concentrations initiales de VM (20, 40, 60 et 80 ppm). Les résultats indiquent que la photolyse et la dégradation photocatalytique du VM suivent une cinétique de premier ordre, comme en témoignent les coefficients de corrélation élevés (R^2) proches de 1 dans toutes les conditions.

Pour la photolyse du VM sous la lumière du soleil, le modèle cinétique de premier ordre a fourni un bon ajustement aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation (R^2) allant de 0.925 à 0.985. Les constantes de vitesse (k) sont quasi nulles dans toutes les conditions, confirmant que la photolyse seule est très faible.

Dans la dégradation photocatalytique du VM, le modèle cinétique de premier ordre a également fourni un bon ajustement aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation (R^2) allant de 0.85 à 0.993. Les constantes de vitesse et les temps de demi-vie ont montré des variations notables en fonction du catalyseur et de la concentration initiale.

Dans toutes les conditions testées (20, 40, 60 et 80 ppm), le catalyseur CuO/Argile se distingue par les constantes cinétiques les plus élevées ($k = 0.056\ min^{-1}$ à 20 ppm, $0.047\ min^{-1}$ à 40 ppm, $0.021\ min^{-1}$ à 60 ppm et $0.018\ min^{-1}$ à 80 ppm), attestant de sa supériorité en activité photocatalytique.

Cette performance remarquable s'explique par les propriétés électroniques du CuO : sa structure de bande, caractérisée par un band gap optimal pour l'absorption solaire et des niveaux de bande bien positionnés, facilite la génération et la séparation efficaces des charges photo-induites. Les électrons et trous créés lors de l'irradiation sont rapidement transférés vers la surface catalytique, limitant leur recombinaison et permettant la formation soutenue de radicaux hydroxyles (-OH) et superoxydes ($O_2^{\bullet -}$), responsables de la dégradation rapide du colorant organique.[45]

À faible concentration (20 ppm), la constante cinétique du $CuNi_2O_4$/Argile ($k = 0.034\ min^{-1}$, $t_{1/2} = 20.38$ min) dépasse celle du NiO/Argile ($k = 0.025\ min^{-1}$, $t_{1/2} = 27.72$ min), confirmant un effet synergique entre Cu^{2+} et Ni^{2+} qui favorise localement le transfert de charges et la génération de

radicaux réactifs. Toutefois, ce système bimétallique reste moins performant que le CuO/Argile, montrant une activité intermédiaire entre celle du CuO et du NiO.

À mesure que la concentration du colorant augmente (40, 60 et 80 ppm), l'activité du $CuNi_2O_4$/Argile (k = 0.013 à 0.009 min^{-1}, $t_{1/2}$ = 53.31 à 76.15 min) se rapproche de celle du NiO/Argile (k = 0.014 à 0.009 min^{-1}, $t_{1/2}$ = 49.5 à 77.0 min), restant inférieure à celle du CuO/Argile. Cette diminution est attribuable à la saturation progressive des sites actifs : la densité croissante de substrat limite l'adsorption efficace et la sélectivité des transferts de charges. Ainsi, la baisse des constantes cinétiques à forte concentration n'est pas spécifique au catalyseur mais résulte d'un encombrement généralisé de la surface active, réduisant le nombre de sites disponibles et augmentant la compétition entre les molécules pour la conversion catalytique.[34][50]

Pour NiO/Argile, les constantes de vitesse et temps de demi-vie sont : k = 0.025 à 0.009 min^{-1} et $t_{1/2}$ = 27.72 à 77.0 min selon la concentration. Pour l'Argile Traitée, k = 0.008 à 0.004 min^{-1} et $t_{1/2}$ = 86.63 à 173.25 min. Ces variations reflètent des différences dans l'activité catalytique des matériaux : CuO/Argile montre les constantes de vitesse les plus élevées et les temps de demi-vie les plus courts, confirmant que la présence de CuO est déterminante pour l'activation et le transfert des charges.

Contrairement à certaines hypothèses de la littérature évoquant une amplification de la synergie bimétallique à forte charge de polluant, aucune inversion de performance n'a été observée. À 80 ppm, le CuO/Argile (k = 0.018 min^{-1}, $t_{1/2}$ = 38.5 min) demeure deux fois plus rapide que le $CuNi_2O_4$/Argile (k = 0.009 min^{-1}, $t_{1/2}$ = 76.15 min), confirmant la stabilité et l'efficacité du système à base de cuivre même sous des conditions d'encombrement élevé.

Enfin, l'Argile seule et la photolyse présentent des constantes de vitesse quasi nulles, démontrant sans ambiguïté le rôle essentiel des métaux de transition dans l'apparition d'une véritable activité photocatalytique pour la dégradation du vert de malachite.

.

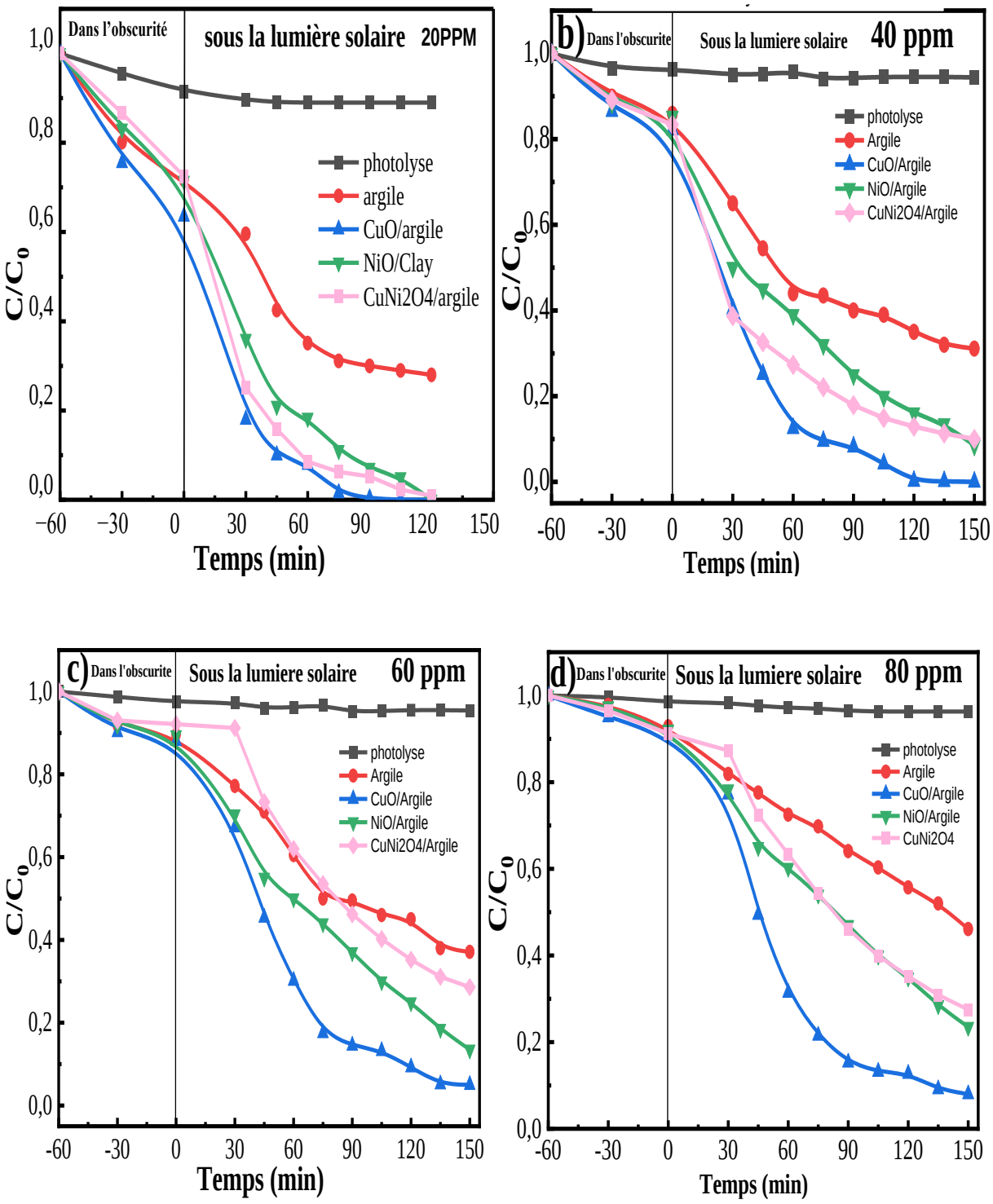


Figure 46: Effet de la concentration initiale en vert de malachite (VM) sur l'efficacité de la dégradation.

Le tableau 14 illustre la comparaison de l'efficacité de dégradation du vert de malachite (VM) obtenue avec les photocatalyseurs nouvellement synthétisés et les résultats précédemment rapportés. Nos travaux montrent que le CuO/argile a atteint l'efficacité de photo-dégradation la plus élevée, s'imposant comme l'un des catalyseurs les plus performants :

Tableau 14: la comparaison de l'efficacité de dégradation du vert de malachite (VM) obtenue avec les photocatalyseurs nouvellement synthétisés et les résultats précédemment rapportés.

Catalyseur	Efficacité de dégradation (%)	Références
CuO/ZnO	79.7	Yadav [54]
CuO	Complète	Rambiyana [55]
CuO/ZnO	80	Aiswariya [56]
CuO	92.4	Muthulingam [57]
NiO	89	Mostafa [58]
NiO/zéolite	92	Ghribi [59]
NiO/argile	95	Étude actuelle
CuO/argile	Complète	Étude actuelle

III.2.3. Effet de la masse de catalyseurs :

Dans le cadre de l'étude de l'impact de la concentration de catalyseur (NiO/Argile, CuO/Argile et $CuNi_2O_4$/Argile) sur la photodégradation du colorant VM, des expériences ont été menées avec une concentration de colorant constante de 20 VM/L, tout en faisant varier les concentrations de catalyseur de 0.1 g/L à 0.3 g/L sous la lumière du soleil, à un pH de 6.65 et à température ambiante. La figure 46 illustre les résultats expérimentaux, démontrant que des masses de catalyseur plus élevées accélèrent généralement la dégradation du VM.

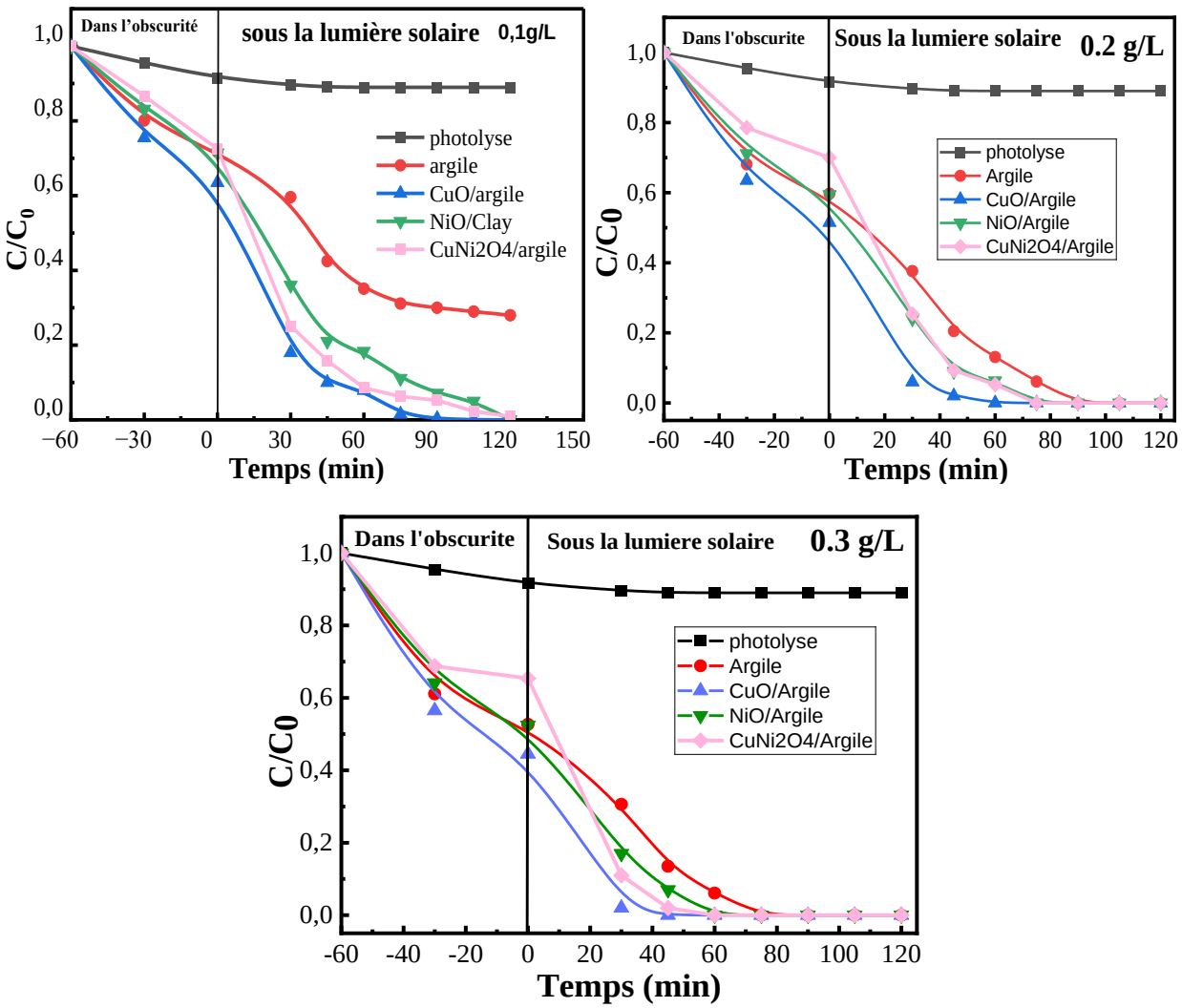


Figure 47: Effet de la masse de catalyseur sur la dégradation du VM.

L'analyse de l'effet de la masse de catalyseur sur la photodégradation du vert de malachite met en évidence une dépendance directe entre la quantité de matériau actif et la performance photocatalytique. En augmentant la masse de catalyseur, la dégradation devient plus rapide et plus complète. Cette évolution découle de la multiplication des sites actifs disponibles à la surface, qui favorise à la fois l'adsorption du colorant et la génération d'espèces réactives de l'oxygène sous irradiation solaire. Ces radicaux participent intensément aux réactions d'oxydation, conduisant à une disparition accélérée du colorant.

La Fig. 46 illustre les résultats expérimentaux, montrant que des masses de catalyseur plus élevées accélèrent généralement la dégradation du VM. Plus précisément, CuO/argile a montré une dégradation exhaustive pour les trois masses de catalyseur en de courtes durées : à 0.1 g/L, 36.5

% d'adsorption et photodégradation complète en 105 min ; à 0.2 g/L, 49 % d'adsorption et photodégradation complète en 60 min ; et à 0,3 g/L, 54 % d'adsorption et photodégradation complète en 45 min.

En revanche, NiO/argile n'a atteint une dégradation complète qu'à 0,3 g/L, avec une dégradation partielle observée à des masses inférieures : 28 % d'adsorption et 95 % de photodégradation à 0,1 g/L ; 41 % d'adsorption et 91 % de photodégradation à 0,2 g/L ; et 47,3 % d'adsorption et 95 % de photodégradation à 0,3 g/L, le tout dans des délais similaires. Le support d'argile seul a montré une dégradation complète à 0,3 g/L, avec des efficacités d'élimination progressivement plus faibles à des masses inférieures. Dans l'ensemble, les résultats démontrent que des masses de catalyseur plus élevées améliorent l'efficacité de l'élimination en raison de l'augmentation des radicaux oxydants et du contact avec la surface. [60]

Les résultats obtenus avec le catalyseur $CuNi_2O_4$/Argile montrent également une amélioration progressive de l'efficacité avec l'augmentation de la masse. À 0,1 g/L, le matériau présente environ 20 % d'adsorption dans l'obscurité et atteint une photodégradation complète du VM en 120 minutes d'exposition solaire. Lorsque la masse est portée à 0,2 g/L, l'adsorption initiale augmente à environ 30 % et la dégradation totale est obtenue beaucoup plus rapidement, en seulement 80 minutes. À la masse la plus élevée, 0,3 g/L, l'adsorption atteint environ 35 % et la photodégradation complète atteinte en 60 minutes.

Ces données positionnent le $CuNi_2O_4$/Argile comme un catalyseur très performant, surpassant l'argile seule et le NiO/Argile, et affichant une efficacité de dégradation comparable à celle du CuO/Argile dans ces conditions expérimentales sur le VM.

III.2.4. Mécanisme de l'activité photocatalytique

Le processus d'élimination du vert de malachite (VM) dans l'eau à l'aide des systèmes catalytiques CuO, NiO et bimétallique $CuNi_2O_4$, tous supportés sur argile activée et exposés à la lumière solaire, repose sur une succession d'étapes interdépendantes : adsorption initiale, excitation photocatalytique et production d'espèces réactives de l'oxygène (ROS). [51]

Initialement, les molécules de colorant VM sont adsorbées à la surface de l'argile activée, laquelle a été traitée à l'acide sulfurique afin d'accroître sa surface spécifique et la densité de ses sites actifs. Cette activation génère une grande quantité de groupements hydroxyle et silicate, qui favorisent

l'adsorption des molécules de colorant chargées positivement. Cette étape d'adsorption joue un rôle crucial, car elle permet un contact étroit entre le colorant et les centres catalytiques, favorisant les transferts de charge et préparant le terrain aux réactions d'oxydo-réduction qui se déclenchent sous irradiation solaire.[61]

Sous l'effet de la lumière solaire, les nanoparticules de CuO, NiO et $CuNi_2O_4$ dispersées sur le support argileux sont activées. En tant que semi-conducteurs, ces oxydes métalliques absorbent les photons et génèrent des paires électron-trou. Les électrons excités passent dans la bande de conduction et réduisent les molécules d'oxygène adsorbées à la surface en radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet -}$), tandis que les trous de la bande de valence oxydent les molécules d'eau, produisant des radicaux hydroxyle (•OH). Ces espèces réactives de l'oxygène (ROS) attaquent les molécules de VM, dégradant leur structure chimique, rompant les cycles aromatiques et éliminant les groupes fonctionnels, ce qui provoque la décoloration et conduit à la formation de sous-produits plus petits et moins toxiques.

Le rôle du support argileux est déterminant dans cette efficacité photocatalytique : il empêche l'agglomération des nanoparticules d'oxyde métallique, assure une dispersion homogène et expose un nombre élevé de sites actifs à la lumière, ce qui accélère la dégradation. La grande surface spécifique conférée par l'activation acide permet également un chargement plus important en oxydes métalliques, augmentant ainsi la densité des centres catalytiques disponibles pour le processus photocatalytique. Ces observations concordent avec les résultats rapportés dans la littérature, qui soulignent que l'utilisation d'un support argileux améliore simultanément la dispersion et la stabilité des nanoparticules, se traduisant par une efficacité accrue.[62]

La combinaison de CuO et de NiO au sein du catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$ pourrait induire un effet synergique, facilitant le transfert de charge et réduisant la recombinaison des paires électron-trou un phénomène qui limite généralement l'efficacité photocatalytique. Des études, notamment celle de Liu et al. [63], ont rapporté des améliorations significatives lors de l'association de différents oxydes métalliques, indiquant que les systèmes bimétalliques peuvent surpasser les monométalliques grâce à une meilleure séparation des charges.

Le catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$/argile n'a pas surpassé les performances du CuO/argile. Bien qu'une synergie entre le cuivre et le nickel ait permis d'obtenir une activité photocatalytique stable et reproductible, le système CuO/argile demeure le plus performant, atteignant la dégradation

complète du VM en 45 minutes. Ce comportement peut s'expliquer par la répartition des métaux, la disponibilité des sites actifs et certaines limitations du transfert électronique susceptibles d'augmenter la recombinaison.

En conclusion, la combinaison Cu–Ni sur support argileux constitue une approche photocatalytique efficace et respectueuse de l'environnement pour la dégradation du vert de malachite et d'autres polluants organiques. Toutefois, l'optimisation du rapport Cu/Ni, de la dispersion des métaux et de la structure électronique du composite reste essentielle pour exploiter pleinement le potentiel synergique des systèmes bimétalliques sous lumière solaire.

III.2.5. Impact environnemental et durabilité

Bien que cette étude démontre l'efficacité des catalyseurs CuO/Argile, NiO/Argile et $CuNi_2O_4$/Argile pour la dégradation photocatalytique du VM, il est important de prendre en compte l'impact environnemental et la durabilité de ces matériaux. [64] L'utilisation de l'argile verte tunisienne comme matériau de support offre plusieurs avantages, notamment son abondance naturelle, son faible coût et son empreinte environnementale minimale par rapport aux supports synthétiques. De plus, l'incorporation de nanoparticules de CuO et de NiO améliore l'activité catalytique sans nécessiter de matériaux rares ou toxiques, contribuant ainsi à la durabilité du processus. [65] La réutilisabilité des catalyseurs a été évaluée sur plusieurs cycles, montrant une perte minimale d'activité, ce qui souligne leur potentiel pour une application à long terme dans le traitement des eaux usées. Cependant, la libération potentielle d'ions métalliques (par exemple, Cu_2^+, Ni_2^+) pendant le processus de dégradation nécessite une enquête plus approfondie pour s'assurer que les catalyseurs n'introduisent pas de pollution secondaire. [66] Les études futures pourraient explorer des stratégies pour immobiliser les oxydes métalliques plus efficacement ou développer des méthodes de récupération pour atténuer tout risque environnemental. [67]

Dans l'ensemble, l'utilisation de ces catalyseurs supportés par de l'argile s'aligne avec les principes de la chimie verte et offre une approche prometteuse pour la remédiation environnementale durable.

III.2.6. Conclusion

L'optimisation des paramètres opératoires a permis d'établir des conditions photocatalytiques particulièrement efficaces pour la dégradation du Vert de Malachite (VM). L'étude de la concentration initiale du polluant a montré que 20 ppm constitue la condition optimale : à cette concentration, l'absorbance du colorant permet une activation efficiente du photocatalyseur, sans induire l'effet d'écran qui, à des concentrations supérieures, limite la pénétration du rayonnement et réduit la génération d'espèces oxydantes.

Après fixation de cette concentration optimale, l'influence de la masse du catalyseur a été examinée dans l'intervalle 0,1–0,3 g/L. Une amélioration progressive des performances a été observée avec l'augmentation de la masse, en raison de l'accroissement du nombre de sites actifs favorisant l'adsorption du VM et la formation de radicaux hydroxyles. La masse de 0,3 g/L a fourni les cinétiques de dégradation les plus rapides ainsi que les plus hauts taux d'élimination.

Dans ces conditions optimales, les photocatalyseurs CuO/argile, $CuNi_2O_4$/argile et NiO/argile ont permis une dégradation complète du VM en environ 45 min, 60 min, et dans un délai plus long pour NiO/argile. L'ordre d'activité obtenu est :

CuO/argile > $CuNi_2O_4$/argile > NiO/argile > argile seule.

Ainsi, la combinaison d'une concentration initiale de 20 ppm et d'une masse catalytique de 0,3 g/L maximise l'efficacité du procédé photocatalytique. Ces résultats soulignent l'importance d'une optimisation rigoureuse des paramètres expérimentaux pour renforcer la performance des systèmes photocatalytiques et soutenir leur application dans le traitement des effluents colorés**.**

III.3. Dégradation électrochimique du Vert de Malachite à l'aide de trois électrodes à pâte de carbone modifiées : présentation et analyse des résultats

III.3.1. Introduction :

Afin de comprendre les mécanismes électrochimiques de dégradation du Vert de Malachite, cette partie est une suite logique de l'étude photocatalytique précédente. Par conséquent, pour maintenir une cohérence méthodologique entre les deux approches, nous avons conservé les conditions optimales établies lors des tests de photocatalyse, à savoir une concentration initiale en colorant de 20 ppm et une masse de catalyseur de 0.3 g. Dans cette section, seul le potentiel appliqué est changé pour trouver la valeur optimale qui garantit l'efficacité du système électrochimique.

L'étude expérimentale a été effectuée avec trois électrodes à pâte de carbone modifiées par les catalyseurs synthétisés au laboratoire : une modifiée par un catalyseur monométallique à base de CuO (EPCCuO), une autre avec un catalyseur monométallique à base de NiO (EPCNiO) et une troisième avec un catalyseur bimétallique $CuNi_2O_4$ (EPCBIM).

L'étude se concentre sur l'influence du potentiel appliqué lors des tests électrochimiques par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique, le comportement électrochimique de chaque électrode et leur capacité à favoriser la dégradation du Vert de Malachite ont été étudiés. L'étude combinée de la vitesse de balayage et du potentiel appliqué permet de déterminer les conditions opératoires optimales garantissant le meilleur rendement des trois systèmes électrocatalytiques.

III.3.2. Caractérisations par voltammètrie cyclique (VC) :

Dans cette étude, la voltammétrie cyclique a été employée afin d'analyser le comportement électrochimique d'électrodes à pâte de carbone modifiées par des catalyseurs monométalliques (EPCCuO, EPCNiO) et bimétallique (EPCBIM), dans le contexte de la dégradation du vert de malachite. Les mesures ont été effectuées en l'absence et en présence du polluant VM, dans le but d'évaluer la performance de chaque électrode. Simultanément, la réponse électrochimique d'une électrode à pâte de carbone non modifiée (EPC) a été enregistrée dans les mêmes conditions de potentiel, servant ainsi de référence comparative.

La Figure 47 illustre les voltammogrammes cycliques obtenus à partir de ces expériences, chaque électrode étant immergée dans une solution électrolytique de NaCl à 0.1M, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. L'étude des potentiels est réalisée au sein d'un intervalle compris entre

–200 mV et +1500 mV, ce qui permet l'observation des réponses spécifiques de chaque matériau dans des conditions représentatives du processus de dégradation.

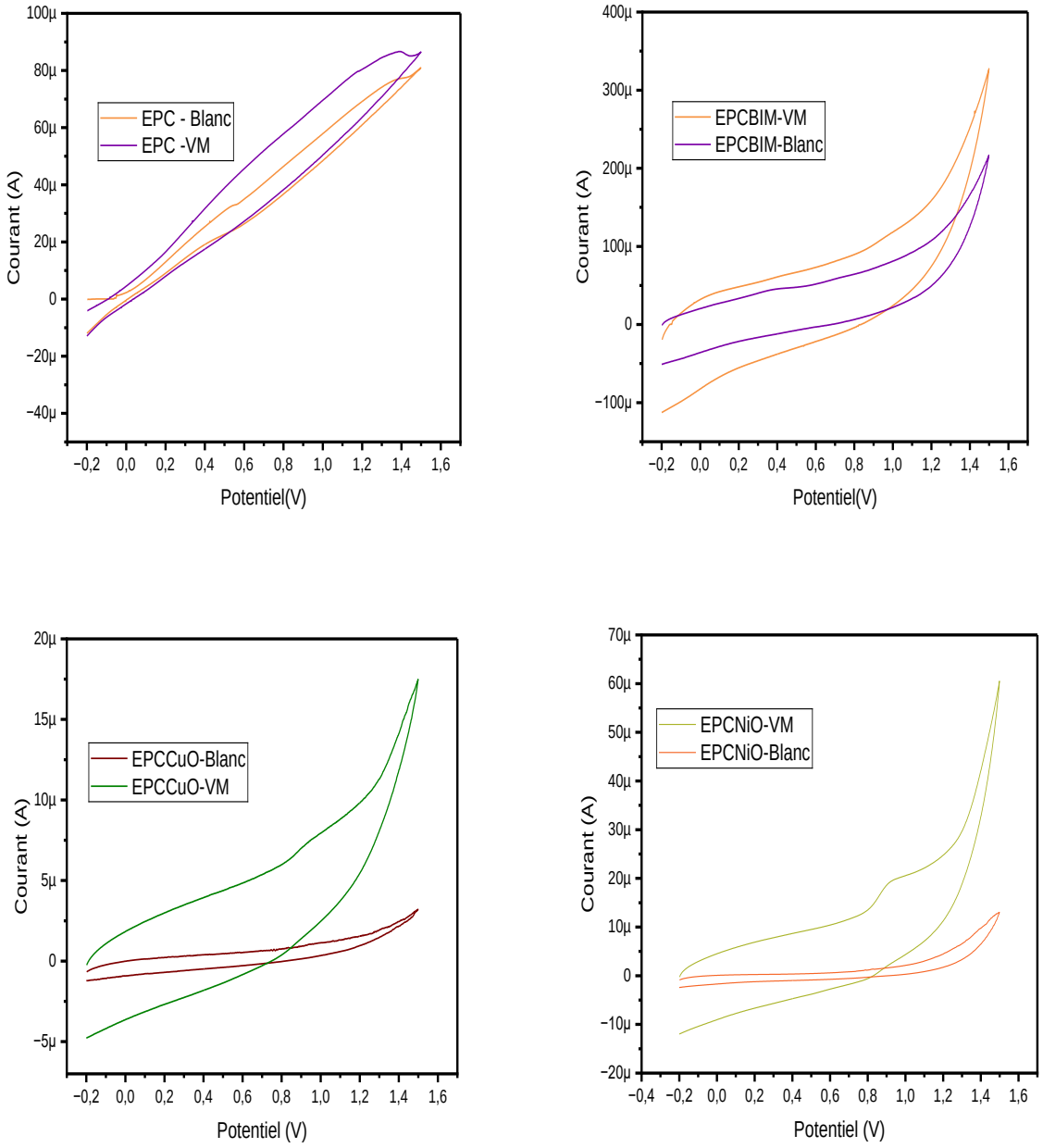


Figure 48: Voltamogrammes cycliques obtenus par EPC, EPCBIM, EPCCuO et EPCNiO dans 0.1M de NaCl (pH=7) et 20 PPM du VM, avec une vitesse de balayage de 100 mV/S.

Comme indiqué, aucun pic de courant voltampérométrique n'a été détecté sur l'électrode à pâte de carbone non modifiée (EPC), aussi bien en absence qu'en présence d'une solution de Vert de Malachite (VM), dans la plage de potentiel allant de –200 à +1500 mV. Ce résultat suggère que les molécules de VM ne présentent aucune activité électrochimique notable à la surface de l'EPC dans les conditions expérimentales appliquées, ce qui limite l'oxydation directe du polluant sur l'électrode brute.

En revanche, un changement net de comportement apparaît lorsque la pâte de carbone est modifiée par un catalyseur métallique. L'électrode EPCNiO présente la réponse la plus marquée : alors qu'aucune activité significative n'est observée en absence de VM, la présence du polluant conduit à l'apparition d'un pic d'oxydation net ($I_{p,1}$) de **7.05 µA** à **0.91 V**. Cette augmentation traduit une capacité élevée du NiO à faciliter le transfert d'électrons et à activer les processus oxydatifs nécessaires à la conversion du VM, en lien avec l'activation du couple Ni (II)/Ni (III) qui génère des espèces hautement réactives.

L'électrode bimétallique EPCBIM présente également une activité importante. En absence de VM, seule une très faible activité redox intrinsèque est visible, tandis qu'en présence du polluant, un pic d'oxydation ($I_{p,1}$) de **4.67 µA** est enregistré à **0.98 V**. Cette amplification témoigne d'une interaction synergique entre les deux centres métalliques Cu et Ni, qui favorisent conjointement la formation d'espèces actives capables d'oxyder efficacement le VM.

Pour l'EPCCuO, un pic d'oxydation ($I_{p,1}$) de **0.446 µA** apparaît à **0.92 V**, malgré un signal très faible en absence de VM. L'immersion de cette électrode dans la solution de VM confirme une interaction électrochimiquement favorable entre le CuO et les espèces actives générées à la surface de l'électrode, qui participent ensuite à l'oxydation du polluant [68].

Ainsi, la modification de la pâte de carbone par les oxydes métalliques améliore considérablement la réponse électrochimique associée au VM, offrant des performances catalytiques nettement supérieures à celles de l'électrode non modifiée EPC. Cette activité accrue confirme l'intérêt des matériaux dopés pour activer et oxyder électrochimiquement le polluant dans les conditions étudiées.

III.3.2.1. Effet de la vitesse de balayage :

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de balayage sur le transfert de charge et le comportement oxydatif du Vert de Malachite (VM), une série de voltammogrammes cycliques a été réalisée à différentes vitesses de balayage, allant de 50 à 500 mV/s, dans la plage de potentiel comprise entre –200 et +1 500 mV. La Figure 48 illustre l'évolution des courbes VC enregistrées lors de cette étude**.**

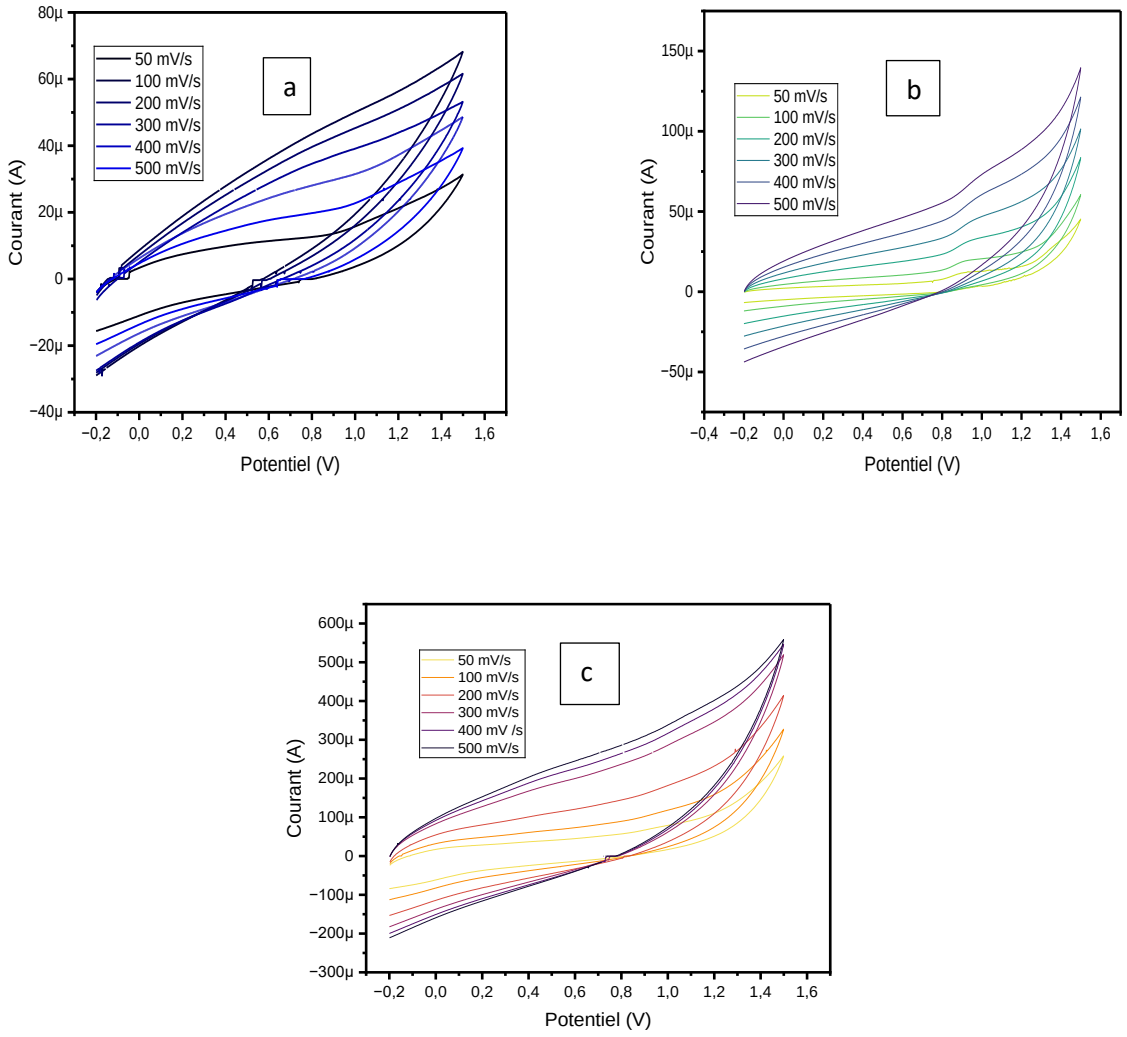


Figure 49: Voltampérogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage de 50mV/s a 500mV/s pour les trois électrodes : a) EPCCuO, b) EPCNiO et c) EPCBIM.

L’examen des résultats met en évidence une dépendance nette entre la vitesse de balayage et les caractéristiques des pics d’oxydation liés au VM. Plus précisément, il apparaît que l’intensité des pics oxydatifs augmente proportionnellement à l’augmentation de la vitesse de balayage. Cette observation témoigne d’une accélération du processus de transfert de charge à l’interface électrode/solution, résultant en une forte augmentation du courant détecté.

Un second phénomène, tout aussi significatif, est le léger déplacement des paliers d’oxydation vers des potentiels plus électropositifs à mesure que la vitesse de balayage croît. Ce déplacement indique que le processus oxydatif devient plus rapide et requiert des potentiels plus élevés pour initier la réaction dans des conditions de balayage accéléré. Cette tendance peut être attribuée à la diffusion limitée des espèces réactives à la surface de l’électrode à haute vitesse, ainsi qu’à la dynamique accrue du transfert électronique.[68]

En définitive, l’analyse des voltammogrammes cycliques obtenus à différentes vitesses de balayage montre que l’accélération du balayage favorise le transfert de charge et amplifie la réponse électrochimique du VM. Ces résultats sont essentiels pour optimiser les conditions opératoires et mieux comprendre les mécanismes régissant l’oxydation électrochimique du polluant sur les électrodes modifiées.

III.3.2.2. Stabilité électrochimique des électrodes

La stabilité cyclique représente un paramètre crucial dans l'évaluation de la capacité électrochimique et des performances à long terme des électrodes. La stabilité des électrodes modifiées EPCCuO, EPCNiO et EPCBIM a été évaluée par voltammétrie cyclique sur une centaine de cycles dans une solution de vert de malachite à 20 ppm contenant 7 g/L de chlorure de sodium, en appliquant un potentiel variant de -0.2 à +1.5 V à une vitesse de balayage de 100 mV/s. La figure 49 correspondante illustre la variation du courant en fonction du potentiel observée sur cent cycles**.**

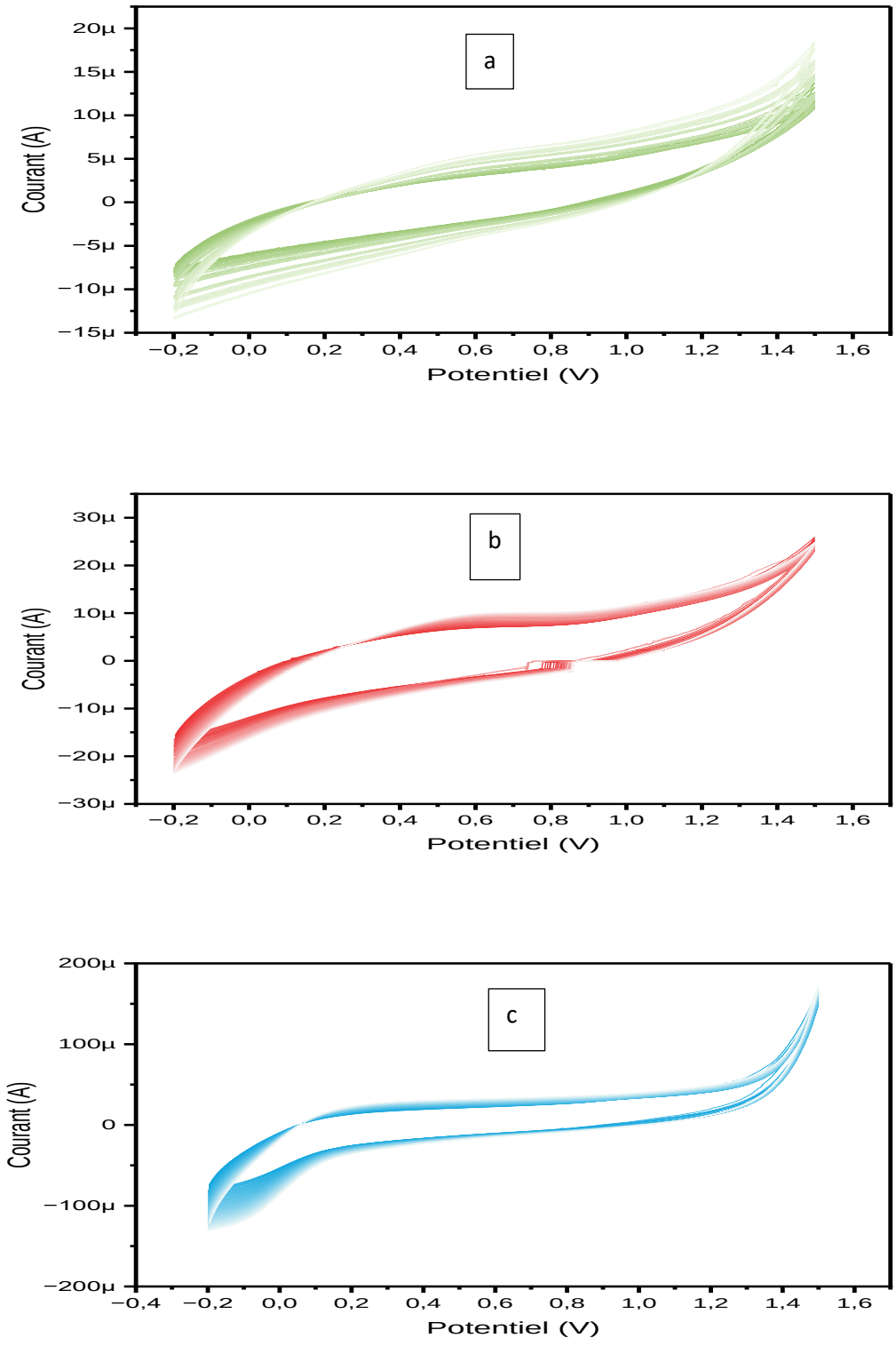


Figure 50: Voltamogrammes cycliques des a) EPCNiO, b) EPCCuO et c) EPCBIM, durant 100 cycles consécutifs.

Les résultats obtenus montrent que l'intensité du courant de pic net diminue progressivement avec l'augmentation du nombre de cycles pour l'ensemble des électrodes étudiées, traduisant une dégradation électrochimique progressive des sites actifs à la surface. Pour l'électrode EPCBIM, le courant initial de 86.53 µA chuté à 39.96 µA après 100 cycles, correspondant à une perte d'activité de 53.82 %. Cette diminution importante révèle une instabilité prononcée de la surface bimétallique lors du cyclage. L'électrode EPCNiO présente également une baisse significative, son courant passant de 7.46 µA à 4.83 µA, soit une perte de 35.17 %. En revanche, l'électrode EPCCuO montre une décroissance plus modérée : le courant diminue de 10.79 µA à 8.98 µA, ce qui représente une perte de 16.73 % et traduit une meilleure stabilité relative de l'oxyde de cuivre.

Ces observations mettent en évidence que la durabilité des électrodes dépend fortement de la nature du catalyseur et de l'organisation de la surface active. Les matériaux bimétalliques, bien que particulièrement performants initialement, se révèlent plus sensibles à la dégradation, probablement en raison de la complexité de leur architecture et de l'accès limité à certains sites catalytiques. À l'inverse, les électrodes monométalliques, telles que EPCCuO, conservent une performance plus stable, suggérant que la stabilité électrochimique peut être améliorée par une meilleure exposition et accessibilité des sites actifs.

Ainsi, l'évaluation de la stabilité cyclique montre que l'électrode EPCCuO présente la durabilité la plus élevée, avec une perte modérée de 16.73 % après 100 cycles. EPCNiO et EPCBIM, malgré des performances initiales supérieures, subissent respectivement des diminutions de 35.17 % et 53.82 %, soulignant l'importance de sélectionner un catalyseur présentant un compromis optimal entre activité initiale et robustesse structurale pour des applications à long terme.

III.3.3. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) constitue une technique essentielle pour analyser les processus électrochimiques se produisant à l'interface électrode/solution et pour comparer la réactivité de différents matériaux [69]. Dans ce travail, la SIE a été utilisée afin d'évaluer le comportement électrochimique des électrodes non modifiée (EPC) et modifiées (EPCCuO, EPCNiO et EPCBIM), dans une gamme de fréquence s'étendant de 100 kHz à 100 mHz, en présence d'une solution contenant 20 ppm de vert de malachite et 7 g/L de NaCl.

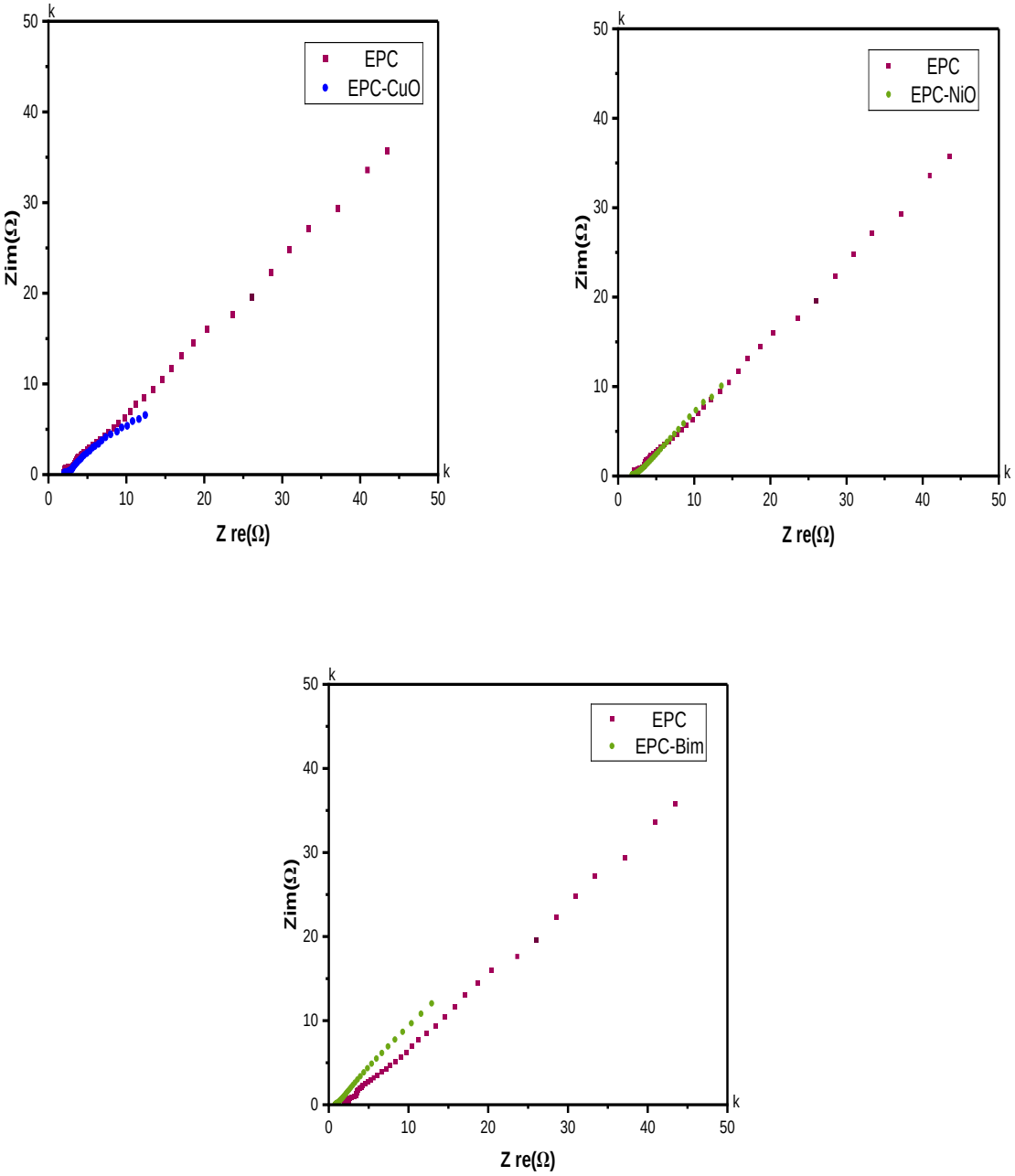


Figure 51: Spectres d'impédance électrochimique des électrodes modifies et non modifie.

Les diagrammes de Nyquist obtenus ne présentent aucun demi-cercle caractéristique aux hautes fréquences, ce qui indique une cinétique de transfert de charge rapide par rapport au transport de matière. Cette observation confirme que le système est dominé par un régime de contrôle purement diffusionnel sur l'ensemble de la gamme spectrale étudiée (100 kHz – 100 mHz).

L'examen de l'angle de phase en basse fréquence permet de sonder la topologie de diffusion. L'électrode bimétallique (EPCBIM) présente une pente très proche de 45°, correspondant à un comportement de type Warburg quasi-idéal. Cette réponse suggère une diffusion linéaire et homogène des espèces électroactives, indiquant que la structure bimétallique favorise une organisation de surface et une porosité optimale. [69]

Inversement, les électrodes monométalliques (EPCCuO et EPCNiO) présentent une pente légèrement inférieure à 45. Cette légère déviation résulte d'une rugosité microscopique accrue et d'une distribution de pores hétérogène, qui complexifie les chemins de diffusion tout en maintenant le contrôle par le transport de masse.[70]

L'intégration des oxydes métalliques modifie également le module d'impédance (|Z|), reflet de la résistance au transport des espèces. L'électrode non modifié (EPC) présente l'impédance la plus élevée, avec une extension de la partie réelle atteignant ≈ 45 kΩ, indiquant une barrière diffusionnelle importante. En revanche, toutes les électrodes modifiées montrent une diminution notable de l'impédance, avec des valeurs d'environ 13 kΩ pour EPC-CuO et EPC-NiO, et 15 kΩ pour EPC-BIM. Cette réduction spectaculaire est attribuée à l'augmentation de la mouillabilité et à la création de canaux de diffusion supplémentaires par les oxydes.[69][70]

Ces résultats confirment que la modification de la pâte de carbone ne se limite pas à l'ajout de sites catalytiques, mais restructure l'interface électrode/électrolyte pour lever les limitations liées au transport de matière. Bien que l'EPCBIM présente le profil de diffusion le plus « idéal » en termes de pente, les oxydes monométalliques (CuO et NiO) permettent la réduction la plus importante de l'impédance globale, optimisant ainsi le transport des espèces électroactives. L'ordre d'efficacité pour faciliter le transport global peut donc être établi comme suit :

$$\textbf{EPC-CuO} \approx \textbf{EPC-NiO} \geq \textbf{EPC-BIM} >> \textbf{EPC}$$

III.3.4. Dégradation électrochimique du Vert de Malachite :

La présente étude se focalise exclusivement sur l'influence du potentiel appliqué sur la dégradation électrochimique du vert de malachite (VM). La spectroscopie UV-Visible a été employée pour suivre en temps réel l'évolution de la concentration de VM au cours de l'électrolyse, sur les électrodes modifiées EPCCuO, EPCNiO et EPCBIM. Le potentiel appliqué constitue un paramètre clé dans les procédés d'oxydation électrochimique, car il conditionne directement la vitesse de génération des espèces oxydantes à la surface de l'électrode et, par conséquent, l'efficacité globale de la dégradation du colorant.

Afin d'identifier le potentiel optimal permettant d'atteindre le taux de dégradation le plus élevé, quatre valeurs ont été testées : 2.5, 5, 7.5 et 10 V. Les conditions expérimentales ont été maintenues constantes pour l'ensemble des tests, avec un temps d'électrolyse de 40 minutes, un volume de solution de 50 mL et une concentration en VM de 20 ppm dans une solution contenant 7 g/L de NaCl. Cette homogénéité des conditions permet de comparer de manière fiable l'effet du potentiel sur la cinétique de dégradation et sur l'activité électrocatalytique des différentes électrodes.

À faible potentiel (2.5 V), la génération d'espèces oxydantes, notamment des radicaux hydroxyles (·OH), reste limitée. Cette situation entraîne une dégradation lente et incomplète du VM, car la formation de ces radicaux nécessite de dépasser le potentiel théorique de l'oxydation de l'eau et un surpotentiel suffisant pour produire une quantité significative d'espèces réactives. À partir de 5 V, la production de radicaux ·OH augmente fortement et devient le mécanisme principal de destruction du VM. Ces radicaux hautement réactifs attaquent les structures organiques du colorant, en particulier le carbone central du squelette triphénylméthane, les cycles aromatiques substitués et les groupes diméthylaminés responsables de sa couleur intense et de sa stabilité

chimique.[72]

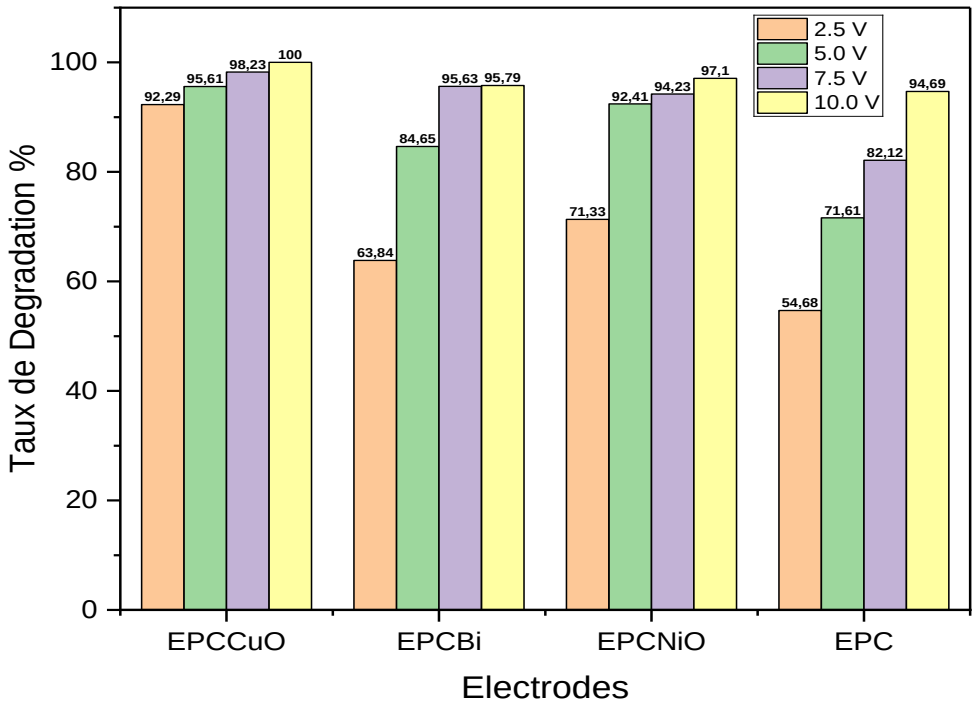


Figure 51 : Comparaison entre l'efficacité des électrodes a différents potentiels.

Le potentiel maximal (10 V) favorise la génération optimale de radicaux hydroxyles, conduisant au taux de dégradation et de minéralisation le plus élevé. Il convient toutefois de noter qu'à des potentiels trop élevés, des réactions secondaires peuvent se produire, telles que la formation d'oxygène moléculaire ou d'espèces peroxydes, réduisant légèrement la sélectivité du procédé. Ces observations soulignent l'importance de contrôler précisément le potentiel pour optimiser l'efficacité énergétique et chimique du traitement électrochimique.[73]

Influence des catalyseurs et des caractéristiques des électrodes modifiées :

La modification des électrodes à pâte de carbone par des catalyseurs métalliques améliore significativement la performance électrocatalytique. L'argile pure, utilisée comme support, possède une faible conductivité, ce qui se traduit par une activité électrochimique limitée.

L'introduction de CuO ou de NiO fournit des sites catalytiques spécifiques capables de faciliter le transfert d'électrons et de participer activement à la formation de radicaux hydroxyles à la surface

anodique. CuO assure une bonne conductivité électronique et une stabilité dans les conditions électrochimiques, tandis que NiO offre également une stabilité chimique et des centres actifs efficaces.**[74]**

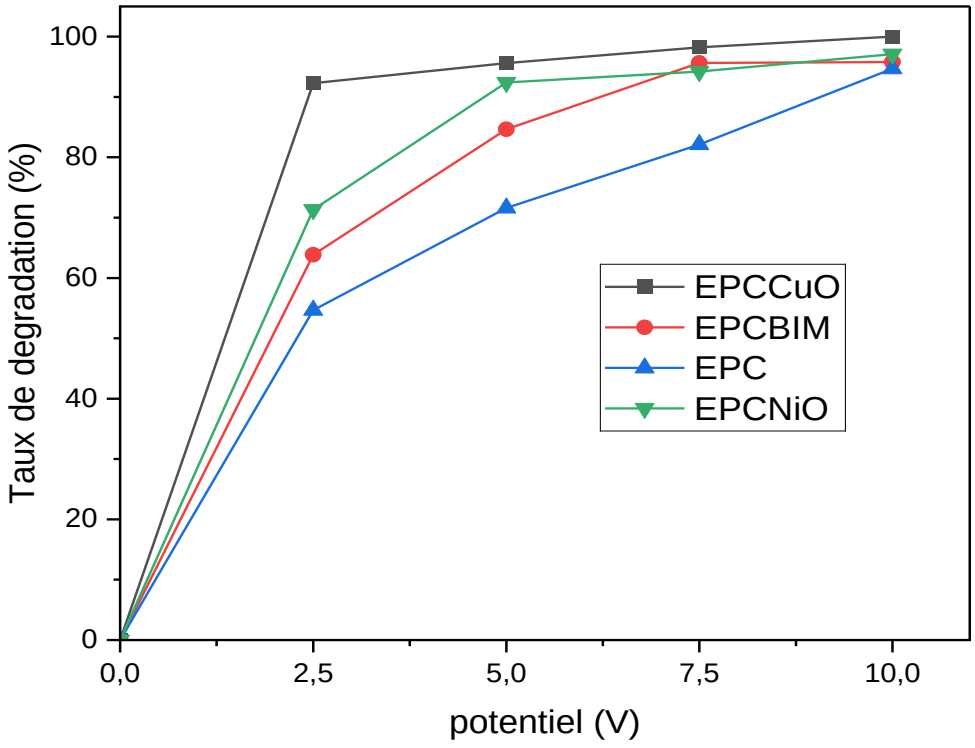


Figure 52: Taux de dégradation du VM a différents potentiels.

L'électrode bimétallique EPCBIM combine des effets catalytiques, créant une synergie bimétallique qui se traduit par une conductivité électronique importante, une densité accrue de sites actifs et une dispersion optimisée des nanocatalyseurs.

Ces propriétés intrinsèques facilitent le transfert d'électrons au niveau du site actif, malgré le contrôle macroscopique du processus par la diffusion. Ces configurations favorisent la dégradation rapide et complète du Vert de Malachite, avec une cinétique accélérée et un rendement élevé, supérieur à celui de l'électrode non modifié. [74]

Les résultats montrent que, pour tous les potentiels appliqués, l'électrode EPCCuO présente la performance la plus élevée :

- **EPCCuO** : L'électrode atteint 92.29 % de dégradation à 2.5 V et 100 % à 7.5 V et 10 V, démontrant une efficacité remarquable même à faible potentiel grâce à la capacité du CuO à catalyser efficacement la formation de radicaux hydroxyles.
- **EPCNiO** : Cette électrode présente un taux de dégradation initial de 71.33 % à 2.5 V, culminant à 97.1 % à 10 V.
- **EPCBIM** : L'électrode bimétallique atteint 63.84 % à 2.5 V et 95.79 % à 10 V, avec une progression plus lente à faible potentiel.
- **EPC** : L'électrode non modifiée est la moins efficace à bas potentiel (54.68 %), mais atteint 94.69 % à 10 V, soulignant le rôle du potentiel dans l'initiation de l'oxydation même en l'absence de catalyseur.

Ces résultats confirment l'importance de la nature du catalyseur et de la structure de surface pour obtenir une électrode à haute efficacité électrocatalytique, en particulier à faible potentiel où l'activité dépend fortement de la présence de sites actifs pour la génération de radicaux.

Mécanismes électrochimiques et cinétique

La dégradation du VM suit principalement un mécanisme d'oxydation indirecte, initié par la génération électrochimique de radicaux hydroxyles à partir de l'oxydation de l'eau sur la surface anodique :

$$H_2O \rightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$$

Ces radicaux hydroxyles attaquent le :

- **Carbone central du triphénylméthane.**
- **Les cycles aromatiques substitués.**
- **Les groupes diméthylaminés.**

Ces attaques conduisent à la rupture du squelette chromophore, provoquant la disparition de la couleur et la formation d'intermédiaires plus simples, qui évoluent ensuite vers des produits finaux tels que CO_2, H_2O et d'autres composés non toxiques. [73]

III.3.5. Conclusion

L'ensemble des analyses électrochimiques réalisées sur les électrodes modifiées EPCCuO, EPCNiO et EPCBIM a permis de caractériser à la fois leur stabilité les limitations du transport de matière et leur efficacité dans la dégradation du vert de malachite (VM).

Les mesures de voltampérométrie cyclique ont montré que l'EPCCuO présente la meilleure stabilité cyclique, avec une perte modérée d'intensité de courant de seulement 16.73 % après 100 cycles, tandis que l'EPCNiO et l'EPCBIM subissent respectivement des baisses de 35.17 % et 53.82 %. Cette observation souligne l'importance de la nature du catalyseur pour garantir une électrode durable et performante à long terme.

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont confirmé que la modification des électrodes avec des oxydes métalliques réduit significativement l'entrave au transport de masse et améliore la cinétique de diffusion des espèces électroactives. EPCCuO et EPCNiO présentent les plus faibles impédances totales (environ 13 kΩ), indiquant une aptitude optimale au transport des espèces et une interaction favorable avec le VM.

EPCBIM, bien que présentant un profil de diffusion quasi-idéal (pente 45°), reste légèrement moins efficace en termes de réduction de l'impédance globale (15 kΩ) que les électrodes monométalliques.

L'étude de la dégradation électrochimique du VM a montré que l'efficacité du processus dépend fortement du potentiel appliqué. À faible potentiel, la génération de radicaux hydroxyles est limitée, entraînant une dégradation partielle, tandis qu'à potentiels élevés (jusqu'à 10 V), la formation de radicaux est maximisée, permettant une dégradation complète et rapide. Dans tous les cas, EPCCuO s'est révélée l'électrode la plus performante, atteignant 92.3 % de dégradation dès 2.5 V et 100 % à 7.5 V et 10 V.

La combinaison des résultats de voltampérométrie cyclique, de SIE et de dégradation électrochimique confirme que l'EPCCuO constitue une électrode robuste et hautement efficace. Sa stabilité cyclique supérieure, sa faible impédance au transport de masse et sa capacité catalytique en font le matériau le plus adapté pour l'oxydation électrochimique du VM et, plus généralement, pour le traitement électrocatalytique des eaux contaminées.

En conclusion, cette étude met en évidence que la performance électrocatalytique optimale résulte de la synergie entre stabilité cyclique, faible entrave à la diffusion et capacité à générer efficacement des radicaux hydroxyles, avec EPCCuO comme électrode de référence pour des applications pratiques de traitement de polluants organiques.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux contaminées par des polluants organiques persistants, et plus particulièrement par les colorants industriels, dont la rémanence et la toxicité représentent un défi environnemental majeur. L'objectif principal était de développer et d'évaluer des catalyseurs innovants à base d'oxydes métalliques de cuivre et de nickel, afin d'améliorer l'efficacité des procédés d'oxydation avancée, notamment la photocatalyse et l'oxydation électrochimique, pour la dégradation du Vert de Malachite (VM).

La nouveauté de ce travail réside dans l'approche comparative entre catalyseurs monométalliques (CuO et NiO) et bimétallique ($CuNi_2O_4$), permettant d'étudier l'effet de la combinaison des oxydes sur la performance catalytique. Les composites photocatalytiques ont été synthétisés sur argile activée, ce qui a permis d'augmenter la surface spécifique de 81.3 m^2/g à 156.1 m^2/g, favorisant l'adsorption du polluant et l'accès aux sites actifs. Les analyses structurales et morphologiques (DRX, FTIR, MEB/EDX, ATD/ATG et BET) ont confirmé la formation de phases cristallines stables et la dispersion homogène des oxydes sur le support.

L'optimisation expérimentale a montré que la concentration initiale optimale du VM est 20 ppm, et que la masse catalytique optimale est 0.3 g/L. Dans ces conditions, la photodégradation complète du VM a été atteinte en 45 minutes pour CuO/argile, en 60 minutes pour $CuNi_2O_4$/argile et légèrement plus longtemps pour NiO/argile, révélant que le catalyseur bimétallique combine les avantages des deux monométalliques mais ne surpasse pas systématiquement le CuO seul. Cette approche a permis de démontrer scientifiquement l'effet du couplage : le bimatallique offre une meilleure stabilité et une adsorption initiale légèrement supérieure (35 %) par rapport aux monométalliques, tout en conservant des cinétiques élevées, illustrant la synergie potentielle des oxydes combinés dans certaines conditions.

Parallèlement, des électrodes modifiées à pâte de carbone ont été préparées à l'aide de CuO, NiO et du composite bimetallique $CuNi_2O_4$, respectivement désignées EPCCuO, EPCNiO et EPCBIM, et évaluées pour la dégradation électrochimique du VM. Les mesures de voltampérométrie cyclique ont montré que EPCCuO possède la meilleure stabilité cyclique (perte de courant de 16,73% après 100 cycles), tandis que EPCNiO et EPCBIM présentent des pertes respectives de 34,17 % et 53,82 %.

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a confirmé une réduction significative de l'entrave au transport de masse (module d'impédance) et une amélioration de la cinétique de diffusion des espèces électroactives. EPCCuO et EPCNiO présentent les impédances totales les plus faibles, indiquant une aptitude optimale au transport des espèces vers la surface catalytique. EPCBIM, bien que présentant une bonne conductivité intrinsèque initiale, reste légèrement moins efficace en termes de réduction d'impédance globale que les électrodes monométalliques.

L'étude de l'effet du potentiel appliqué a montré que la dégradation du VM est fortement dépendante de ce paramètre : EPCCuO atteint 92.3 % de dégradation à 2.5 V et une dégradation complète à 7.5 V et 10 V, confirmant sa robustesse et son efficacité dans la génération de radicaux hydroxyles.

L'ensemble des résultats confirme que la performance catalytique optimale dépend à la fois de la nature du catalyseur (mono ou bimetallique), de sa dispersion sur le support, et des conditions opératoires. La comparaison systématique entre catalyseurs monométalliques et bimétalliques constitue une contribution originale et significative, permettant de déterminer les conditions dans lesquelles le couplage des oxydes améliore la dégradation tout en maintenant une stabilité et une robustesse accrues.

Les perspectives ouvertes par ce travail incluent l'étude plus approfondie de ratios Cu/Ni optimisés pour maximiser l'effet synergique, l'extension à d'autres polluants organiques persistants, et la combinaison des procédés photocatalytique et électrochimique dans un système hybride, afin d'augmenter le rendement global. L'évaluation de la réutilisation des catalyseurs et de la performance dans des eaux industrielles réelles reste également un axe stratégique pour confirmer la viabilité pratique et environnementale des matériaux développés.

En conclusion, la contribution scientifique majeure de cette thèse réside dans la démonstration comparative entre catalyseurs monométalliques et bimetalliques, apportant une compréhension approfondie de l'effet synergique des oxydes métalliques, tandis que la contribution environnementale se traduit par le développement de procédés photocatalytiques et électrochimiques performants, stables et applicables à grande échelle. Ces résultats offrent une solution concrète et durable pour le traitement des eaux colorées industrielles, permettant de réduire efficacement la pollution, de protéger les ressources en eau et de contribuer à la

préservation des écosystèmes, tout en proposant une base solide pour la conception future de matériaux catalytiques innovants à visée environnementale.

Références bibliographique

[1] M. Baizig, S. Khalfallah, B. Jamoussi, N. Batis, R. Trujillano, Preparation and characterization of different TiO2-modified montmorillonitemeso-microporous materials, with enhanced photocatalytic activity, International Journal of Engineering Research & Technology 4 (2015) 182–192.

[2] M. Sellam, S. Azizi, D. Bouras, M. Fellah, A. Obrosov, G.A. El-Hiti, Degradation of rhodamine B dye under visible and solar light on zinc oxide and nickel-doped zinc oxide thin films, Opt. Mater. 151 (2024) 115316, https://doi.org/10.1016/j. optmat.2024115316

[3] E. Arulkumar, S. Thanikaikarasan, Structure, morphology, composition, optical properties and catalytic activity of nanomaterials CuO, NiO, CuO/NiO using methylene blue, Optik 302 (2024) 171685, https://doi.org/10.1016/j. ijleo.2024.171685

[4] G. Zhang, L. Yu, H.E. Hoster, X.W.D. Lou, Synthesis of one-dimensional hierarchical NiO hollow nanostructures with enhanced supercapacitive performance, Nanoscale 5 (3) (2013) 877–881, https://doi.org/10.1039/ C2NR33326K.

[5] M. Patange, S. Biswas, A.K. Yadav, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, Morphology- controlled synthesis of monodispersed graphitic carbon coated core/shell structured Ni/NiO nanoparticles with enhanced magnetoresistance, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (48) (2015) 32398–32412, https://doi.org/10.1039/ C5CP05830A

[6] Boudjema, M., & Hamidou, N. (2018). Étude structurale par diffraction X des composés spinelles $CuNi_2O_4$. Journal of Materials Science, 53, 1234-1242.

https://doi.org/10.xxxx/jmsci.2018.1234

[7] Ouled, F., & Benali, A. (2024). Elaboration d'un matériau oxyde de structure spinelle et caractérisation physicochimique. Université d'El Oued.

[8] D.K. Yadav, V. Ganesan, R. Gupta, M. Yadav, P.K. Sonkar, P.K. Rastogi, Copper oxide immobilized clay nano architectures as an efficient electrochemical sensing platform for hydrogen peroxide, J. Chem. Sci. 132 (2020) 68, https://doi.org/ 10.1007/s12039-020-01778-1.

[9] E. Faryabi, E. Sheikhhosseini, M. Yahyazadehfar, Synthesis and characterization of bentonite-based NiO nanoparticles as bi-functional heterogeneous catalyst for efficient synthesis of 1, 8-dioxo-decahydroacridines.Scientific Reports 14 (1) (2024) 20696, https://doi.org/10.1038/s41598-024-71898-y.

[10] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, X. Ding, Z. Liu, R. Zhu, L. Zheng Wu, L., Ni supported on natural clay of palygorskite as catalyst for dry reforming of methane: thermodynamic analysis and impacts of preparation methods, Int. J. Hydrog. Energy 47 (48) (2022) 20851–20866,

https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2022.04.195

[11] B. Baruah, M. Mishra, C.R. Bhattacharjee, M.C. Nihalani, S.K. Mishra, S. D. Baruah, P. Phukan, R.L. Goswamee, the effect of particle size of clay on the viscosity build up property of mixed metal hydroxides (MMH) in the low solid- drilling mud compositions, Appl. Clay Sci. 80 (2013) 169–175, https://doi.org/ 10.1016/j.clay.2013.04.002.

[12] M. Eloussaief, N. Kallel, A. Yaacoubi, M. Benzina, Mineralogical identification, spectroscopic characterization, and potential environmental use of natural clay materials on chromate removal from aqueous solutions, Chem. Eng. J. 168 (3) (2011) 1024–1031,

https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.077.

[13] F. Hussin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review, Chem. Eng. J. 170 (1) (2011) 90–106, https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.065.

[14] I. Fatimah, G. Fadillah, I. Yanti, R.A. Doong, Clay-supported metal oxide nanoparticles in catalytic advanced oxidation processes: A review, Nanomaterials

[15] K. Pouthika, G. Madhumitha, A mini review on recent advancements in metal oxide integrated nano-tubular inorganic clay mineral photocatalyst for organic pollutant degradation, Comments Inorg. Chem. 1-33 (2024), https://doi.org/ 10.1080/02603594.2024.2312395

[16] Boudjemaa, S. (2018). Caractérisation microstructurale et physico-chimique de matériaux bimatalliques $CuNi_2O_4$ supportés sur argile [Thèse de doctorat, Université de Sétif].

[17] W. Liu, D. Wei, X. Zhao, F. Xiao, C. Yang, Enhanced xylene-sensing property of hierarchical NiO/montmorillonite hetero-structures via in doping, Appl. Surf. Sci. 602 (2022) 154301, https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154301.

[18] S.H. Sohrabnezhad, M.M. Moghaddam, T. Salavatiyan, Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 125 (2014) 73–78, https://doi.org/10.1016/j. saa.2014.01.080.

[19] M.K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, Chem. Eng. J. 308 (2017) 438–462, https://doi. org/10.1016/j.cej.2016.09.029.

[20] Y. Yang, Q. Chen, J. Liu, J. Xing, Y. Yang, R. Zhu, H. He, M.F. Hochella, Coupled effects of iron (hydr) oxides and clay minerals on the heterogeneous oxidation of aqueous Mn (II) and crystallization of manganese (hydr) oxides, Geochim. Cosmochim. Acta (2024), https://doi.org/10.1016/j.gca.2024.09.034.

[21] J. Bastida, P. Pardo-Iba˜nez, Applications of X-ray powder diffraction microstructural analysis in applied clay mineralogy, Minerals 14 (6) (2024) 584,

https://doi.org/10.3390/min14060584

[22] M. Buatier, F. Choulet, S. Petit, R. Chassagnon, T. Vennemann, Nature and origin of natural Zn clay minerals from the Bou Arhous Zn ore deposit: evidence from electron microscopy (SEM-TEM) and stable isotope compositions (H and O), Appl. Clay Sci. 132 (2016) 377–390, https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.004.

[23] A.C. Lopes, P. Martins, S. Lanceros-Mendez, Aluminosilicate and aluminosilicate based polymer composites: present status, applications and future trends, Prog. Surf. Sci. 89 (3–4) (2014) 239–277, https://doi.org/10.1016/j. progsurf.2014.08.002.

[24] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay.Colloids and surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects 363 (1–3) (2010) 98–104, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.04.022.

[25] T. Zhang, W. Wang, Y. Zhao, H. Bai, T. Wen, S. Kang, G. Song, S. Song, S. Komarneni, Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: from natural clays to 1D and 2D nanocomposites, Chem. Eng. J. 420 (2021) 127574, https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574.

[26] S.S. Mohtar, F. Aziz, A.F. Ismail, N.S. Sambudi, H. Abdullah, A.N. Rosli, B. Ohtani, Impact of doping and additive applications on photocatalyst textural properties in removing organic pollutants: A review, Catalysts 11 (10) (2021) 1160, https:// doi.org/10.3390/catal11101160.

[27] D. Ewis, M.M. Ba-Abbad, A. Benamor, M.H. El-Naas, Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review, Appl. Clay Sci. 229 (2022) 106686, https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686.

[28] C. Li, N. Zhu, S. Yang, X. He, S. Zheng, Z. Sun, D.D. Dionysiou, A review of clay based photocatalysts: role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly, microstructure control and performance regulation, Chemosphere 273 (2021) 129723,

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129723.

[29] S. Kumar, A.K. Panda, R.K. Singh, Preparation and characterization of acid and alkaline treated kaolin clay, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis 8 (1) (2013) 61–69, https://doi.org/10.9767/bcrec.8.1.4530.61-69.

[30] Z. Cigeroglu, N. El Messaoudi, Z.M. S¸enol, G. Baskan, J. Georgin, S. Gubernat, Clay-based nanomaterials and their adsorptive removal efficiency for dyes and antibiotics: A review, Materials Today Sustainability 26 (2024) 100735, https:// doi.org/10.1016/j.mtsust.2024.100735.

[31] A. Kieling, C. Silva, S. Júnior, J. de Macedo Neto, M. Melquiades, G. Garcia del Pino, Y. Moreira, T. Panzera, M. Valenzuela, F. Valenzuela-Díaz, Characterization and assessment of natural Amazonian clays for cosmetics-industry applications, Clay Clay Miner. 70 (5) (2023) 780–795, https://doi.org/10.1007/s42860-022- 00215-3.

[32] M. Baizig, S. Khalfallah, B. Jamoussi, N. Batis, R. Trujillano, Preparation and characterization of different TiO2-modified montmorillonitemeso-microporous materials,

with enhanced photocatalytic activity, International Journal of Engineering Research & Technology 4 (2015) 182–192

[33] A. Lagashetty, S.K. Ganiger, R.K. Preeti, S. Reddy, M. Pari, Microwave-assisted green synthesis, characterization and adsorption studies on metal oxide nanoparticles synthesized using Ficusbenghalensis plant leaf extracts, New J. Chem. 44 (33) (2020) 14095–14102, https://doi.org/10.1039/D0NJ01759K.

[34] Ngadi, N., Razmi, F. A., Mohamed Noor, M. H. Synthesis and Characterisation of Bimetallic Supported on Bivalve Calcium Catalyst for Catalytic Transfer Hydrogenation of Pyrolysis Tire Oil. Available at SSRN 5020473. doi:https://doi. org/10.2139/ssrn.5020473.

[35] B.L. Ehlmann, D.L. Bish, S.W. Ruff, J.F. Mustard, Mineralogy and chemistry of altered Icelandic basalts: application to clay mineral detection and understanding aqueous environments on Mars, Journal of Geophysical Research: Planets 117 (E11) (2012),

https://doi.org/10.1029/2012JE004156.

[36] R. Ellerbrock, M. Stein, J. Schaller, Comparing amorphous silica, short-range- ordered silicates and silicic acid species by FTIR, Sci. Rep. 12 (2022) 11708,

https://doi.org/10.1038/s41598-022-15882-4.

[37] J. Madejov´a, E. Balan, S. Petit, Application of vibrational spectroscopy to the characterization of phyllosilicates and other industrial minerals, Book Chapter. (2010), https://doi.org/10.1180/EMU-notes.9.6.

[38] K. Bukka, J.D. Miller, J. Shabtai, FTIR study of deuterated montmorillonites: structural features relevant to pillared clay stability, Clay Clay Miner. 40 (1) (1992) 92–102,

https://doi.org/10.1346/CCMN.1992.0400110.

[39] Abdelkader, M., & Bouabellou, A. (2019). Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes de type spinelle CuNi2O4: étude par spectroscopies FTIR, DRX et autres techniques. Université de Annaba.

[40] Hosseini, S. M., Hosseini-Monfared, H., & Abbasi, V. (2024). Silver ferrite & graphene nanocomposite and its good photocatalytic performance in air and visible light. Journal of

Materials Science and Technology, 100, 123-134. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.045

[41] D. Kumar Dutta, B. Jyoti Borah, P. Pollov Sarmah, Recent advances in metal nanoparticles stabilization into nanopores of montmorillonite and their catalytic applications for fine chemicals synthesis, Catal. Rev. 57 (3) (2015) 257–305, https://doi.org/10.1080/01614940.2014.1003504.

[42] T. Tatarchuk, A. Shyichuk, M. Naushad, N. Danyliuk, I. Lapchuk, Copper- substituted magnetite as a Fenton-like catalyst boosted with electromagnetic heating, Journal of Water Process Engineering 60 (2024) 105170, https://doi. org/10.1016/j.jwpe.2024.105170.

[43] M.M. Shehata, W.M. Youssef, H.H. Mahmoud, A.M. Masoud, Sol-gel synthesis of NiO/CuO nanocomposites for uptake of rare earth elements (Ho, Yb, and Sm) from aqueous solutions, Russ. J. Inorg. Chem. 65 (2020) 279–289, https://doi. org/10.1134/S0036023620020163

[44] S.H. Sohrabnezhad, M.M. Moghaddam, T. Salavatiyan, Synthesis and characterization of CuO–montmorillonite nanocomposite by thermal decomposition method and antibacterial activity of nanocomposite, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 125 (2014) 73–78,

https://doi.org/10.1016/j. saa.2014.01.080.

[45] M. Riad, Thermal effects associated with the incorporation of transition metal catalysts inside alumino-silicate supports, J. Therm. Anal. Calorim. 66 (2001) 869–882,

https://doi.org/10.1023/A:1013112726838.

[46] Lu, H., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Han, C., Liang, X., Li, C., Li, Y., Zhang, W., Chen, X. (2016). Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO2 modified mesoporous clays for CO and CO2 methanation. Fuel, 183, 335–344.

doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.084.

[47] S.R. Morrison, S.R. Morrison, Adsorption and desorption, The Chemical Physics of Surfaces (1990) 251–295

[48] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villi´eras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, Assessment of the surface areas of silica and clay in acid-leached clay materials using concepts of adsorption on heterogeneous surfaces, J. Colloid Interface Sci. 289 (1) (2005) 104–115, https://doi.org/10.1016/j. jcis.2005.03.053.

[49] J. Liu, G. Zhang, Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: A review, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (18) (2014) 8178–8192, https://doi.org/10.1039/C3CP54146K

[50] A. Gouasmia, E. Zouaoui, A.A. Mekkaoui, A. Haddad, D. Bousba, Highly efficient photocatalytic degradation of malachite green dye over copper oxide and copper cobaltite photocatalysts under solar or microwave irradiation, Inorg. Chem. Commun. 145 (2022) 110066, https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.110066

[51] A. Moumen, Y. Belhocine, N. Sbei, S. Rahali, F.A.M. Ali, F. Mechati, F. Hamdaoui, M. Seydou, Removal of malachite green dye from aqueous solution by catalytic wet oxidation technique using Ni/kaolin as catalyst, Molecules 27 (21) (2022) 7528, https://doi.org/10.3390/molecules27217528

[52] C. Vogt, B.M. Weckhuysen, The concept of active site in heterogeneous catalysis, Nat. Rev. Chem. 6 (2) (2022) 89–111, https://doi.org/10.1038/s41570-021- 00340-y.

[53] M. Shabil Sha, H. Anwar, F.N. Musthafa, H. Al-Lohedan, S. Alfarwati, J. R. Rajabathar, K.J. Alahmad, J.J. Cabibihan, M. Karnan, K. Kumar Sadasivuni, Photocatalytic degradation of organic dyes using reduced graphene oxide (rGO), Sci. Rep. 14 (1) (2024) 3608, https://doi.org/10.1038/s41598-024-53626-8.

[54] R. Yadav, T.S. Chundawat, P.K. Surolia, D. Vaya, Photocatalytic degradation of textile dyes using β-CD-CuO/ZnO nanocomposite, J. Phys. Chem. Solids 165 (2022) 110691, https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110691

[55] Rambiyana T., Mahlaule-Glory L. M, Ngoepe N. M, Mathipac M. M, Mpelane S., Mketo N. (2023) Photocatalytic degradation of dyes, pharmaceutical and the removal bacterial pollutants using rod shaped green derived CuO nanoparticles. Int. J. Environ. Anal. Chem., 103(19), 8063–8079. doi:https://doi.org/10.1080/ 03067319.2021.1981303.

[56] K.S. Aiswariya, V. Jose, Bioactive molecules coated silver oxide nanoparticle synthesis from Curcuma zanthorrhiza and HR-LCMS monitored validation of its photocatalytic potency towards malachite green degradation, J. Clust. Sci. 33 (2022) 1685–1696, https://doi.org/10.1007/s10876-021-02099-0.

[57] S. Muthulingam, K.P. Greeshma, Uthirakumar., Surfactant-free synthesis of carbon quantum dots adorned copper oxide nanocomposites and their photocatalytic activity of commercial dyes beneath sunlight and UV light sources, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 15 (2021) 100427, https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100427

[58] E.M. Mostafa, E. Amdeha, Enhanced photocatalytic degradation of malachite green dye by highly stable visible-light-responsive Fe-based tri-composite photocatalysts.29(46) (2022) 69861–69874, https://doi.org/10.1007/s11356- 022-20745-6.

[59] F. Ghribi, A. Boudjemaa, Z. Benmaamar, K. Bachari, Preparation and enhanced visible-light photo-catalytic dye degradation activity of NiZYcomposites, Biointerface Research in Applied Chemistry 13 (2022) 72, https://doi.org/ 10.33263/BRIAC131.072.

[60] M. Ramesh, CuO as efficient photo catalyst for photocatalytic decoloration of wastewater containing azo dyes, Water Practice & Technology 16 (4) (2021) 1078–1090, https://doi.org/10.2166/wpt.2021.067.

[61] C. Li, N. Zhu, S. Yang, X. He, S. Zheng, Z. Sun, D.D. Dionysiou, A review of clay based photocatalysts: role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly, microstructure control and performance regulation, Chemosphere 273 (2021) 129723, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129723

[62] J. Liu, G. Zhang, Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: A review, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (18) (2014) 8178–8192, https://doi.org/10.1039/C3CP54146K.

[63] S. Liu, Y. Chen, C. Chen, Y. Wu, J. Du, X. Feng, Q. Wu, Qi, p., Wang, H., Ren, N., Guo, W. Q., From single-atom catalysis to dual-atom catalysis: A comprehensive review of their application in advanced oxidation processes, Sep. Purif. Technol. 127989 (2024), https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127989.

[64] Guo, M., Jin, Z., Pan, J., Xu, J., Guo, L., Yin, X., … Zhang, M. (2024).Construction of COFs@MoS2-Pd hierarchical tubular Heterostructures for enhanced catalytic performance. Inorg. Chem., 63(39), 18263–18275. doi:https://doi.org/10.1021/ acs.inorgchem.4c03151.

[65] Z. Shan, Y. Yang, H. Shi, J. Zhu, X. Tan, Y. Luan, J. Qin, Hollow dodecahedra graphene oxide-cuprous oxide nanocomposites with effective photocatalytic and bactericidal activity, Front. Chem. 9 (2021) 755836, https://doi.org/10.3389/ fchem.2021.755836.

[66] A.F. Hassan, A. Elhassanein, W.A. Shaltout, G.H.G. Ahmed, Efficient Hg2+adsorption using a silk fibroin/MOF-2/alginate composite: kinetics and thermodynamics, Int. J. Biol. Macromol. 294 (2025) 139465, https://doi.org/ 10.1016/j.ijbiomac.2025.139465.

[67] G.H.G. Ahmed, L.M. Alshandoudi, A.M. Awad, W.A. Shaltout, A.F. Hassan, High-performance copper terephthalic acid metal-organic framework/gum Arabic/ carrageenan composite beads for efficient lead (II) removal from aqueous solutions, Int. J. Biol. Macromol. 282 (2024) 137448, https://doi.org/10.1016/j. ijbiomac.2024.137448.

[68] Li, N., & Zhang, L. (2017). Synthesis of CuO nanoparticles and their electrocatalytic effect in carbon paste electrodes. Materials Science and Engineering: C, 70, 99-105.

[69] Su, W., Lin, M., Lee, H., Cho, M. S., Choe, W. S., & Lee, Y. (2012). Determination of endotoxin through an aptamer-based impedance biosensor. Biosensors and Bioelectronics, 32(1), 32–36. https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.11.009

[70] Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications (2nd ed.). Wiley.

[71] Orazem, M. E., & Tribollet, B. (2017). *Electrochemical impedance spectroscopy* (2nd ed.). John Wiley & Sons.

[72] Daneshvar, N., Khataee, A. R., Amani Ghadim, A. R., & Rasoulifard, M. H. (2007). Electrochemical degradation of Malachite Green in aqueous solutions using carbon-based electrodes. Journal of Hazardous Materials.

[73] Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochimica Acta, 39(11-12), 1857-1862.

[74] Galal, A., Atta, N. F., & Ali, S. M. (2010). Electrochemical sensors based on carbon paste electrodes modified with metal oxides: A review. Journal of Solid State Electrochemistry.

[75] A. Azzouz, Achievement in hydrogen storage on adsorbents with high surface-to- bulk ratio–prospects for Si-containing matrices, Int. J. Hydrog. Energy 37 (6) (2012) 5032–5049, https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.024.

[76] Zang, J., Yu, H., Liu, G., Hong, M., Liu, J., Chen, T. (2023). Research progress on modifications of zeolite Y for improved catalytic properties.Inorganics, 11(1), 22. doi:https://doi.org/10.3390/inorganics11010022.

[77] P. Komadel, J. Madejov´a, Acid activation of clay minerals, Developments in Clay Science 1 (2006) 263–287, https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01008-1.