

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Bioengineering et de Génie des Procédés



Thèse de Doctorat en Sciences

EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION BIOTECHNOLOGIE

Réalisée par :

Mlle KERCHICH Souad

Thème

Elaboration de nouveaux matériaux nanocomposites métalliques et/ou polymères et leurs applications dans la dépollution de l'eau par voie photocatalytique

Soutenu devant le jury

| | | |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Mr DROUCHE Madani | Président | Professeur –ENP. |
| Mr BACHARI Khaldoun | Directeur de Thèse | Directeur de recherche - CRAPC. |
| Mr MAMERI Nabil | Co-Directeur de Thèse | Professeur –ENP |
| Mme KITOUS Ouiza | Examinatrice | Maître de conférences A-ENP. |
| Mr BENHABILES Mohamed Salah | Examineur | MCA - UMMTO. |
| Mme BOUDRICHE Lilya | Examinatrice | Directrice de recherche - CRAPC. |
| Mr TERBOUCHE Achour | Examineur | Directeur de recherche - CRAPC. |
| Mme BOUDJEMAA Amel | Invitée | Directrice de recherche - CRAPC. |
| Mr CHEBOUT Redouane | Invité | Directeur de recherche- CRAPC. |

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire de Bioengineering et de Génie des Procédés



Thèse de Doctorat en Sciences

EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT
OPTION BIOTECHNOLOGIE

Réalisée par :

Mlle KERCHICH Souad

Thème

Elaboration de nouveaux matériaux nanocomposites métalliques et/ou polymères et leurs applications dans la dépollution de l'eau par voie photocatalytique

Soutenu devant le jury

| | | |
|------------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Mr DROUCHE Madani | Président | Professeur –ENP. |
| Mr BACHARI Khaldoun | Directeur de Thèse | Directeur de recherche - CRAPC. |
| Mr MAMERI Nabil | Co-Directeur de Thèse | Professeur –ENP |
| Mme KITOUS Ouiza | Examinatrice | Maître de conférences A-ENP. |
| Mr BENHABILES Mohamed Salah | Examinateur | MCA - UMMTO. |
| Mme BOUDRICHE Lilya | Examinatrice | Directrice de recherche - CRAPC. |
| Mr TERBOUCHE Achour | Examinateur | Directeur de recherche - CRAPC. |
| Mme BOUDJEMAA Amel | Invitée | Directrice de recherche - CRAPC. |
| Mr CHEBOUT Redouane | Invité | Directeur de recherche - CRAPC. |

ملخص

تم استخدام المحفز الضوئي الجديد $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{MgAl-LDH}$ الناتج عن التشريب بكمية مختلفة من الحديد 2، 5، 10 و 20 بالوزن % لتحسين نشاط التحفيز الضوئي لـ $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ تحت الضوء المرئي. تميزت العينات المركبة بتقنيات MEB, DRX, FRX, الدراسة الموصلية الكهروضوئية و الكهروضوئية ATG / DTG و FTIR, RD. كشفت الدراسات الإنشائية عن تكوين هيكل هيدروكسيل مزدوج الطبقات للمواد غير المعدلة ووجود طور أكسيد الحديد مع خواص للمادة المعدلة. تم التحقق من إعادة بناء HDL المكلس من خلال تأثير الذاكرة الهيكلية بواسطة DRX. أكدت الدراسات البصرية أن طاقة فجوة النطاق الضيقة كافية لامتصاص الضوء المرئي. تم فحص تأثير حمل الحديد وجرعة المحفز الضوئي وتركيز الصبغة ودرجة الحموضة لتحسين التحلل الضوئي لميثيلين الأزرق. كما تمت دراسة مناقشة المحفز الضوئي الجديد المكلس عند 400 و 500 و 600 درجة مئوية تحت التشعيع المرئي. أظهرت المحفزات الضوئية فعالية ضوئية مع قيم الإزالة من ~ 19 إلى 60% بالتوافق مع الحديد من 2 إلى 10% و بينما بوجود 0.5 غم / لتر من المحفز الضوئي (10% من الحديد) المكلس عند 400 درجة مئوية باستخدام كمية تركيز محلول الميثيلين 50 ملغم/لتر اضهر تطهير 67% من الملون. أظهر المحفز الضوئي المحضر تفاعلاً أفضل من استعمال فردي لهيكل هيدروكسيل مزدوج الطبقات (اقل من 10%) و أكسيد الحديد (26%) تم اقتراح مسار تدهور أو الإزالة الذي يعتمد على آلية جذرية مجوفة

الكلمات الرئيسية: التحفيز الضوئي، الميثيلين الأزرق، LDH، المواد النانوية، $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

ABSTRACT

A new photocatalyst $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDH}$ elaborated by impregnation method with a different iron amount (2, 5, 10 and 20 wt. %) were used to improve the photocatalytic activity of $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ under visible light. The synthesized samples were characterized by XRF, XRD, SEM, ATG/DTG, RD, FTIR techniques, electrical conductivity and photoelectrochemical study (PEC). Structural studies revealed the formation of layered double hydroxyl structure (LDH) for unmodified materials and the existence of the iron oxide phase with allotropic δ for the modified material. The reconstruction of calcined LDH by the structural memory effect was verified by XRD. Optical studies confirmed the narrower band gap energy suitable for the visible light absorbance. The effect of iron loading, photocatalyst dose, dye concentration and pH were examined to enhance the photodegradation of methylene blue. The degradation rate over $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl-LDH}$ calcined at 400, 500 and 600 °C was also discussed.

Under visible irradiation, the photocatalysts exhibited an efficient photoreactivity where the removal values increasing from ~ 19 to 60 % upon increasing the % $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ amount from 2 to 10 %. Whereas, using MB concentration of 50 mg/L and a catalyst amount of 0.5 g/L, the photocatalyst with the % $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ of 10 % shown only a yield 67 % . The prepared photocatalyst exhibited better reactivity compared to the MgAl-LDHc (less than 10 %) and to the iron oxide (26 %). A path of degradation based on a mechanism of hollow radicals is proposed.

Keywords: $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, nanomaterials, LDH, photocatalysis, methylene blue.

RESUME

Un nouveau photocatalyseur $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl-HDL}$ élaboré par imprégnation avec une quantité de fer différente (2, 5, 10 et 20 poids. %) a été utilisé pour améliorer l'activité photocatalytique de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ sous lumière visible. Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par des techniques XRF, XRD, MEB, ATG/DSC, RD, FTIR, la conductivité électrique et l'étude photo-électrochimique (PEC). Des études structurales ont révélé la formation d'une double structure hydroxyle stratifiée (HDL) pour les matériaux non modifiés et l'existence de la phase d'oxyde de fer avec allotropique δ pour le matériau modifié. La reconstruction du HDL calciné par l'effet de la mémoire structurale a été vérifiée par DRX.

Des études optiques ont confirmé que l'énergie de l'écart de bande plus étroit convenait à l'absorbance de la lumière visible. L'effet de la charge en fer, de la dose de photocatalyseur, de la concentration de colorants et du pH a été examiné pour améliorer la photodégradation du bleu de méthylène.

Le taux de dégradation de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl-HDL}$ calciné à 400, 500 et 600 °C sous irradiation visible a également été discuté.

Sous irradiation visible, les photocatalyseurs présentaient une photoréactivité efficace où les valeurs d'élimination augmentaient de ~ 19 à 60 % après augmentation du % $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 2 à 10 %. Alors qu'une utilisation d'une concentration de MB de 50 mg/L et une quantité de catalyseur de 0,5 g/L, le photocatalyseur avec le % $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ de 10 % a montré un rendement de 67 %. Le photocatalyseur préparé présentait une meilleure réactivité par rapport au MgAl-HDLc (moins de 10 %) et à l'oxyde de fer (26 %). Une trajectoire de dégradation basée sur un mécanisme de radicaux creux est proposée.

Mots-clés : $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, nanomatériaux, HDL, photocatalyse, bleu de méthylène.

REMERCIEMENTS

Ce travail est le fruit des travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse réalisé au niveau de laboratoire de génie de l'environnement du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico- Chimiques (C.R.A.P.C).

Avant toute chose, je souhaiterais remercier mon dieu et toutes les personnes qui ont rendu ce travail de thèse possible, en y contribuant directement en apportant leurs connaissances, leurs compétences et leurs savoirs-faires.

*Je remercie **Mr Bachari kheldoun** le directeur du centre de Recherche (C.R.A.P.C) et aucun remerciement ne pourra exprimer ma profonde gratitude et mon grand estime envers lui, et je saisis cette occasion pour lui remercier vivement pour m'avoir acceptée dans sans équipe de recherche au niveau du centre.*

*Mes premiers remerciements s'adressent à **Mme Amel Boudjema** directeur de Recherche (C.R.A.P.C), pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité, ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse, ses idées pertinentes et son investissement personnel dans la correction de ce manuscrit, elle aura été pour beaucoup dans l'aboutissement de cette thèse. Je la remercie énormément pour son aide et pour la grande patience dont elle a fait preuve lors de la rédaction.*

*J'exprime ma gratitude au Professeur **Nabil Mameri** de l'Ecole National polytechnique d'Alger (ENP), pour avoir accepté la responsabilité de co-encadrer ce travail de thèse et pour son soutien et pour m'avoir donnée la possibilité pour bien avancer et continuer mon travail, Je le remercie infiniment.*

*Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à **Mr Redouane Chebout** directeur de recherche et adjoint directeur du centre (C.R.A.P.C) pour m'avoir accueilli et guidé une partie de cette thèse et afin d'apprendre une bonne expérience au laboratoire, son aide non seulement pour le travail, mais aussi pour son amabilité, sa grande disponibilité, ses encouragements, et ses précieux conseils, de plus, j'ai eu la chance de travailler avec lui.*

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres permanents, chercheurs et techniciens du centre de recherche (C.R.A.P.C) pour leurs aides, amitié et la sympathie qu'ils m'ont témoignées

*Je n'oublie pas de remercier tous mes amis du travail à l'**U.S.T.H.B** enseignants, et d'autres déjà docteurs ou futurs docteurs, avec qui j'ai partagé tant de moments inoubliables. Leur aimable soutien durant ces années m'a beaucoup touché.*

*Je tiens également à manifester ma gratitude au Président du jury de thèse Professeur **Drouiche Madani** à l'ENP, ainsi que Madame **Ouiza Kitous MCA** à l'ENP, Professeur **Benhabiles Mohamed Salah** à l'Université - Mouloud - Mammeri de Tizi Ouzou (UMMTO), Madame **Boudriche Lilya** Directrice de Recherche et Monsieur **Terbouche Achour** Directeur de Recherche au centre (C.R.A.P.C), pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse.*

*Je ne saurais terminer sans remercier vivement Monsieur **Hakim Lounici**, Professeur à la Université de Bouira, auparavant directeur du laboratoire à l'ENP, pour son aide, sa qualité et son immense soutien qui n'a cessé de prodiguer encouragements et soutien durant tout mon cycle universitaire depuis l'ingénieur*

jusqu'au doctorat, vraiment j tiens à lui exprimer tous mes sincères remerciements.

Pour conclure, Je tiens à associer à ce travail ma famille, à qui je dédicace ce travail. Sans leur présence et leur encouragement dans ma vie de tous les jours, je n'aurais jamais atteint mes objectifs.

DÉDICACE

Je dédie ce travail

A MON TRES CHER PER ;

En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour.
Puisse Dieu vous préserver et vous procurer santé, longue vie et Bonheur.

A MA TRES CHERE MERE

Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance
Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et Bonheur.

A Mes Soeurs et Mes Frères

Qui m'ont toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve

A Mes Nièces et Mes Neveux

A Mes Amies

A tous ceux et celles qui me sont chers
Avec toute mon affection

SOMMAIRE

Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE..... 17

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I:

Les Colorants: Propriétés Physicochimiques et Impacts Environnementaux

| | |
|---|----|
| I.1 Historique des Colorants..... | 22 |
| I.2 Les Colorants Textiles..... | 22 |
| I. 2.1. Définition des Colorants..... | 22 |
| I. 2.2. Structure Chimique des Colorants | 23 |
| I.2.2.1 Le groupement chromophore..... | 23 |
| I.2.2.2 Le groupement auxochrome | 23 |
| I. 2.2.3 Domaine d'utilisation des colorants..... | 24 |
| I.2.3 Classification des colorants..... | 25 |
| I.2.3.1 Classification chimique..... | 25 |
| – Colorants azoïques..... | 25 |
| – Colorants anthraquinoniques..... | 26 |
| – Colorants indigoïdes | 26 |
| – Colorants xanthènes | 26 |
| – Les colorants métallifères (colorants phtalocyanines) | 27 |
| – Colorants Nitres et Nitrosés..... | 27 |
| – Colorants Triphénylméthanes | 28 |
| I.2.3.2 Classification Tinctoriale | 28 |
| – Les colorants acides ou anioniques | 28 |
| – Les colorants basiques ou cationiques | 29 |
| – Les colorants développés ou azoïques insolubles | 29 |
| – colorants de cuve..... | 30 |
| – Colorants réactifs | 30 |
| – Les colorants directs ou substantifs | 31 |
| – Les colorants a mordants..... | 31 |

| | |
|--|----|
| – Les colorants disperses ou pigmentaires..... | 31 |
| – Colorants au soufre..... | 32 |
| – Colorants thiazines | 32 |
| I.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux..... | 32 |
| I.3.1. Dangers des rejets textiles | 33 |
| I.3.1.1 La prévention des risques chimiques des colorants et des pigments..... | 33 |
| I.3.1.2 Les dangers à long terme | 33 |
| I.3.1.3 Toxicité des colorants synthétiques (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) | 34 |
| I.3.2 Aperçu sur le bleu de méthylène | 36 |
| I.3.2.1 Historique..... | 36 |
| I.3.2.2 Structure | 36 |
| I.3.2.3 Applications..... | 37 |
| I.3.2.4 Les effets de BM..... | 37 |
| I.3.3 Législation sur l'environnement..... | 38 |

Partie II:

La photocatalyse et la structure hydroxyle double lamellaire

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 39 |
| II. 2. La photocatalyse Hétérogène..... | 40 |
| II.2.1 Principe de la photocatalyse hétérogène..... | 40 |
| II.2.2 Matériaux photocatalytiques..... | 42 |
| II.2.2.1 Définition de semi-conducteurs | 42 |
| II.2.3 Inconvénients du procédé photocatalyse..... | 43 |
| II.2.3.1 Energie de la bande interdite | 43 |
| II.2.3.2 Positionnement des bandes | 44 |
| II.2.3.3 Recombinaison de paires (e^-/t^+)..... | 45 |
| II.2.4 Solutions permettant d'améliorer l'activité photocatalytique..... | 46 |
| II.2.4.1 Les catalyseurs supportés | 46 |
| II.2.4.2 Choix du support | 46 |
| II.2.4.3 Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène..... | 47 |
| II.2.4.4 Matériaux type hydroxydes double lamellaire (HDL)..... | 49 |
| A- Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires..... | 52 |
| B- Méthodes de synthèses des HDL | 53 |
| II.2.5 Applications des hydroxydes doubles lamellaires..... | 56 |
| II.2.5.1 Applications environnementales..... | 56 |
| II.2.5.2. Applications en catalyse et en photocatalyse..... | 59 |
| REFERENCES..... | 62 |

CHAPITRE II

Techniques expérimentales, outils de caractérisations et appareillages

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction | 84 |
| II.1.2 Diffraction des rayons X..... | 84 |
| II.1.3 Analyse élémentaire..... | 85 |
| II.1.4 Thermogravimétrie (ATG/DTG)..... | 87 |
| II.1.5 Spectroscopie infra-rouge..... | 87 |
| II.1.6 Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 88 |
| II.1.7 Spectrophotomètre UV-Vis..... | 90 |
| II.1.8 Conductivité électrique..... | 91 |
| II.1.9 Etude photo-électrochimique (P.E.C.) | 92 |
| II.2 Description du test photocatalytique..... | 93 |
| II.2.1 Réacteur photocatalytique..... | 93 |
| II.2.2 pH mètre..... | 95 |
| II.2.3 Centrifugeuse..... | 95 |
| II.2.4 Analyse par spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible..... | 95 |
| II.2.5 Analyse du carbone organique totale (COT)..... | 96 |
| REFERENCES..... | 97 |

CHAPITRE III

Synthèse et caractérisation des matériaux γ -Fe₃O₂/Mg-Al-HDL

| | |
|---|-----|
| III.1 Introduction..... | 99 |
| III.2 Produits et réactifs chimiques | 99 |
| III.3 Synthèse des matériaux type γ -Fe ₃ O ₂ /Mg-Al-HDL..... | 101 |
| III.3.1 Préparation de la structure HDL par co-précipitation..... | 101 |
| III.3.2 Préparation des matériaux γ -Fe ₂ O ₃ /MgAl-HDL par la méthode d'imprégnation..... | 102 |
| III.4 Caractérisation des matériaux..... | 103 |
| II.4. 1.Caractérisations physico-chimiques..... | 103 |
| a) Analyse thermique | 103 |
| b) Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)..... | 105 |
| c) Analyse élémentaire..... | 107 |
| d) Diffraction de rayon X..... | 108 |
| e) Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 112 |
| III.4.2. Propriétés optiques, électriques et photo-électrochimiques du catalyseur 10Fe/MgAl-LDH400..... | 114 |
| III.4.2.1 Propriétés optiques..... | 114 |
| III.4.2.2 Propriétés électriques..... | 116 |
| III.4.2.3 Etude photoélectrochimique (PEC)..... | 117 |

| | |
|--|-----|
| III.4.2.3.1 Préparation de l'électrode de travail..... | 118 |
| III.4.2.3.3 Méthode de Mott-Schottky (MS)..... | 119 |
| III.4.2.3.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)..... | 121 |
| REFERANCES..... | 124 |

CHAPITRE IV

Etude de la réactivité photocatalytique

| | |
|--|-----|
| IV.1. Introduction..... | 131 |
| IV.2 Caractéristiques du polluant | 131 |
| IV.2 .1 Détermination de la longueur d'onde du polluant BM | 131 |
| IV.2 .2 Courbe d'étalonnage..... | 132 |
| IV.3 Etude de la réactivité..... | 133 |
| VI.3.1 Protocole expérimental..... | 133 |
| IV.3.2 Effet de pourcentage du fer..... | 134 |
| IV.3.3 Effet de la nature de photocatalyseur..... | 135 |
| IV.3.4 Effet de la concentration de BM..... | 136 |
| IV.3.4.1 Etude cinétique de la photodégradation..... | 139 |
| IV.3.4.2 Cinétique par le modèle du premier ordre type Langmuir-Hinshelwood..... | 141 |
| IV.3.5 Effet de la masse du photocatalyseur..... | 143 |
| IV.3.6 Effet de la température de calcination..... | 145 |
| IV.3.7 Effet de pH initial..... | 146 |
| IV.3.8 Évaluation photocatalytique en présence de capteur de trous..... | 148 |
| REFERANCES..... | 150 |

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

| | |
|---------------------------------|-----|
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... | 156 |
|---------------------------------|-----|

LISTE DES ABREVIATIONS

AOP: Procédé d'oxydation avancée

ASTM: American Society for Testing Materials

ATG (TG): Analyse Thermogravimétrique pour mesure la perd de Masse

ATG/DTG: Analyse Thermogravimétrique et sa dérivée

BC : Bande de conduction ;

BM: Bleu de Méthylène

BV : Bande de valence

CE: Electrode auxiliaire ou contre électrode

COT: Carbone Organique Totale en mg C/l

DCO: Demande chimique en Oxygène en mg/l O₂

DL50: Dose létale 50. Indicateur quantitatif le plus utilise de la toxicité des colorants en g/kg

DRX: Diffraction des rayons X

DSC : Analyse Différentiel Calorimétrique pour mesure la perd de Chaleur

ECS: Electrode de référence au calomel saturé

Eg: Energie de gap en eV

EIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique

ENH: Electrode normale à hydrogène

ET: Electrode de travail

FRX: Spectrométrie de fluorescence des rayons X.

FTIR: Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier

HDL: Hydroxyde double lamellaire

HT: Hydrotalcite.

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

M: Metal (Fe, Mg, AL,.....)

MEB:Microscopie électronique à balayage(en anglais Scanning Electron Microscopy (**SEM**))

OCP: Potentiel à circuit ouvert

PEC: Caractérisation photoelectrochimique

pH : Potentiel hydrogène, pour mesure l'acidité ou la basicité d'une solution.

pH_{zpc}: pH du point de charge zéro

Pt : Electrode auxiliaire, sert au passage du courant, en platine

RCS: Région de la charge spatiale

COV: Composés Organiques Volatils

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : partie I

| | |
|---|----|
| Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante..... | 24 |
| Tableau I.2: Les principales classes de toxicité | 35 |
| Tableau I.3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles | 38 |

Chapitre I : partie II

| | |
|---|----|
| Tableau II.1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieux aqueux..... | 41 |
| Tableau II.2: Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi conducteurs | 43 |
| Tableau II.3: Mécanismes de désactivation..... | 46 |
| Tableau II.4 : Les combinaisons de cations M^{2+} et M^{3+} | 50 |
| Tableau II.5 : Matériau à base de HDL pour l'adsorption des métaux lourds | 56 |
| Tableau II.6 : Capacités d'adsorption de CO_2 en présence des matériaux HDL | 57 |
| Tableau II.7: Réaction catalytique utilisant des matériaux HDL | 59 |

Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Tableau III.1: Produits chimiques utilisés..... | 99 |
| Tableau III. 2: Analyse chimique et énergies de bande interdite des matériaux MgAl-HDL et xFe/MgAl-HDL calcinés à 400, 500 et 600 °C..... | 108 |

Chapitre IV

| | |
|---|-----|
| Tableau IV.1: Valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation | 141 |
| Tableau VI.2: Résultats des expériences destinées à la détermination des espèces actives | 149 |

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : partie I

| | |
|--|----|
| Figure I. 1: Groupement azoïque..... | 25 |
| Figure I. 2: Structure anthraquinone..... | 26 |
| Figure I.3: Structure du colorant bleu indigo..... | 26 |
| Figure I. 4: Structure du xanthène..... | 27 |
| Figure I.5: Structure du colorant métallifère (complexe 2-1) Gris Irglan..... | 27 |
| Figure I. 6 : Structure du colorant nitrosé..... | 27 |
| Figure I. 7: Structure de triphénylméthane..... | 28 |
| Figure I. 8: Structure de rouge congo..... | 28 |
| Figure I. 9 : Structure du bleu capri..... | 29 |
| Figure I. 10 : Structure du colorant développé ou azoïque insolubles..... | 29 |
| Figure I. 11 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble..... | 30 |
| Figure I. 13: Structure du colorant réactif..... | 30 |
| Figure I. 14 : Structure du colorant direct..... | 31 |
| Figure I. 15: Structure du Colorant à mordant..... | 31 |
| Figure I. 16 : Structure chimique de BM..... | 37 |

Chapitre I: partie II

| | |
|--|----|
| Figure III. 1: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique..... | 40 |
| Figure III. 2: Représentation schématique de matériau conducteur, SC et isolant..... | 42 |
| Figure II. 3: Positions de BV et BC de valence pour différents SCs en comparaison avec divers couples redox à pH 0..... | 44 |
| Figure II. 4: Structure des HDL avec divers rapports molaires M^{2+}/M^{3+} | 49 |
| Figure II. 5: Principales voies d'obtention de catalyseurs à partir de précurseurs HDL..... | 59 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Figure II. 1 : Le diffractomètre D8 Advance Eco (de marque Bruker)..... | 85 |
| Figure II. 2 : Spectromètre de fluorescence à rayons X de tube ZSX Primus II..... | 86 |
| Figure II. 3 : Appareil d'analyse thermique (modèle SDT Q 600-TA)..... | 87 |
| Figure II. 4 : Spectromètre IRTF Bruker alpha..... | 88 |

| | |
|---|----|
| Figure II. 5: Microscope FEI Quanta 200..... | 90 |
| Figure II. 6: Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus) | 91 |
| Figure II. 7: Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique | 92 |
| Figure II. 8 : Chaîne Electrochimique | 93 |
| Figure II. 9: Montage de la réaction photocatalyse utilisée lors de la dégradation du BM...94 | |

Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Figure II. 1: Montage expérimental de synthèse des solides HDL | 101 |
| Figure II. 2: Montage de chauffage sous reflux des solides HDL (T=70°C) | 101 |
| Figure II. 3: Procédé d'imprégnation à l'échelle du laboratoire | 103 |
| Figure II. 4: ATG/DTG des matériaux non calcinés..... | 104 |
| Figure II. 5: Spectres FTIR du MgAl-HDL et du xFe / MgAl-HDL calcinés et non calcinés..... | 106 |
| Figure II.6: Spectres FTIR de 10 Fe / MgAl-HDL calcinés à 400, 500 et 600°C..... | 107 |
| Figure II. 7: DRX de MgAl-HDL calciné et non calciné | 109 |
| Figure II. 8: Effet de mémoire structurale des matériaux HDL calcinés..... | 110 |
| Figure II. 9: DRX des matériaux 2Fe/MgAl-HDL400, 5Fe/MgAl-HDL400, 10Fe/MgAlHDL400 and 20Fe/MgAl-HDL400. (♦) MgO et (●) γ -Fe ₂ O ₃ | 111 |
| Figure II. 10: DRX des matériaux 10Fe/MgAl-HDL400, 10Fe/MgAl-HDL500 and 10Fe/MgAl-HDL600..... | 112 |
| Figure II. 11: Images (MEB) : (a) MgAl-HDL, (b) 2Fe/MgAl-HDL400, (c) 5Fe/MgAl-HDL400, (d) 20Fe/MgAl-HDL400, (e) 10Fe/MgAl-HDL400, (f) 10Fe/MgAl-HDL500 et (g) 10Fe/MgAl-HDL600..... | 113 |
| Figure II. 12: Énergies de bande interdite de différents matériaux..... | 115 |
| Figure III. 13 : Logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de l'inverse de la température..... | 117 |
| Figure III. 14: Diagramme courant-potentiel de 10Fe / MgAl-LDH400 dans l'électrolyte KOH sous barbotage de N ₂ | 119 |
| Figure III. 15 : Courbes de MS de l'électrode Fe ₂ O ₃ dans la solution KOH (0,1 M) | 120 |
| Figure III. 16 : Schéma de la cellule PEC après le contact entre SC et CE..... | 121 |

| | |
|---|-----|
| Figure III. 17 : Impédance électrochimique de Fe_2O_3 et le circuit équivalent de la cellule PEC..... | 122 |
| Figure III. 18 : Diagramme d'énergie de 10Fe/MgAl HDL400..... | 123 |
| <u>Chapitre IV</u> | |
| Figure IV.1 : Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu de méthylène, $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$ | 132 |
| Figure IV. 2 : Courbe d'étalonnage de la solution de BM..... | 133 |
| Figure IV. 3 : Effet de la concentration de fer xFe/MgAl-HDL sur l'élimination du BM | 134 |
| Figure IV. 4 : Effet de la nature de photocatalyseur sur la dégradation de BM..... | 136 |
| Figure IV. 5 : Effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de dégradation photocatalytique | 138 |
| Figure IV. 6 : Carbone organique total (COT) pendant la dégradation photocatalytique du BM..... | 139 |
| Figure IV. 7 : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour BM à différentes concentrations initiales | 140 |
| Figure IV. 8 : $1/K_{\text{app}}$ en fonction de différentes concentrations initiales de BM..... | 142 |
| Figure IV. 9a : Effet de la Masse de photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique du MB..... | 144 |
| Figure IV. 9b : Optimisation de la masse de photocatalyseur | 145 |
| Figure IV. 10 : Effet de la température de calcinations sur la photodégradation de BM..... | 146 |
| Figure IV. 11 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du BM..... | 148 |
| Figure VI. 12 : Rendement de photodégradation du BM en présence d'oxalate d'ammonium comme agent sacrificiel et sous barbotage de N_2 et O_2 | 149 |

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Ces dernières années, les gouvernements sont devenus plus sévères vis-à-vis la protection de l'environnement, imposant aux différents acteurs de la consommation de cette ressource précieuse (agriculteurs, municipalités et industriels) des normes et des législations de plus en plus difficiles. Le traitement des déchets en général, et la dépollution des eaux usées en particulier, occupent un rang de choix de leurs préoccupations. Par conséquent, cette pression environnementale politique, mais aussi sociale, a poussé au développement de différentes technologies et filières de traitements des eaux, que ce soit dans le domaine de l'alimentation en eau potable, de l'assainissement des eaux usées urbaines ou de l'épuration des eaux résiduaires industrielles.

Dans ce cadre, les techniques conventionnelles de traitement des eaux généralement utilisées à savoir les traitements physico-chimiques et biologiques, se sont avérées inefficaces pour des pollutions bien maîtrisées. Néanmoins, ces technologies de traitements des eaux sont génératrices d'autres problématiques secondaires, telles que l'utilisation supplémentaire des réactifs chimiques, la génération de sous-produits ou la production de boues dont leur gestion est difficile. En plus les techniques conventionnelles se révèlent peu efficaces face à certains types de pollutions (exp. polluants émergents). Pour cela, les techniques d'oxydation avancées (TOAs) s'imposent comme une solution alternative, et des techniques plus propres et très efficaces. Parmi celles-ci on peut citer : l'ozonation, photolyse, sonolyse, Fenton, photo-Fenton et la photocatalyse.

Le dioxyde de titane (TiO_2) excité par des rayonnements ultraviolets pour décomposer les polluants organiques a été utilisé pour la première fois en 1972 par Honda et Fujishima

[1]. Depuis, cette découverte, la dépollution des eaux par la technique photocatalyse a été largement étudiée par les chercheurs.

En outre, la présence des quantités de colorants dans l'eau, qui sont néanmoins très visibles, affecte sérieusement la qualité et la transparence des plans d'eau tels que les lacs, les rivières et autres, entraînant des dommages au milieu aquatique [2]. L'industrie de textile utilise environ 10000 pigments ou colorants, disponibles sur le marché avec plus de 7×10^5 tonnes de colorants sont produits chaque année [2 –5]. Il a été signalé que jusqu'à 10 à 15 % des colorants utilisés sont rejetés dans les eaux usées, l'un des problèmes de l'Algérie. En plus, l'industrie de textile consomme environ 4012 tonnes/an de colorants et de pigments et plus de 16500 tonnes par an des produits chimiques auxiliaires. D'autre part, l'approvisionnement en eau des unités de cette industrie à partir des réseaux publics de distribution dépasse quatre millions de m^3 par an, générant d'énormes quantités d'effluents colorés [5, 6].

Comme les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, un traitement spécifique est nécessaire pour éviter leur l'impact sur l'environnement [7, 8]. Parmi les nombreux colorants, le bleu de méthylène (MB), un colorant cationique, qui a une large application. Par conséquent, l'élimination des polluants organiques des eaux usées par le procédé photocatalytique a attiré l'attention sur le problème de la protection de l'environnement [8 – 10].

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés photocatalytiques sur la dégradation des colorants textiles. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation de nouveau photocatalyseur supporté sur la structure HDL ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HDL}$) pour l'élimination du colorant cationique (bleu de méthylène) en solution synthétique en vue de son application à la dépollution d'un effluent réel issu de l'industrie de textile. Le bleu de méthylène ; molécule modèle dans ce travail est due à sa solubilité élevée dans l'eau, sa tension de vapeur faible et son analyse par spectrophotométrie UV/visible. L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et sur notre environnement [11].

Pour la réalisation de ces objectifs, la première partie du travail présentée au chapitre 1 sera consacrée à l'étude bibliographique. Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie sera consacrée à l'étude bibliographique sur les colorants de textile, leurs propriétés physicochimiques et leurs impacts environnementaux. La deuxième partie sera consacrée à la photocatalyse et à la structure hydroxyle double lamellaire. Le second chapitre est dédié à la description des techniques physico-chimiques de caractérisations utilisées et le protocole expérimental adopté lors du test photocatalytique. Le chapitre III est consacré à la synthèse et la caractérisation des matériaux. Le chapitre IV est consacré à l'étude des propriétés photocatalytiques des matériaux élaborés. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

REFERENCES

- 1- Fujishima, K. Honda. (1972). Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238 (5358) 37–38.
- 2- F.M. Drumond Chequer, G.A.R. de Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M.V. Boldrin Zanoni, D.P. de Oliveir (2013), *Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact, Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*.
- 3- G. Muthuraman, Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant, *Journal of Hazardous Materials*. 163 (2009) 363– 369.
- 4- J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvengkatachari, W.G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes Pigment* 69 (2006) 196–203.
- 5- K. Singh, P. Kumar, R. Srivastava, An overview of textile dyes and their removal techniques: indian perspective, *Pollution Research*. 36 (2017) 790-797.
- 6- M. Belkacem, M. Khodir, S. Abdelkrim, Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination*. 228(2008), 245–254.
- 7- K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Journal of Biochemical Engineering*. 27 (2005) 83–93.
- 8- R. Ameta, S. Benjamin, A. Ameta, S.C, Ameta. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. *Materials Science Forum*. 734 (2012) 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>.
- 9- S.G. Pouloupoulos, A. Yerkinova, G. Ulykbanova, V.J. Inglezakis, Photocatalytic treatment of organic pollutants in a synthetic wastewater using UV light and combinations of TiO₂, H₂O₂ and Fe(III), *PLOS ONE*, 14(2019), e0216745.
- 10- D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 6 (2005) 186–205.
- 11- T.M. Wilson (1907), The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, *American Journal of Physiology* 19, 647-670.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I :**Les Colorants : propriétés physicochimiques et impacts environnementaux****I.1 Historique des colorants**

Les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie, à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'au 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle de type pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse (MgO), l'hématite (α -Fe₂O₃) et l'encre. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été largement appliqués dans l'industrie textile. Ces colorants sont des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tels que l'alizarine et l'indigo [1].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique "mauve" (aniline ; colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production. Depuis cette découverte, de nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont complètement supplantés les colorants naturels [2,3].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [4, 5]. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index, sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi que son numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [3, 6].

I.2. Les colorants textiles**I. 2.1. Définition des colorants**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité d'absorber les

rayonnements lumineux dans le spectre du visible (380 - 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante est appelé chromogène, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur sera intense [7]. Tous les composés répondants à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique.

I. 2.2. Structure chimique des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Le colorant est constituée des groupements qui lui confèrent leur couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes [8].

I. 2.2.1 Groupement chromophore

Ce groupement permet une absorption importante de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente la portion responsable de la couleur du composé. Pour les colorants organiques, les trois chromophores les plus importants sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone [8]. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [7].

I.2.2.2 Groupement auxochrome

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés aux groupements chromophores. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support [7, 8]. Le **Tableau I.1** regroupe les différents groupements chromophores classés par leur intensité décroissante [9].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes.

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

Les colorants diffèrent par leurs combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7]. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors du traitement. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [10].

I. 2.2.3 Domaine d'utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable dans divers domaines à savoir [11]:

- ❖ industrie des matières plastiques : les pigments des peintures,
- ❖ industrie du bâtiment : matériaux de construction, céramiques;

- ❖ imprimerie : l'encre, papier;
- ❖ industrie agro-alimentaire : les colorants alimentaires;
- ❖ industrie des cosmétiques : les colorants capillaires;
- ❖ industrie pharmaceutique : les colorants et conservateurs;
- ❖ industrie automobile : les carburants et huiles etc.,....;
- ❖ les colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport,
- ❖ les colorants textiles à usage médical.

I. 2.3. Classification des colorants

La classification des colorants la plus utilisée est *Colour Index* qui est le répertoire de la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires: l'un est basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre s'occupe des structures chimiques des colorants.

2.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**Tableau I.1**).

- Colorants Azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo [\[12\]](#).

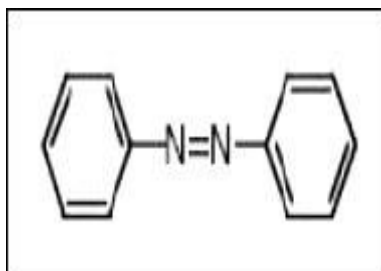


Figure I.1: Groupement azoïque

- Colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée (après les colorants azoïques). Ils représentent de 20 à 25 % du marché des colorants textiles. Sa structure de base est celle de l'antraquinone, leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [12].

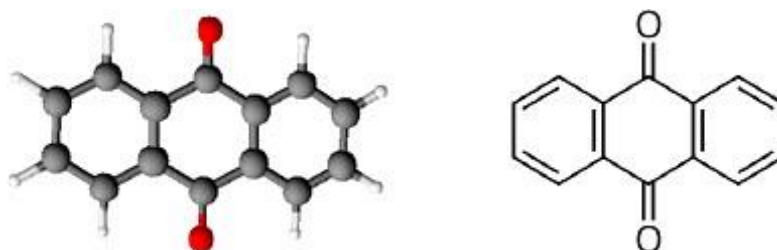


Figure I.2: Structure anthraquinone

- Colorants indigoïdes

Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues séléné, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise [13, 14].

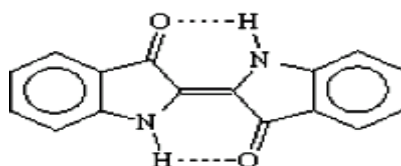


Figure I.3: Structure du colorant bleu indigo

- Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [15, 16].

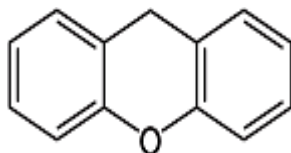


Figure I.4: Structure du xanthène

Les Colorants métallifères (colorants phtalocvanines)

Ce sont des colorants formés à partir de quatre groupements phtalimides et un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé à une ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère). Ils permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solide. Par rapport aux colorants à mordants, la teinture se trouve simplifiée, puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant. Les colorants de ce groupe sont obtenus par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [17].

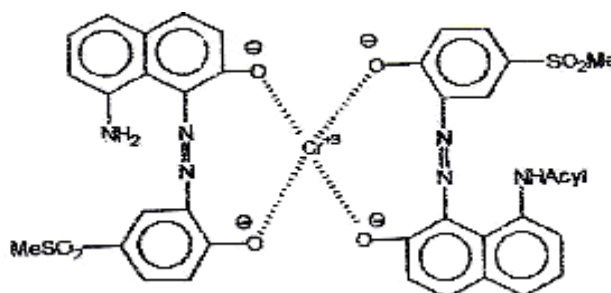


Figure I.5: Structure du colorant métallifère (complexe 2-1) Gris Irgan.

Colorants nitres et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17].

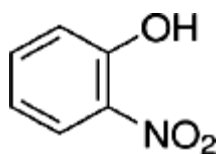


Figure I.6 : Structure du colorant nitrosé

Colorants triphénylméthane

Les triphénylméthane sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [8].

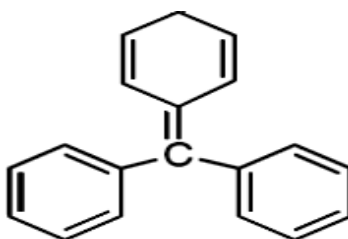


Figure I.7: Structure de triphénylméthane

I.2.3.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat, et elle se compose des familles suivantes :

Les Colorants acides ou anioniques

Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH). En plus, ce groupement la rend soluble dans l'eau. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [18, 19].

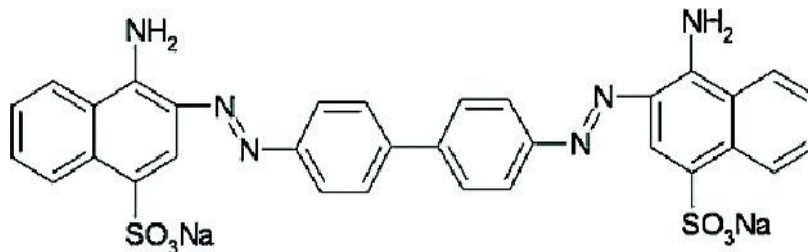


Figure I.8: Structure de rouge congo

Les colorants basiques ou cationiques

Leur appellation découle de leur nature chimique; ce sont des bases constituées des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques [18]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [19] dont la structure est représentée sur la **Figure I.9**:

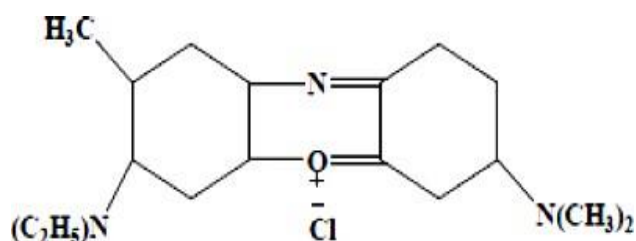


Figure I.9 : Structure du bleu capri

Les colorants développés ou azoïques insolubles

Nommée aussi naphтол, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол ou copulant. Les précurseurs de la molécule sont suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont par la suite traités avec une solution de sel de diazonium par la réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintes en modifiant le procédé.

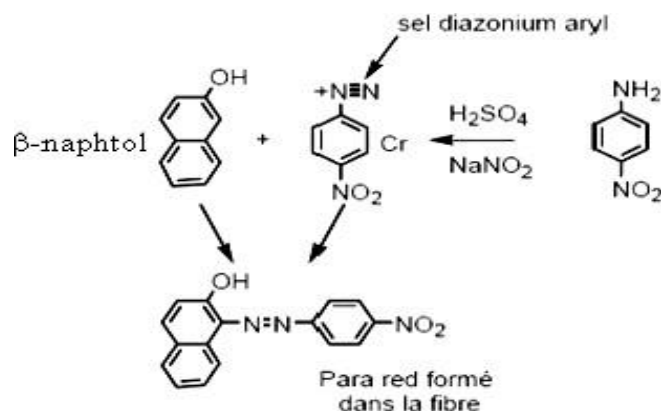


Figure I.10 : Structure du colorant développé ou azoïque insoluble

Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco-dérivés. La teinture se termine par la réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [20].

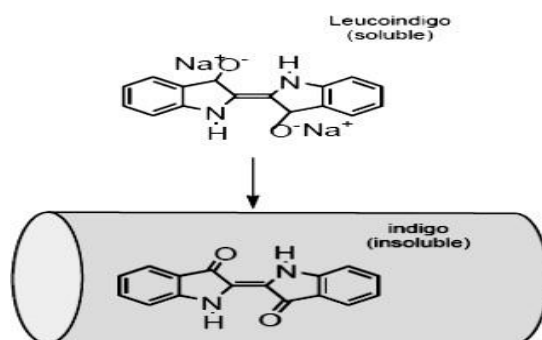


Figure I.11 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [21].

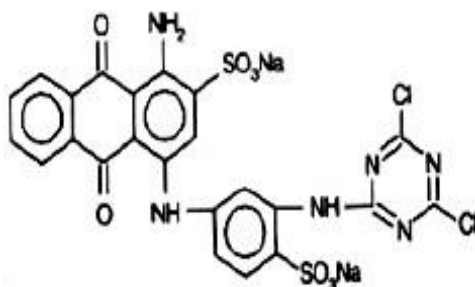


Figure I.13: Structure du colorant réactif

Colorants directs ou substantifs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [8].

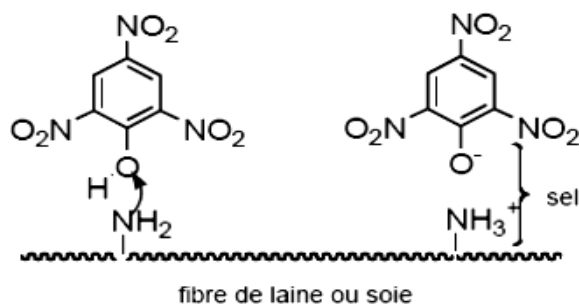


Figure I.14 : Structure du colorant direct

Colorants à mordants

Cette classe des colorants exige un traitement préparatoire de la fibre avec un matériau mordant conçu pour lier le colorant [22, 23]. Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [23].

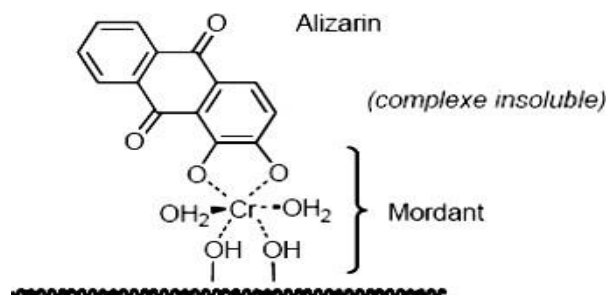


Figure I.15: Structure du Colorant à mordant

Colorants dispersés ou pigmentaires

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles, qui donnent une large gamme de nuances, sont des composés organiques non ioniques quasi insolubles dans l'eau, et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture, destinés

essentiellement à des fibres hydrophobes peu fragiles (polyamides et polyesters), dans lesquelles ils donnent des solutions solides. En parallèle avec des co-solvants, des agents tensioactifs (dispersants) sont utilisés dans l'application de ces colorants en dispersion aqueuse. La lenteur de l'absorption du colorant par la fibre nécessite l'augmentation de la température et de la pression [24].

- **Colorants au soufre**

Sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après son réduction par le sulfure de sodium. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées. Les colorants obtient par action du soufre sur des composés organiques à noyau benzène diversement substitué (amines aromatiques, dérivés nitrés, phénols, ...), à noyau hétérocyclique, le plus souvent azoté, et d'autres encore, à masse molaire plus ou moins élevée comme exemple le bleu de béthylène [25].

- **Colorants thiazines**

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines ou l'atome de soufre est remplacée par l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en parallèles par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière [26]. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et utilisés comme antihistaminiques, tranquillisants, insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et des agents antimicrobiens. Les colorants thiazine les plus connus sont azure A, azure B, azure C, thionine et bleu de méthylène et le plus important est le «bleu de méthylène » [26].

I.3. Les colorants et leurs impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées pas les activités de l'industrie de textile concernent essentiellement les rejets des colorants dans l'eau. Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$) conduit aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [27]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'environnement est à l'origine de la pollution et de la perturbation de l'écosystème. Si un organisme ne dispose pas

de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [28].

I.3.1. Dangers des rejets de textiles

I.3.1.1. La prévention des risques chimiques des colorants et des pigments

- **Eutrophisation:** sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [29, 30].

- **Sous-oxygénation:** lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [31] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al., ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L [32, 33]. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.3.1.2. Les dangers à long terme

- **La persistance:** les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [10, 34]. Cette persistance est due à une étroite relation avec leur réactivité chimique:
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
 - La persistance des colorants aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
 - Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Cancer :** leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [35], et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [36].
- **Sous produits de chloration (SPC):** le chlore est utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes, il réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [37, 38].

I.3.1.3. Toxicité des colorants synthétiques (mortalité, effet mutagénique et cancérigène)

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle que l'être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie.

L'indicateur quantitatif le plus utilisé pour calculer la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot d'une population animale donnée (souvent des souris ou des rats) dans des conditions d'expérimentation précises. Plus cette valeur est petite, plus la substance est toxique. Le **Tableau I.2** regroupe, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale selon l'échelle de Gosselin. Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les

classifications chimiques et tinctoriales des colorants, montre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [28].

Tableau I.2: Les principales classes de toxicité

| Dose orale probablement mortelle | Classe de toxicité |
|---|---------------------------|
| Moins de 5 mg/kg | Super toxique |
| De 5 à 50 mg/kg | Extrêmement toxique |
| De 50 à 500 mg/kg | Très toxique |
| De 500 à 5000 mg/kg | Modérément toxique |
| De 5 000 à 15 000 mg/kg | Légèrement toxique |
| Plus de 15 000 mg/kg | Très peu toxique |

Des études faites sur divers colorants commerciaux (environ 3000 colorants) ont montré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [27]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons où il s'est avéré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [39].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% de colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg kg⁻¹. Par conséquent, la probabilité de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc [40]. En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2- naphtylamine est cancérigène, par contre, le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [41]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence des substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [42].

Des travaux de recherche faisant l'objet d'étude de l'effet mutagène et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [43]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduelles chargées de ces colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.3.2. Aperçu sur le bleu de méthylène

I.3.2.1. Historique

Le bleu de méthylène (BM) a été préparé pour la première fois par Caro en 1876 comme colorant dérivé de l'aniline pour les textiles [44]. En raison de ses propriétés physiochimiques uniques, BM est le premier médicament synthétique utilisé en médecine, pour traiter le paludisme, la psychose et le principal médicament dans le développement fortuit des antipsychotiques phénothiazines au milieu du 20^{ème} siècle comme il a été étudié dans le trouble bipolaire dans les années 1980 et les troubles neurodégénératifs ces dernières années. L'histoire du BM depuis sa découverte en tant que colorant jusqu'à son utilisation comme colorant puis son application thérapeutique en médecine est un exemple de la façon dont l'utilisation d'un médicament peut évoluer au fil du temps grâce à une observation attentive, des besoins cliniques, un heureux hasard et l'intégration de concepts de différentes disciplines [45].

I.3.2.2. Structure

Le bleu de méthylène (chlorure de 3, 7-bis (diméthylamino) -phénazathionium Chlorure de tétraméthylthionine) est un composé chimique aromatique hétérocyclique de formule moléculaire ($C_{16}H_{18}ClN_3S, 3H_2O$). Sa structure est donnée dans la **Figure I.16**. Il est aussi connu sur son nom de l'index de couleur C.I. Basic Blue 9 ou C.I. 52015. Le BM est un colorant thiazine cationique, anciennement nommé colorant basique, un colorant soluble utilisé en teinturerie pour teindre la laine. Il est aussi parfois utilisé sur coton, ainsi que sur certains types de polyamides et polyester modifiés [18].

Le BM est un colorant de couleur bleu profond à l'état oxydé alors qu'il est incolore dans sa forme réduite (bleu de leucométhylène). BM et le bleu de leucométhylène existent en

tant que couple redox équilibre et forment ensemble un système d'oxydoréduction réversible ou un couple donneur-accepteur d'électrons [46, 47].

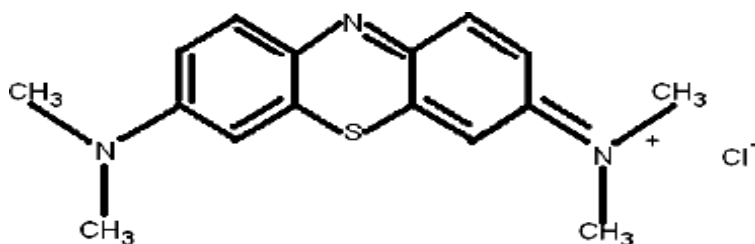


Figure I.16 : Structure chimique de BM

I.3.2.3. Applications

Actuellement, le BM est l'une des substances les plus utilisées pour la teinture du coton, du bois et de la soie. Ce colorant on le retrouve couramment dans les eaux usées industrielles, ce qui a des effets dévastateurs sur l'environnement. Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tels que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Parmi les usages de du BM [48,49]:

- Colorant vital, colore certaines structures histologiques;
- Utilisé comme indicateur coloré (réactions redox) ;
- Accélère la réduction des méthémoglobines;
- Antiseptique en traitement des plaies superficielles, un antirhumatismal;
- Coloration du coton, bois, soie et papier;
- Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses;
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes;
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

I.3.2.4. Les effets de BM

D'un point de vue toxicologique, la toxicité de BM est liée au dépassement outrancier des doses prescrites [50]. La dose létale DL50 est estimée à 1180 mg/kg chez le rat [51]. L'exposition aiguë à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux;

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.
- Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même une coloration de la peau si la dose est élevée [50].

I.3.3. Législation sur l'environnement

Des travaux expérimentaux sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques ; c'est la raison pour laquelle l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels est interdite. En Europe les colorants utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine sont réglementés par le **Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 et l'Arrêté du 2 octobre 1997**. Ces différents textes ont pour but essentiel d'établir une liste autorisant l'utilisation de tous les produits y figurant et à l'inverse tout ce qui n'est pas référencé sur la liste est interdit. La législation sur les rejets d'eaux résiduelles devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une **réglementation 06-141 (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006)** sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le **Tableau I.3** précise les limites réglementaires de ces rejets selon la réglementation algérienne. Mais malheureusement dans les pays africains et notamment en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité.

Tableau I.3: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2006 sur les rejets d'effluents)

| PARAMETRES | UNITE | VALEURS LIMITES | TOLERANCE AUX VALEURS LIMITES ANCIENNES INSTALLATIONS |
|----------------------|---------------------|-----------------|---|
| Température | °C | 30 | 35 |
| PH | - | 6,5-8,5 | 6-9 |
| DBO ₅ | mg/l O ₂ | 150 | 200 |
| DCO | " | 250 | 300 |
| Matière décantable | mg/l | 0,4 | 0,5 |
| Matière non dissoute | " | 30 | 40 |
| Oxydabilité | " | 100 | 120 |
| Permanganate | " | 20 | 25 |

Partie II:

La photocatalyse et la structure hydroxyle double lamellaire

II.1 Introduction

L'industrie de textile est parmi les industries qui génèrent beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en polluants organiques et présentent de forts taux en DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan toxicologique [52, 53]. Parmi ces déchets organiques, les colorants et certains dérivés tensioactifs difficilement dégradables, dont le traitement par les techniques traditionnellement employées pour la dépollution de ce type d'effluents s'avère relativement inefficace, en raison de la nature réfractaire de ces polluants organiques. En effet, après traitement physico-chimique ou biologique, l'effluent issu de l'industrie de textile ne peut, dans la plupart des cas, être rejeté en milieu naturel, étant donné que la matière organique n'a pas été réduite et qu'il doit respecter des normes en DCO. C'est pourquoi un traitement tertiaire s'impose [54, 55].

Les procédés d'oxydation avancée (POA), en l'occurrence, les procédés photochimiques dont fait partie la photocatalyse, ont déjà prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux renfermant des polluants organiques et semblent constituer une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques, ainsi qu'à la dégradation de diverses entités polluantes, telles que les tensio-actifs, accompagnant ces colorants dans les effluents textiles [56- 60].

II. 2. La photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est l'un des procédés d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption des photons [61, 62].

Les matériaux utilisés sont de type semi-conducteur (SC). L'excitation d'un SC par un rayonnement lumineux permet la génération de radicaux libres (OH^\bullet , HO_2^\bullet , O_2^\bullet). Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en composés minéraux tels que le dioxyde de carbone et l'eau (CO_2 et H_2O). La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs ; un procédé sans

résidu et entièrement écologique. La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise [63].

II.2.1 Principe de la photocatalyse

Un processus photocatalytique repose sur l'action de la lumière à la surface d'un SC ; un rayonnement lumineux d'énergie supérieur ou égale à sa bande interdite (énergie de gap, $h\nu \geq E_g$), ce qui provoque un saut d'électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) (processus électronique), suivi par la formation d'un trou positif, générant un site d'oxydation (trou, t^+) et un site de réduction (électron, e^-) à la surface du SC [64]. Ces paires électron/trou (e^-/t^+) peuvent se recombiner en libérant de la chaleur, ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu où les trous t^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , les anions OH^- et les produits organiques (R) adsorbés à la surface du SC en formant OH^\bullet et R. Les e^- réagissent avec des accepteurs d' e^- tels que O_2 pour former des radicaux superoxydes $O_2^{\bullet-}$ et par la suite H_2O_2 . L'ensemble des espèces oxydantes permet l'oxydation des molécules adsorbées à la surface, potentiellement jusqu'à la minéralisation complète en CO_2 et H_2O sont : O_2 , t^+ , OH^\bullet , HO_2^\bullet , $O_2^{\bullet-}$, H_2O_2 [65, 66].

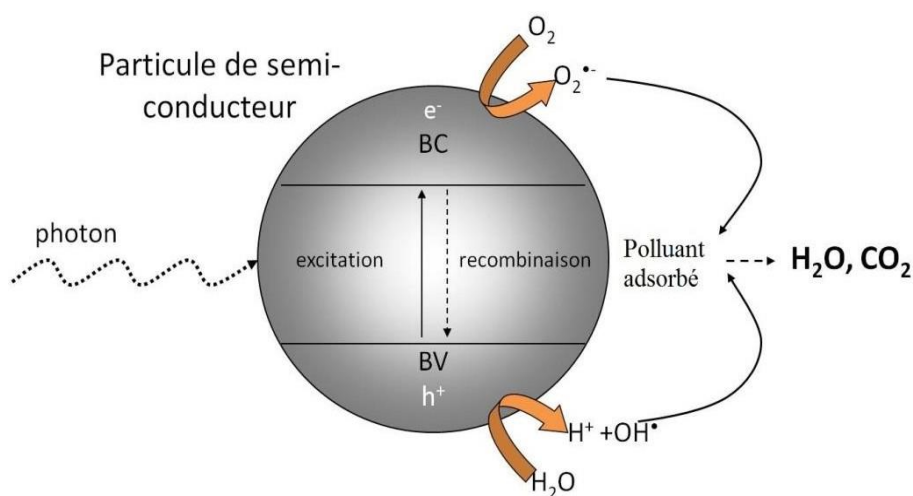


Figure II.1 : Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [66].

Le **Tableau II.1** résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux [67].

Tableau II.1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieux aqueux

| Oxydant | Potentiel d'oxydation (V/ESH) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| OH• | 12,80 |
| O ₃ | 2,07 |
| H ₂ O ₂ | 1,77 |
| HO ₂ | 1,70 |
| MnO ₄ ⁻ | 1,67 |
| ClO ₂ | 1,50 |
| Cl ₂ | 1,36 |
| O ₂ | 1,23 |

ESH : L'électrode standard à Hydrogène

II .2.2 Matériaux photocatalytiques

Un SC est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation d'Arrhenius II.9 [68]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{III.9})$$

Où σ_0 désigne un facteur pré-exponentiel (S.m⁻¹), ΔE correspond à l'énergie d'activation (kJ/mol), k est la constante de Boltzmann (1,38 x 10⁻²³ JK⁻¹).

Les SCs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les conducteurs et les isolants. Cette conductivité croît sous l'effet de la chaleur, d'irradiation, le champ électrique ou à travers la présence de certains atomes d'impuretés au sein du SCs [69]. La valeur de la résistivité électrique à température ambiante des matériaux SCs est comprise entre 10⁻² et 10⁹ Ω.cm. De ce fait, ils se situent entre les bons conducteurs (10⁻⁶

$\Omega.cm$) et les isolants (10^{14} à 10^{22} $\Omega.cm$) [70]. La résistivité électrique d'un SC dépend fortement de la température.

II.2.2.1 Définition de semi-conducteur

Les SCs sont notamment définis par leur bande interdite (band gap, E_g) qui correspond à l'écart énergétique entre la BV et la BC du matériau. Dans le cas d'un matériau conducteur, les BC et BV ne sont pas séparées énergétiquement. Un SC se caractérise par une énergie de gap située entre 0,5 et 5 eV, alors qu'un isolant possède une énergie de gap E_g supérieur à 5 eV (Figure II.2) [71].

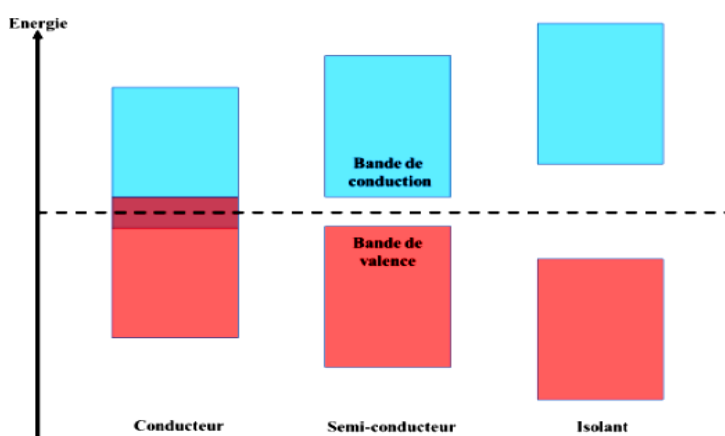


Figure II.2: Représentation schématique de matériau conducteur, SC et isolant

II.2.3 Inconvénients du procédé photocatalyse

Malgré tous les avantages mentionnés sur le procédé photocatalyse, ce dernier possède des limitations dont les principales sont le positionnement des bandes (BV, BC) et l'énergie de bande interdite du photocatalyseur, et aussi la recombinaison de paires (e^-/t^+) [72].

II.2.3.1 Energie de la bande interdite

Les photocatalyseurs les plus utilisés en photocatalyse sont des SCs de type TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZnS , WO_3 , Fe_2O_3 et CdS [73-78]. Afin de pouvoir activer ces SCs par une réaction chimique d'oxydo-réduction initiée par l'excitation électronique d'un matériau semi-conducteur suite à l'absorption de photons, il faut que l'énergie apportée soit supérieure ou égale à E_g , et ceci n'est possible qu'avec des rayonnements d'énergie provenant des irradiations UV ou solaire selon la longueur d'onde conforme à chaque SC (Tableau II.2) [79]. La bande interdite appelé aussi énergie de gap (E_g) correspond à l'écart énergétique

entre la BV et la BC. La longueur d'onde d'absorption des différents matériaux est généralement défini par la relation de Planck [80] :

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \quad (\text{II.10})$$

Avec, h : constante de Planck ($h = 6.6256 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$),

C : vitesse de la lumière ($C = 3.0 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),

ΔE : énergie d'excitation (eV).

Tableau II.2: Energies de la bande interdite, BV, BC et de longueur d'onde d'activation des différents SCs [79]

| Semi-conducteur | Bande de valence $E^0(\text{V/ESH}^*)$ | Bande de conduction $E^0(\text{V/ESH}^*)$ | Energie de bande Interdite (eV) | Longueur d'onde (nm) |
|------------------------|---|--|------------------------------------|-------------------------|
| TiO₂ | +3,1 | -0,1 | 3,2 | 387 |
| ZnO | +3,0 | -0,2 | 3,2 | 387 |
| SnO₂ | +4,1 | +0,3 | 3,9 | 318 |
| ZnS | +1,4 | -2,3 | 3,7 | 336 |
| WO₃ | +3,0 | +0,2 | 2,8 | 443 |
| CdS | +2,1 | -0,4 | 2,5 | 497 |

II.2.3.2 Positionnement des bandes

Le positionnement des bandes de valence et de conduction joue un rôle primordial dans le processus photocatalytique. Le paire (e^-/t^+) formée par l'excitation du SC se trouve à un certain niveau d'énergie, $E \geq E_c$ (E_c : limite inférieure de la BC) pour e^- et $E \leq E_v$ (E_v : limite supérieure de la BV) pour t^+ et leur réactivité vis-à-vis d'un électrolyte peut être exprimée en terme de potentiels d'oxydoréduction.

La position des bandes est nécessaire pour la prévision thermodynamique des réactions photocatalytiques. A titre d'exemple nous pouvons voir que Fe_2O_3 peut réduire l'eau en hydrogène, sa bande BC est énergétiquement favorable par rapport au niveau du couple H^+/H_2 . Ceci a été vérifié expérimentalement et en milieu basique, ou le photocatalyseur est stable chimiquement, l'hydrogène se dégage spontanément sous illumination visible. De plus, la bande BC possède un pouvoir réducteur suffisant pour produire des radicaux $\text{O}_2^{\circ-}$ capable de détruire la matière organique en milieu aqueux.

Pour les réactions de photodégradation, la BV doit avoir une énergie plus positive que le potentiel électrochimique de l'oxydo/réduction de l'eau ($E_V < E_{O_2/H_2O}$) et le minimum de la BC doit avoir une énergie plus négative que le potentiel électrochimique de la réduction de l'eau ($E_C > E_{H_2O/H_2}$) [81- 83]. Le schéma de la **Figure II.3** donne les positions des bandes des différents SCs et les potentiels redox des couples H^+/H_2 et O_2/H_2O .

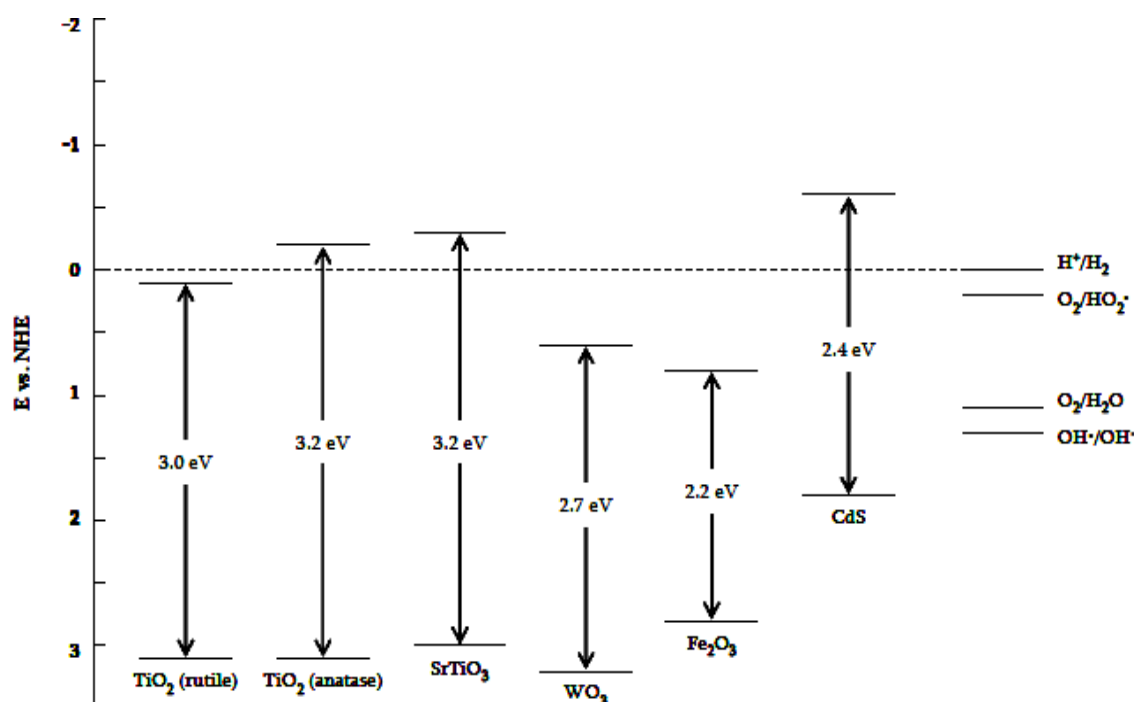


Figure II. 3: Positions de BV et BC de valence pour différents SCs en comparaison avec divers couples redox à pH 0 [83].

II.2.3.3 Recombinaison de paires (e^-/t^+)

Une des principales limitations de la photocatalyse hétérogène est la recombinaison des paires (e^-/t^+) générés lors de l'absorption des photons par le photocatalyseur. La recombinaison des charges peut se produire en volume ou en surface de SC après piégeage d'un des porteurs de charge sur un défaut de surface, tout en dégageant de l'énergie sous forme de chaleur ou émission lumineuse [84]. La vitesse de recombinaison dépend de la source lumineuse et la distance parcourus par les charges pour se rendre à la surface.

La vitesse de formation des paires (e^-/t^+) sous l'impact des photons dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur. Si l'intensité lumineuse est trop importante, le phénomène de recombinaison des paires (e^-/t^+) se produit, inhibant le phénomène photocatalytique et l'optimum apparaît pour un flux de 250 W/m^2 [85, 86]. Selon l'étude réalisée par Serpone et al., 90 % des charges photo-générées subissent une recombinaison [87]. Plusieurs stratégies ont été utilisées pour diminuer la recombinaison des charges et pour augmenter l'efficacité du processus photocatalytique, on cite par exemple l'utilisation de capteur de trous, l'ajout de métaux nobles (dopage), optimisation de la taille des particules, augmenter la cristallinité, ...etc [88].

II.2.4 Solutions permettant d'améliorer l'activité photocatalytique

Plusieurs alternatives ont été testées par les auteurs afin d'améliorer le rendement photocatalytique des semi-conducteurs. Nous citons parmi ces solutions: l'addition des supports catalytiques [89].

II.2.4.1 Les catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés sont très utilisés à l'échelle industrielle, dans différents domaines tels que : la pétrochimie, le raffinage, la chimie verte (dépollution) et la chimie fine [90]. La fixation d'une substance active sur un support empêche l'agglomération des espèces métalliques. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique. Plusieurs substrats ont été proposés comme support de catalyseur dans le but de photodégrader les polluants organiques tel que la silice SiO_2 [91- 93], de fibres de verre [94], de tissus [95], de zéolithes [96], de monolithe [97], et même de supports en fer anodisé [98].

II.2.4.2 Choix du support

Les travaux de Schubert et al., se sont portés sur l'activité d'un catalyseur d'or dépendamment du support utilisé (Fe_2O_3 , TiO_2 , NiO_x , CoO_x). Les résultats de leurs expériences ont montré que les catalyseurs supportés sur des supports inertes permettaient d'augmenter la dispersion du métal, alors que l'activité du catalyseur dépendait particulièrement de la taille des nanoparticules d'or. La relation entre la taille de particules et l'activité photocatalytique a été aussi étudiée par le groupe de Okumura et ses co-auteurs. Cunningham et al., utilise les catalyseurs Au/SiO_2 (6,6 nm) et Au/Mg(OH)_2 (< 4 nm),

respectivement [99, 100]. Le choix d'un catalyseur repose sur son activité, sa stabilité et sa sélectivité [101- 103]. Il est certes impossible d'éviter complètement la désactivation d'un catalyseur, mais le fait de connaître les différents mécanismes de désactivation permet de développer des stratégies afin d'augmenter sa durée de vie et d'éviter les conséquences directes dues à la désactivation ou de les inverser [104].

Les coûts de remplacement des catalyseurs dans l'industrie sont élevés ; de ce fait, plusieurs études se sont intéressées à leur désactivation. Ces études permettent la conception de catalyseurs plus stables, ainsi que l'optimisation des processus catalytiques, pour prévenir et retarder leur désactivation. Il existe trois principales catégories des mécanismes de désactivation ; à savoir les mécanismes thermiques, les mécanismes chimiques et les mécanismes mécaniques. Ces mécanismes sont résumés dans le **Tableau II.3** suivant.

Tableau II.3: Mécanismes de désactivation des catalyseurs [104, 105]

| Mécanismes thermiques | Mécanismes chimiques | Mécanismes mécaniques |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> - Frittage : perte de la surface en augmentant la température, - Interaction entre métaux, - Modification du support, | <ul style="list-style-type: none"> -Empoisonnement (chimisorption), - Inhibition (adsorption d'inhibiteur de poison), - Reconstruction de la surface par action du poison, - Réaction entre solides ou solide-vapeur (phase inactive), | <ul style="list-style-type: none"> - Formation et dépôts physiques de composés de la phase fluide sur la surface catalytique, - Attrition (perte due à l'abrasion), - Broyage (perte de la surface interne), |

II.2.4.3 Semi-conducteurs utilisés en photocatalyse hétérogène

- Semi-conducteurs à larges bandes interdites $E_g \geq 2.5$ eV

Les SC possédant une large bande interdite sont peu efficaces, tels que le nitrure de gallium (GaN) et le carbure de silicium (SiC). Ceci est dû à une absorption très limitée dans le spectre solaire. De nombreuses stratégies ont été adoptées pour résoudre ce problème parmi lesquelles:

- Dopage des matériaux par différents ions, afin d'introduire des états d'énergie intermédiaires dans la bande interdite, ce qui permet de déplacer le spectre d'absorption de la région UV vers le spectre visible,
- Modification de la surface du semi-conducteur avec des espèces luminescentes (exp. Ru (bpy)₃²⁺),
- Traitement mécanique de la surface du semi-conducteur afin d'introduire des états d'énergies sub band-gap (exp. le polissage),

Dans ce cas, les semi-conducteurs les plus représentatifs de cet effort d'extension de propriétés sont l'oxyde TiO₂ et les oxydes de type perovskite (CaTiO₃, SrTiO₃, NiTiO₃...etc) [107].

Il a été montré que le changement dans les propriétés optiques induit à la variation de la mobilité électronique, les propriétés de transport, la stabilité chimique et électrochimique. A cet effet, beaucoup de matériaux d'une remarquable stabilité à l'état pur deviennent sujets à la photocorrosion et présentent une trop grande densité de courant dans le noir. La durée de vie des matériaux se trouve alors très affectée.

L'efficacité du matériau est souvent tributaire du type de molécules à dégrader, de la limite de la vitesse d'injection des électrons dans la BC du SC dans le cas de la photosensibilisation par un colorant ou par l'augmentation de la concentration des défauts par traitement mécanique qui peuvent soit activer le catalyseur par la création des états de sub band-gap ou alors ces mêmes défauts peuvent jouer le rôle de centre de recombinaison des paires (e⁻/t⁺).

- **Semi-conducteurs à bandes interdites réduites $E_g < 2.5$ eV**

De même façon, pour les SCs ayant un gap étroite, pour une E_g minimal à la limite de 0,1 eV correspond à un rayonnement de longueur d'onde $\lambda \approx 12 \mu\text{m}$, situé dans le domaine des IR, en dessous de cette valeur une agitation suffit à exciter les électrons et l'absorption d'un rayonnement n'est plus nécessaires [106]. Il est recommandé de choisir un photocatalyseur ayant une bande interdite suffisamment étroite pour absorber le maximum de photons du spectre solaire, l'oxyde Fe₂O₃ est certainement l'oxyde le plus étudié dans cette catégorie de SCs de bande interdite étroite (~ 2.2 eV). Le premier exemple rapportant l'utilisation de cet oxyde en photocatalyse pour la décomposition de l'eau. [107].

Les oxydes de fer ont des propriétés photocatalytiques intéressantes en raison de leur comportement respectueux de l'environnement, de leur faible coût et de leur surface spécifique élevée, cristallinité élevée et il absorbe plus de 60 % de la lumière solaire. L'oxyde de fer est un oxyde de métal de transition cristallisant à différentes structures stœchiométriques y compris wüstite (FeO), hématite (α -Fe₂O₃), maghémite (γ -Fe₂O₃) et magnétite (Fe₃O₄) [84, 87, 108]. Les oxydes de fer α -Fe₂O₃ et γ -Fe₂O₃ absorbent dans la région de visible avec une énergie d'écart de bande E_g autour de 2 eV. La wüstite (FeO) présente une structure cubique, ce composé est plus rare car il est métastable à température ambiante par oxydation rapide pour donner des structure spinelles, dans la wüstite, le fer est au degré d'oxydation +II. L'hématite α -Fe₂O₃ cristallise dans une structure trigonale, dans ce composé, le fer est au degré d'oxydation +III. La magnétite Fe₃O₄ cristallise dans une structure cubique, dans cette structure cristallographique appelée spinelle, le fer est présent sous les degrés d'oxydation +II et +III. La maghémite γ -Fe₂O₃ présente une structure cubique ou une structure tétragonale en fonction des conditions de synthèse. La structure de ce composé est apparentée à la structure spinelle, le fer étant cependant uniquement présent au degré d'oxydation +III. La maghémite est obtenue par oxydation douce de la magnétite [108-110].

Ainsi, l'hématite est un SC généralement connu pour son énergie de bande visible (~ 2.1 eV) [103, 104]. α -Fe₂O₃ est l'oxyde le plus étudié dans cette catégorie de SCs du à sa bande interdite relativement faible. Il s'avère être le plus stable dans les conditions ambiantes et présente un avantage par rapport aux autres matériaux conventionnels tels que TiO₂, ZnO,...etc [111-116]. D'autre part, de nombreuses études ont continuellement tenté d'améliorer l'activité photocatalytique de Fe₂O₃ en le couplant à un autre matériau utilisé comme hétérojonction [117, 118] ou supporté sur le matériau poreux comme le carbone, les zéolites, l'argile...etc [119-121]. Récemment, de nombreuses recherches ont été concentrées sur l'utilisation de matériaux poreux supportés utilisant des argiles naturels comme support. Parmi ces argiles, on trouve les doubles hydroxydes en couches (HDL) appelés aussi composés hydrotalcites ou argiles anioniques.

II.2.4.4 Matériaux type hydroxydes double lamellaire (HDL)

Parmi les solutions envisageables pour améliorer l'activité photocatalytique est d'associer des supports, des matériaux poreux comme les argiles. Les argiles anioniques

(HDL) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants, ...etc [122- 125].

Les matériaux HDL de structure chimique $[M_{1-x}^{2+} M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot yH_2O$ font partie d'une classe d'argile anionique. Les HDL sont des composés doubles lamellaires inorganiques structurés en 2D. La structure des HDL est composée d'un empilement feuillets ou de couches ressemblant à la brucite où M^{2+} sont Mg^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} et M^{3+} ; Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mn^{3+} (**Figure II.4**). A^{n-} représente des anions actifs ou l'anion échangeable (par exemple Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) dans l'espace intercalaire [126- 129]. La valeur x représentée par $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ est généralement comprise entre [0,2 – 0,33]. Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes ; à savoir le feuillet $[M^{II}_1 M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$ et l'interfeuillet $[A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$. Il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents [130, 131].

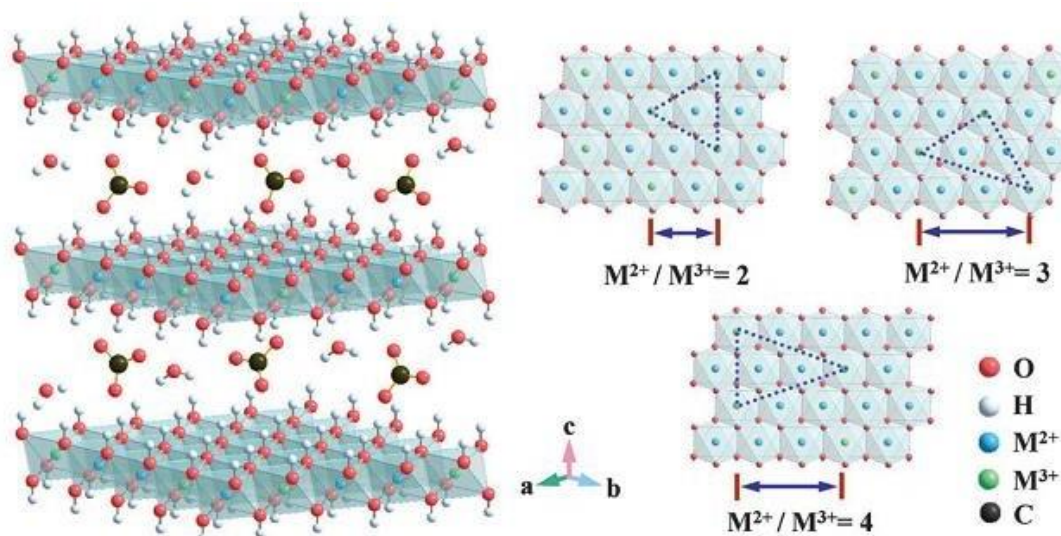


Figure II.4: structure des HDL avec divers rapports molaires M^{2+}/M^{3+} .

Les HDL sont basées sur la structure de la brucite ($Mg(OH)_2$) où Mg occupe la position octaédrique dans la structure lamellaire. Les minéraux hydrotalcite sont un exemple particulier de HDL caractérisés par un rapport molaire Mg/Al égale à 3/1 où Mg est partiellement substitué par Al. Les propriétés particulières des hydrotalcites telles que la

surface spécifique, la porosité peuvent être modifiées en changeant les conditions de réaction ou les méthodes de synthèse, ce qui entraîne un grand nombre de domaines d'applications. En outre, la structure peut être adaptée en faisant varier la combinaison entre les cations et les anions intercalaires [132- 134]. Les HDL peuvent être synthétisées par différentes combinaisons de cations divalents et trivalents [135- 138]. Le **Tableau II.4** illustre les différentes combinaisons possibles de cations M^{2+} et M^{3+} [138].

Tableau II.4 : Les combinaisons de cations M^{2+} et M^{3+}

| Cation divalent | Cation trivalent | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------|----|----|----|----|----|----|----|-------------------|----|---|----|---|----|-------------------|
| | Al | Fe | Cr | Co | Mn | Ni | Sc | Ga | Ti ⁽¹⁾ | La | V | Sb | Y | In | Zr ⁽¹⁾ |
| Mg | x | x | x | x | x | | x | x | | x | X | x | x | x | x |
| Ni | x | x | x | x | x | x | | x | | x | | | | | |
| Zn | x | x | x | | | | | x | | | | | | | |
| Cu | x | | x | | | | | | | | | | | | |
| Co | x | x | x | x | | | | | x | x | | | | | |
| Mn | x | | x | | x | | | x | | | | | | | |
| Fe | x | x | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | x | | | | | | | | | | | | | | |
| Li⁽²⁾ | x | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | x | | | | | | | | | | | | | | |

(1) tétravalent, (2) monovalent

De façon générale, les matériaux HDL synthétiques sont des polytypes de trois couches de symétrie rhomboédrique notés 3R appartenant au groupe d'espace R3m. Généralement, les HDL synthétiques cristallisent également en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et sont souvent décrits par analogie à l'hydrotalcite naturelle dans une maille hexagonale de paramètres "a" et "c", avec a correspondant à la périodicité dans le plan du feuillet et "c" la périodicité d'empilement. Aussi, le paramètre "c" correspond à un nombre entier est de 3 fois la distance réticulaire d entre deux feuillets hydroxylés ($c = 3 \cdot d_{003}$). En ce qui concerne le paramètre "a", il correspond à la distance entre les cations métalliques voisins au sein d'un même feuillet ($a = 2 \cdot d_{110}$) et "b" la distance métal-oxygène [139]. Hydrotalcite

est un polytype 3R, caractérisé par les paramètres de maille "a" = 3,05 Å et "c" = 22,81 Å [140].

Les valeurs du paramètre a dépendent de la nature et du rayon ionique des cations intralamellaires, ainsi que du taux de substitution au sein du feuillet. Parallèlement, le paramètre "c" est corrélé à la nature, l'orientation, la charge et le taux d'hydratation des anions de compensation [141, 142].

Récemment, les HDL sont également apparues comme une nouvelle classe de matériaux d'ingénierie [143] trouvant une autre utilisation dans des applications importantes comme le contrôle de la corrosion. Pour de telles applications, HDL possèdent des avantages précis tels que :

- surface hautement active et forme et taille uniformes,
- différentes argiles cationiques (par exemple, les silicates stratifiés, qui sont généralement modifiés par des amines organiques),
- transformation en oxydes mixtes sous un traitement thermique,
- rentabilité de la fabrication à l'échelle du laboratoire,
- effet mémoire.

A- Les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires

Parmi les propriétés essentielles des HDL, qui permettent de définir ce type d'argile de façon plus complète sont la surface spécifique, la capacité d'échange anionique et la reconstruction de la structure:

- Surface spécifique

La surface spécifique des HDL est un paramètre très important, elle est entre 50-80 m²/g pour les hydrotalcites non calcinés. Alors que cette valeur augmente considérablement pour les phases d'hydrotalcites traitement thermique due à la diminution de la taille des pores de la surface après traitement thermique [144].

- Capacité d'échange anionique

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (meq /100g) [122]. Généralement, elle est comprise entre 200 et 500 cmol / kg (2 à 5 meq /g) [145, 146], et varie en fonction de la valeur du rapport molaire x.

➤ **Reconstruction**

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après le traitement thermique et la formation des oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle dans ce cas de " **l'effet mémoire**" des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL remis dans une solution contenant l'anion à intercaler se recombinent pour former une nouvelle phase HDL [124, 147].

Ce phénomène de reconstruction a été mis au profit afin de synthétiser des HDL intercalés par divers anions qu'ils soient organiques ou inorganiques [148- 150]. La température de calcination du précurseur joue un rôle important sur la capacité de la phase HDL à être complètement régénérée. Cette température dépend fortement de la composition du précurseur HDL. En générale, il est possible de reconstruire une structure HDL à base de MgAl lorsque la température de calcination (T_c) est inférieure à 500 °C. En effet, les produits de calcination obtenus au-dessus de 500 °C contiennent une phase spinelle dense, qui ne peut pas être reconstruite en structure HDL. La formation irréversible de phases oxydes apparait pour des températures bien plus basses pour des matrices à base de Zn et Al [151].

B- Méthodes de synthèses des HDL

Les HDL présentent des propriétés diverses du fait de leurs compositions diverses et des techniques de synthèse. Les propriétés structurales et texturales des HDL sont influencées par de nombreux paramètres, tels que la nature des cations divalents et trivalents et leurs stoechiométries, l'orientation des groupes hydroxyle, la disposition des anions dans l'espace intercalaire, l'effet du pH et de la température sur la technique de préparation. De nombreuses méthodes sont développées pour la préparation des HDL sont la co-précipitation, hydrothermale, solvothermique, Technique de l'urée, sol-gel, et micro-ondes. La méthode de coprécipitation est largement appliquée pour synthétiser les matériaux HDL [152].

- Méthode de co-précipitation

Parmi toutes les méthodes de synthèse des HDL, la technique de co-précipitation est la plus simple à appliquer pour la synthèse des HDL. Cette technique est basée sur la précipitation des sels inorganiques en milieu alcalin, à pH constant ou variable. Le contrôle du pH est un paramètre clé pour la formation des HDL, de sorte que deux ou plusieurs cations peuvent être utilisés, en fonction des conditions de contrôle du pH lors de l'étape de

précipitation. Deux méthodes de précipitation sont utilisées dans la synthèse des HDL ; la précipitation à pH fixe et la précipitation à pH variable.

La précipitation à pH constant est généralement appliquée pour synthétiser la structure des HDL. La synthèse est réalisée par addition de la solution de deux sels métalliques différents dissous dans de l'eau distillée. Dans la préparation de HDL à pH variable, la solution contenant deux sels métalliques différents est ajoutée très rapidement au milieu alcalin contenant l'anion et le NaOH. Cependant, il convient de mentionner que cette technique connaît la mauvaise cristallinité des matériaux préparés en raison du nombre élevé de cristallisation [153, 154].

D'autre part, la méthode de co-précipitation permet d'ajuster finement la structure des matériaux synthétisés en contrôlant les rapports molaires M^{2+}/M^{3+} , le type d'anion intercalaire, le temps de synthèse, la température et le pH [155- 157].

- **Méthode hydrothermale**

La méthode hydrothermale consiste au traitement du précipité frais résultant du mélange de la solution contenant des sels métalliques et de la solution alcaline obtenus par les autres méthodes afin d'améliorer la cristallinité. Les mélanges sont généralement placés à l'intérieur d'un autoclave revêtu de téflon à des températures allant de 80 à 350 °C et les temps de réaction variaient de quelques heures à plusieurs jours [158, 159]. La synthèse hydrothermale peut également être combinée avec la méthode de co-précipitation pour améliorer la cristallisation de la HDL. Les avantages de cette méthode résident dans sa simplicité et à la transformation de petits cristallites de HDL en plus grands [160]. Pour les matériaux LDH type Mg-Al-HDL préparés par cette méthode avaient des cristallites de forme hexagonale avec une dimension latérale variant de 1 à 3 μm [161]. Cette technique est recommandée pour préparer des oxydes métalliques mixtes à partir de précurseur de HDL [161, 162].

- **Méthode solvothermique**

Solvothermal est une autre méthode pour favoriser la cristallinité des HDL sans la nécessité de traitement post-thermique. Le processus solvothermique est similaire à la réaction hydrothermale utilisant des solvants organiques ou inorganiques. Cette méthode a été largement appliquée pour la synthèse des HDL [163, 164]. Au cours du processus

solvothermique, deux étapes sont rencontrées ; le premier est la nucléation à température ambiante (TA) suivie de la croissance en taille de cristallite sous une température et une pression constantes [165]. La particularité de cette méthode est que les particules formées ont de dimensions nano ou microparticulaires avec une cristallinité bien définie et améliorée par rapport aux HDL synthétisées par les méthodes conventionnelles [166].

- **Technique de l'urée**

La méthode à l'urée est utilisée pour synthétiser les HDL par hydrolyse d'urée induite thermiquement dans laquelle l'agent précipitant utilisé est l'urée. Dans cette méthode, l'urée est ajoutée à la solution contenant des sels métalliques et chauffée. Ensuite, l'urée se décompose lentement en milieu alcalin. Lorsque le pH de la solution augmente jusqu'à 9, un grand nombre d'ions métalliques se précipite favorisant la formation de la phase HDL avec des particules hexagonales bien définies [167]. Les HDL contenant Mg^{2+} , Co^{2+} et Al^{3+} ou Ni^{2+} , Co^{2+} et Al^{3+} ont été synthétisés par la méthode d'hydrolyse à l'urée, ces systèmes ont démontré une cristallinité plus élevée et des surfaces plus faibles. Après calcination, les oxydes mixtes à hautes surfaces ont été obtenus [168]. L'avantage de cette méthode est la possibilité d'obtenir des rendements importants avec des particules de tailles uniformes et petites [169].

- **Procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel a été aussi appliqué pour la synthèse de matériaux HDL. La méthode est basée sur l'hydrolyse de sels métalliques ou de solvant liquide-organique dans des conditions ambiantes. Na_2CO_3 ou/et $NaOH$ peuvent être ajoutés à la solution pendant l'hydrolyse pour faciliter la précipitation de la solution avec une dispersion plus élevée. L'application du procédé de synthèse des HDL permet de contrôler à la fois l'homogénéité et les propriétés structurales en faisant varier la composition des précurseurs, la température, le temps de vieillissement et l'élimination/ajout d'espèces réactives [170]. Les HDL obtenues par le procédé sol-gel sont généralement un produit de grande pureté, de cristallinité modérée. Leur surface est faible, généralement 10 ± 25 % supérieure aux HDL synthétisées par la méthode de co-précipitation [171].

- **Synthèse par micro-ondes**

Par rapport aux méthodes conventionnelles (coprécipitation et hydrothermal), l'avantage de la synthèse assistée par micro-ondes est la vitesse de chauffage rapide

conduisant à une durée de traitement courte, en plus des économies d'énergie et une cristallisation plus rapide [172]. Dans cette technique, le gel obtenu par un mélange instantané de métaux et de solutions alcalines est agité et soumis à un traitement par micro-ondes. De nombreuses études ont démontré les synthèses améliorées des systèmes HDL en utilisant la technique d'irradiation par micro-ondes. Utilisant cette technique, il a été montré que les HDL sont bien cristallisées après 12 min de réaction par rapport à plus de 1500 min dans la méthode conventionnelle. En outre, la surface spécifique est la plus élevée (288 m²/g) comparé aux autres techniques [173, 121].

II.2.5 Applications des hydroxydes doubles laminaires

Les applications rapportées dans cette partie ne sont pas exhaustives en raison des larges applications des matériaux HDL [149, 174, 175]

- II.2.5.1 Applications environnementales

Les HDL sont les composants clés pour réduire l'impact environnemental des activités humaines en raison des propriétés d'échange d'ions où l'anion interlamellaire dans les galeries HDL, peut être facilement échangé avec un anion présent dans l'environnement externe. La propriété d'échange d'ions offre diverses applications comme agent de piégeage d'éléments radioactifs [176, 177], l'adsorption de gaz [178, 179], le traitement des sols et des eaux usées [180, 181]. Les HDL sont également utilisées pour les applications catalytiques [182- 184].

- Élimination des métaux lourds

Les HDL se sont avérées efficaces pour l'élimination des métaux lourds, il est déjà indiqué que le HDL est un adsorbant efficace pour l'élimination des métaux lourds en raison de leurs propriétés uniques [185]. Ni/Fe-HDL de forme sphérique préparé en introduisant du glycérol pendant la synthèse des HDL a été signalée comme un bon adsorbant pour l'élimination du Cr(VI) des eaux usées [186]. Certains chercheurs ont signalé que les anions Cr(VI) en solution peuvent être échangés avec des anions dans la région intercouche [187].

Mg-Al/HDL et Ca-Al/HDL sont aussi utilisés pour l'élimination du Cr(VI). Les matériaux HDL sont capables d'absorber le Cr(VI) ou de le réduire en Cr(III) en remplaçant Mg, Ca, ...etc. par des ions métalliques oxydables [188]. Ainsi He et al., ont proposé un mécanisme pour l'élimination du Cr(VI) en utilisant Fe-Al-HDL avec le rapport Fe/Al égal à 2/1 et 3/1 [189]. Lui et ses co-auteurs ont étudié l'assainissement des sols pour l'élimination du

Cr(IV) à l'aide de matériaux Fe/Al-HDL [190]. Chao et ses coauteurs ont développé une nouvelle technique de synthèse in-situ de HDL mélangée au sol pour l'élimination du Cr(VI) [191]. Cette technique fournit des anions intercouches hautement mobiles (CO_3^{2-}) dans la structure HDL qui peuvent naturellement être échangés avec les anions aqueux cibles ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Les applications des HDL pour la séparation d'autres métaux lourds sont regroupées dans le **Tableau II.5**.

Tableau II.5 : Matériau à base de HDL pour l'adsorption des métaux lourds

| Métaux lourds | Matériaux | Conditions de réaction | Capacité d'adsorption (mg/g) | Références |
|--|--|---|---|------------|
| Cu ²⁺ Pb ²⁺ | MgAl-CO ₃ MgAl-NO ₃ | pH 6, temps de contact:120 min, T: 25°C, concentration : 200 ppm, dose d'adsorbant 10 mg, | Cu ²⁺ : 20-28 Pb ²⁺ : 58-78 | [192] |
| Ag ⁺ Hg ²⁺ Pb ²⁺ Cu ²⁺ | Fe-MoS ₄ -HDL | pH libre, concentration:200 ppm; Fe-MoS ₄ : 0.03 g; T: 30 °C ; temps de contact 3 h, | Ag ⁺ : 565 Hg ²⁺ : 582 Pb ²⁺ : 345 Cu ²⁺ : 117 | [193] |
| Pb ²⁺ | Co/Bi-HDL | pH 4, temps de contact: 120 min, concentration: 10 mg/L, T: 30°C, m _{HDL} : 0.5 g | 143,4 | [194] |
| Cu ²⁺ Pb ²⁺ Hg ²⁺ Ag ²⁺ | MoS ₄ -HDL | pH3, concentration: 10 ppm, temps de contact: 3h, m: 0,01g | Cu ²⁺ : 181 Pb ²⁺ : 290 Hg ²⁺ : 500 Ag ⁺ : 450 | [195] |

| | | | | |
|-------------------------------------|--|--|--|-------|
| UO_2^{2+} | Sx-HDL [Sx] ²⁻ (x= 2, 4) | pH4, m: 0,030 g, concentration: 1000 ml/g, temps de contacte: 24h | 330 | [196] |
| Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} | MgAl-Cys-HDL | m = 0.05 g, pH = 5.0 (Cu^{2+}), 5.73 (Pb^{2+}), 5.85 (Cd^{2+}), C0 = 100 mg/L ($Cu(II)$) et $Cd(II)$), 300 mg/L ($Pb(II)$), t = 240 min), | Cu^{2+} : 58.07 Cd^{2+} : 93.11 Pb^{2+} :186.2 | [197] |

- Adsorption de dioxyde de carbone

En raison de leur caractère basique, les matériaux à base de HDL sont étudiés en tant qu'adsorbants potentiels du dioxyde de carbone (CO_2) [198- 200]. En utilisant des matériaux à base de HDL, la capacité d'adsorption du CO_2 dépend de plusieurs paramètres tels que; rapport molaire M^{2+}/M^{3+} , type de cations, température, type d'anions dans les espaces intercalaires, et la teneur en eau [201]. Les capacités d'adsorption de certains HDL sont regroupées dans le **Tableau II.6**. Les capacités d'adsorption de CO_2 changent avec le rapport M^{2+}/M^{3+} , lorsque la quantité d'Al augmente, il y a une diminution de l'espacement entre les couches, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption de CO_2 . De plus, la présence de différents types d'anions influence l'espacement basal entre les couches d'hydrotalcite et donc la capacité d'adsorption [200], ainsi que les capacités d'adsorption de CO_2 des hydrotalcites favorisés par les métaux alcalins (K, Cs) [202, 203].

Tableau II.6 : Capacités d'adsorption de CO_2 en présence des matériaux HDL

| Matériaux | Température d'adsorption (°C) | Composition du Gaz | Capacité de sorption (%) | Ref |
|-----------|-------------------------------|--------------------|--------------------------|-------|
| MgAl-HT | 200 | 100% CO_2 | 3,7 | [146] |
| MgAl-HT | 350 | 52% CO_2 | 7 | [204] |
| K-MgAl-HT | 208 | 20% CO_2 , 30.5% | 4 | [202] |

| | | | | |
|------------|-----|---|-----|-------|
| | | H ₂ O, He | | |
| Cs-MgAl-HT | 403 | 20% CO ₂ , 26.5% H ₂ O, He | 3,3 | [205] |
| NiMg-HT | 20 | 100% CO ₂ | 6,9 | [199] |

II.2.5.2. Applications en catalyse et en photocatalyse

- Catalyse

Les HDL ont deux propriétés importantes ; la première est constituée de couches de type brucite avec ses sites basiques permettant d'étudier les solides pour des applications de catalyse. Le second est la présence de deux ou plusieurs cations donnant une activité catalytique et une sélectivité élevée. Les HDL peuvent être utilisés comme des précurseurs catalytiques. Il existe trois manières principales de préparer des catalyseurs supportés à partir d'hydrotalcites qui sont illustrées sur la **Figure II.5**. La première méthode implique la synthèse de précurseurs de HDL avec différents cations dans des couches de type brucite. Dans la seconde manière, l'hydrotalcite initiale subit un échange d'ions avec un précurseur métallique anionique contenant le métal souhaité. La dernière voie implique le dépôt de précurseurs inorganiques ou organométalliques de métaux lors du traitement thermique de l'hydrotalcite et la reconstruction ultérieure de la structure [206]. Toutes les méthodes de préparation de l'étape finale impliquent la calcination et/ou la réduction des matériaux résultants. Les matériaux à base de HDL ont démontré leur efficacité via diverses réactions telles que le reformage à la vapeur, l'oxydation partielle, la réaction de conversion eau-gaz, la réduction catalytique du NO, l'oxydation catalytique du NH₃, le stockage/réduction des NO_x, la décomposition du N₂O et l'oxydation des COV (voir **Tableau II.7**).

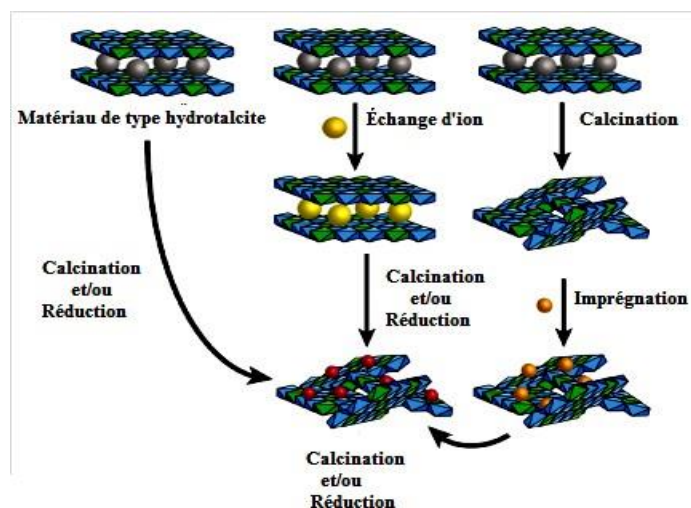


Figure II.5: Principales voies d'obtention de catalyseurs à partir de précurseurs HDL

Tableau II.7: Réaction catalytique utilisant des matériaux HDL

| Matériaux | Méthode de préparation | Réaction | Références |
|----------------------------|-------------------------------------|---|------------|
| NiMgAl | co-précipitation | Oxydation du méthane | [207] |
| NiMgAl, RhMgAl | co-précipitation | Oxydation du méthane/reformage à la vapeur de méthane | [208] |
| NiAl, CoAl, NiAlSn, CoAlSn | co-précipitation | Décomposition du méthanol | [209] |
| NiAl | co-précipitation | Reformage à la vapeur de méthanol | [210] |
| La-NiMgAl, Ce-NiMgAl | co-précipitation / échange d'anions | reformage à la vapeur d'éthanol | [211] |
| Ce-NiCoMgAl | co-précipitation / échange d'anions | reformage à la vapeur d'éthanol | [212] |

| | | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|-------|
| Pr-NiCoMgAl | | | |
| NiZnAl, CuZnAl | co-précipitation | Transfert de gaz d'eau | [213] |
| Pt-CuZnAl Ru-CuZnAl, Rh-CuZnAl | coprecipitation/ par régénération | Transfert de gaz d'eau | [214] |
| MgZnAlFe | co-precipitation | Stockage/réduction des NOx | [215] |
| MgFeAl | co-precipitation | Transestrification de l'huile de soja avec du méthanol | [216] |
| Fe/MgAl | co-précipitation / échange d'anions | réaction d'alkylation du toluène par le chlorure de benzyle | [184] |

- Photocatalyse

La conversion du CO₂ en carburants/produits chimiques est une approche pour réduire les problèmes critiques du réchauffement climatique, de la pollution de l'environnement, causés par une concentration excessive de CO₂ dans l'atmosphère. Parmi les différentes stratégies de conversion du CO₂, la conversion photocatalytique du CO₂ est considérée comme une approche prometteuse. La photoréduction du CO₂ en CO, méthanol et autres composés organiques de valeur est un moyen attrayant pour répondre aux demandes d'énergie verte et à d'applications environnementales. Plusieurs recherches sur l'utilisation des HDL pour la photoréduction du CO₂ ont été étudiées. En utilisant le photocatalyseur ZnCuGa-LDHs, la conversion du CO₂ en méthanol a été de l'ordre de 88 % [217, 218]. La sélectivité catalytique élevée a été principalement attribuée à la liaison du CO₂ aux sites Cu-O-Zn et Cu-O-Ga pour former des composés d'hydrogénocarbonate. De plus, les MgIn-HDL ont

présenté une activité efficace par rapport à un simple hydroxyde métallique pour la photoréduction du CO₂ en CO [219].

D'autre part, les matériaux à base de HDL ont été utilisés pour la production de l'hydrogène via la réaction photodécomposition de l'eau sous l'irradiation solaire. MTi-HDL (M = Ni, Zn, Mg) a été utilisé par Evans et Duan, les photocatalyseurs absorbent dans la lumière visible ($E_g = 1,23$ eV) [220]. Les photocatalyseurs à base de Ti ont démontré une génération élevée. La quantité de l'hydrogène produite a été de l'ordre 31,4 mmol h⁻¹. L'échantillon Mg-Fe-HDL avec un rapport molaire Mg/Fe de 2/1 a montré les meilleures performances sous irradiation visible avec une quantité de l'hydrogène produite de 223 mol [121].

REFERENCES

- 1- Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L, The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on NonDestructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- 2- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C (2001), Hermann Jm. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *App. Cata. B : Environmental*. 31, 145-157.
- 3- Welham. A (2000), The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour*. 116, 140-143
- 4- Zollinger. H (1987), Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH.
- 5- Cooper. P (1995), Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press.
- 6- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO₂, *J.Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 160 (2003) 195-201.
- 7- Capon. M, Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Cultureet technique. 1999.

- 8- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24 (3), 209–238. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- 9- Servais. P. La matière organique dans les milieux naturels. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, 1999.
- 10- Pagga, U., & Brown, D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15(4), 479–491. doi:10.1016/0045-6535(86)90542-4
- 11- Belegald. J. (1987), Les colorants industriels, Encyclopédie médicochirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Edition techniques ; pp 5.
- 12- Hammami, S.; Bellakhal, N.; Oturan, N.; Oturan, M. A.; Dachraoui, M., Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study. *Chemosphere* 2008, 73 (5), 678-684.
- 13- Amalric, L., Guillard, C., Blanc-Brude, E., Pichat, P (1996). Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *Water Research*, 30(5), 1137–1142. doi:10.1016/0043-1354(95)00292-8
- 14- Chen. J. P, Wang. L, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere* 54, 397-404 2004.
- 15- Ghosh, D., Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300. doi:10.1016/s0169-1317(01)00081-3
- 16- AKZO. Z (2001), Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling, *Biochem. Eng. J.* 7, 279-84.
- 17- Stolte .M., Vieth .M (2001), Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus – What the Endoscopist can (and must) see, *ACTA Endosc.* 31(2)125-130
- 18- Lemonnier.M, Viguiet.M, Les textiles et leur entretien. Editions Jacques Lanore, Paris 7em, 2002, 104-105.
- 19- Majault. J, Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles,1961, 161.
- 20- Perrin. R, Scharef. J.P, Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995).

- 21- Rosenberg. N, Rousselin. X, P. Gervais. (1988), Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Documents pour le Médecin du Travail, 34, 111-114.
- 22- Iqbal. M, textile dyes, ministry of science & technology, Applied chemistry, 2008.
- 23- Howard. L. Needles, textile fibers, dyes, finishes, and processes, University of California, Davis Davis, 1986.
- 24- Hunger, K. (2003). Industrial Dyes. Chemistry, properties, applications. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- 25- Jacques Baron (2019), Les teintures - Fixation des colorants sur les fibres textiles , dans G. Gomez, Abécédaire de chimie organique, U. Montpellier.
- 26- Wilson. T.M (1907), The chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue, American Journal of Physiology 19, 647-670.
- 27- Greene J.C., Baughman G.L (1996), Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 23-30.
- 28- Zollinger. H (1991). Colour Chemistry Synthesis Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, VCH New York, 92-102.
- 29- Yuseuf. R.O., J.A. Sonibare (2004). Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. Global Nest Int. J., 6, 212-221
- 30- Kaushik G., M. Gopal , I.S. Thakur (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor. Bioresour. Technol., 101, 4296-4305.10.1016/j.biortech.2010.01.046
- 31- Manahan. S.E (1994). Environmental chemistry. Lewis publishing, 6e édition, Atlanta, GA, USA
- 32- Willmott N.J., J.T. Guthrie , G. Nelson (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. J. Soc. Dyers Colour., 114, 38-41. doi: 10.1111/j.1478-4408.1998.tb01943.x
- 33- Styliidi M, Kondarides. DI,Verykios XE (2003), mécanistes et étude cinétique de dégradation photocatalytique solaire induite par de l'acide Orange 7 dans une solution aqueuse de TiO₂ suspensions: Int J l'énergie photo-5 59 - 67.
- 34- Messina, P.V., Schulz, P.C. (2006) Adsorption of Reactive Dyes on Titania-Silica Mesoporous Materials. Journal of Colloid and Interface Science, 299, 305-320.<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.01.039>

- 35- Amalric, L., Guillard, C., Blanc-Brude, E., Pichat, P. (1996). Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *Water Research*, 30(5), 1137–1142. doi:10.1016/0043-1354(95)00292-8
- 36- Bereket, G., Arog, A. Z., Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 187(2), 338–343. doi:10.1006/jcis.1996.4537
- 37- Kiwi, J., Lopez, A., & Nadochenko, V. (2000). Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, 34(11), 2162–2168. doi:10.1021/es991406i
- 38- Arslan, I. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193–206. doi:10.1016/s0926-3373(00)00117-x
- 39- Clarke, E.A.; and Anliker, R. (1980). Organic dyes and pigments. *Handbook of Environmental Chemistry*, Hutzinger, Editor, Springer Verlag.
- 40- Specht K., Platzek T (1995), Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch.* 91 , 352-359.
- 41- Cartwright R.A (1983), Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds, *Environ. Health Persp.*, 4913-4919.
- 42- Chung K.T., Cerniglia C.E (1992) Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.* 277, 201-220.
- 43- Jung R., Steinle D., Anliker R(1992), A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30, 635-660.
- 44- Howland, R. H. (2016). Methylene Blue: The Long and Winding Road from Stain to Brain: Part 1. *Journal of Psychosocial Nursing and Mental Health Services*, 54(9), 21–24. doi:10.3928/02793695-20160818-01
- 45- Adriana Miculescu, L. Wiklund (2010), Methylene blue, an old drug with new indications, *Jurnalul Român de Anestezie Terapie intensivă*, 17, 35-41.
- 46- Wiklund, L., Basu, S., Miculescu, A., Wiklund, P., Ronquist, G., & Sharma, H. S. (2007). Neuro- and Cardioprotective Effects of Blockade of Nitric Oxide Action by

- Administration of Methylene Blue. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1122(1), 231–244. doi:10.1196/annals.1403.016
- 47- Faber, P., Ronald, A., & Millar, B. W. (2005). Methylthioninium chloride: pharmacology and clinical applications with special emphasis on nitric oxide mediated vasodilatory shock during cardiopulmonary bypass. *Anaesthesia*, 60(6), 575–587. doi:10.1111/j.1365-2044.2005.04185.x
- 48- Kifuani, K. M., Kifuani Kia Mayeko, A., Noki Vesituluta, P., Ilinga Lopaka, B., Ekoko Bakambo, G., Mbala Mavinga, B., & Muswema Lunguya, J. (2018). Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin. *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 12(1), 558. doi:10.4314/ijbcs.v12i1.43
- 49- Alzaydien, A. S (2009), Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto a low-cost natural Jordan Tripoli. *Amer. J. Environ. Sci.*, 5(3): 197-208.
- 50- Dinis-Ribeiro, M., & Moreira-Dias, L. (2008). There is no clinical evidence of consequences after methylene blue chromoendoscopy. *Gastrointestinal Endoscopy*, 67(7), 1209. doi:10.1016/j.gie.2007.12.04
- 51- Oz, M., Lorke, D.E., Petroianu, G.A. (2009). Methylene blue and Alzheimer's disease. *Biochemical Pharmacology*, 78, 927–932.
- 52- A. Kumar Yadav, C.K. Jain, D.S, Malik, Toxic characterization of textile dyes and effluents in relation to human health hazards, *Journal of Sustainable Environmental Research*. 3 (2014) 95-102.
- 53- J. Sima, P. Hasal, Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in a TiO₂/UV System, *Chemical Engineering Transactions*. 32 (2013), 79-84.
- 54- K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Journal of Biochemical Engineering*. 27 (2005) 83–93.
- 55- R. Ameta, S. Benjamin, A. Ameta, S.C, Ameta. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: A Review. *Materials Science Forum*. 734 (2012) 247–272. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>.
- 56- O. Legrini , E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, 93(1993) 671-698.
- 57- M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.

- 58- R. W. Matthews, Photocatalysis in water purification: Possibilities, Problems and Prospects., In Photocatalysis Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors). (1993) 121-138.
- 59- C. Dominiguez, J. Garcia, M. A. Pedraz, A. Torres, M. A. Galan, Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catal. Today*, 40 (1995) 85-101.
- 60- H. Hidaka, J. Zhao, K. Nohara, K. Kitamura, Y. Satoh, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed mineralization of non-ionic, cationic and anionic surfactants at TiO₂/ H₂O interfaces, In "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", D.F. Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), 1993.
- 61- D.S. Yilikal, Optical Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using Lignocellulose Modified TiO₂, *International Journal of Photochemistry and Photobiology*.2 (2017) 81- 84.
- 62- M. Khatamian, N. Daneshvar, S. Sabae, Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Brown NG by TiO₂ –UV Process, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 29(2010) 19-26.
- 63- S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147 (2009) 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018
- 64- H. Bun, J.P. Percherancier, B. Pouyet, Study of optimal experimental conditions in the photocatalytic degradation of an herbicide, *Environmental Technology*, 16 (1995).
- 65- P. K.J. Robertson. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Production*, 4(1996) 203–212. doi:10.1016/s0959-6526(96)00044-3
- 66- S. C. Ameta, R. Ameta, J. Vardia, Z. Ali, Photocatalysis: a frontier of photochemistry, *J. India Chem. Soc.* 76 (1999) 281-287.
- 67- CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.
- 68- J.M. Herrmann, p. 561 in Chapter 20, Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis, (559-584), in "Catalyst characterisation : Physical Techniques for Solid Materials", B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York (1994).

- 69- N. Serpone, E. Pelizzetti, *Photocatalysis : Fundamentals and Applications*, Eds. Jhon Wiley and Sons, NewYork (1989).
- 70- C. Kittel, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5e édition, Bordas, Paris (1983).
- 71- P. Y. Yu, M. Cardona, Chapter 1. Introduction. In *Fundamentals of Semiconductors*; Springer, 2010; pp 1–15.
- 72- J. K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu, J. Feldmann. Challenges and Prospects in Solar Water Splitting and CO₂ Reduction with Inorganic and Hybrid Nanostructures. *ACS Catal.* 2018 (3602–3635). <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00791>.
- 73- P.S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, *J. Environ. Biol.* 31(3) (2010) 247–249.
- 74- B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Environ. Sci. Health, Part A* 34 (1999) 1829–1838.
- 75- S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, *Mat. Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis. Materials Science and Engineering: B*, 150 (2008), 116–120. doi:10.1016/j.mseb.2008.02.002
- 76- M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, *Cata. Commun.* Synthesis of highly active nanocrystalline WO₃ and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water. *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1980–1984. doi:10.1016/j.catcom.2009.07.014
- 77- J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A.. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. *Catalysis Today*, 54(1999), 353–367. doi:10.1016/s0920-5861(99)00196-0
- 78- J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- 79- Solar Photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Editorial CIEMAT, Madrid, Spain, (1999) 54.
- 80- C. Suwanchawalit, S. Wongnawa. Influence of calcination on the microstructures and photocatalytic activity of potassium oxalate-doped TiO₂ powders. *Applied Catalysis A: General*, 338(2008), 87–99. doi:10.1016/j.apcata.2007.12.029

- 81- R. Vinu, G. Madras, Environmental remediation by photocatalysis, *J. Indian Institute Sci.* (2010) 189
- 82- CARP, O. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004
- 83- Mills, A., & Le Hunte, S. (1997). An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 1–35. doi:10.1016/s1010-6030(97)00118-4
- 84- B. Ipek, B. D. Uner. On the Limits of Photocatalytic Water Splitting. In *Water Chemistry*; 2019; pp1–23. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89235>
- 85- Herrmann J. M, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catalysis Today* 24, 1-2 (1995) 157-164.
- 86- Herrmann J.-M, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53, 1 (1999) 115-129.
- 87- N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti. Subnanosecond Relaxation Dynamics in TiO₂ Colloidal Sols (Particle Sizes $R_p = 1.0-13.4$ Nm). Relevance to Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 16655–16661. <https://doi.org/10.1021/j100045a027>.
- 88- H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), 5234–5244. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- 89- V. Goetz, J.P. Cambon, D. Sacco, G. Plantard. Modeling aqueous heterogeneous photocatalytic degradation of organic pollutants with immobilized TiO₂. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2009) 532–537. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2008.06.013>
- 90- M.M. Schubert, S. Hackenberg, A.C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R.J. Behm. CO Oxidation over Supported Gold Catalysts—“Inert” and “Active” Support Materials and Their Role for the Oxygen Supply during Reaction. *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 113-122.
- 91- G. Chester, M. Anderson, H. Read, S. Esplugas. A jacketed annular membrane photocatalytic reactor for wastewater treatment: degradation of formic acid and atrazine. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 71 (1993) 291-297.

- 92- M. Muneer, S.J. Das, V.B. Manilal, A. Haridas. Photocatalytic degradation of wastewater pollutants: titanium dioxide-mediated oxidation of methyl vinyl ketone. *J. Photochem. Photobiol. A* 63 (1992), p. 107 Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure and H. Kazouan. On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters *J. Photochem. Photobiol. A* 91 (1995), p. 137
- 93- H. Inokawa, S. Nishimoto, Y. Kameshima, M. Miyake. Promotion of H₂ production from ethanol steam reforming by zeolite basicity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 15195-15202.
- 94- Pugh, Kathleen C., Douglas J. Kiserow, Jack M. Sullivan, and John H. Jr. Grinstead. “Photocatalytic Destruction of Atrazine Using TiO₂ Mesh.” *ACS Symp. Ser.* 607; no. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 5 (1995): 174-94.
- 95- Brezová, Vlasta, Alzbeta Blazkova, Mirko Breznan, Peter Kottas, and Michal Ceppan. “Phenol Degradation on Glass Fibers with Immobilized Titanium Dioxide Particles.” *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, no. 5 (1995): 788-94.
- 96- Xu, Yiming, and Cooper H. Langford, Enhanced Photoactivity of a Titanium(IV) Oxide Supported on ZSMS and Zeolite A at Low Coverage. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99(21):11501-11507.
- 97- I.J. Ochuma, O.O. Oluwapomile, P.F. Robert, S. Pollington, A. Wagland, J.M. Winterbottom. Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification; *Catalysis Today* 128 (2007) 100-107.
- 98- N. Muradov. Solar detoxification of Nitroglycerine-contaminated water using Immobilized Titania, *Solar Energy*, 52 (1994), p. 283.
- 99- M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta, M. Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂. *Catal. Lett.* 51, 53 (1998). doi:10.1023/a:1019020614336
- 100- D.A.H. Cunningham, W. Vogel, H. Kageyama, S. Tsubota, M. Haruta. (1998). The Relationship between the Structure and Activity of Nanometer Size Gold When Supported on Mg(OH)₂. *Journal of Catalysis*, 177(1), 1–10. doi:10.1006/jcat.1998.2050
- 101- J. Llorca, J. Dalmon, P. Ramírez de la Piscina, N. Homs. In situ magnetic characterisation of supported cobalt catalysts under steam-reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 243(2003)261-269.

- 102- M.C. Sánchez-Sánchez, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro. Ethanol steam reforming over Ni/La–Al₂O₃ catalysts: Influence of lanthanum loading. *Catalysis Today*, 129(2007)336-345.
- 103- C.H. Bartholomew. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60.
- 104- U. Lassi, M. Hietikko, K. Rahkamaa-Tolonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, R.L. Keiski. Deactivation Correlations over Pd/Rh Monoliths: The Role of Gas Phase Composition. *Topics in Catalysis*, 30/31(2004)457–462. doi:10.1023/b:toca.0000029790.53864.4a
- 105- S. Desportes D. Steinmetz, M. Hemati, K. Philippot, B. Chaudret, Production of supported asymmetric catalysts in a fluidised bed, *Powder Technology*, 157(2005)12-19, (2005)
- 106- Olla, T., Ibraikulov, O. A., Ferry, S., Boyron, O., Méry, S., Heinrich, B., ... Leclerc, N. (2019). Benzothiadiazole Halogenation Impact in Conjugated Polymers, a Comprehensive Study. *Macromolecules*. doi:10.1021/acs.macromol.9b01760
- 107- H. Metteeo, J. Otwsos, and M. Calvin, Solar induced water splitting with p/n heterotype photochemical diodes: n-Fe₂O₃/p-GaP, *Solar Energy Materials*, vol.4, issue.4, p.443, 1981. doi: 10.1016/0165-1633(81)90020-4
- 108- R. M. Cornell, U. Schwertmann,. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
- 109- L. Pauling, S.B. Hendricks, J. Amer. The crystal structures of hematite and corundum, *Journal of the American Chemical Society*, 47(1925)781-790
- 110- T. D. Glotch, R. G. Rossman. Mid-infrared reflectance spectra and optical constants of six iron oxide/oxyhydroxide phases. *Icarus*, 204(2009)663–671. doi:10.1016/j.icarus.2009.07.024
- 111- A. Boudjemaa, M. Trari. Photo-catalytic hydrogen production over Fe₂O₃ based catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 7684-7689.
- 112- A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab et A. Bouguelia. Physical and photoelectrochemical characterizations of □-Fe₂O₃. Application for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4268-4274.

- 113- M. Chirita, I. Grozescu, Fe₂O₃ – Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Applications, Chemical Bulletin of Politehnica University of Timisoara. 54 (2009) 1.
- 114- M. Valášková, J. Tokarský, J. Pavlovský, T. Prostějovský, K. Kočí, α -Fe₂O₃ Nanoparticles/Vermiculite Clay Material: Structural, Optical and Photocatalytic Properties, Materials, 12 (2019) 1880.
- 115- M.R. Joya, J. Barón-Jaimez, J. Barba-Ortega, Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles, Journal of Physics: Conference Series. 466 (2013) 012004
- 116- W.R.W. Ahmad, M.H. Mamat, A.S. Zoolfakar, Z. Khusaimi, M. Rusop, A review on hematite α -Fe₂O₃ focusing on nanostructures, synthesis methods and applications, IEEE Student Conference on Research and Development (SCORED). 2016.
- 117- P. Baldrian , V. Merhautova , J. Gabriel , F. Nerud , P. Stopka , M. Hrubý, M.J. Beneš, Decolorization Of Synthetic Dyes By Hydrogen Peroxide With Heterogeneous Catalysis By Mixed Iron Oxides, Applied Catalysis B. 66 (2006) 258-264.
- 118- G. Zelmanov, R. Semiat. Iron (3) Oxide-Based Nanoparticles As Catalysts In Advanced Organic Aqueous Oxidation, Water Research. 42(2008) 492-498.
- 119- A. Boudjemaa, A. Rebahi, B. Terfassa, R. Chebout, T. Mokrani, K. Bachari, N.J. Coville, Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation, Solar Energy Materials and Solar Cells. 140 (2015) 405–411.
- 120- J.S.de. Oliveira, M.A. Mazutti, E.A. Urquieta-González, E.L. Foletto, S.L. Jahn, Preparation of Mesoporous Fe₂O₃-Supported ZSM-5 Zeolites by Carbon- Templating and their Evaluation as Photo-Fenton Catalysts to Degrade Organic Pollutant. Materials Research. 19(2016) 1399–1406.
- 121- H. Zazoua, A. Boudjemaa, R. Chebout, K. Bachari, Enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light over a material based on magnesium ferrite derived from layered double hydroxides (LDHs), International Journal of Energy Research. 38 (2014) 2010–2018.
- 122- P.O. Ferreira, L. O. Alves, D. X. Gouveia, A. G. S. Filho, J.C. Paiva, and J.M.Filho. Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg-Fe-based hydrotalcite compounds; Solid State Chemistry 177 (2004) 3058-3069.

- 123- H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; *Materials Research Bulletin* 43 (2007)1448-1455.
- 124- C. D. Hoyo; Layered double hydroxides and human health: An overview; *Applied Clay Science* 36 (2007) 103-121.
- 125- D. Roy, A. Forano, C. El Malki, J. P. Besse ; Anionic clays: Trends in Pillaring Chemistry, Ocelli, M.L; *Synthesis of Microporous Materials*; *Applied Clay Science* 2 (1992)108-169.
- 126- ZP. Xu, G. Stevenson, CQ. Lu, GQ Lu (2006). Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions, *Journal of Physics and Chemistry B*.110, 16923-16929. doi:10.1021/jp062281o.
- 127- PJ. Sideris, UG. Nielsen, Z. Gan, CP. Grey (2008). Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy, *Science*. 321, 113-117. doi:10.1126/science.1157581.
- 128- Q. Wang, D. O'Hare (2012b). Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chemistry Review*. 112, 4124-4155. doi:10.1021/cr200434v.
- 129- GR. Williams, DO. Khan AI 'Hare (2006). Mechanistic and kinetic studies of guest ion intercalation into layered double hydroxides using time-resolved, in-situ X-ray powder diffraction. In: Duan X, Evans DG (eds), *Layered double hydroxides. Structure Bonding* (Berlin) 119, 161–192. doi:10.1007/430_002.
- 130- G.W. Brundley, S. Kikkawa. Thermal behavior of hydrotalcite and of anion-exchanged forms of hydrotalcite. *Clays and Miner*, 28 (1980) 87 – 91.
- 131- F. Millange, R. Walton, L. Lei, D. O'Hare. Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chemistry of Materials*,12(2000)1990-1994. doi:10.1021/cm0002057
- 132- D. Homsî, JA. Rached, S. Aouad, C. Gennequin, E. Dahdah, J. Estephane, H.L. Tidahy, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad (2017). Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Cu/Co-Mg-Al-based catalysts pre-pared by hydrotalcite route. *Environmental Science Pollution Research* 24:9907–9913. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7480-9>

- 133- T. Sheng, Z. Zhang, Y. Hu, Y. Tao, J. Zhang, Z. Shen, J. Feng, A. Zhang (2019) Adsorption of phosphorus by using magnetic Mg–Al-, Zn–Al- and Mg–Fe-layered double hydroxides: comparison studies and adsorption mechanism. *Environmental Science Pollution Research* 26: 7102–7114. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04191-5>
- 134- L. Wu, B. Peng, Q. Li, Q. Wang, Yan, Xu, Q. Lin, C. Ji (2019). Formation of high crystalline LDH sludge for removing Cu and Zn from wastewater by controlled double-jet precipitation. *Environment Science Pollution Research* 26:19665–19675. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05161-7>
- 135- A. Razzaq, S. Ali, M. Asif, S.-I In. (2020). Layered Double Hydroxide (LDH) Based Photocatalysts: An Outstanding Strategy for Efficient Photocatalytic CO₂ Conversion. *Catalysts*, 10(10), 1185. doi:10.3390/catal10101185.
- 136- M. Zabados, A. Adél Ádám, P. Traj, S. Muráth, K. Baán, P. Bélteky, I. Pálinkó. (2020). Mechanochemical and wet chemical syntheses of CaIn-layered double hydroxide and its performance in a transesterification reaction compared to those of other Ca₂M(III) hydrocalumites (M: Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga) and Mg(II)-, Ni(II)-, Co(II)- or Zn(II)-based hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, 391, 282–297. doi:10.1016/j.jcat.2020.07.038.
- 137- S. Naseem, B. Gevers, R. Boldt, F.J.W.J. Labuschagné, A. Leuteritz. (2019). Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. *RSC Advances*, 9(6), 3030–3040. doi:10.1039/c8ra10165e
- 138- LPF. Benício, RA. Silva, JA. Lopes, D. Eulálio, RM. Menezes dos Santos, LA de Aquino, L. Vergütz, RF. Novais, LM. da Costa, FG. Pinto, L. Jairo Tronto (2015). Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revisita Brasileira Ciencia de Solo*, 39:1-13. DOI: 10.1590/01000683rbc20150817
- 139- L. Perrin, J. Bourgois et V. Laforest. Piégeage du CrVI par les boues d'hydroxydes polymétalliques. *Colloque Eau, Déchets et Développement Durable*, Alexandrie, Egypte (2010)311- 317.
- 140- R. Allmann, H.P. Jepsen, Structure of hydrotalcite, *N. Jhb. Miner. Mh.*, 123 (1969) 544- 551
- 141- C. Depège, C. Forano, A. De Roy, J.P. Besse. [Cu-Cr] layered double hydroxides by CrO₄²⁻ and Cr₂O₇²⁻ oxometallates. *Mol. Cryst.Liq. Cryst.* 224 (1994) 161–166.

- 142- E.L. Crepaldi, J.B. Valim. Layered double hydroxides: structure, synthesis, properties and applications. *Quimica Nova* 21, (1998) 300–311.
- 143- C. Gomes, Z. Mir, R.S. Sampaio, A. Bastos, J. Tedim, F. Maia, C. Rocha, M. Ferreira. (2019). On the use of ZnAl layered double hydroxide (LDH) to extend the service life of reinforced concrete. *Frontiers Material* (in review).
- 144- Y.W. You, H. Zhao, G.F. Vance; Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide; *Applied Clay Science* 21(2002) 217-226.
- 145- A. Vaccari; Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays; *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- 146- Y.W. You, H. Zhao, G.F. Vance; Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces; Physicochemical and Engineering Aspects* 205 (2002) 161-172.
- 147- L. P. Cardoso, J. B. Valim; Study of acids herbicides removal by calcined Mg-Al-CO₃ LDH; *Physics and Chemistry of Solids* 67 (2006) 987-993.
- 148- Q. Wang, D. O'Hare. (2012). Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets. *Chemical Reviews*, 112(7), 4124–4155. doi:10.1021/cr200434v
- 149- W. Reichle. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. *Journal of Catalysis*, 94(1985) 547–557. doi:10.1016/0021-9517(85)90219-2
- 150- R. E. Johnsen, P. Norby. (2009). A Structural Study of Stacking Disorder in the Decomposition Oxide of MgAl Layered Double Hydroxide: A DIFFaX+ Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(44), 19061–19066. doi:10.1021/jp9068448
- 151- K. L. Erickson, T. E. Bostrom, R. L. Frost. (2005). A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM. *Materials Letters*, 59(2-3), 226–229. doi:10.1016/j.matlet.2004.08.035
- 152- Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He; Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio; *State Chemistry* 179 (2006) 708-715
- 153- F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11, 173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-k.

- 154- EL. Crepaldi, PC. Pavan, JB. Valim (2000), Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation, *Journal of Material Chemistry* 10, 1337–1343.
- 155- JT. Kloprogge, L. Hickey, RL. Frost (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry* 177:4047–4057. <https://doi.org/10.1016/j.js.sc.2004.07.010>
- 156- R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, C. Liu (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Process Technol* 81:201 – 209. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00012-2)
- 157- K. Klemkaite, I. Prosycevas, R. Taraskevicius, A. Khinsky, A. Kareiva (2011). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry* 9:275 –282. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0007-9>
- 158- S. Miyata (1980). Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay Clay Minerals* 28:50 –56. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280107>
- 159- I. Pausch, HH. Lohse, K. Schtirmann, R. Alhmann (1986). Syntheses of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 34: 507–510.
- 160- FAP. Cavalcanti, A. Schutz, P. Biloen (1987). Interlayer Accessibility in Layered Double-Metal Hydroxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 31: 165-174.
- 161- Xu ZP, Lu GQ (2005). Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. *Chemistry Materials* 17: 1055-1062.
- 162- Jing F, Zhang Y, Luo S, Chu W, Qian W (2010). Nano-size MZnAl (M= Cu, Co, Ni) metal oxides obtained by combining hydrothermal synthesis with urea homogeneous precipitation procedures. *Applied Clay Science*. 48: 203-207.
- 163- Othman, M. R., Helwani, Z., Martunus, Fernando, W. J. N. (2009). Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*, 23: 335–346.
- 164- Meng, X., Feng, M., Hong Zhang, H., Ma, Z., and Zhang, C, (2017). Solvothermal synthesis of cobalt/nickel layered double hydroxides for energy storage devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 695 : 3522-3529.

- 165- Hafiz MK, Othman MR, Aziz N (2009). Characteristics of Hydrotalcite Synthesized From A Solvothermal Method. *Nanoscience and Nanotechnology*, 1136: 454
- 166- Hafiz MK, Othman MR, Aziz N (2009). International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, UITM, 18: 151–156.
- 167- Li K, Wang G, Li D, Lin Y, Duan X, (2013). Intercalation assembly method and intercalation process control of layered intercalated functional materials. *Chinese Journal of Chemistry Engineering*. 21: 453–62.
- 168- Chagas LH, De Carvalho GSG, Do Carmo WR, San Gil RAS, Chiaro SSX, Leitao AA, Diniz R, De Sena LA, Achete CA (2015). MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition. *Materials Research Bulletin*, 64:207–215.
- 169- Arai Y, Ogawa M (2009). Preparation of Co–Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Applied Clay Science*. 42: 601–604.
- 170- Prince J, Montoya A, Ferrat G, Valente JS (2009). Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application. *Chemistry Materials* 21: 5826–5835.
- 171- Prinetto F, Ghiotti G, Graffin P, Tichit D (2000). Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39: 229–247.
- 172- Kannan S. Jasra RV (2000). Microwave assisted rapid crystallization of Mg±M(III) hydrotalcite where M(III)~Al, Fe or Cr. *Journal of Materials Chemistry* 10:2311-2314.
- 173- Paredes SP, Fetter G, Bosch P, Bulbulian S (2006). Sol-gel synthesis of hydrotalcite - like compounds. *Journal of Materials Sciences* 41: 3377–3382.
- 174- C.S. Swamy, S. Kannan, S.Velu, Main Group Elements and their Compounds. Kumar Das V.G. (Ed.), New Delhi(1996).
- 175- C. Busetto, G. Del Piero, G. Hanara, F. Trifiro and A. Vaccari, J. "Catal.catalysts for low-temperature methanol synthesis.preparation of cu-zn-Al mixed oxides via hydrotalcitelike precursors", 85(1984)260
- 176- Fetter, A. L., & Svidzinsky, A. A. (2001). Vortices in a trapped dilute Bose-Einstein condensate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), R135–R194. doi:10.1088/0953-8984/13/12/201

- 177- Kang, H.-W., Tabata, Y., & Ikada, Y. (1999). Fabrication of porous gelatin scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20(14), 1339–1344. doi:10.1016/s0142-9612(99)00036-8
- 178- El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S., & Alhaija, M. A. (2010). Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 750–757. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.002
- 179- Toraiishi, T., Nagasaki, S., & Tanaka, S. (2002). Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 22(1-2), 17–23. doi:10.1016/s0169-1317(02)00108-4
- 180- Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., & Arab, L. (2012). Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chemical Engineering Journal*, 187, 142–149. doi:10.1016/j.cej.2012.01.112
- 181- Oliveira, I., Sousa, A., Ferreira, I. C. F. R., Bento, A., Estevinho, L., & Pereira, J. A. (2008). Total phenols, antioxidant potential and antimicrobial activity of walnut (*Juglans regia* L.) green husks. *Food and Chemical Toxicology*, 46(7), 2326–2331. doi:10.1016/j.fct.2008.03.017
- 182- Zhang, J., Wang, T., Liu, P., Liu, S., Dong, R., Zhuang, X., ... Feng, X. (2016). Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 9(9), 2789–2793. doi:10.1039/c6ee01786j
- 183- Yousef, A., Barakat, N. A. M., EL-Newehy, M. H., Ahmed, M. M., & Kim, H. Y. (2015). Catalytic hydrolysis of ammonia borane for hydrogen generation using Cu(0) nanoparticles supported on TiO₂ nanofibers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 470, 194–201. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.02.004
- 184- S. Kerchich, R. Chebout, A. Barama, K. Bachari. New way for iron introduction in LDH matrix used as catalysts for Friedel–Crafts reactions, *Arabian Journal of Chemistry*.10 (2017).
- 185- Basu D, Das A, Stockelhuber WK, Waagenknecht U, Heinrich G (2014). Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Progress in Polymer Science* 39(3), 594–626
- 186- Gehad Y. Abo el-Reesh, Ahmed A. Farghali, Mohamed Taha, Rehab K. Mahmoud. Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their

- enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal (2020) 10:587.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-57519-4>
- 187- Kameda, T., Kondo, E., Yoshioka, T. (2015). Treatment of Cr(VI) in aqueous solution by Ni–Al and Co–Al layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e75–e80. doi:10.1016/j.jwpe.2014.12.001
- 188- Miyata S (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Minerals* 31; 305–311.
- 189- He, X., Qiu, X., Chen, J. (2017). Preparation of Fe(II)–Al layered double hydroxides: Application to the adsorption/reduction of chromium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 362–374. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.12.053
- 190- He, X., Zhong, P., Qiu, X (2018). Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil by Fe (II)-Al layered double hydroxide. *Chemosphere* 210, 1157–1166
- 191- Chao, H.-P., Wang, Y.-C., Tran, H.N (2018). Removal of hexavalent chromium from groundwater by Mg/Al-layered double hydroxides using characteristics of in-situ synthesis, *Environmental Pollution*, doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.033
- 192- Kano, N., Zhang, S. (2019). Adsorption of Heavy Metals on Layered Double Hydroxides (LDHs) Intercalated with Chelating Agents. *Advanced Sorption Process Applications*. doi:10.5772/intechopen.80865
- 193- Jawad, A., Liao, Z., Zhou, Z., Khan, A., Wang, T., Ifthikar, J., Chen, Z. (2017). Fe-MoS₄: An Effective and Stable LDH-Based Adsorbent for Selective Removal of Heavy Metals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(34), 28451–28463. doi:10.1021/acsami.7b07208
- 194- Jaiswal, A., Chattopadhyaya, M. C. (2017). Synthesis and characterization of novel Co/Bi-layered double hydroxides and their adsorption performance for lead in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2457–S2463. doi:10.1016/j.arabjc.2013.09.010
- 195- Ma, L., Wang, Q., Islam, S. M., Liu, Y., Ma, S., Kanatzidis, M. G. (2016). Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS₄²⁻ Ion. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2858–2866. doi:10.1021/jacs.6b00110

- 196- Ma, S., Huang, L., Ma, L., Shim, Y., Islam, S. M., Wang, P., Kanatzidis, M. G. (2015). Efficient Uranium Capture by Polysulfide/Layered Double Hydroxide Composites. *Journal of the American Chemical Society*, 137(10), 3670–3677. doi:10.1021/jacs.5b00762
- 197- Zhang, X., Yan, L., Li, J., Yu, H. (2019). Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.jcis.2019.12.028
- 198- Ding, Y., Alpay, E., (2001). High Temperature Recovery Of CO₂ From Flue Gases Using hydrotalcite Adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 79, 45-51. doi.org/10.1205/095758201531130
- 199- Aschenbrenner O, McGuire P, Alsamaq S, Wang J, Supasitmongkol S, Al-Duri B, Styring P, Wood J (2011). Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1711-1721. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.09.019
- 200- Yong Z, Rodrigues A.r. E (2002). Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energy Conversion and Management*, 43, 1865-1876.
- 201- Bhatta LKG, Subramanyam S, Chengala MD, Olivera S, Venkatesh K (2015). Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review, *Journal of Cleaner Production*, 103, 171-196.
- 202- Ding Y, Alpay E (2001), High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent, *Process Safety and Environmental Protection*, 79, 45-51
- 203- Ding Y, Alpay E (2000). Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 55, 3461-3474.
- 204- Hanif, A., Dasgupta, S., Divekar, S., Arya, A., Garg, M. O., Nanoti, A.,(2014). A study on high temperature CO₂ capture by improved hydrotalcite sorbents. *Chemical Engineering Journal*. 236, 91-99.(DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.076>)
- 205- van Dijk, E., Walspurger, S., Cobden, P., van den Brink, R., 2011. Testing of hydrotalcite based sorbents for CO₂ and H₂S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *Energy Procedia*. 4, 1110-1117.(DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.162)
- 206- Tichit D, Coq B (2003). Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials, *CATTECH*, 7, 206- 217

- 207- Basile F, Basini L, Amore MD, Fornasari G, Guarinoni A, Matteuzzi D, Piero GD, Trifirò F, Vaccari A (1998) Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features, *Journal of Catalysis*, 173, 247-256.
- 208- Basile F, Benito P, Fornasari G, Vaccari A (2010), Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production, *Applied Clay Science*, 48, 250-259.
- 209- Velu S, Suzuki K, Okazaki M, Kapoor MP, Osaki T, Ohashi F (2000), Oxidative Steam Reforming of Methanol over CuZnAl(Zr)-Oxide Catalysts for the Selective Production of Hydrogen for Fuel Cells: Catalyst Characterization and Performance Evaluation, *Journal of Catalysis* 194, 373-384.
- 210- Qi C, Amphlett JC, Peppley BA (2009), Stability of NiAl layered double hydroxides derived catalysts for the steam reforming of methanol, *Catalysis Communications*, 11, 71-76.
- 211- Lucrédio AF, Bellido JDA, Assaf EM (2010), Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions, *Applied Catalysis A: General*, 388, 77-85.
- 212- Muñoz M, Moreno S, Molina R (2012). Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 18827- 18842.
- 213- Fuentes EM, da Costa Faro Júnior A, de Freitas Silva T, Assaf JM, Rangel MdC (2011), A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS, *Catalysis Today*, 171, 290-296.
- 214- Nishida K, Atake I, Li D, Shishido T, Oumi Y, Sano T, Takehira K (2008), Effects of noble metal doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting “memory effect” of hydrotalcite, *Applied Catalysis A: General*, 337, 48-57.
- 215- Jabłońska M, Palomares AE, Chmielarz L (2013) NO_x storage/reduction catalysts based on Mg/Zn/Al/Fe hydrotalcite-like materials, *Chemical Engineering Journal*, 231, 273-280.
- 216- Wang SH, Wang YB, Dai YM, Jehng JM (2012). Preparation and characterization of hydrotalcite-like compounds containing transition metal as a solid base catalyst for the transesterification, *Applied Catalysis A: General*, 439-440, 135-141.

- 217- Ahmed, N.; Shibata, Y.; Taniguchi, T.; Izumi, Y (2011). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. *Journal of Catalysis*, 279, 123–135.
- 218- Ahmed, N.; Morikawa, M.; Izumi, Y (2012). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts. *Catalysis Today*, 185, 263–269.
- 219- Teramura K., S. Iguchi, Y. Mizuno, T. Shishido and T. Tanaka (2012), Photocatalytic conversion of CO₂ in water over layered double hydroxides. *Angew. Chemistry*, 124, 8132.
- 220- Duan, X., Lu, J., & Evans, D. G. (2011). Assembly Chemistry of Anion-intercalated Layered Materials. *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, 375–404. doi:10.1016/b978-0-444-53599-3.10017-4

CHAPITRE II

*Techniques expérimentales, outils
de caractérisations et appareillages*

II.1 Introduction

Diverses méthodes de caractérisation ont été utilisées pour déterminer la composition, la texture et la structure des catalyseurs étudiés. Une bonne connaissance des différentes propriétés des solides peut expliquer les changements dans le comportement de ces derniers dans les réactions catalytiques et photocatalytiques. Pour ce travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses tels que l'analyse thermique (ATG/DTG), la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), spectromètre de fluorescence X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), réflectance diffuse (RD), la conductivité électrique et l'étude photo-électrochimique (PEC). L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés. Toutefois, l'établissement de la corrélation entre les propriétés physico-chimiques et les performances d'un catalyseur demandent l'utilisation de techniques de caractérisation in situ permettant de se rapprocher des conditions in situ de la réaction.

II.1.2 Diffraction des rayons X

Principe

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. L'étude est basée sur la relation de Bragg [1]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

Où;

n: entier correspondant à l'ordre de diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (= 1,5418 Å),

d: distance inter-réticulaire (Å),

θ : angle de diffraction.

La production de rayons X est créée lors de l'impact d'électrons, émis par une cathode chauffée et accélérés par un champ électrique, sur une anode métallique appelée anticathode. Les diagrammes obtenus sont des diffractogrammes représentant l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Cette méthode permet de déterminer à partir de tables cristallographiques ASTM (American Society for Testing Materials) ou des fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) la structure et la phase cristalline des matériaux, ainsi que la taille et l'orientation des grains. À

chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme).

La diffraction X sur poudre permet aussi de vérifier la pureté des phases préparées et de remonter à leurs caractéristiques structurales (dimensionnalité, état de désordre, paramètres de maille,.....). Le calcul de la taille des cristallites D , a été entrepris en utilisant la relation de Scherrer [2]:

$$D = 0,89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{II.2})$$

Où

D : la taille des particules (nm),

λ : la longueur d'onde,

β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

Appareillage

Les phases ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX, Bruker D8). Le goniomètre est équipé d'un monochromateur, constitué d'une lame en graphite, placé devant un détecteur à scintillation (NAI). La radiation $\lambda_{\text{Cu}} (\text{K}\alpha) = 1,54184 \text{ \AA}$ sur la plage 2θ (7 - 80°) est avec une alimentation du tube : 33 kV, 45 mA.



Figure II. 1 : Le diffractomètre D8 Advance Eco (de marque Bruker)

II.1.3 Analyse élémentaire

Le spectromètre de fluorescence de rayon X (FRX) est une méthode d'analyse spectroscopique de la matière basée sur le principe de la fluorescence des rayons X. C'est

l'une des méthodes les plus couramment utilisés pour la détermination qualitative et quantitative de la composition élémentaire d'un échantillon.

Principe

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

Appareillage

La composition chimique des matériaux utilisés a été déterminée par le spectromètre de fluorescence X Rigaku "ZSX Primus II". L'analyse identifie et détermine la plupart des éléments chimiques (U). L'appareil est doté d'un tube de 30 microns avec une micro analyse pour analyser des échantillons aussi petits que 500 μm .



Figure II. 2 : Spectromètre de fluorescence à rayons X de tube ZSX Primus II

II.1.4 Thermogravimétrie (ATG/DTG)

Principe

L'analyse thermique gravimétrique ATG/DTG est une technique expérimentale basée sur la mesure de la variation de la masse en fonction de la température ou du temps, sous atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique est souvent reportée avec sa dérivée DTG. Les mesures ATG/DTG fournissent des informations sur la stabilité thermique d'un produit, ainsi que sa composition chimique. D'autres effets peuvent être observés à savoir ; la diminution de la masse, la décomposition, l'évaporation, la réduction (souvent en atmosphère réductrice), la désorption et la sublimation. La perte de masse n'est visible que si un processus se produit, par exemple, lorsqu'un composant volatil est perdu.

Appareillage

Les mesures ATG et DTG ont été réalisées sur un appareil d'analyse thermique (modèle SDT Q 600-TA). L'échantillon a été chauffé de la température ambiante à 900 ° C sous un écoulement de N₂ avec une vitesse de chauffage de 10 °C min⁻¹.



Figure II. 3 : Appareil d'analyse thermique (modèle SDT Q 600-TA).

II.1.5 Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge est l'une des méthodes les plus utilisées en catalyse. Son application la plus usuelle dans ce domaine consiste en la détermination et l'identification des liaisons chimiques de la structure du catalyseur. Elle sert aussi à la détermination des espèces adsorbées et l'étude de la chimisorption des espèces à la surface du catalyseur pour expliquer les propriétés et la réactivité des catalyseurs. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge

à transformée de Fourier (JASCO FT/IR-4200). Les principales bandes dues aux vibrations de la structure des catalyseurs sont observées entre 200 et 1800 cm^{-1}

Principe

Un spectre infra-rouge est généralement obtenu en faisant passer un rayonnement infra-rouge dans un échantillon et en déterminant quelle fraction du rayonnement incident est absorbée à une énergie particulière. L'énergie à laquelle tout pic du spectre d'absorption apparaît correspond à la fréquence de vibration d'une partie de l'échantillon. Les données sont converties sous forme numérique par un convertisseur analogique-numérique et transférées à l'ordinateur pour une transformation de Fourier.

Appareillage

Les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker alpha, caractérisé par une séparatrice KBr, résolution : 0,1 - 0,5 cm^{-1} , gamme spectrale : 4000 - 375 cm^{-1} , précision en longueur d'onde: 0,01 cm^{-1} . Pour caractériser nos catalyseurs par cette technique d'analyse, les échantillons sous forme de poudre sont pastillés dans du KBr (1 mg de l'échantillon dans 150 mg de KBr).

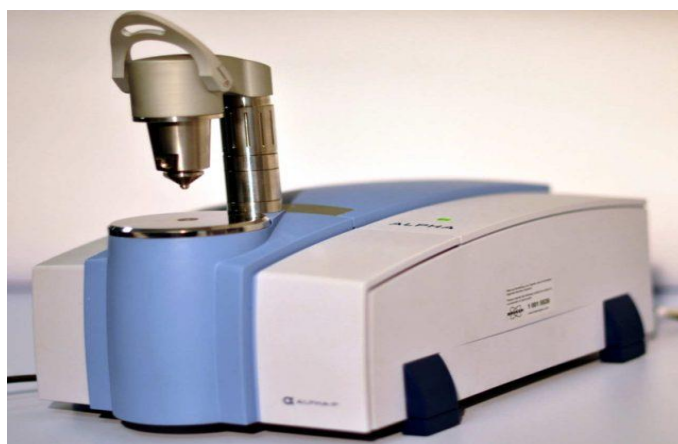


Figure II. 4 : Spectromètre IRTF Bruker alpha

II.1.6 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste à balayer la surface d'un échantillon à analyser par un faisceau d'électrons primaires issus du faisceau incident. La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases. Dans l'étude de

catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des méthodes de préparation étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique.

Principe

Le principe consiste à balayer la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau mince d'électrons accélérés. Les électrons sont alors réémis de la surface de l'échantillon vers des détecteurs. Les signaux des détecteurs sont transcrits sur un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. La diffusion du faisceau d'électrons dans un matériau ressemble à une poire d'interaction avec divers signaux produits, qui permettent de former les images ou d'analyser quantitativement le matériau. La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal dépend également de son incidence par rapport aux familles de plans cristallins.

Appareillage

La morphologie des matériaux a été visualisée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope FEI Quanta200 fonctionnant à 20 kV. Le Quanta 200 ESEM FEG de FEI est un type spécial de MEB haut performance. Il est équipé d'un canon à émission de champ Schottky (FEG) pour une résolution spatiale optimale. L'instrument peut être utilisé en mode vide poussé (HV), en mode vide bas (LV) et en mode ESEM (Environmental SEM). Cela permet d'étudier des échantillons à des pressions allant jusqu'à 20 Torr. Le microscope est équipé d'un système à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) Oxford Inca pour l'analyse chimique. Des analyses qualitatives et quantitatives, une cartographie élémentaire et des balayages linéaires peuvent être effectués.



Figure II. 5 : Microscope FEI Quanta 200

II.1.7 Spectrophotomètre UV-Vis

La réflectance diffuse à spectrophotomètre UV-Visible est une technique classique permettant la détermination des propriétés optiques des solides. Pour les semi conducteurs elle est utilisée pour estimer la valeur de la bande interdite (band gap) et le coefficient d'absorption α .

Principe

L'échantillon est illuminé par un faisceau de lumière monochromatique, émet des rayons réfléchis et des rayons diffusés non directionnels. La sphère d'intégration recueille tous les rayons diffusés, puis elle les oriente vers le détecteur UV-visible sous forme de rayons monodirectionnels. Cependant le rayon réfléchi est annulé par la sphère d'intégration. La théorie de la réflectance diffuse a été développée par **Munk-kubelka** (1931), la mesure du coefficient d'absorption est régit par la relation suivante [3- 5]:

$$\alpha = \frac{k}{S} = \frac{(1 - R)^n}{2R} \quad (\text{II.3})$$

où,

k : coefficient d'absorption,

S : coefficient de réflectance diffuse,

R : réflectance diffuse.

$$(\alpha h\nu)^n = a(h\nu - E_g) \quad (\text{II.4})$$

où,

h : constante de Planck,

ν : exprimé par c/λ ,

a : constante qui ne dépend pas de l'énergie,

E_g : énergie de gap,

n : caractérise l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction ($n = 2$ pour une transition directe et $n = 1/2$ pour une transition indirecte).

Appareillage

Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus) fonctionne dans la gamme (190-1100 nm). Il est équipé d'une sphère d'intégration et tétra-fluoroéthylène (PTFE) qui est utilisé comme référence. Cette mesure permet d'obtenir la variation de la réflectance (%R) en fonction de la longueur d'onde (**Figure II. 6**).



Figure II. 6 : Le spectrophotomètre (Specord 200 Plus).

II.1.8 Conductivité électrique

Les propriétés électriques ont été mesurées par la variation thermique de la conductivité $\sigma(\Omega\text{m})^{-1}$.

La méthode est basée sur la mesure de la résistance R (Ω) de l'échantillon sous forme de pastille placée entre deux blocs métalliques en cuivre (deux sources chaudes). La résistance est mesurée par un Ohmmètre de type PROLABO dans le domaine de température allant de 27 à 390°C selon la méthode des deux point alignés, mesurée au moyen de thermocouple de type Eirelec LTD : Digital thermometer.

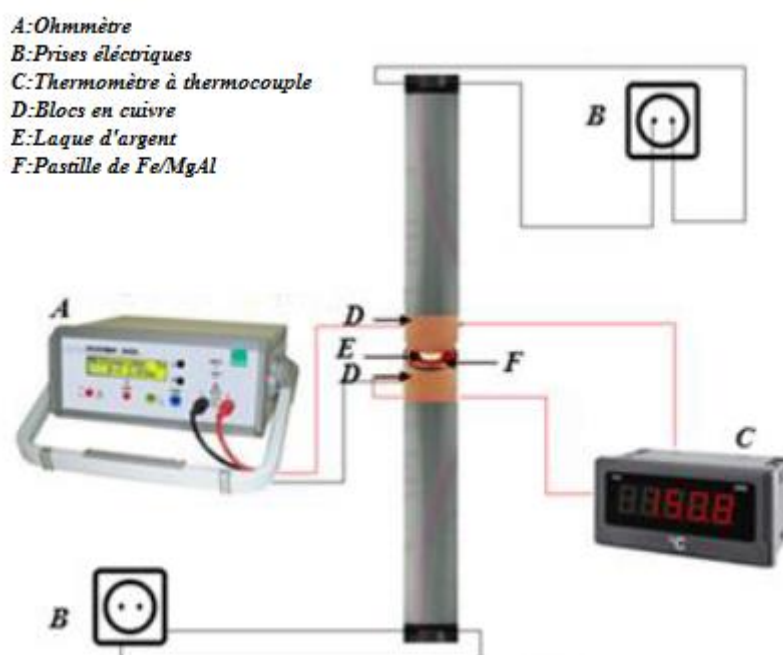


Figure II. 7: Dispositif de mesure de la variation thermique de la résistance électrique.

II.1.9 Etude photo-électrochimique (P.E.C.)

Principe

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur. Dans le domaine de photocatalyse, l'étude électrochimique a été réalisée dans le but de déterminer : les cycles voltamétriques, la capacitance à partir de l'équation de Mott-Schottky, la courbe chrono-ampèremètre et l'impédance.

Les propriétés photo-électrochimiques sont nécessaires pour déterminer :

- Le type de conduction des semi-conducteurs (p ou n),
- Le domaine de stabilité électrochimique,
- Le potentiel de la bande plate (V_{bp}) caractéristique du semi-conducteur,
- Le courant d'échange (I_{ech}), un indicateur de la corrosion.

Appareillage

Les tests ont été réalisés via potentiostat type autolab, d'une cellule électrochimique en Pyrex contenant la solution électrolytique. Le système comprend trois électrodes Figure II-7.



Figure II. 8 : Chaîne Electrochimique

II.2 Description du test photocatalytique

II.2.1 Réacteur photocatalytique

Les tests de dégradation photocatalytique ont été réalisés dans un réacteur batch en Pyrex (500 ml), cylindrique à double paroi (**Figure II .9**). Le réacteur est équipé de:

- Une lampe perpendiculaire à la surface de photoréacteur placé à l'aide d'un support avec une distance de 10 cm entre la source d'émission lumineuse et la solution afin d'assurer une bonne intensité photonique,
- Une plaque d'agitation magnétique permettant l'homogénéisation de la solution et une bonne dispersion du semi conducteur,
- Un système de circulation d'eau dans une double paroi via un bain thermostat, permet de refroidir le milieu réactionnel, la chaleur générée par les rayonnements qui sont émis par la lampe,
- La source d'irradiation utilisée est une lampe en tungstène (200 watts) avec une intensité du flux de $2,10 \times 10^{19}$ photons s^{-1} , mesurée avec un fluxmètre utilisant le Testo 545.

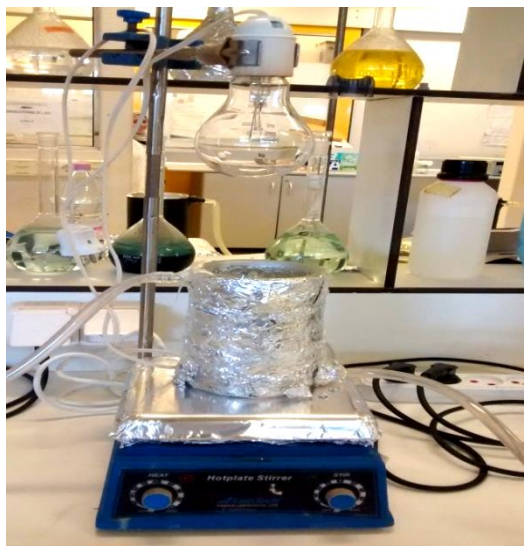


Figure II .9: Montage du la réaction photocatalyse utilisée lors de la dégradation du BM

Avant chaque test photocatalytique, les testes d'adsorption ont été effectués dans l'obscurité (**Figure II. 9**), à cet effet nous préparons séparément différentes solutions et quantités de semi-conducteur qui sont ajoutés sous agitation rigoureuse jusqu'à atteindre un rendement maximal d'adsorption. Pour cela, le mélange a été laissé dans l'obscurité totale pendant une heure afin que le phénomène d'adsorption n'interfère pas avec le phénomène de photocatalyse. Une analyse préalable de la quantité adsorbée dans l'obscurité à été réalisée avant le lancement du test photocatalytique.

Après chaque test, des prélèvements ont été effectués à des temps réguliers (30 min) et la suspension a été centrifugée à 3000 tr/min pendant 10 minutes pour éliminer les particules solides avant de mesurer l'absorbance. Les échantillons de BM ont été analysés par spectroscopie UV-Vis à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 665$ nm. Une étude de la minéralisation mesurée à l'aide de l'appareillage du carbone organique totale (COT) a été suivie. Le rendement de dégradation du colorant MB a été calculé en utilisant la relation suivante:

$$\text{Rendement de la dégradation } R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{II. 5})$$

Où C_0 et C_t sont les concentrations avant et après dégradation, tandis que A_0 et A_t sont les absorbances du colorant au temps t avant et après dégradation.

II.2.2 pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (pH-mètre de laboratoire HI 2211 Hanna). Pour ajuster le pH de la solution de BM, des solutions d'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M) et d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1 M) ont été utilisés.

II.2.3 Centrifugeuse

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Angulaire Numérique. NAHITA, Modèle 2698/5, à 3000 tr/min pendant 10 minutes pour assurer la séparation de la solution hétérogène du BM après la photodégradation et avant de faire les analyses spectrophotométriques.

II.2.4 Analyse par spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible

Principe

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse et de caractérisation très simple et indispensable pour visualiser les zones d'absorption des molécules. Elle est basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et sort avec une intensité I de la lumière transmise ($I < I_0$). D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique $D_{o\lambda}$ est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'extinction molaire $\varepsilon\lambda$ et de la longueur du trajet optique L [6] :

$$A = \log (I_0 / I) = \varepsilon . C . L \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

I_0 : intensité lumineuse incidente

I : intensité lumineuse transmise,

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité) ;

ε : coefficient d'extinction molaire du soluté (L/mol/cm),

L : épaisseur de la cuve (cm) et

C : concentration du soluté (mol/L).

La détermination de la concentration des espèces en solution nécessite le traçage d'une courbe d'étalonnage $A = f([C])$.

Les mesures de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre varian Cary 50 à barrettes de diodes. Les mesures spectrophotométriques ont été appliquées au dosage de solutions prélevées dans des conditions opératoires bien définies.

II.2.5 Analyse du carbone organique totale (COT)

Le carbone organique totale est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Lorsque le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Le principe de dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé.

Afin de vérifier la minéralisation du colorant après le traitement photocatalytique, les teneurs en COT ont été mesurées. Cela avant et après traitement, à l'aide d'un analyseur de COT de marque HACH DR6000. Le taux de minéralisation est calculé par la relation suivante

$$R(\%) = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_f}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (\text{II.7})$$

COT_0 et COT_f sont respectivement la teneur en COT initiale et finale

REFERENCES

- 1- M. Ardanuy, J.I. Velasco, Mg-Al layered double hydroxide nanoparticles evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*. 51 (2011) 341 – 347. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.024>
- 2- A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*. 56(1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- 3- U.I. Gaya, Principles of Heterogeneous Photocatalysis, In *Heterogeneous Photocatalysis, Using Inorganic Semiconductor Solids*, Springer Netherlands. (1-41) 2013. https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_1.
- 4- P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely lightscattering materials - Part II: Non-homogeneous layers, *Journal of the Optical Society of America*. 44 (330–335) 1954. <https://doi.org/10.1364/JOSA.44.000330>
- 5- J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Physica Status Solidi*. 15(1966) 627-637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- 6- Dominique Di Benedetto, Philippe Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, *Techniques de l'Ingénieur*. P 2795, 2007.

CHAPITRE III

***Synthèse et caractérisation des
matériaux $Fe_2O_3/Mg-Al-HDL$***

III.1 Introduction

Depuis les premières synthèses de nanoparticules d'oxyde de fer dans les années 80, un grand nombre de méthodes de synthèses ont été développées pour contrôler leurs tailles et leurs morphologies [1]. Le contrôle de ces paramètres physicochimiques dépendra de la méthode de synthèse utilisée, via le contrôle du pH dans le cas de la méthode de coprécipitation qui est la première méthode de synthèse de nanoparticules développée par R. Massart [2], ou dépendra du contrôle de la température dans le cas de synthèse hydrothermale [3]. Par la méthode de décomposition thermique [4] ou par le procédé polyols [5], ces techniques permettront ainsi la modulation de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Dans le cas de la synthèse par microémulsion [6] ou encore par voie sol-gel [7], le contrôle de la taille des nanoparticules est assuré par la limitation de l'espace laissé à la croissance de celles-ci. Ces méthodes ont pour principaux avantages d'être facile à mettre en œuvre, même à grande échelle, et de permettre la synthèse des nanoparticules de forme quasi-sphérique et de taille nanométrique (allant de 10 à 100 nm).

III.2 Produits et réactifs chimiques

Dans cette étude, les produits et les techniques utilisés sont représentés dans le **Tableau III.1**. Tous ces réactifs chimiques sont de qualité analytique et sont utilisés sans autre purification. L'eau bidistillée a été utilisée pour toutes les expériences

Tableau III.1: Produits chimiques utilisés

| Produits | Marque | Pureté (%) |
|---|---------|------------|
| Mg (NO ₃) ₂ .6H ₂ O | Panreac | 99 |
| Al (NO ₃) ₃ .9 H ₂ O | Merck | 99 |
| NaOH | Aldrich | 99 |
| HCl | Aldrich | 36,5-38 |
| Nitrate de fer Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O | Aldrich | 97 |
| Bleu de Méthylène (C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl) | Aldrich | 99 |
| Oxalate d'ammonium (C ₂ N ₂ H ₈ O ₄) | Aldrich | 99,5 |

III.3 Synthèse des matériaux type $\gamma\text{Fe}_3\text{O}_2/\text{Mg-Al-HDL}$

III.3.1 Préparation de la structure HDL par co-précipitation

Les structures HDL sont facilement synthétisées au laboratoire, via la méthode de co-précipitation à pH constant. Cette méthode permet d'élaborer des phases caractérisées par des degrés de cristallinité relativement élevées. La co-précipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des HDL avec une grande variété de cations et d'anions dans l'espace interfoliaire [8].

Dans notre étude, le matériau de référence MgAl-HDL avec le rapport molaire $\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+} = 2$ a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant (~ 12). La synthèse a été réalisée par addition de la solution de deux sels métalliques différents dissous dans de l'eau distillée. Un mélange de solution est préparé contenant les deux sels métalliques divalents et trivalents $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (0,2 M) / $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (0,1 M) respectivement. Ce mélange a été ajouté goutte à goutte dans une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler et NaOH (2 M) pour accélérer la réaction de co-précipitation. Les deux solutions sont mélangées goutte à goutte à débit constant (0.12 mL/min), dans un même réacteur sous forte agitation, à pH basique constant (pH 12), et à température ambiante pendant 1h 30 jusqu'à précipitation complète (voir le montage sur **Figure III. 1**).

En suite, le mélange a été transvasé dans un chauffe ballon sous reflux d'azote à 70 °C pendant 18 heures pour obtention d'un composé pur, et bien cristallisé (**Figure III. 2**). Le produit final est récupéré après plusieurs cycles de lavage/centrifugation avec de l'eau bidistillée puis séché dans une étuve à 80 °C pendant 12 h [9- 11]. Le HDL préparé est broyé et tamisé, pour avoir une granulométrie fine, et en fin stocké avant usage approprié. Le solide HDL élaboré a été noté MgAl- NO_3 , avec NO_3^- l'anion d'intercalation. Finalement, MgAl- NO_3 a été calcinée à 400, 500 et 600 °C dans un four à moufle pendant 4h, et avec une montée en température de 5°C/min. Les solides calcinés ont été noté MgAl-HDL400, MgAl-HDL500 et MgAl-HDL600.

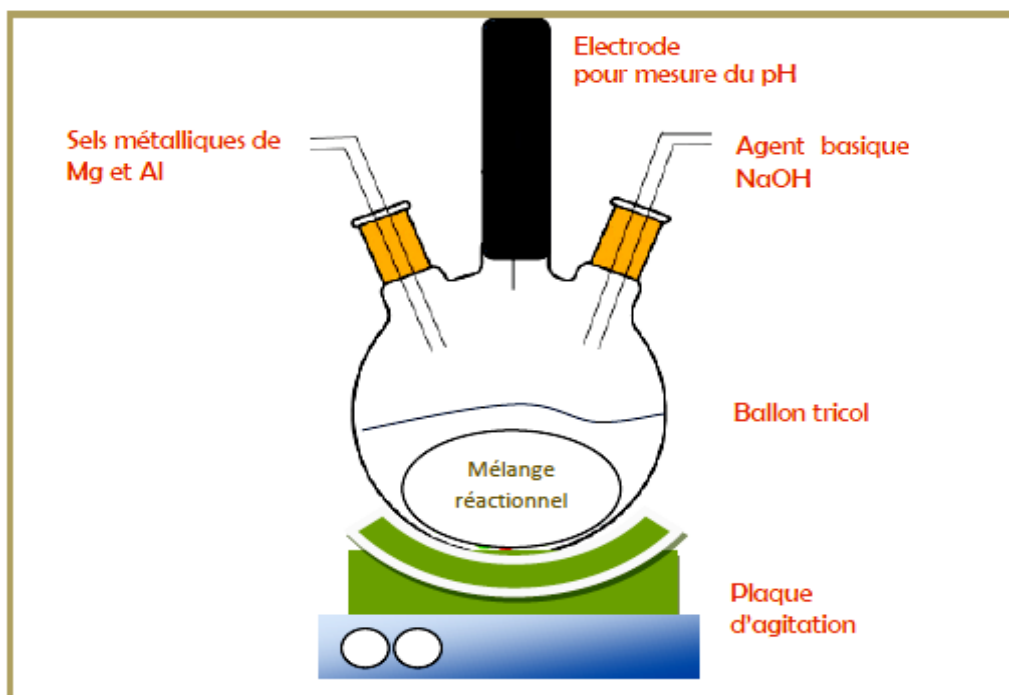


Figure III. 1 : Montage expérimental de synthèse des solides HDL

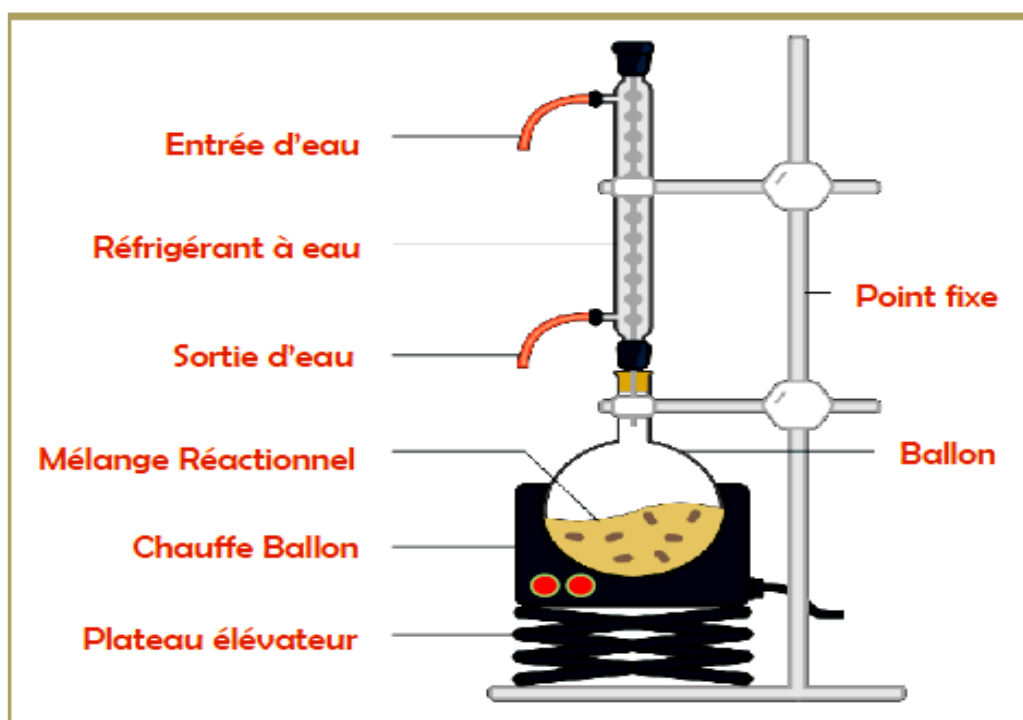


Figure III. 2: Montage de chauffage sous reflux des solides HDL ($T = 70\text{ }^\circ\text{C}$)

III.3.2. Préparation des matériaux $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl-HDL}$ par la méthode d'imprégnation

Cette méthode à mettre en œuvre est la plus utilisée dans le domaine de la catalyse. Elle consiste à mettre en contact un support, qui est généralement un oxyde inerte et stable thermiquement, avec une quantité du précurseur métallique qui est le plus souvent sous forme de sel (nitrates, carbonates, chlorures,...). Le mélange est ensuite agité par une agitation magnétique et l'excès de la solution est éliminé par évaporation puis par séchage. En fonction de la quantité de solution utilisée, deux types d'imprégnation peuvent être dégagés [12]:

- La méthode d'imprégnation humide ou par trempage nécessite un volume de la solution du précurseur métallique soit en excès par rapport au volume des pores du support. Cette technique est utilisée essentiellement lorsqu'il existe des interactions entre le précurseur et le support qui peuvent être contrôlées en fonction du volume poreux, des sites adsorbant du support et la concentration du sel métallique.
- La méthode d'imprégnation dite sèche à cause du volume de la solution du sel métallique qui doit correspondre au volume des pores du support. Cette méthode est limitée par la solubilité du métal précurseur et elle est utilisée pour préparer des catalyseurs ayant de faibles interactions entre le métal et le support.

Pour ce travail, le choix est porté sur la méthode d'imprégnation sèche pour préparer les matériaux $x\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$ avec $x = 2, 5, 10$ et 20% en poids en Fe_2O_3 . Le support utilisé est HDL synthétisé. Le protocole consiste à mélanger MgAl-HDL avec une solution de nitrate de fer, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau bidistillée. Le mélange pâteux ainsi obtenu est séché à l'étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h puis calciné à $400\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h et avec une montée en température de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Les systèmes élaborés sont: $2\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$, $5\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$, $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$ et $20\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$. A titre de comparaison, nous avons préparé aussi les deux catalyseurs $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL500}$ et $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL600}$.

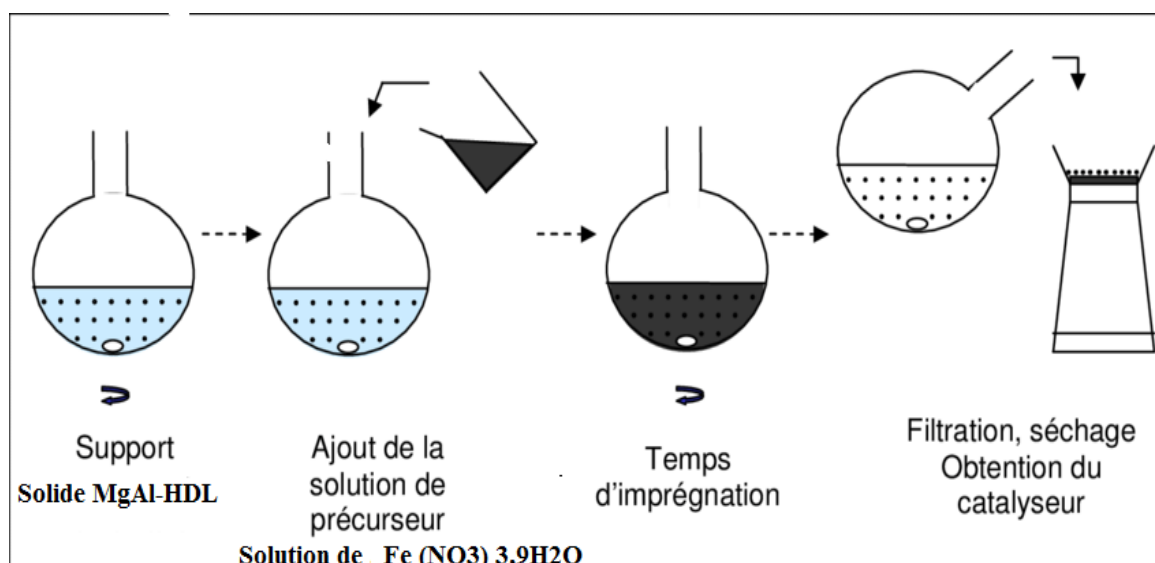


Figure III.3: Procédé d'imprégnation à l'échelle du laboratoire

III.4 Caractérisation des matériaux

II.4. 1. Caractérisations physico-chimiques

a) Analyse thermique

Les analyses thermiques ATG/DTG permettront de donner des renseignements sur l'état d'hydratation et sur les modifications de structure subies par un matériau lors d'un traitement thermique. La décomposition thermique des HDL conduit aux oxydes mixtes utilisés comme support ou précurseur de catalyseurs. Cette étape a été largement décrite par un certain nombre d'auteurs [13-17].

Les courbes ATG/DTG pour différents systèmes séchés dans le domaine de température [25 - 700 °C], sont illustrées par la **Figure III.4**. La décomposition de ces solides a lieu selon différents processus endothermiques, caractérisés par deux étapes. La première étape à basse température [$25 \text{ °C} \leq T \leq 250 \text{ °C}$] correspondant à l'élimination des molécules d'eau interlamillaires (insérée entre les couches) [9, 18]. La courbe TG des solides MgAl-HDL, 2Fe/MgAl-HDL, 5Fe/MgAl-HDL, 10Fe/MgAl-HDL et 20Fe/MgAl-HDL montre une perte de masse de ~ 11, 7, 7, 8, 10 %, respectivement (**Figure III .4**). Dans la deuxième région [$250 \leq T \leq 600 \text{ °C}$], une perte de masse de ~ 38, 35, 35, 33 et 30 % pour les systèmes MgAl-LDH, 2Fe/MgAl-LDH, 5Fe/MgAl-HDL, 10Fe/MgAl-HDL et 20Fe/MgAl-LDH, respectivement caractéristique de la décomposition du carbonate interfeuille et à la

déshydroxylation des feuilles [19]. Pour des températures importantes, supérieure à 500°C , le matériau est décomposé généralement en une ou plusieurs phases type spinelles et/ou oxydes métalliques. Cette décomposition est précédée par l'élimination de l'anion interfeuillet, si ce dernier est instable à haute température [20].

En effet, ces procédés sont réversibles tant que la température ne dépasse pas 800°C , et dépendent qualitativement et quantitativement de plusieurs facteurs, tels que: la nature des métaux, le rapport M^{2+}/M^{3+} , le type d'anions et le traitement atmosphère thermique [21]. Tous les composés de type hydroxalcite (HDLs ou bien nommés argiles anioniques) présentent deux pics endothermiques observés à $\sim 200^\circ\text{C}$ et entre $300\text{-}500^\circ\text{C}$ (Figure III.4) :

- le premier pic endothermique dû à l'élimination de l'eau intercouche est observé aux alentours de 200°C indépendamment de l'anion interstitiel [22, 23].
- Le second pic endothermique attribué à la décomposition de la couche type brucite est observé à des températures légèrement différentes de celle de l'hydroxalcite synthétique. Ce résultat est en accord avec le travail de Miyata et ces co-auteurs où le second pic endothermique pour les hydroxydes doubles lamellaires contenant l'anion SO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} , est observé à 460°C [16].

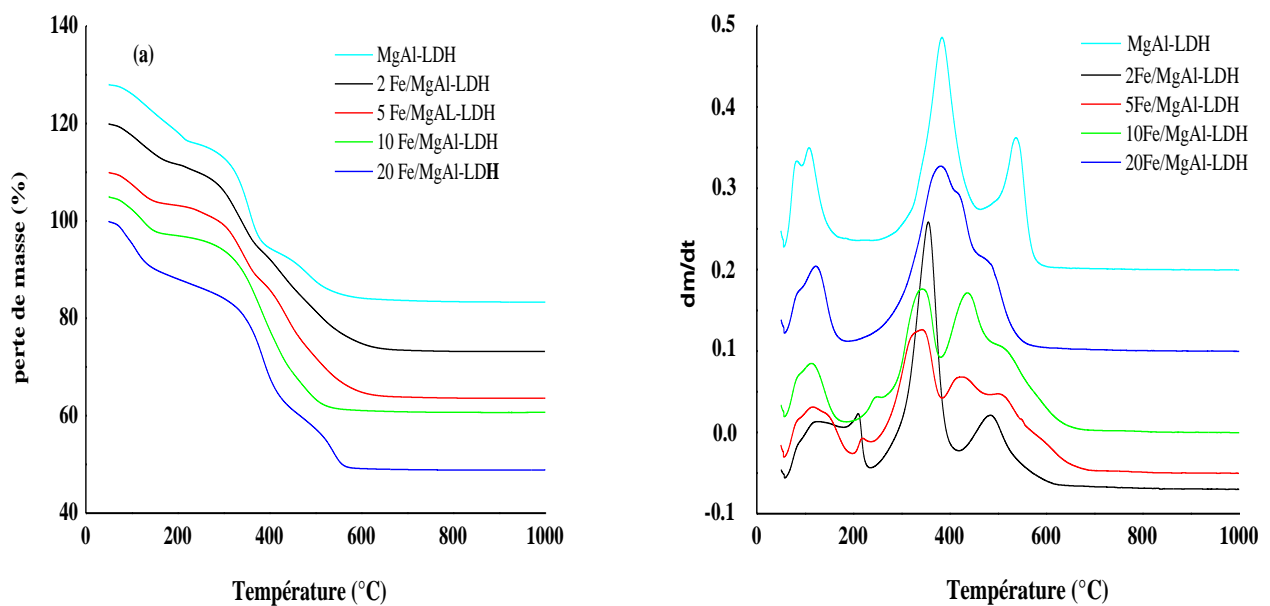


Figure III.4: ATG/DTG des matériaux non calcinés

b) Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

FTIR est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans la structure HDL car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercalé [24]. Elle est également utilisée pour une estimation quantitative du rapport de l'anion entrant sur l'anion sortant pour suivre l'échange anionique. En plus, cette analyse consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles (OH^-) d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques, d'autre part [25, 26]. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique aux alentours de 1360 cm^{-1} [27].

Les spectres FTIR enregistrés dans la région $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ de MgAl-HDL et xFe/MgAl-HDL400 sont regroupés dans la **Figure III.5**. Une large bande d'absorption centrée à $3450 - 3500\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux vibrations d'élongation de groupes OH^- appartenant aux couches de type brucite et aux molécules d'eau intercouche, ainsi qu'à la vibration d'élongation de la molécule d'eau à 1650 cm^{-1} [28]. Les principales bandes liées aux anions intercalés et adsorbés sont observées entre 1800 et 1000 cm^{-1} [8]. Les bandes au dessous de 1000 cm^{-1} sont dues aux vibrations de M-O-M caractéristiques de la structure double lamellaire [29]. Le spectre de MgAl-LDH est en accord avec ceux rapportés dans la littérature [9, 10, 30]. On observe que les vibrations des groupes OH^- sont légèrement décalées vers 3400 cm^{-1} dans le matériau xFe/MgAl-HDL400 en raison des interactions des espèces intercalées avec OH^- et/ou les molécules d'eau [9, 31].

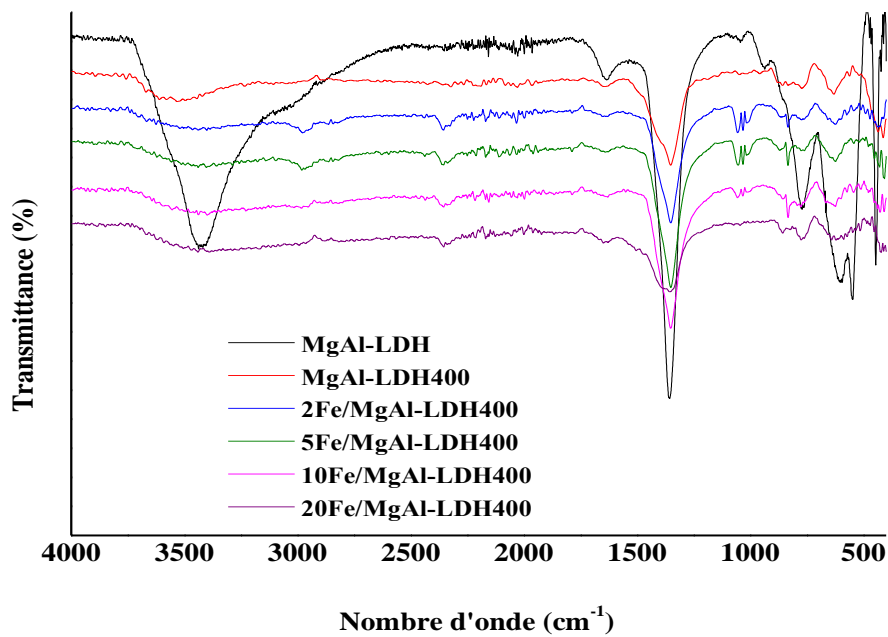


Figure III.5: Spectres FTIR du MgAl-HDL et du xFe / MgAl-HDL calcinés et non calcinés.

La **Figure III. 6** représente les résultats FTIR de 10Fe/MgAl-HDL calciné à 400, 500 et 600 °C. On observe que, lorsque la température de calcination augmente, l'intensité des pics de déshydratation et de déshydroxylation de l'eau diminue. Dans le cas du matériau dérivé de la structure HDL, le traitement thermique à des températures supérieures ou égales à 400 °C conduit à la formation d'oxydes mixtes [21, 32]. Dans le cas du solide xFe/MgAl-HDL600, une vibration persistante est apparue à 1450 cm^{-1} caractéristique à des nanofibres d'oxyde de fer maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [33]. La structure fibreuse de la nanofibre de fer est clairement visible par l'analyse MEB.

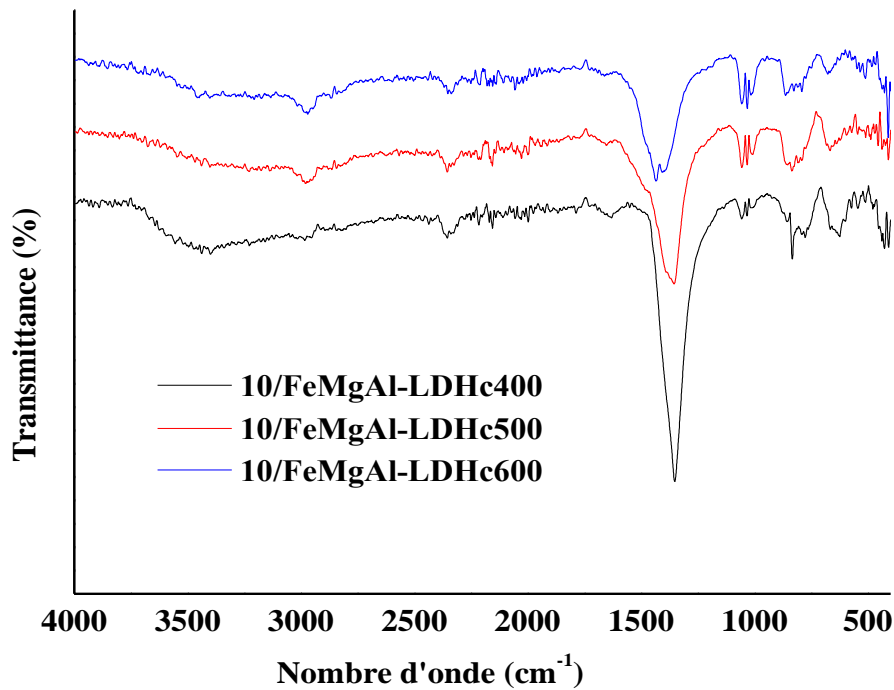


Figure III. 6: Spectres FTIR de 10 Fe/MgAl-HDL calcinés à 400, 500 et 600 °C

c) Analyse élémentaire

Les résultats du spectromètre de fluorescence X (FRX) regroupés dans le **Tableau III.2** montrent que les rapports molaires expérimentaux M^{2+}/M^{3+} sont en bon accord avec les valeurs théoriques ($M^{2+}/M^{3+} = 2$). Une légère augmentation du rapport molaire est probablement due aux erreurs expérimentales lors de la précipitation des ions Mg^{2+} et Al^{3+} durant la formation de la structure HDL [8]. En revanche, les valeurs $x = M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$ sont comprises entre 0,27 et 0,33 correspondant aux valeurs optimales avec une bonne cristallisation de la structure HDL, où la valeur de x caractéristique de la structure HDL, représente une partie de cations métalliques trivalents substitués dans des couches hydroxyles [8, 34].

Tableau III. 2: Analyse chimique et énergies de bande interdite des matériaux MgAl-HDL et xFe/MgAl-HDL calcinés à 400, 500 et 600 °C.

| Échantillons | Formules | $(\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+})_{\text{theo}}$ | $(\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+})_{\text{exp}}$ | X | % Fe | Eg (eV) |
|-------------------|--|---|--|------|-------|---------|
| MgAl- HDL400 | Mg _{0,68} Al _{0,32} -HDL | 2 | 2,06 | 0,32 | - | - |
| 2Fe/MgAl- HDL400 | 2Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,06 | 0,32 | 1,95 | 1,69 |
| 5Fe/MgAl- HDL400 | 5Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,06 | 0,32 | 4,85 | 2,04 |
| 10Fe/MgAl- HDL400 | 10Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,06 | 0,32 | 9,73 | 2,02 |
| 20Fe/MgAl- HDL400 | 20Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,06 | 0,32 | 17,62 | 1,67 |
| 10Fe/MgAl- HDL500 | 10Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,07 | 0,32 | 8,65 | 2,00 |
| 10Fe/MgAl- HDL600 | 10Fe/Mg _{0,68} Al _{0,32} - HDL | 2 | 2,07 | 0,32 | 9,16 | 1,24 |

d) Diffraction de rayon X

L'analyse DRX des hydrotalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaire d_{hkl} et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes.

Pour les HDL, les diffractogrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ , et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées. Cela est dû à leur structure bidimensionnelle sous forme de feuillet faiblement cristallisés.

Les diffractogrammes DRX sont représentés sur les **Figures III.4, III.5 et III.6**. Les pics de diffraction forts aux valeurs 2θ de 11,87 ; 23,75 ; 34,76 ; 39,1 ; 46,49 ; 61,12 ; 62,26 ; 66,32 ; 72,48 et 75,08 ° correspondant aux plans (003), (006) , (009), (012), (018), (110), (113) et (116) indiquent la formation de la structure MgAl-HDL (PDF- # 38-0487) avec une structure rhomboédrique (**Figure III.7**) [35 - 37].

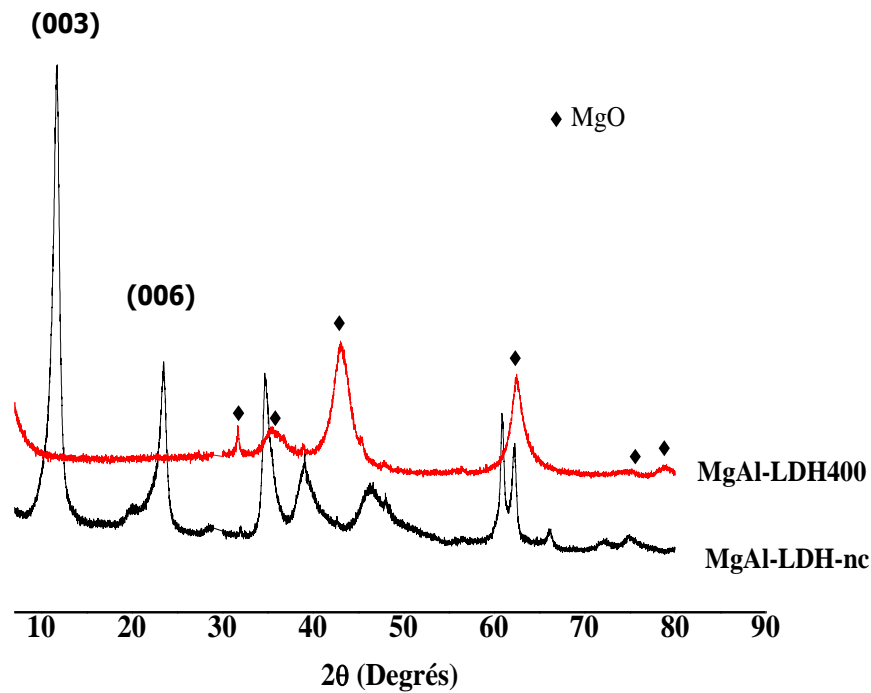


Figure III. 7: DRX de MgAl-HDL calciné et non calciné

L'espace interfeuillet correspondant au plan (003) est calculé à l'aide de l'équation de Bragg [38]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{III.1})$$

Où;

n: entier correspondant à l'ordre de diffraction,

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (= 1,5418 Å),

d: distance inter-réticulaire (Å),

θ : angle de diffraction.

La valeur de la distance interréticulaire correspond à l'espace interfeuillet est de 0,77 nm (d_{003}), elle est en accord avec le rapport molaire ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$) [9, 10, 39]. En revanche, l'absence des pics apparus aux plan (003) et (006), caractéristiques de la structure HDL après traitement thermique confirment l'effondrement de la structure lamellaire de HDL [9, 10, 18], où la structure HDL est transférée en oxydes. Les pics apparus à $2\theta = 31,74 ; 35,35 ; 42,91 ; 62,40 ; 74,89$ et $78,60^\circ$ sont caractéristiques à l'oxyde MgO (JCPDS n ° 87-0653).

Les HDL calcinées possèdent un effet mémoire structurel [40, 41]. Les matériaux HDL se transforment en oxydes mixtes après le traitement thermique à des températures comprises entre 500 et 800 °C, qui se réhydratent et se combinent avec des anions pour reformer la structure HDL en présence des molécules d'eau et des anions [42]. La **Figure III.8** montre l'effet de mémoire structurelle de la HDL calcinée à 400, 500 et 600 °C. L'effet de mémoire structurelle est activé par la mise en contact de LDH calciné avec de l'eau. Les diffractogrammes RX des solides $x\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$ (x varié de 2 à 20 % en poids) révèlent la présence du fer à l'état d'oxydation III, dans sa variété allotropique $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS N° 89-5894) [43, 44] (**Figure III. 9**). Il est à noter l'absence des raies caractéristiques de la phase cristalline qu'après calcination à 500 et 600 °C, l'intensité des pics caractéristique au $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ a diminué probablement due à la formation de phase amorphe MgFe_2O_4 [19] (**Figure III. 10**), cette phase n'a pas été identifier par DRX.

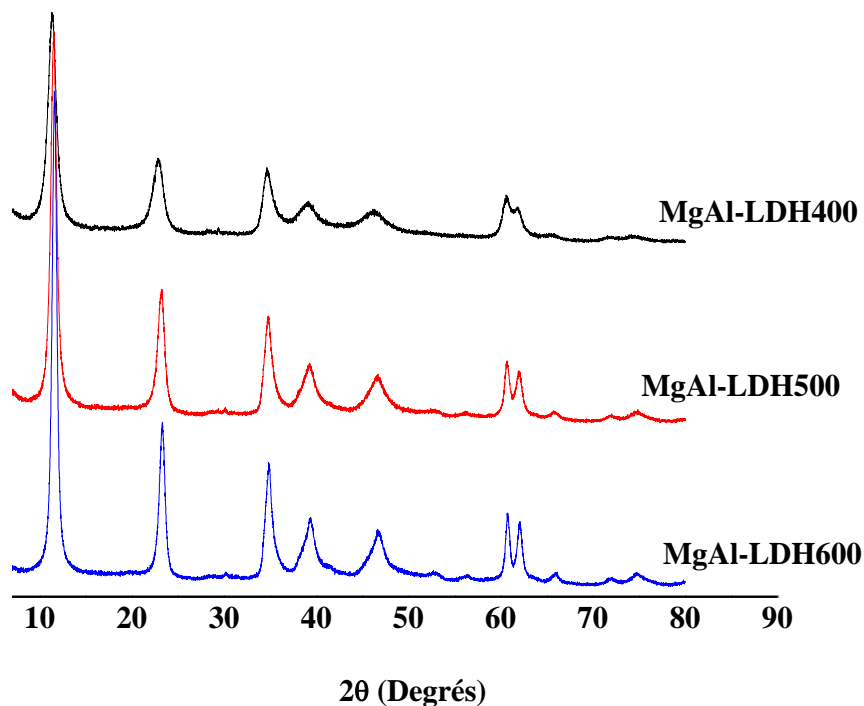


Figure III.8: Effet de mémoire structurelle des matériaux HDL calcinés

La valeur du paramètre 'a' ($a = 2 \cdot d_{110}$), la distance métal-métal est de 0,303 nm, en accord avec les résultats de la littérature [9, 10, 45, 46].

La taille des particules de cristallites (D) est calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer [47]:

$$D = 0,89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (\text{III.2})$$

Où

D : la taille des particules (nm),

λ : la longueur d'onde,

β : la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

La taille de particules est de 2,9 ; 3 ; 3,5 et 4,3 nm pour $x = 2, 5, 10$ et 20 % en poids, respectivement. Ces résultats ont révélé une augmentation de la taille des particules par augmentation de la teneur en fer. De plus, pour l'échantillon 10Fe/MgAL-HDL500 et 10Fe/MgAL-HDL600, la taille des particules a légèrement augmenté à 3,6 et 3,7 nm, respectivement.

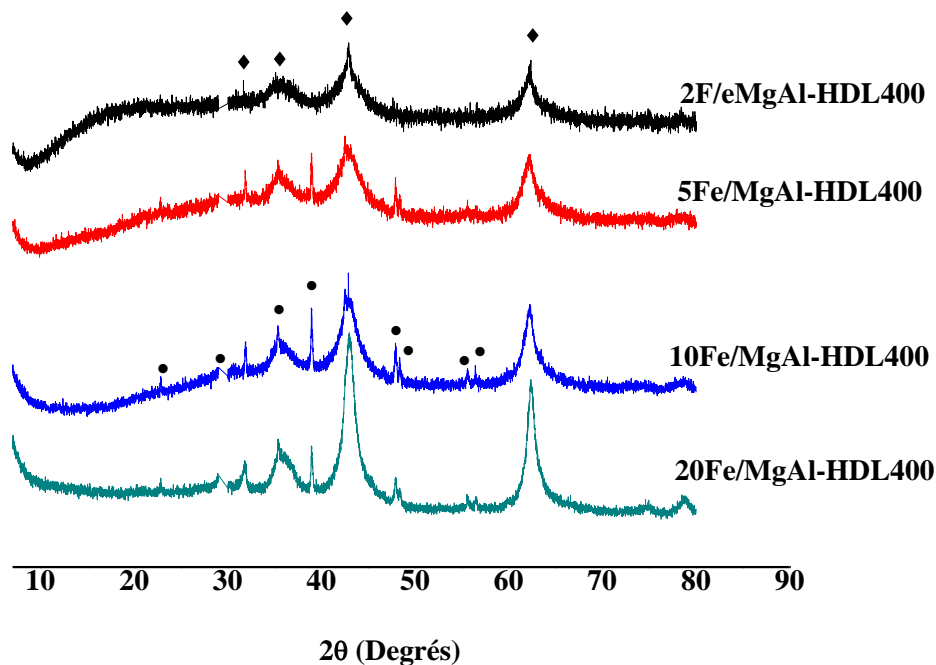


Figure III.9: DRX des matériaux 2Fe/MgAl-HDL400, 5Fe/MgAl-HDL400, 10Fe/MgAlHDL400 and 20Fe/MgAl-HDL400. (♦) MgO et (●) $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$

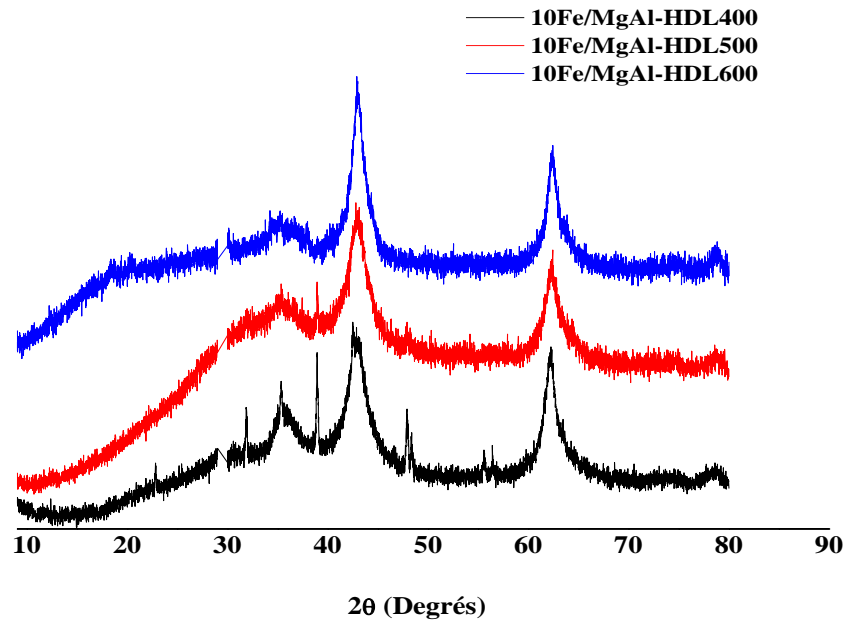
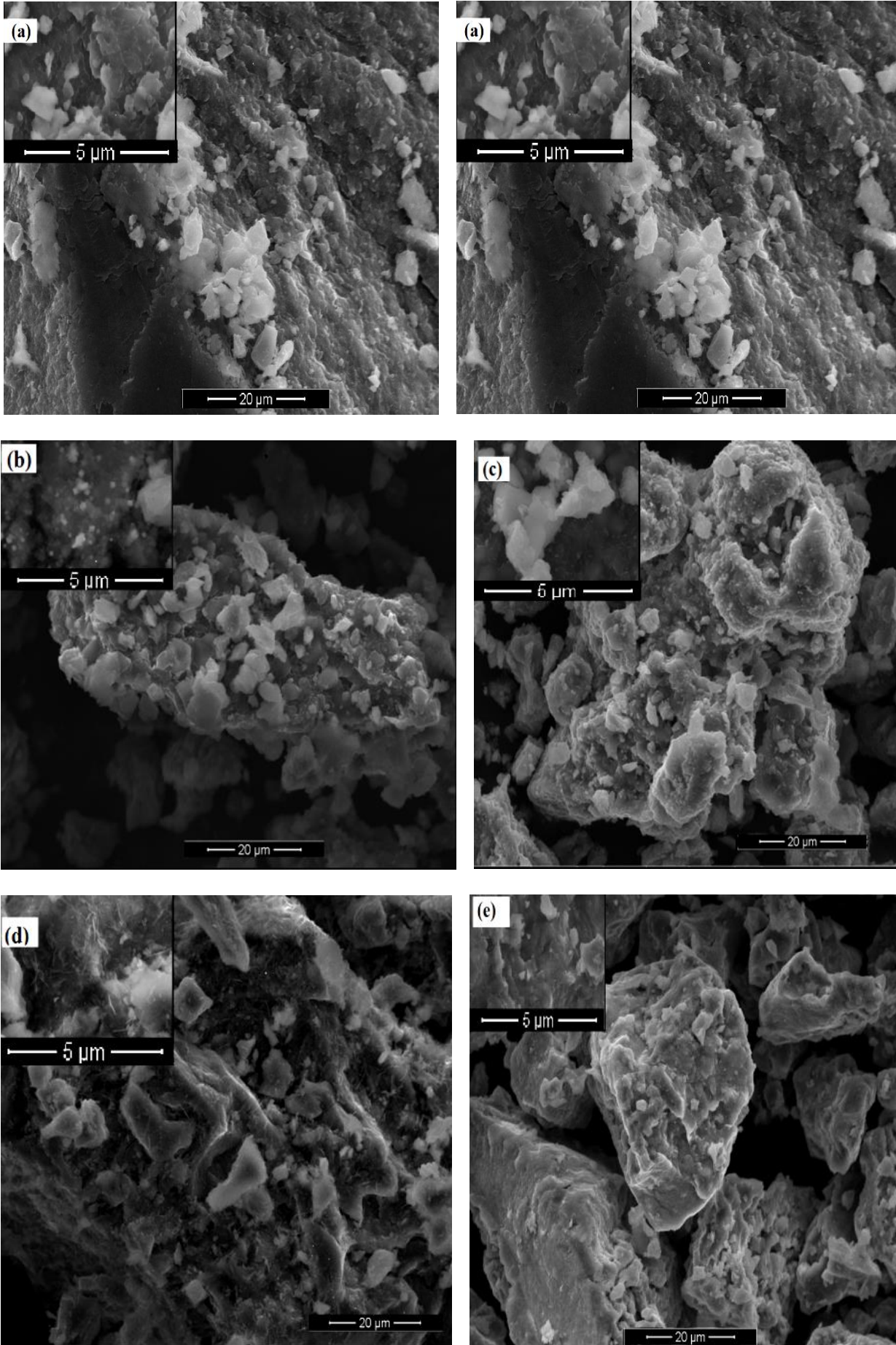


Figure III. 10: DRX des matériaux 10Fe/MgAl-HDL400, 10Fe/MgAl-HDL500 and 10Fe/MgAl-HDL600

e) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour l'étude structurale des matériaux en prenant des images. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

Les images MEB de MgAl-HDL montrent que le matériau a une morphologie en forme de plaque caractéristique de la structure lamellaire (**Figure III.11a**). Les micrographies du solide calciné xFe/MgAl-HDL avec différentes teneurs en fer révèlent que la matrice HDL est recouverte de nanoparticules d'oxyde de fer bien réparties sur la surface. Après la calcination à 400 °C, les particules sont devenues plus grosses avec la formation des agrégats (**Figure III.11b-III.11e**). Les clichés MEB de 10Fe/MgAl-HDL500 et 10Fe/MgAl-HDL600 montrent clairement une formation de nanofibres $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33] (**Figure III.11f – III.11g**).



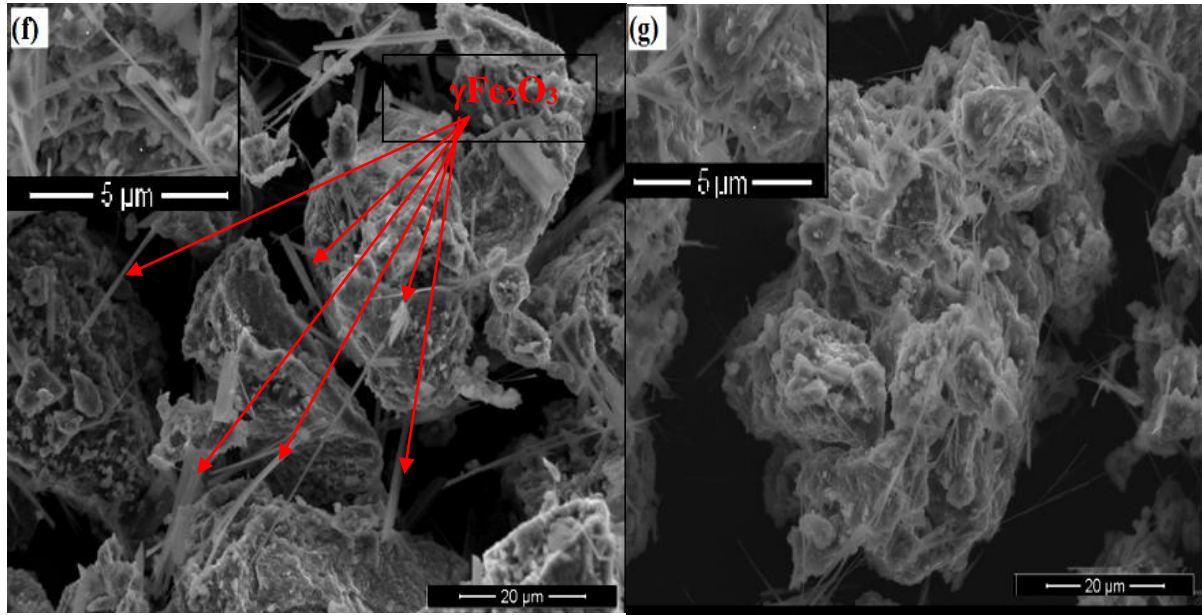


Figure III.11: Images MEB : (a) MgAl-HDL, (b) 2Fe/MgAl-HDL400, (c) 5Fe/MgAl-HDL400, (d) 20Fe/MgAl-HDL400, (e) 10Fe/MgAl-HDL400, (f) 10Fe/MgAl-HDL500 et (g) 10Fe/MgAl-HDL600.

III.4.2. Propriétés optiques, électriques et photo-électrochimiques du catalyseur 10Fe/MgAl-LDH400

III.4.2.1 Propriétés optiques

La **Figure III.12** illustre l'énergie de gap des matériaux 2Fe/MgAl-HDL, 5Fe/MgAl-HDL, 10Fe/MgAl-HDL et 20Fe/MgAl-HDL. Ces valeurs ont été mesurées par l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ avec l'axe énergétique. L'oxyde de fer présente une couleur rouge, qui peut absorber dans la région du visible. La bande interdite de l'échantillon peut être évaluée par l'équation de Tauc [48]:

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

où;

B : Une constante,

E_g : Energie d'intervalle optique,

α : Coefficient d'absorption optique,

$h\nu$: Energie du photon,

h : Constante de Planck ($h = 6,63 \times 10^{-34}$ J.s),

ν : Fréquence de photon.

n : caractérise l'absorption optique, il dépend de la nature de transition optique entre la bande de valence et la bande de conduction ($n = 2$ pour une transition directe et $n = 1/2$ pour une transition indirecte).

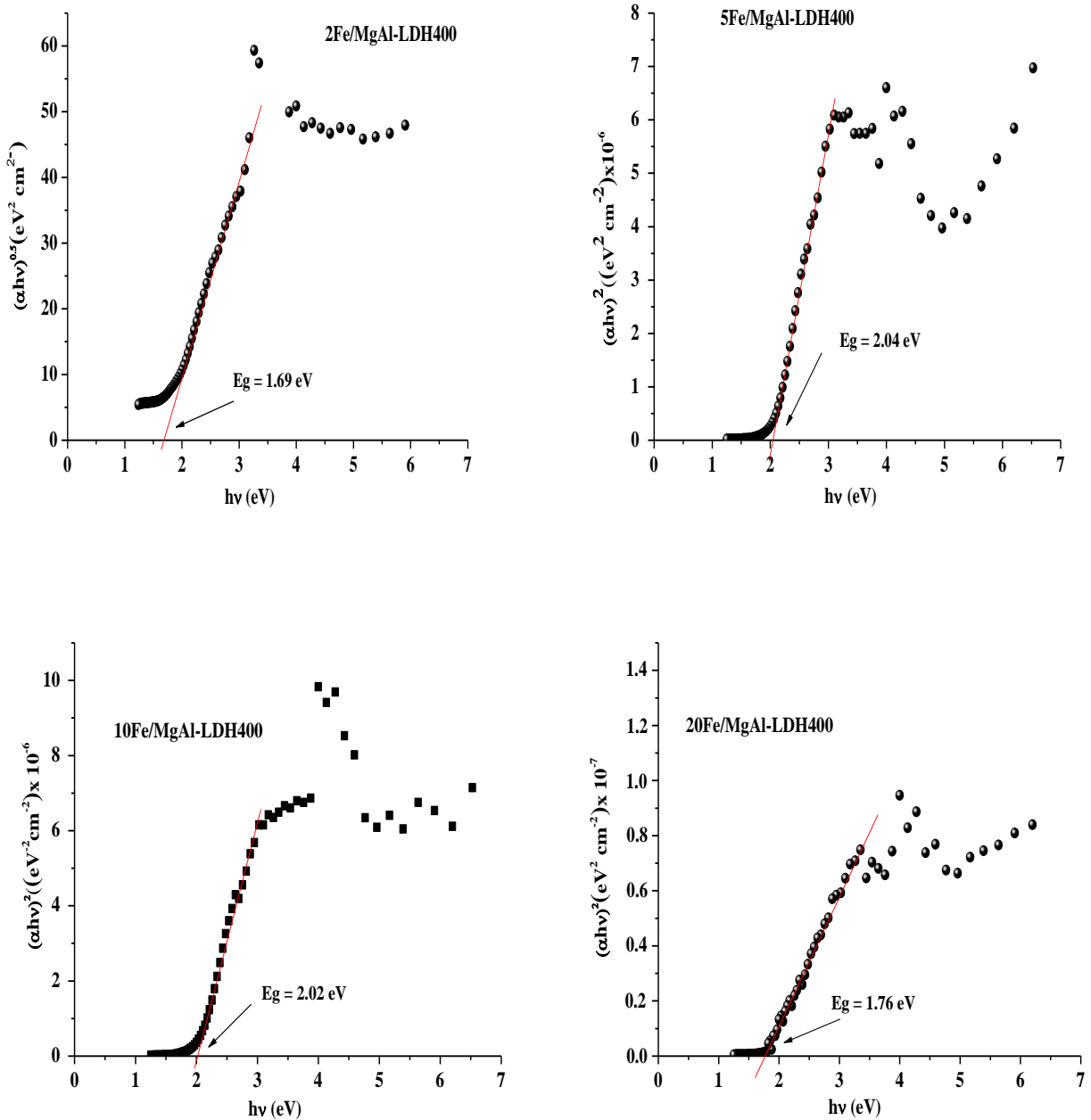


Figure III.12: Énergies de la bande interdite de différents matériaux

La valeur E_g est déterminée en traçant la courbe $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $(h\nu)$ via l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe qui intercepte l'axe d'énergie $(h\nu)$. $n = 2$ dans le cas où le matériau a une transition directe et $n = 1/2$ dans le cas d'une transition indirecte. $2\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$ a présenté une énergie de bande interdite indirecte avec une valeur de 1,69 eV. Alors que les matériaux $5\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$, $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$ et $20\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$ présentaient une énergie de bande interdite directe avec des valeurs de 2,04 ; 2,02 et 1,67 eV, respectivement (**Figure III.12**). Nous constatons aussi, que la valeur de E_g augmente avec la concentration de Fe_2O_3 . Ainsi, l'influence de la concentration en fer sur les propriétés optiques est vérifiée par la mesure de la cristallinité des solides. Une augmentation de la concentration en fer révèle une augmentation de la taille des particules, donc la largeur de la bande interdite diminue [44, 49, 50]. Cette bande interdite étroite est avantageuse pour une utilisation efficace de la lumière visible. Ainsi, les valeurs de bande interdite des matériaux synthétisés sont légèrement inférieures à celle du Fe_2O_3 massif (2,1 eV). Cependant, les valeurs de bande interdite de $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$ diminuent avec l'augmentation de la température de calcination en raison de la formation de la structure spinelle (**Tableau III. 2**) [51, 52]. Il a été montré que la bande interdite augmente avec la diminution de taille due au confinement des électrons à l'échelle nanométrique [51, 53, 54]. La bande interdite plus étroite du matériau peut récolter plus de photons pour exciter l' e^- de la BV à la BC et ainsi, l'activité photocatalytique est augmentée. Aussi, la valence et les électrons conducteurs sont fermés au noyau ionique des particules, réduisant ainsi l'énergie de la bande interdite [55]. Cet élargissement de la bande interdite est un effet du confinement quantique observé dans de nombreux autres matériaux semi-conducteurs synthétisés [56, 57].

III.4.2.2 Propriétés électriques

Les propriétés de transport c.à.d les propriétés des électrons du SC (conductivité électrique), permettent de caractériser les mécanismes de conduction dans les solides. La **Figure III. 13** représente la variation du logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de l'inverse de la température absolue, on constate que σ augmente avec la température indiquant un caractère semi-conducteur qui obéit à une loi de type d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{III.4})$$

Où

k : Constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

σ : Conductivité électrique ($\Omega\cdot\text{m}$)⁻¹

σ_0 : Facteur pré-exponentiel ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$),

ΔE : Energie d'activation (kJ/mol).

T: Température absolue (K^{-1})

L'énergie d'activation (ΔE) calculée à partir de la pente est de 0,11 eV, où la conduction est expliquée par le saut des électrons à travers le matériau $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.

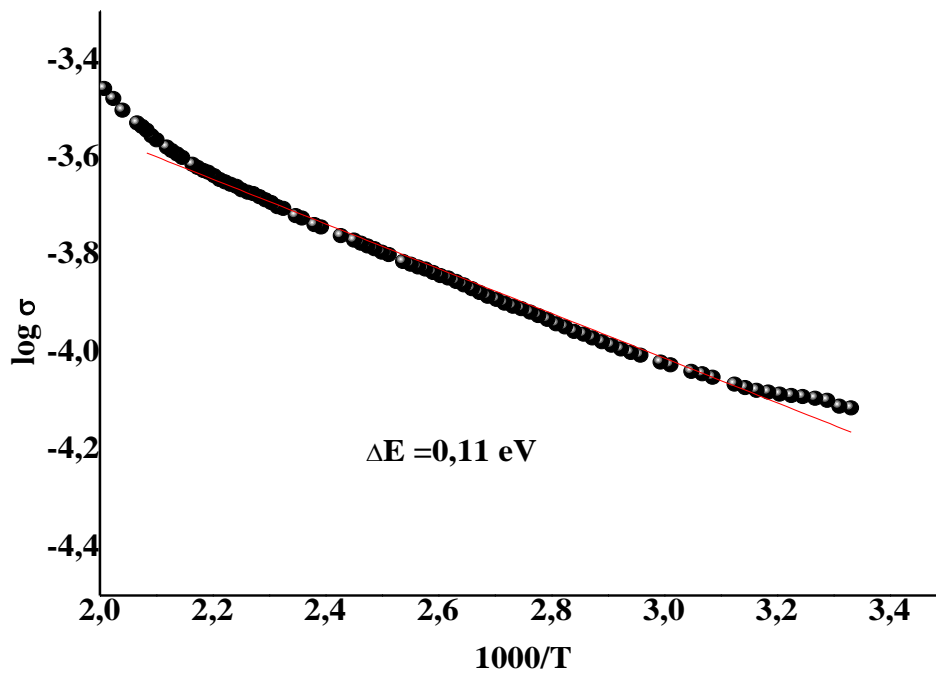


Figure III. 13 : Logarithme de la conductivité électrique (σ) en fonction de l'inverse de la température

III.4.2.3 Etude photoélectrochimique (PEC)

L'expérience PEC peut être menée pour la mesure du photo-courant (I_{ph}) sous illumination et dans le noir. Ces mesures permettent de confirmer le type de SC (type n ou p) et évaluer le potentiel de la bande plate V_{fb} (flat band potential) et la concentration des porteurs N_{D} . On peut également déduire le rendement quantique du matériau pour une radiation monochromatique donnée. Comme mentionné Fe_2O_3 est stable chimiquement dans une large gamme du pH et les propriétés PEC de SC ont été examinées en milieu basique (KOH 0,1 M, pH = 12) sous irradiation visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

III.4.2.3.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail (ET) utilisée est le photocatalyseur préparé sous forme de pastille frittée. Le polissage d'électrode est une étape cruciale dans l'étude électrochimique. L'électrode de travail a été polie à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie fine (1200 μm). Un fil de cuivre a été fixé sur la pastille avec de la laque d'argent pour assurer le contact électrique. Le fil est scellé, en suite dans un tube en verre avec de la résine époxy afin d'empêcher tout court-circuit entre l'électrolyte et le matériau.

III.4.2.3.1 Préparation de l'électrode de travail

La cellule électrochimique comprend trois électrodes ; l'électrode de travail, électrode de référence et la contre électrode. Une électrode de référence au calomel saturé (ECS) dont le potentiel est de 0,246 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH). Dans le présent travail, tous les potentiels sont donnés par rapport à ECS. L'électrode auxiliaire ou contre électrode (CE) est en platine. L'électrode est nettoyée dans HNO_3 puis rincée à l'eau distillée après chaque manipulation.

La caractérisation photoélectrochimique (PEC) a été réalisée en milieu alcalin (KOH, 0,1 M) en utilisant le photocatalyseur comme photoélectrode. Les données PEC ont été collectées en utilisant une cellule électrochimique standard (équipement Autolab). Les mesures de PEC ont été effectuées sous une lampe en tungstène comme source de lumière.

Les courbes intensité-potentiel $I(V)$ ont été tracées au moyen du dispositif expérimental (**Figure II.7** chapitre II) à l'aide du même potentiostat. Avant chaque mesure, on suit le potentiel libre du système, jusqu'à stabilisation, condition nécessaire pour obtenir des courbes exploitables. Toutes les courbes sont tracées à une vitesse de balayage de 10 mV s^{-1} . L'augmentation du photo-courant le long de la polarisation anodique confirme le caractère de type n de notre photocatalyseur (**Figure III.14**) avec un potentiel du début de photo-courant (photo onset potential) $V_{\text{on}} \sim -0,85$ V. Dans un semi-conducteur type n, les charges mobiles négatives (les électrons libres) sont majoritaires, les charges mobiles positives (les trous) sont minoritaires.

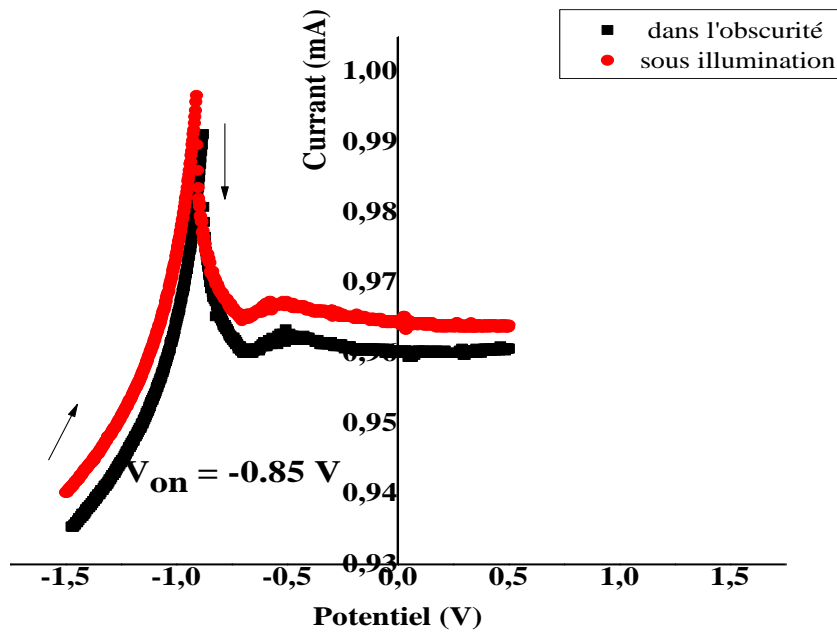


Figure III.14: Diagramme courant-potential de 10Fe / MgAl-LDH400 dans l'électrolyte KOH sous barbotage de N_2 .

III.4.2.3.3 Méthode de Mott-Schottky (MS)

Le comportement SC des oxydes formés est lié à la capacité de la RCS, par la relation de **Mott-Schottky** (MS), cette Méthode permet de déterminer la nature de semi conducteur [58] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q N_D} \left(V - V_{fb} + \frac{kT}{e} \right) \quad (\text{III. 5})$$

C est la capacité par unité de surface, q la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{F/cm}$), ϵ la constante diélectrique, N_D est la densité de porteurs.

La représentation de $(1/C^2)$ en fonction du potentiel appliqué révèle l'existence d'une seule région anodique ($> -0,5 \text{ V}$), confirmant le comportement de type n (pente positive) où les électrons sont les porteurs majoritaires (**Figure III. 15**). Le potentiel de la bande plate V_{fb} ($-0,75 \text{ V}$) est déterminé à partir de la pente de la courbe [59].

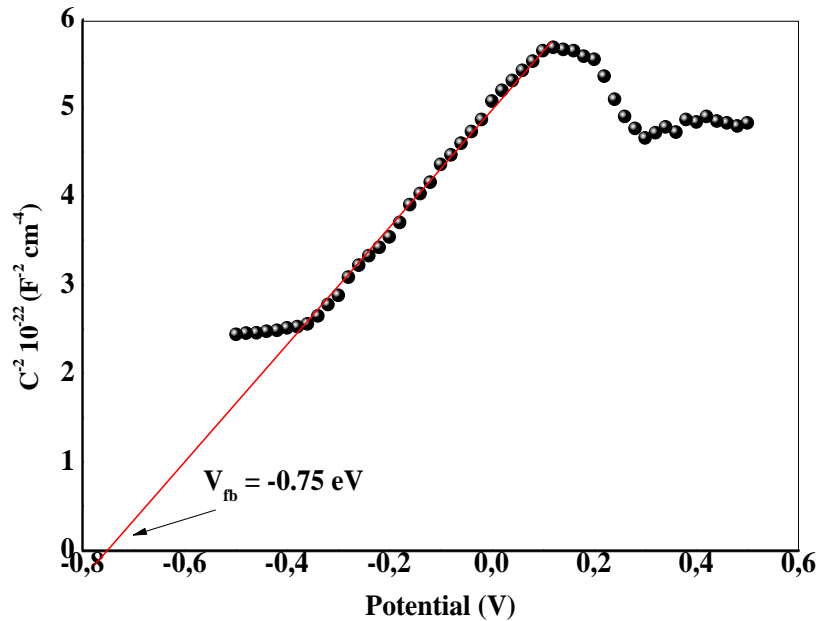


Figure III. 15 : Courbes de MS de l'électrode Fe_2O_3 dans la solution KOH (0,1 M).

Lorsque le SC et la contre électrode CE sont mis en contact (dans le noir), un équilibre s'établit avec un transfert de charge à l'interface SC/électrolyte et égalisation des potentiels électrochimiques. Ce transfert est à l'origine de la formation d'une région appelée région de la charge spatiale (RCS), avec l'alignement des niveaux du Fermi E_F et du potentiel redox de l'électrolyte (E_{redox}). Cet ajustement s'accompagne d'un pliage des bandes énergétiques du SC vers le haut avec génération d'un potentiel de jonction ΔV responsable de la séparation des paires (e^-/h^+). L'énergie E_F de la contre électrode est situé en dessus du niveau $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\ominus$, ce qui devrait permettre une évolution spontanée de l'hydrogène sous irradiation dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{solution}/\text{CE}$.

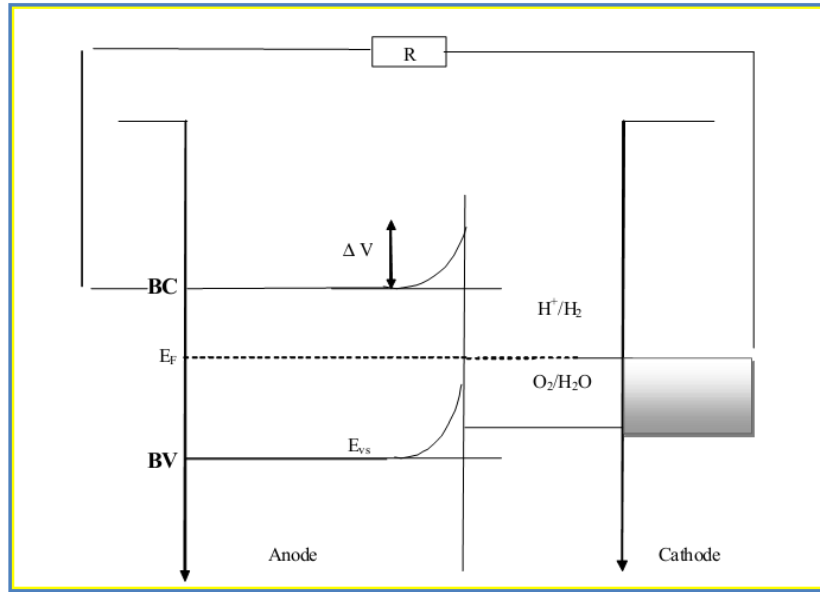


Figure III. 16 : Schéma de la cellule PEC après le contact entre SC et CE.

III.4.2.3.4 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes PEC déroulant à l'interface SC/électrolyte. La **figure III. 17** représente le diagramme EIS de l'électrode $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ en milieu basique (KOH) pour un balayage de fréquence entre 0,1 et 10^5 Hz. Les mesures EIS de la jonction ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{électrolyte}$) ont été menées au circuit ouvert OCP (- 0,283 V). La représentation dans le plan de Nyquist montre un demi-cercle avec une légère déplétion, caractéristique d'une diffusion de type Warburg sur une couche d'épaisseur infinie modélisée par un circuit équivalent (**Figure III. 17**).

L'extrapolation de la courbe avec l'axe des abscisses donne la résistance de transfert de charge ($R_{dl} = 2,75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) et la résistance de l'électrolyte ($R_{el} = 27 \Omega \text{ cm}^2$). Aux basses fréquences, le demi-cercle montre que la résistance de la solution R_{el} est en série avec l'impédance de Warburg. Une légère déplétion exprimée par une CPE est expliquée par une inhomogénéité de l'électrode à l'origine de la dispersion de la constante de temps du circuit RC.

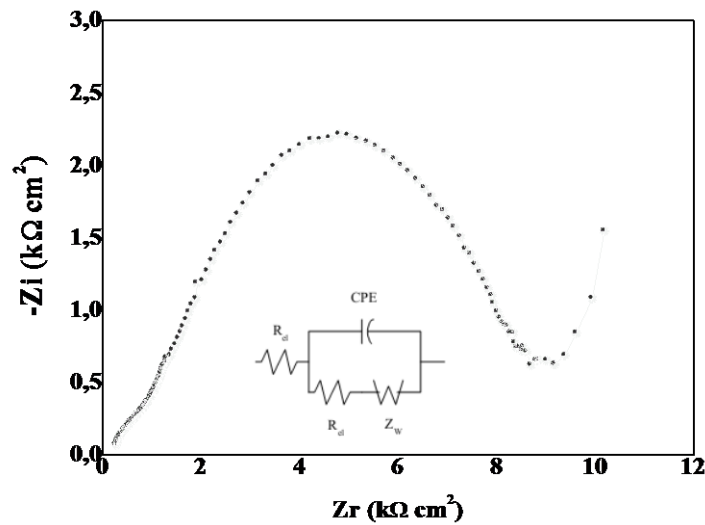


Figure III. 17 : Impédance électrochimique de Fe_2O_3 et le circuit équivalent de la cellule PEC.

Le diagramme énergétique représenté sur la **Figure III.18**, réalisé à partir des paramètres optiques et photoélectrochimiques, prédit les réactions électrochimiques à l'interface $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}/\text{électrolyte}$. La position de la bande de valence et la bande de conduction BV et BC est donnée par les relations suivantes:

$$P_{\text{VB}} = 4,75 + eV_{\text{fb}} + \Delta E + eV_{\text{H}}$$

$$P_{\text{CB}} = E_{\text{g}} - P_{\text{VB}}$$

Où

V_{fb} : le potentiel de bande plate,

eV_{H} : une petite correction pour la double

La position BV (= -0,73 V / + 4,01 eV) est typique de l'oxyde dans lequel BV est principalement composé d'une orbitale 3d tandis que CB est situé à (-2,75 V / -1,99 eV) (**Figure III.18**).

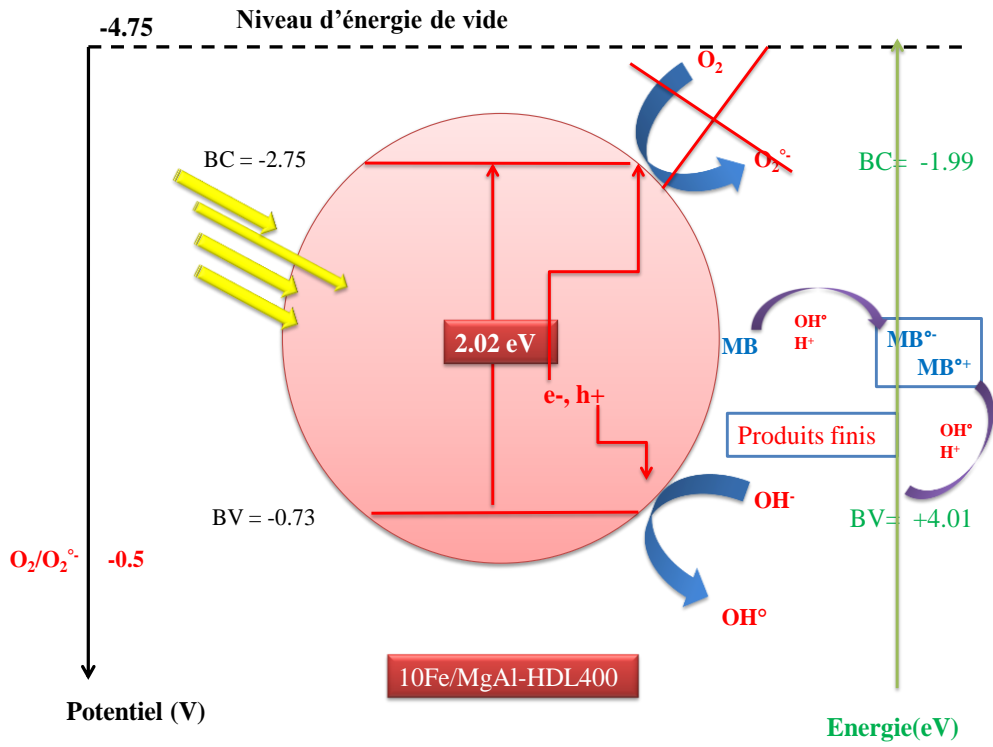


Figure III.18: Diagramme d'énergie de $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$

REFERENCES

- 1- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Elst, L. V. & Muller, R. N, (2008). Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. *Chem. Rev.* 108 (2064–2110).
- 2- Massart, R (1981), Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *Ieee Trans. Magn.* 17 (1247–1248).
- 3- Ge, S., Shi, X., Sun, K., Li, C., Uher, C., Baker, J. R., Holl, M. M. B. & Orr, B. G (2009), Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties. *J. Phys. Chem. C.* 113 (13593–13599).
- 4- Hyeon, T., Lee, S. S., Park, J., Chung, Y. & Bin Na, H (2001), Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (12798–12801).
- 5- Cai, W. & Wan, J (2007), Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. *J. Colloid Interface Sci.* 305 (366–370).
- 6- Lee, Y., Lee, J., Bae, C. J., Park, J. G., Noh, H. J., Park, J. H. & Hyeon, T, (2005), Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. *Adv. Funct. Mater.* 15 (503–509).
- 7- Raja, K., Jacqueline, M. M., Jose, M., Verma, S., Prince, A. a. M., Ilangoan, K., Sethusankar, K. & Das, S. J (2015). Sol-gel synthesis and characterization of alpha- Fe_2O_3 nanoparticles. *Superlattices Microstruct.* 86 (306–312).
- 8- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, 11(2), 173–301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-k
- 9- R. Chebout, D. Tichit, G.R. Layrac, A. Barama, B. Coq, I. Cota, E. Ramirez Rangel, F. Medina (2010) ,New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites, *Solid State Sciences.* 12 (1013–1017).
- 10- S. Kerchich, R. Chebout , A. Barama , K. Bachari (2017). New way for iron introduction in LDH matrix used as catalysts for Friedel–Crafts reactions, *Arabian Journal of Chemistry.*10.
- 11-R.E. Riman, W.L. Suchanek, M.M. Lencka, Hydrothermal crystallisation of ceramics, *Annales de Chimie Science des Matériaux.* 27 (2002) 15-36.

- 12-S. Desportes D. Steinmetz, M. Hemati, K. Philippot, B. Chaudret, Production of supported asymmetric catalysts in a fluidised bed, *Powder Technology*, 157(2005)12-19, (2005)
- 13-G. J. Ross, H. Kodama, *Am. Miner*, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite, *American Mineralogist*, 52 (1967) 1036
- 14- M.C. Gastuche, G. Brown, M.M. Mortland . Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems. *Clay Minerals*, 7(1967) 177–192. doi:10.1180/claymin.1967.007.2.05
- 15-S. Miyata. The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$. *Clays and Clay Minerals*, 23(1975) 369–375. doi:10.1346/ccmn.1975.0230508
- 16-S. Miyata, A. Okada. Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and their Physico-Chemical Properties—The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$. *Clays Clay Miner.* 25 (1977) 14–18. doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250103
- 17-S. Miyata, T. Hirose. Adsorption of N_2 , O_2 , CO_2 and H_2 on Hydrotalcite-Like System: $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-(Fe(CN)}_6)_4^-$. *Clays Clay Miner.* 26 (1978) 441–447. doi.org/10.1346/CCMN.1978.0260608
- 18-E. Ramos-Ramírez, N. L. Gutiérrez-Ortega, F. Tzompantzi-Morales, A. Barrera-Rodríguez, J. C. Castillo-Rodríguez, C. Tzompantzi-Flores, C. E. Santolalla-Vargas, M. del Pilar Guevara-Hornedo. (2020). Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol on NiAl-Mixed Oxides Derivatives of Activated Layered Double Hydroxides. *Topics in Catalysis*. doi:10.1007/s11244-020-01269-0
- 19-E. Ramos-Ramírez, F. Tzompantzi-Morales, N. Gutiérrez-Ortega, H.G. Mojica-Calvillo, J. Castillo-Rodríguez. Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol by $\text{MgO-MgFe}_2\text{O}_4$ Derived from Layered Double Hydroxide Structures. *Catalysts* 9 (2019) 454.
- 20-F. Rey, V. Fornés, J.M. Rojo, Thermal Decomposition Of Hydrotalcites. An Infrared And Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Study, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 88 (1992) 2233–2238.

- 21- S. Martinez-Gallegos, H. Pfeiffer, E. Lima, M. Espinosa, P. Bosch, S. Bulbulian, Cr(VI) immobilization in mixed (Mg,Al) oxides, Microporous and Mesoporous Materials. 94(2006) 234. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.045>.
- 22- D.L. Bish, G.W. Brindley. A reinvestigation of takovite, a nickel aluminium hydroxy-carbonate of the pyroaurite group. *Am. Mineral.*, 62 (1977) 458-464.
- 23- C. Busetto. Catalysts for low-temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. *Journal of Catalysis*, 85(1984) 260–266. doi:10.1016/0021-9517(84)90130-1
- 24- A. Schutz, P. Biloen. Interlamellar chemistry of hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry*, 68(1987) 360–368. doi:10.1016/0022-4596(87)90323-9
- 25- M.J. Hernandez-Moreno, M.A. Ulibarri, J.L. Rendon. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. *Phys Chem Minerals* 12 (1985) 34–38. doi.org/10.1007/BF00348744
- 26- C.J. Serna, J.L. Rendon, J.E. Iglesias. Crystal-chemical study of layered $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6]^+ \text{X}^- n\text{H}_2\text{O}$. *Clays Clay Miner* 30 (1982) 180–184.
- 27- M. Kaneyoshi, W. Jones. Formation of Mg-Al layered double hydroxides intercalated with nitrilotriacetate anions. *Journal of Materials Chemistry*, 9(1999) 805–811. doi:10.1039/a808415g
- 28- G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*. 41 (1998) 207. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- 29- J. Das, D. Das, G.P. Dash, K.M. Parida, Studies on Mg/Fe Hydrotalcite-Like-Compound (HTlc): I. Removal of Inorganic Selenite (SeO_3^{2-}) from Aqueous Medium, *Journal of Colloid and Interface Science*. 251 (2002) 26.
- 30- M. Mamat, T. Tagg, W.M. Khairul, M.A.A. Abdullah, N. Mohd Tahir, Z. Jubri, R.A. As'ari, Behavior Of Layered Double Hydroxides Having Different Divalent Transition Metal Groups, *Applied Mechanics and Materials*. 563 (2014) 94–101.
- 31- J. Theoklopogge, R. L. frost, Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts, *Applied Catalysis A: General*. 184 (1999) 61
- 32- T.S. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases, *Journal of Materials Science*. 34(1999) 4153.

- 33-N.A.M. Barakat, Synthesis and characterization of maghemite iron oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanofibers: novel semiconductor with magnetic feature, *Journal of Materials Science*, 47 (2012) 6237–6245.
- 34-S. Miyata, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays and Clay Minerals*. 31 (1983) 305.
- 35-M. Lakraimi, A. Legroui, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Synthesis and characterisation of a new stable organo-mineral hybrid nanomaterial: 4-Chlorobenzenesulfonate in the zinc–aluminium layered double hydroxide, *Materials Research Bulletin*, 41 (2006) 1763–1774.
- 36-J. Hong, W. Zhang, Y. Wang, T. Zhou, R. Xu, Photocatalytic reduction of carbon dioxide over self-assembled carbon nitride and layered double hydroxide: the role of carbon dioxide enrichment, *Chem. Cat. Chem.* 6 (2014) 2315–2321.
- 37-W. Chen, B.J. Qu, Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation, *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 3208–3213.
- 38-M. Ardanuy, J.I. Velasco, Mg-Al layered double hydroxide nanoparticles evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix. *Applied Clay Science*. 51 (2011) 341 – 347. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.024>
- 39-J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of Layered Double Hydroxides, *Structure and Bonding*. 119 (2006) 89–119. https://doi.org/10.1007/430_006.
- 40-M.A. Drezdron. Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anionpillared precursors. *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4628-4632.
- 41-M.A. Ulibarri, J.M. Fernandez, F.M. Lbajos, V. Rives. Anionic clays with variable valence cations: synthesis of cobalt aluminum hydroxide carbonate hydrate $[\text{Co}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. *Chem. Mater.* 3 (1991) 626.
- 42-S. Miyata. Physico-Chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clays Clay Miner.*, 28 (1980) 50-56.
- 43-L. Lu, J. Li, J. Yu, P. Song, D. H. L. Ng, A hierarchically porous $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water, *Chemical Engineering Journal*. 283(2016) 524–534.
- 44-M. Aliahmad, N. Nasiri Moghaddam, Synthesis of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Materials Science-Poland*, 31 (2013) 264–268.1

- 45-F. Millange, R.I. Walton, D.O 'Hare, Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydroxalcalite-like compounds, *Journal of Materials Chemistry*. 10 (2000) 1713–1720.
- 46-M. Leon, E. Diaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordonez, A. Auroux, Adsorption of CO₂ on hydroxalcalite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 49 (2010) 3663–3671
- 47-A. L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review*. 56(1939) 978–982. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- 48-J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vanacu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Physica Status Solidi*. 15(1966) 627-637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- 49-T.S. Moss, The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide, *Proceedings of the Physical Society. Section B*. 67 (1954) 775–782. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>.
- 50-E. Burstein, Anomalous Optical Absorption Limit in InSb, *Physical Review*. 93 (1954), 632–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- 51-M.A. Ibrahim , M.A. Khamirul, S. Elias, M.A. Alibe , Z. M. H. Mohd, The Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles via Simple Polymer Synthesis Route, *Science of Si ntering*. 49 (2017) 263-275. <https://doi.org/10.2298/SOS1703263A>.
- 52-P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, Influence Of Calcination Temperature On The Structural And Photochromic Properties Of Nanocrystalline MoO₃, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10 (2015) 1237 – 1248.
- 53-V. Albe, C. Jouanin, D. Bertho, Influence of II-VI- nanocrystals shapes on optical properties, *journal of crystal growth*. 184-185 (1998) 388-392. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)80082-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80082-1).
- 54-H. Wweller, Colloïdal semiconductor q-particles: chemistry in the transition between solid state and molecules, *Angewandte Chemie International Edition in English*. 32 (1993) 41. <https://doi.org/10.1002/anie.199300411>
- 55-N. M. Al-Hada, E. B. Saion, A. H. Shaari, M. A. Kamarudin, M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, and S. A. Gene, A Facile Thermal-Treatment Route to Synthesize ZnO

- Nanosheets and Effect of Calcination Temperature, PloS one. 9 (2014) 1-9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103134>.
- 56- X.G. Wen, S.H. Wang, Y. Ding, Z.L. Wang, S.H. Yang, Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanobelts and nanowires, The Journal of Physical Chemistry B 109. (2005) 215–220. <https://doi.org/10.1021/jp0461448>.
- 57- R.A. Bepari, P. Bharali, B.K. Das, Controlled synthesis of $\alpha\text{-}$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles via thermolysis of PVA gels and studies on $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyzed styrene epoxidation, Journal of Saudi Chemical Society. 21 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.12.010>.
- 58- N. F. Mott , The theory of crystal rectifiers. Proc. Roy. Soc. London [A] 171 (1939) 27-38
- 59- A. Boudjema, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab, A. Bouguelia. (2009). Physical and photo-electrochemical characterizations of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Application for hydrogen production. International Journal of Hydrogen Energy, 34(10), 4268–4274. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.04

CHAPITRE IV

Etude de la réactivité photocatalytique

IV.1. Introduction

Les techniques photocatalytiques ont été utilisées avec succès pour l'élimination de divers types de polluant tel que les colorants. L'oxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus répondu, en raison de sa capacité élevée d'éliminer des espèces organiques et inorganiques. Cependant, en raison de sa faible adsorption de la lumière dans le domaine du visible, de nombreux chercheurs se sont penchés sur l'utilisation d'autres matériaux moins coûteux, faciles à préparer et qui adsorbent dans le domaine du visible.

Le développement et la mise au point de nouveaux photocatalyseurs, plus performants capables d'activer des réactions photocatalytiques dans le domaine du visible ont permis d'orienter les travaux de recherche vers l'utilisation d'un autre type de photocatalyseur. Parmi lesquels on trouve les matériaux à base d'hydroxydes double lamellaire (HDL), qui sont des argiles anioniques, appartenant à la famille des minéraux naturels, et qui peuvent être facilement synthétisées. Récemment, ce type de matériau a attiré particulièrement l'attention grâce à ses capacités d'échange anionique et ses applications en tant qu'adsorbant.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de BM par le procédé photocatalyse en faisant varier les paramètres suivant : l'effet de pourcentage de fer, la concentration de BM, la masse du photocatalyseur, la température de calcination, le pH de la solution et la nature de capteur de trous. La photo-activité est exprimée en terme de pourcentage de conversion pour une période d'irradiation de 240 min (4h) sous lumière visible.

IV.2 Caractéristiques du polluant

IV.2 .1 Détermination de la longueur d'onde du polluant BM

La détermination de la longueur d'onde du bleu de méthylène est une étape préliminaire. Le spectre UV-visible de la concentration de 5 mg/L est obtenu par un balayage spectral de 280 à 800 nm (**Figure IV.1**). Le spectre montre la présence d'une bande très intense caractéristique de la longueur d'onde maximale obtenue à 665 nm.

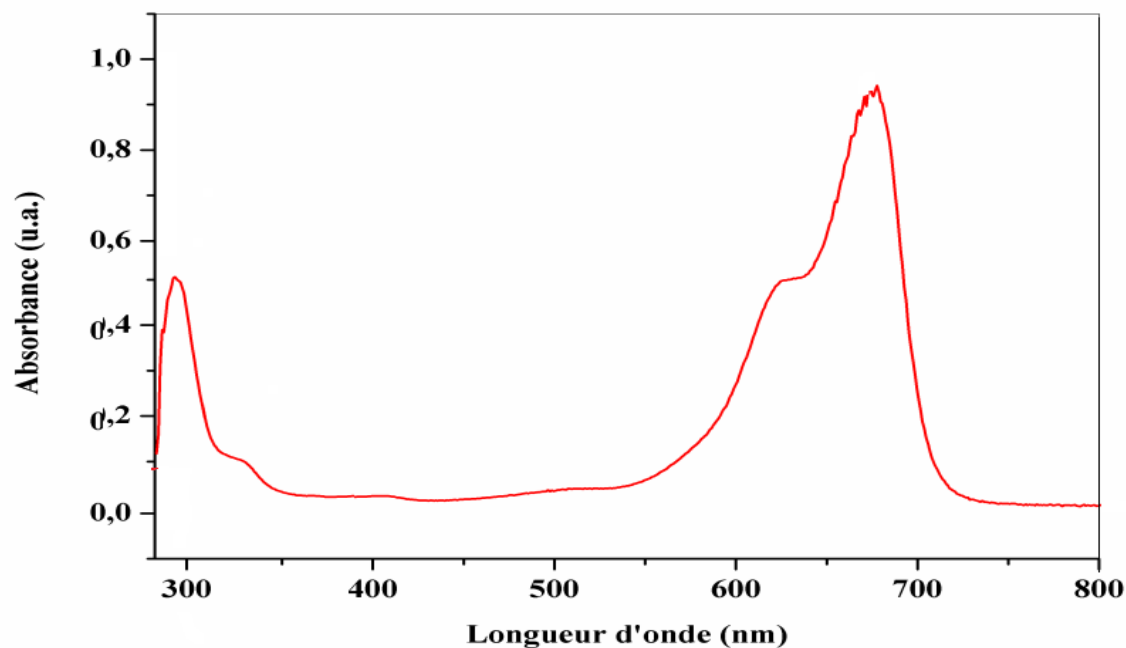


Figure IV.1: Détermination de la longueur d'onde et l'absorption maximale de l'UV-visible du bleu de méthylène, $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$.

IV.2 .2 Courbe d'étalonnage

Les mesures de l'absorbance de plusieurs solutions du BM à des concentrations connues variant de 5 à 100 mg/L, préparées à partir de la solution de 100 mg/L, ont été effectuées afin de vérifier la loi de Beer-Lambert. Les mesures d'absorbance ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Varian UV-Vis (Cary 50 UV-Vis Spectrophotometer). Le tracé la courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance en fonction des concentrations de BM est présentée dans la figure **Figure IV.2**. La courbe est une droite de pente (5,46) et d'ordonnée à l'origine (0,0) avec un facteur de corrélation de 0,9991. Ces résultats obtenus confirment que la loi de Beer- Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations étudié.

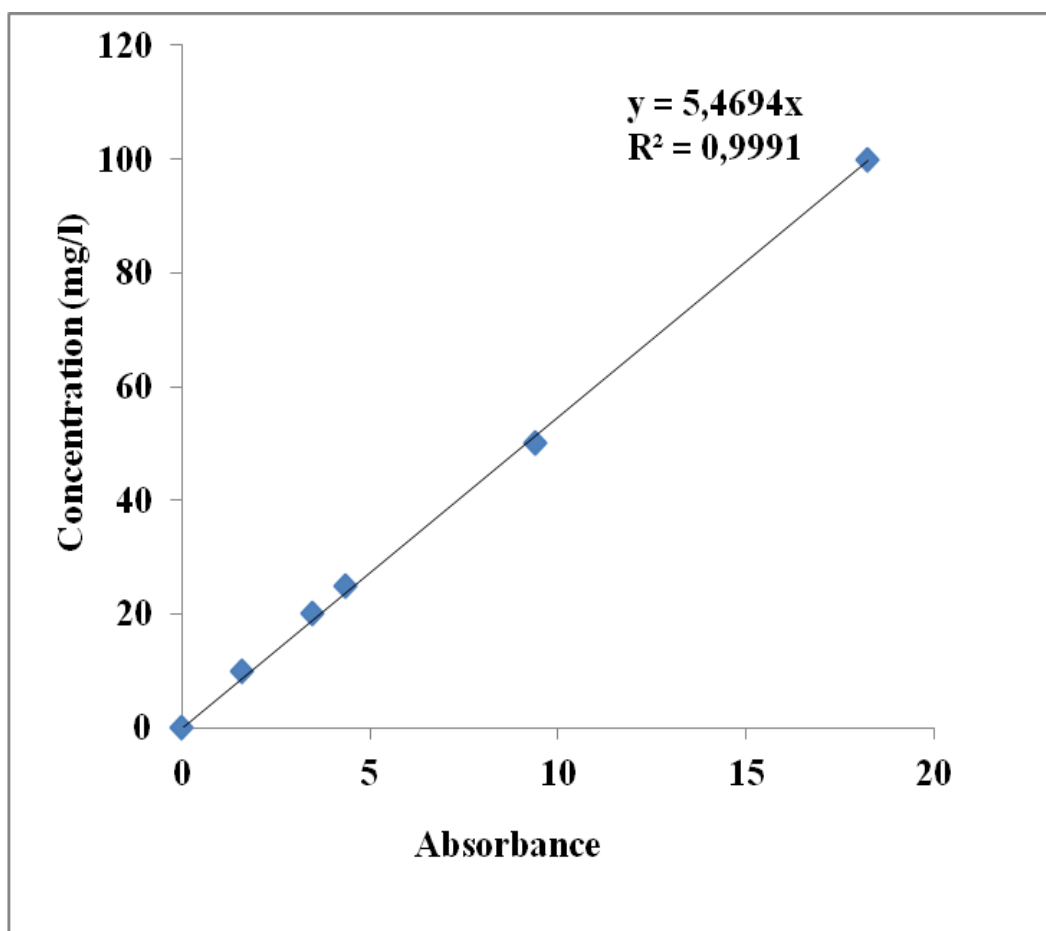


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage de la solution de BM

IV.3 Etude de la réactivité

VI.3.1 Protocole expérimental

Des tests de dégradation photocatalytique du BM ont été réalisés dans un réacteur photochimique. Le photoréacteur a été chargé par une solution de concentration déterminée en BM et une masse connue de matériau synthétique, le mélange maintenu sous agitation continue pendant 60 minutes avant de commencer l'irradiation. Cette étape est nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM à la surface du matériau [1]. La température est régulée à 25 °C par un bain thermostaté.

L'adsorption du BM sur le catalyseur est d'environ 10 % (voir partie résultat étude de l'efficacité de Fe/MgAl-HDL400), ce qui indique qu'une petite partie du BM est adsorbée sur la surface du catalyseur, alors qu'aucune dégradation n'est mise en évidence par le processus photolyse. Cependant, l'efficacité d'élimination du BM nécessite un photocatalyseur efficace.

IV.3.2 Effet de pourcentage du fer

Nous avons étudié l'effet de pourcentage du fer ($x = 2, 5, 10$ et 20 wt. %) issus des photocatalyseurs $x\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$, préparés par la méthode d'imprégnation, sur la dégradation du colorant BM. Une concentration de 50 mg/L de BM a été préparé dans 100 mL d'eau distillée à température ambiante

($T_A = 25$ °C) et avec un pH libre des solutions ($\text{pH} = 5,9$). La concentration de catalyseur utilisé est de 1 g/L (100 mg de masse du semi-conducteur dans 100 mL). Les résultats de cette étude sont illustrés sur la **Figure IV.3**. $x = 2, 5, 10$ et 20 % poids en fer, 50 mg/L de BM, de 1 g/L de semiconducteur, pH de solution = $5,9$ $T_A = 25$ °C

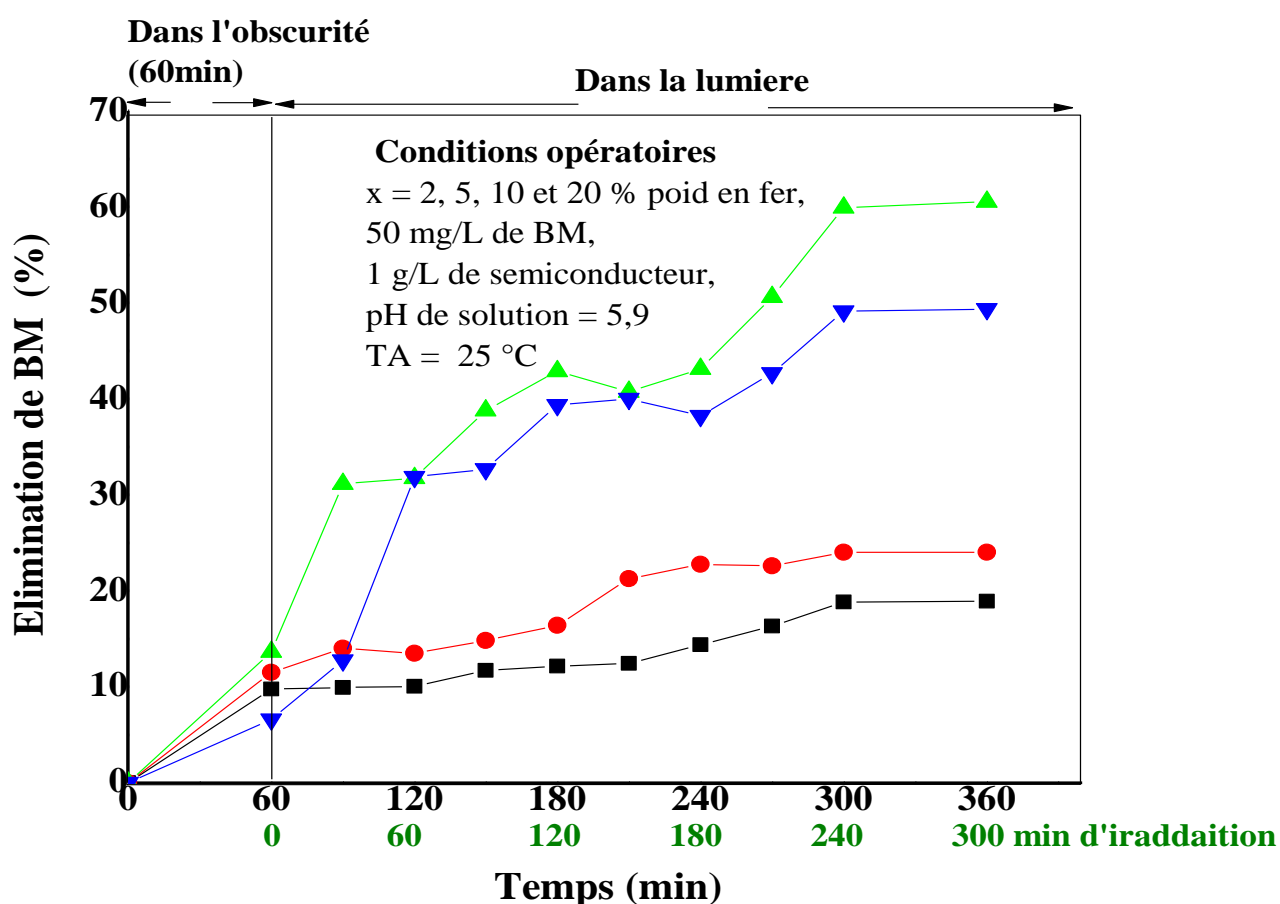


Figure IV.3: Effet de la concentration de fer $x\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$ sur l'élimination du BM: (■) $2\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$, (●) $5\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$, (▲) $10\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$ and (▼) $20\text{Fe}/\text{MgAl-HDL}$

Nous constatons que pour des teneurs en fer de 10 et 20 %, un taux de dégradation est environs de 60 et 49 % après 4 h d'irradiation respectivement. Alors que pour les faibles

concentrations en fer ($x = 2$ et 5%), le rendement de dégradation de BM a été autour de 19 et 24 %, respectivement.

La variation des performances photocatalytiques de différentes concentrations en Fe est probablement due à la valeur de l'énergie de bande interdite E_g du photocatalyseur responsable de l'activation du photocatalyseur. La dégradation du MB augmente avec l'augmentation de la teneur en fer lorsque la charge en fer passe de 2 à 10 wt.%. Ce phénomène est déjà discuté dans le chapitre III, l'influence de la concentration en fer sur les propriétés optiques est vérifiée par la mesure de la cristallinité des solides. Une augmentation de la concentration en fer révèle une augmentation de la taille des particules, donc la largeur de bande interdite diminue. Cette bande interdite étroite est avantageuse pour une utilisation efficace de la lumière visible [2]. Ce phénomène a été vérifié par plusieurs chercheurs, **P. Jittiarporn et al.**, [3] explique que pour Les bandes interdites du MoO_3 nanocristallin calciné d'environ 3,15, 3,13, 3,17 et 3,20 eV, une nette augmentation de l'énergie de la bande interdite a été observée. **N. M. Al-Hada et co-auteurs** ont constaté que la bande interdite optique a diminué de 3,26 eV à 3,23 eV, cette diminution est due à l'augmentation de la taille des particules ainsi qu'à l'amélioration de la cristallinité [4].

IV.3.3 Effet de la nature de photocatalyseur

Pour confirmer les performances photocatalytiques du matériau synthétisé 10Fe/MgAl-HDL sur la dégradation de BM, une étude comparative a été réalisé entre 10Fe/MgAl-HDL400, l'oxyde de fer calciné a 400 °C ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) et MgAl-HDL-400. Les tests ont été réalisés dans les même conditions ($[\text{BM}] = 50$ mg/L, concentration de matériau 0.5 g/L). Les resultats regroupés sur la **Figure IV.4** montrent bien que le solide MgAl-HDL seul n'a pas une activité remarquable (inférieure à 10 %), et de elle est de l'ordre de 26.25 % pour $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ après 4h d'irradiation, tandis que q'un rendement de 67 % en presence de solide 10Fe/MgAl-HDL400 a été noté.

Pour le solide $x\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$, des rendements de 67, 52, 38 et 28 % pour des teneurs en 10, 20, 5 et 2% en poids de fer ont été obtenu, respectivement (**Figure IV.4**). La bonne photoactivité est probablement due à la présence d'oxyde de fer à structure maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Ainsi, les catalyseurs supportés sur des supports inertes en tant que structure HDL augmentent la dispersion métallique, et la photo-activité dépend en particulier de la taille des particules [5, 6]. Par conséquent, sur la base de ces résultats, 10Fe/MgAl-HDL a été considéré comme le meilleur photocatalyseur et il a été utilisé pour les expériences suivantes.

Ajoutons enfin que le rendement assez faible d'oxyde de fer seul en comparaison avec l'oxyde de fer supporté, montre l'intérêt d'utilisation d'un support pour la phase active est d'obtenir un matériau aux performances améliorées, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite.

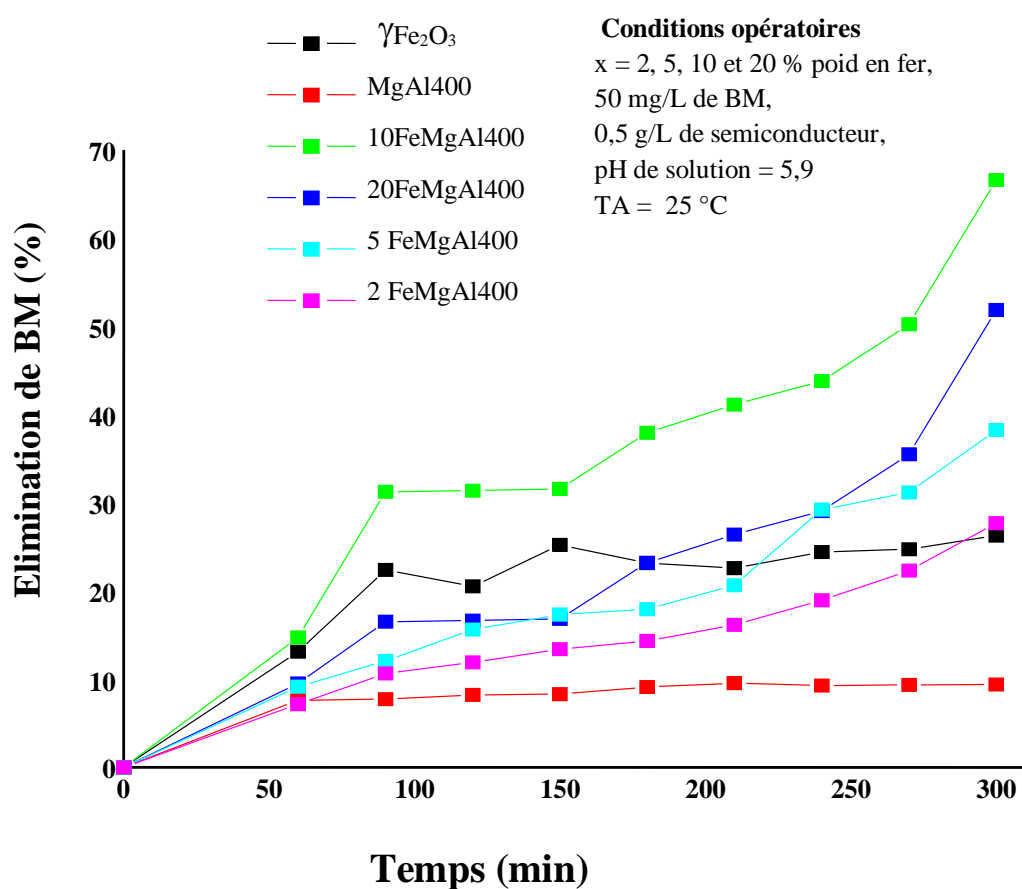


Figure IV.4: Effet de la nature de photocatalyseur sur la dégradation de BM

IV.3.4 Effet de la concentration de BM

La **Figure VI.5** représente les résultats de l'effet de la concentration de MB en utilisant le photocatalyseur 10Fe/MgAl-HDL400. Pour optimiser la concentration de BM (10, 30, 50 et 100 mg / L), les testes ont été réalisés en utilisant une concentration de photocatalyseur de 1 g/L à pH ~ 5,9. Après 240 min d'irradiation, l'efficacité de la réaction est de 86 et 70 % pour des concentrations de MB de 10 et 30 mg/L, respectivement. Alors

qu'à des concentrations plus élevées, on a constaté une quantité importante de molécules de MB adsorbées à la surface du photocatalyseur empêchant ainsi la photogénération de OH° ($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\circ$), ce qui entraîne la diminution de la vitesse de réaction [7, 8]. Au bout de 150 min d'irradiation, une élimination de BM de 54 % a été observée pour une concentration de 10 mg/L, et ce même rendement d'élimination a été observé après 280 min en utilisant une concentration initiale en BM de 50 mg/L. Les rendements d'élimination de BM ont été attribués à 46,12, 38,8 et 19,5 % pour les concentrations de 30, 50 et 100 mg/L après 150 min d'irradiation. Nos résultats sont en accord avec ceux rapportés par [Sakthivel et al., \[9\]](#) pour la photodégradation du colorant azoïque brun acide 14 en présence de TiO_2 sous rayonnement solaire. L'efficacité photocatalytique est diminuée progressivement au fur et à mesure que la concentration C_0 augmente. Ainsi, [Bascal et ses co-auteurs \[10\]](#), ont étudié la photodégradation du colorant textile acide orange 7 en présence de TiO_2 (P25) et sous rayonnement solaire. L'efficacité de la dégradation de l'acide orange 7 diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale.

Les résultats du COT regroupés dans la **Figure IV.6** révèle une minéralisation du BM en CO_2 de 35 % après 280 min d'irradiation, ce résultat est probablement dû à la formation d'un grand nombre d'intermédiaires tels que les phénoliques et les acides carboxyliques [11].

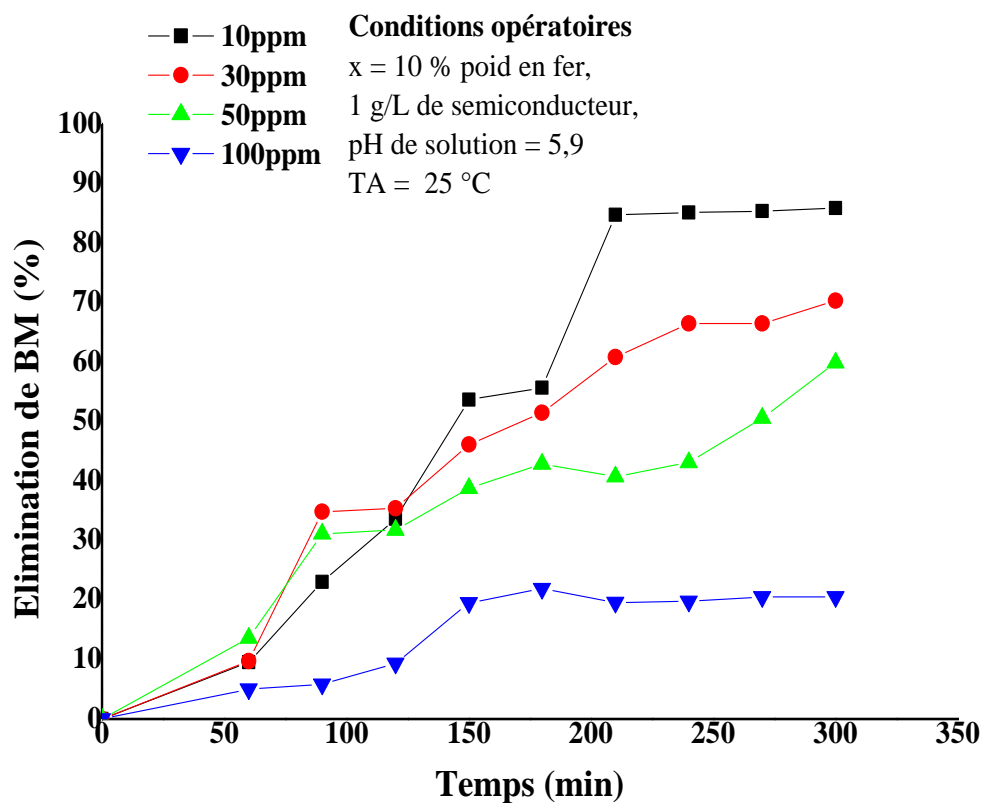


Figure IV.5: Effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de dégradation photocatalytique.

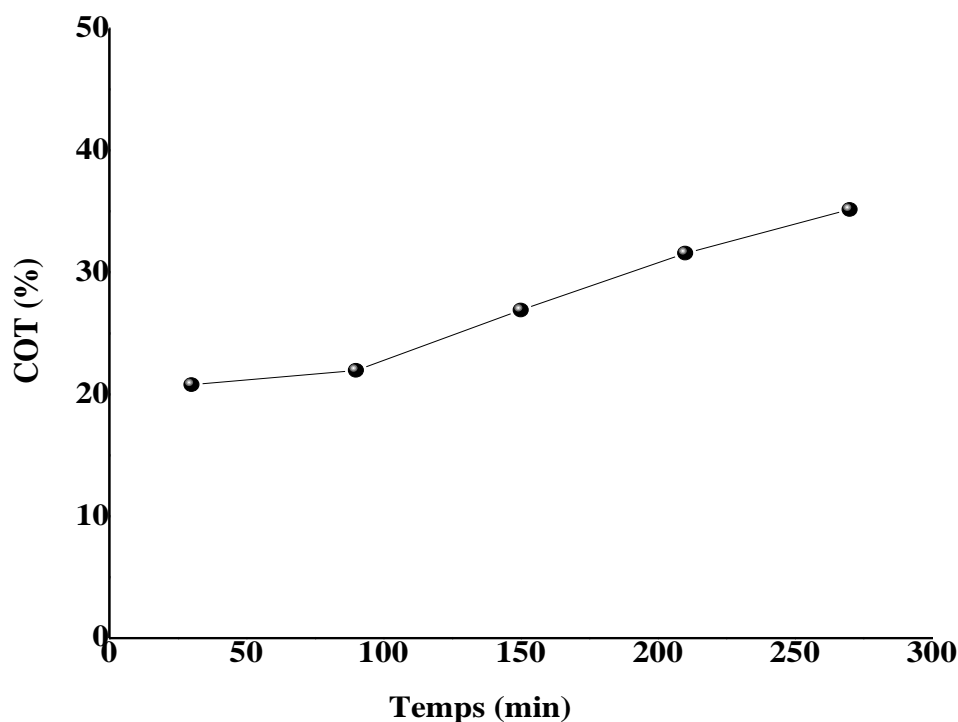


Figure IV.6: Carbone organique total (COT) pendant la dégradation photocatalytique du BM.

IV.3.4.1 Etude cinétique de la photodégradation

L'étude cinétique de la réaction, ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. Afin de modéliser la cinétique de dégradation de BM par le photocatalyseur 10Fe/MgAl-HDL400, il est important de décrire la cinétique de dégradation et de déterminer les paramètres de la cinétique correspondante. Pour cela, nous nous sommes inspirés des résultats de la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux colorants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre 1 apparent, avec une vitesse qui a pour équation [12-16]:

$$V = dC / dt = K_{app} \cdot C \quad (IV.1)$$

Où

V: vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

K_{app} : constante apparente de dégradation (min^{-1}).

C: concentration en solution du colorant (mg.L^{-1}).

t: temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation: $C = C_0$ quand $t = 0$) aboutit à l'équation suivante:

$$\ln(C/C_0) = k_{app} \cdot t$$

Afin de déterminer l'ordre de la réaction de photodégradation de BM par le photocatalyseur 10Fe/MgAl-HDL400, nous avons tracé $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales C_0 . L'obtention d'une droite (**Figure IV.7**) indique une cinétique de photodégradation est de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse apparente k_{app} est déterminée à partir de la pente de la régression linéaire.

La **Figure IV.7** illustre le tracer de la courbe $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales de BM. Les courbes linéaires obtenues et les coefficients de corrélation proches de l'unité indiquent que la dégradation photocatalytique du colorant étudié suit en effet une cinétique du pseudo premier ordre. Le **Tableau IV.1** regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation.

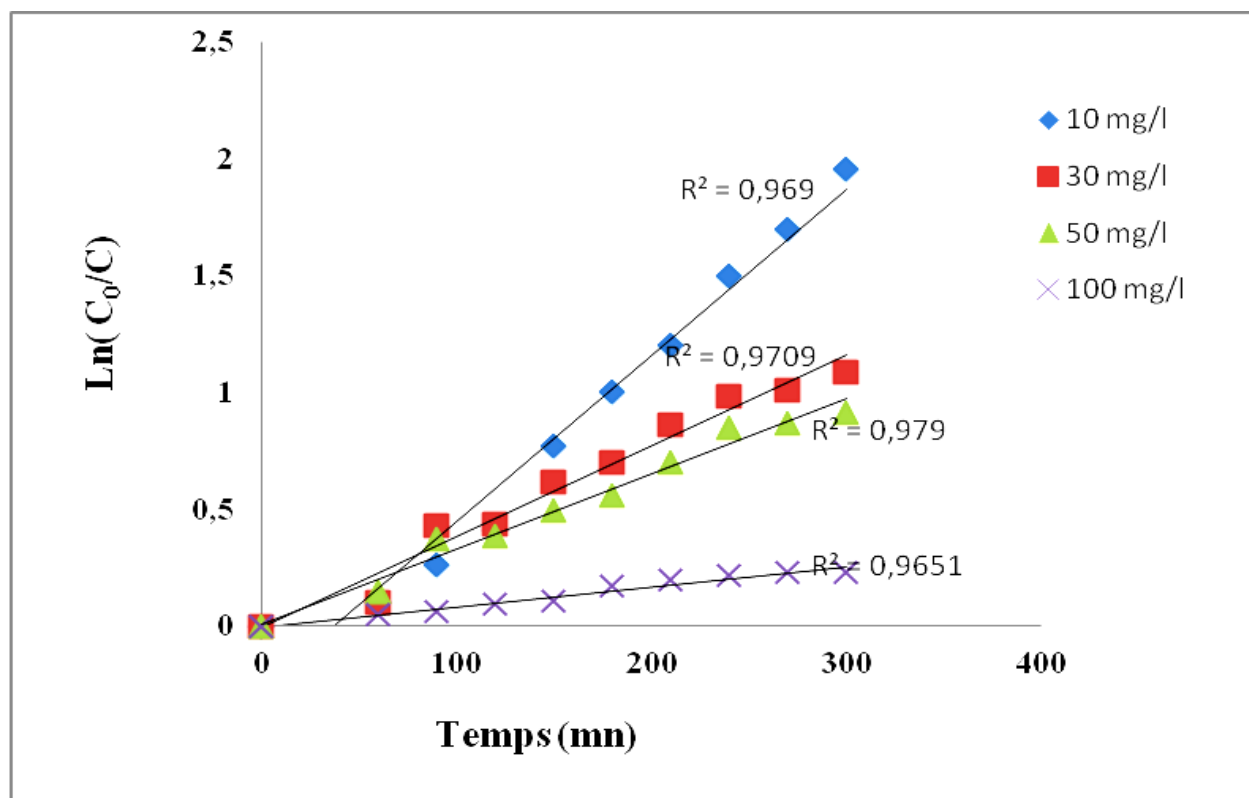


Figure IV.7: $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation pour BM à différentes concentrations initiales.

Tableau IV.1: Valeurs des constantes apparentes de vitesse de dégradation

| C₀ du BM (mg/l) | 10 | 30 | 50 | 100 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Kapp (min⁻¹) | 0,0071 | 0,0039 | 0,0032 | 0,0021 |
| R² | 0,9690 | 0,9709 | 0,979 | 0,9651 |

Selon les résultats regroupés sur la **Tableau IV.1**, la valeur la plus élevée de Kapp est obtenue pour la concentration la plus faible. Ce phénomène a été observé dans d'autres études, indiquant que le temps de dégradation totale du colorant BM est directement lié à la concentration initiale en polluant [17].

IV.3.4.2 Cinétique de dégradation par le modèle du premier ordre type Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de **Langmuir-Hinshelwood** confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [18]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [19]. Il a été employé par la suite pour la première fois par **Ollis [20]** pour décrire des réactions liquide-solide.

Pour cela, nous avons fait appel au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood largement adopté par de nombreux chercheurs [21]. Ce modèle repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir. C'est à dire que dans ce modèle on suppose que le nombre de sites d'adsorption a la surface du matériau est fixe et que chaque site ne peut adsorber qu'une seule particule (adsorption monocouche), et que la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration du substrat recouvrant la surface de photocatalyseur. Le modèle est donné par l'équation (IV.2) [17]:

$$V_0 = K_{app} \cdot C_0 = (K_c \cdot K_{LH} C_0) / (1 + k_{LH} \cdot C_0) \quad (IV.2)$$

Avec :

V_0 : vitesse initiale de dégradation (mg.L⁻¹.min⁻¹),

K_{LH} : constante d'adsorption à l'équilibre (mg⁻¹.L),

K_c : constante de réaction (mg.L⁻¹.min⁻¹).

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$1/K_{app} = 1/(K_{LH} \cdot K_c) + C_0/K_c \quad (IV.3)$$

Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale de BM est présenté sur la **Figure IV.8**. Les résultats montrent que la relation entre $1/k_{app}$ et C_0 est linéaire avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9814. Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas, ainsi que la conformité de nos résultats et sur l'effet de la concentration initiale sur la cinétique et l'efficacité de dégradation. La pente de cette droite est égale à $1/K_c$ et l'abscisse à l'origine est égale à $(1/K_c K_{LH})$. Les valeurs trouvées sont: $K_c = 30,2749 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et $K_{LH} = 0,0022 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L}$.

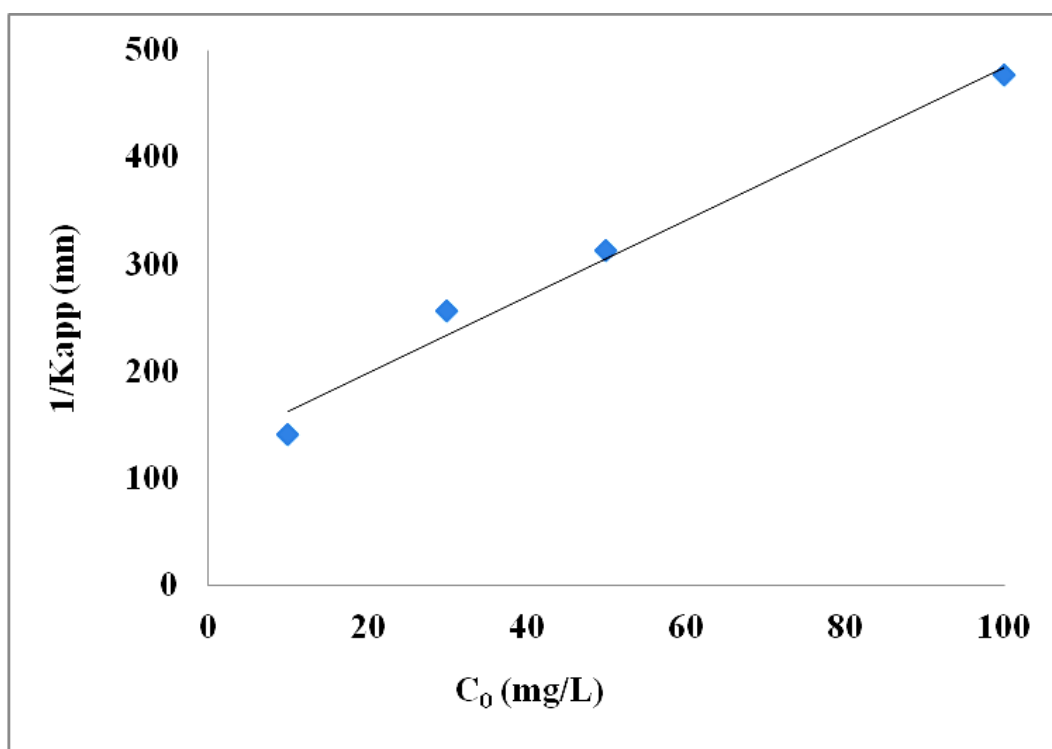


Figure IV.8 : $1/K_{app}$ en fonction de différentes concentrations initiales de BM

A titre indicatif, le paramètre K_{LH} de Langmuir-Hinshelwood obtenu dans le cadre de cette étude est très satisfaisant en comparant avec les résultats des travaux de recherche de [Sopyan et al. \[14\]](#) concernant la dégradation photocatalytique de l'acétaldéhyde.

IV.3.5 Effet de la masse du photocatalyseur

La masse optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Des études ont rapporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [18].

Différentes concentrations de photocatalyseur ont été étudiées (0,25 g/l à 2 g/l) pour la dégradation des colorants MB sous irradiation visible. Les résultats sont illustrés sur la **Figure IV.9**. Il a été observé qu'une augmentation de la dose de photocatalyseur jusqu'à 1 g/L conduit à une diminution de l'efficacité de la réaction (60 % après 240 min d'irradiation), qui n'augmente que légèrement avec une dose de 0,5 g/L (67 %). Cependant, une dose optimale peut être établie, au-dessus de laquelle les particules de photocatalyseur commencent à réduire la pénétration de la lumière à travers le mélange réactionnel et entravent la génération de radicaux. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le photocatalyseur.

Une augmentation de la dose de photocatalyseur augmente les performances photocatalytiques en raison de l'augmentation des sites d'adsorption disponibles sur la surface du photocatalyseur conduisant à la génération des radicaux OH° [22-24]. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction. De plus, la dose supérieure à 1,5 g/L conduit à l'agglomération des particules, réduisant une perte de surface du catalyseur et une diminution de la vitesse de dégradation [25, 26]. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par **Muruganandham et al.**, [27] pour la dégradation du colorant réactive orange 4 sur TiO_2 sous rayonnement UV.

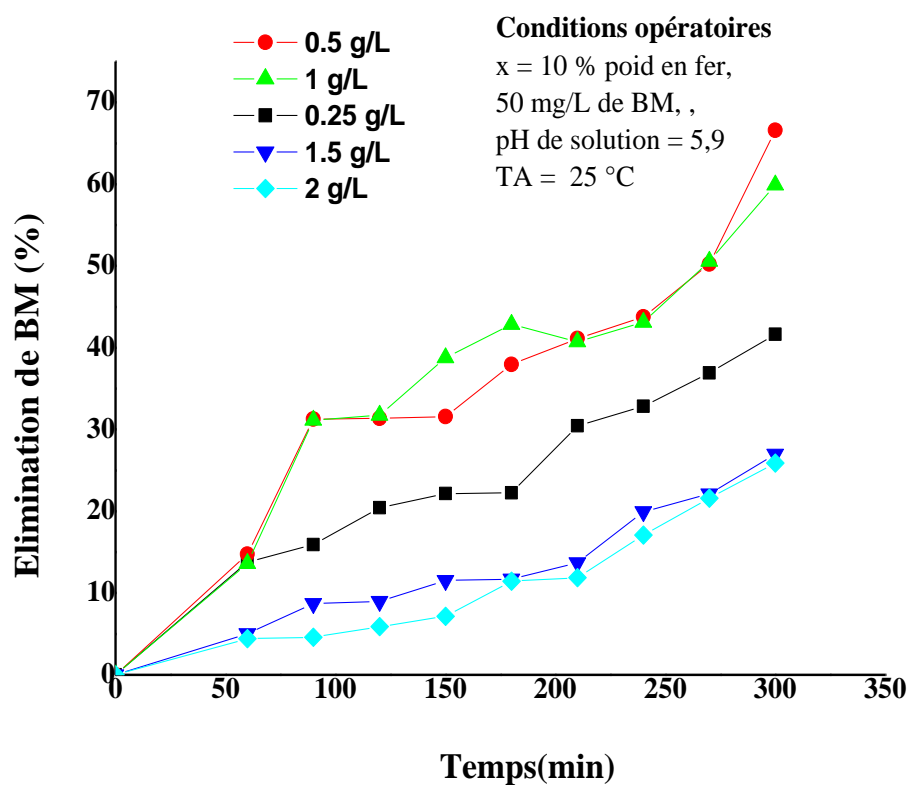


Figure IV.9a: Effet de la Masse de photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique du MB

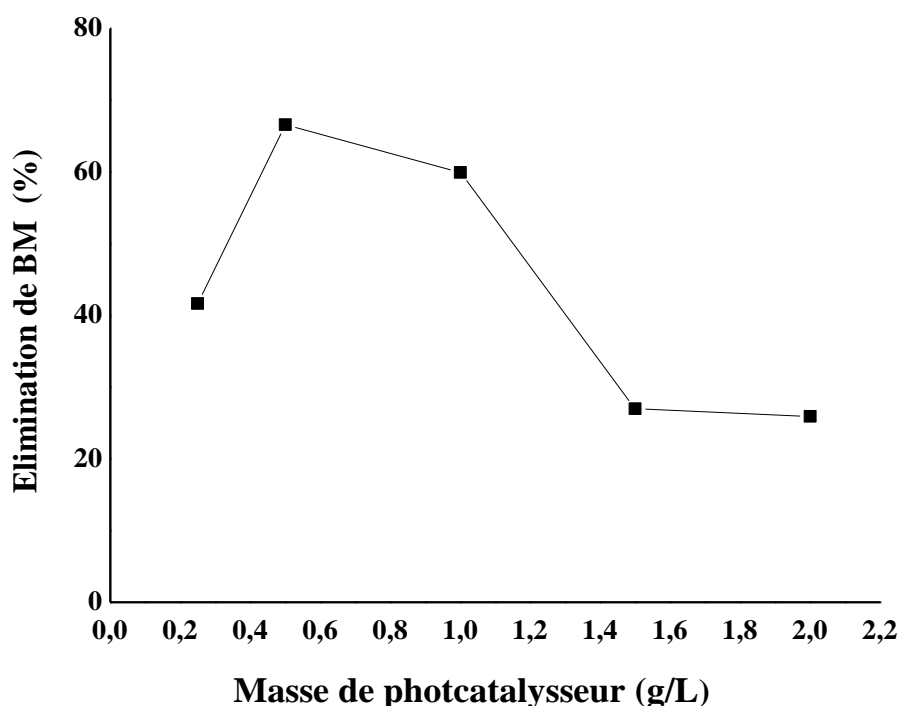


Figure IV.9.b: Optimisation de la masse de photocatalyseur

IV.3.6 Effet de la température de calcination

L'étude sur l'effet de la température de calcination a été réalisée sur le photocatalyseur calciné à 400, 500 et 600 °C dans les conditions optimisées précédemment en utilisant une concentration de 50 mg/l de colorant de BM à température ambiante ($TA = 25\text{ °C}$) et avec un pH libre des solutions ($pH = 5,9$), avec une concentration de catalyseur de 0,5 g/l. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la **Figure IV.10**.

Après 240 min d'irradiation, l'efficacité de la réaction est de 67 % pour Fe/MgAl-HDL400 alors que des rendements de 33 et 31 % ont été obtenus pour Fe/MgAl-HDL500 et Fe/MgAl-HDL600, respectivement.

Le photocatalyseur calciné à 400 °C présente une bonne performance par rapport à ceux calcinés à 500 et 600 °C. L'augmentation de la température de calcination conduit à la perte de nanostructure directement affectée sur la surface des surfaces spécifiques. Ceci s'explique simplement par l'augmentation de la taille des particules diminuant ainsi la surface de contact du catalyseur [2].

De plus, la diminution de la dégradation du BM en présence de 10Fe/MgAl-HDL500 et 10Fe/MgAl-HDL600 est justifiée par les résultats XRD et MEB (chapitre III, **Figure III.10** et **Figure III.11**).

La calcination du solide 10FeMgAl à 500 °C et 600 °C montre une caractéristique de diffraction des pics à la structure spinelle (MgM_2O_4) et absence de quelques pics identifiés par la calcination à 400 °C qui est probablement due à un début de formation de la structure spinelle MgM_2O_4 . Ce résultat est clairement démontré par l'analyse MEB, un début de la phase spinelle observé sur la surface de l'hydrotalcite. Des résultats similaires ont été observés par [P.Jittiarporn \[3\]](#), les propriétés photochromiques ont été déterminées par irradiation UV, le MoO_3 hexagonal provenant de la calcination à basse température de 200 °C avait une efficacité photochromique d'environ sept fois par rapport au MoO_3 orthorhombique calciné à 500 °C .

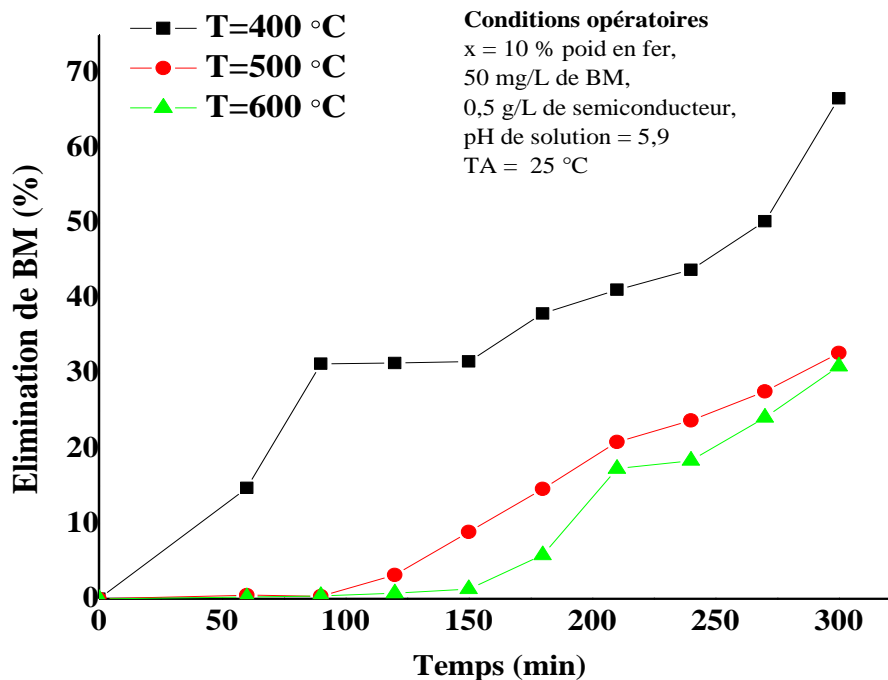


Figure IV.10: Effet de la température de calcinations sur la photodégradation de BM

IV.3.7 Effet de pH initial

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est

nulle s'appelle point de zéro charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). C'est pourquoi, le pH optimum pour la dégradation se situe à proximité du pH_{PZC} .

Nous avons utilisé la méthode graphique grâce à l'intersection du tracé du pH final en fonction du pH initial avec la bissectrice qui donne le point représentant pH_{PZC} , décrite par [Ferro Garcia et al. \[28\]](#) et [Sontheimer et al. \[29\]](#). Pour 10Fe/MgAl400 le pH_{PZC} est de 5.

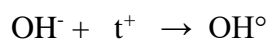
La **Figure IV.11** illustre la dégradation du BM sous irradiation, en fonction de différents pH initial dans la plage de pH de 2,0 à 11,0. Une meilleure élimination de BM avec le photocatalyseur 10Fe/MgAl400 est de l'ordre de 67 % est attribuée au pH libre de solution de 5,9. Pour les pH 7, 9 et 11, le taux de dégradation de BM est de 30, 33, 38 % respectivement, alors, qu'une faible efficacité de 22 et 21 % est noté pour les pH acides. Ces résultats peuvent être interprétés en fonction de la charge de surface du photocatalyseur (pH_{PZC}) et la charge du colorant.

En milieu aqueux et à pH acide ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), la surface de 10Fe/MgAl400 est chargée positivement ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), la surface est chargée négativement et attire les cations.

Pour le pH de travail ($\sim 5,9$), la surface du catalyseur est chargée négativement et attire les molécules de MB par des forces électrostatiques et a facilité leur dégradation. Ainsi, la concentration plus élevée d'ions hydroxyde dans le milieu alcalin entraîne la génération de plus de OH° et donc l'efficacité photocatalytique est améliorée. Lorsque le pH augmente, l'attraction entre les molécules de colorant cationique et les ions hydroxyle augmente, conduisant à des augmentations de l'efficacité de la vitesse de dégradation [\[30\]](#).

Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , 10Fe/MgAl400 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de 10Fe/MgAl400 est alors favorisé [\[31\]](#). [Haile Hassena](#) a observé que le taux de dégradation photocatalytique du colorant MB augmentait lorsque le pH passe de 4,0 à 5,0 avec une valeur optimale noté à pH 5,0 [\[32\]](#).

[Herrmann et al., \[33\]](#) ont indiqué qu'une augmentation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH° :



[Guillard et al., \[34\]](#) ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en

présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Cependant, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé. **Norzita et al.**, [35] ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composé azotés [36,37], et des acides aminés [38].

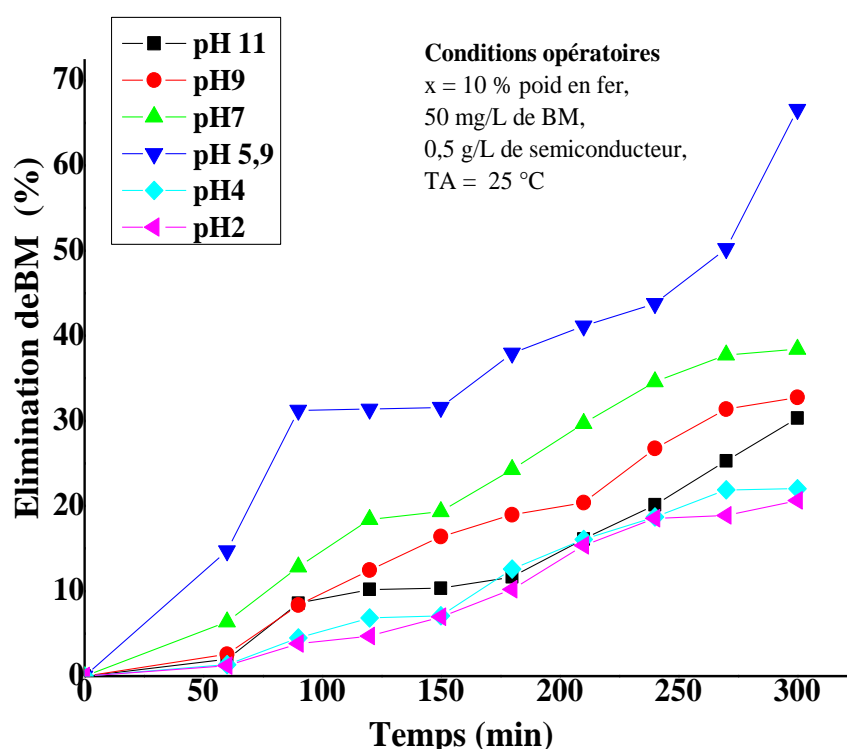


Figure IV.11: Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du BM

IV.3.8 Évaluation photocatalytique en présence de capteur de trous

Pour la détection des radicaux superoxydes, l'oxalate d'ammonium a été utilisé comme molécule capteur des radicaux hydroxyles [39- 43].

Les tests ont été réalisés en présence du catalyseur 10Fe/MgAl-HDL400 (0,5 g/L) pour une concentration en oxalate d'ammonium de 0,004 M sous un débit de d'oxygène (azote) de 1 mL/s.

Le rendement de photodégradation du MB en présence d'oxalate d'ammonium comme agent sacrificiel et sous barbotage par l'azote (N_2) et par l'oxygène (O_2) après 5 h de réaction est regroupé dans le **Tableau VI.2**. Le rendement de photodégradation en présence d'oxalate

d'ammonium et en présence de N_2 et O_2 est plus faible (37 et 46,6 %) par rapport au test en absence d'oxalate d'ammonium (**Figure VI.12**) ce qui indique que t^+ joue un rôle important dans l'oxydation de MB. On observe également, lorsque seules les espèces OH° sont libres, un pourcentage minimum de dégradation est obtenu. D'après le **Tableau VI.2**, le rendement de chaque espèce est respectivement de 37; 20,4 et 9,6 % pour OH° , t^+ et $O_2^{\circ-}$. Ce comportement montre que OH° et t^+ sont les espèces réactives impliquées dans la photodégradation du BM. Dans ce cas, l'oxydation du BM se produit d'abord par le t^+ photogénéré dans la HDL en cours de reconstruction, puis les intermédiaires sont éliminés par une oxydation supplémentaire avec OH° .

Tableau VI.2: Résultats des expériences destinées à la détermination des espèces actives

| Test photocatalytique | Espèce capturée | Espèce libre | Rendement de dégradation (%) |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 10Fe/MgAl-LDH/Air | - | $O_2^{\circ-}$, OH° , t^+ | 67 |
| 10Fe/MgAl-LDH/Oxalate/ N_2 | $O_2^{\circ-}$, t^+ | OH° | 37 |
| 10Fe/MgAl-LDH/ Oxalate/ O_2 | t^+ | $O_2^{\circ-}$, OH° | 46,6 |

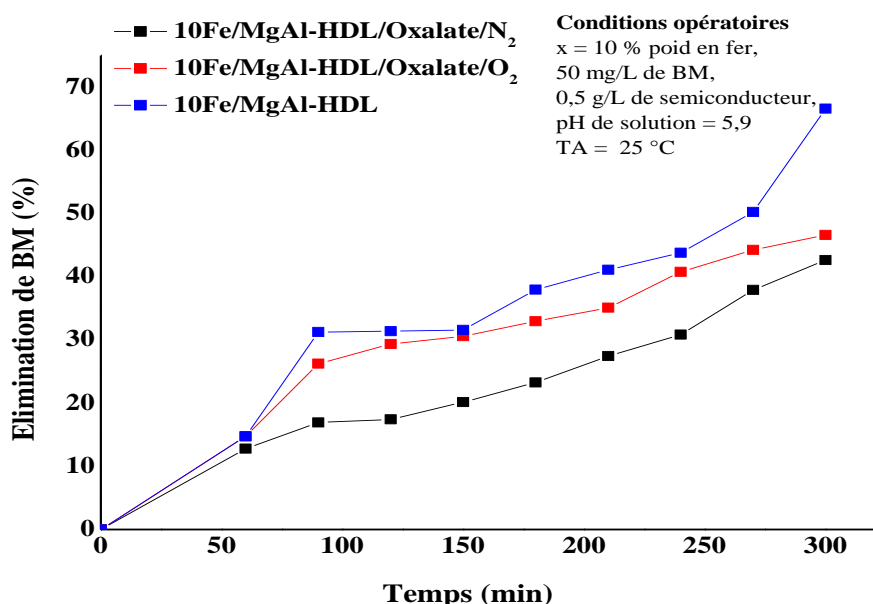


Figure VI.12: Rendement de photodégradation du BM en présence d'oxalate d'ammonium comme agent sacrificiel et sous barbotage de N_2 et O_2 .

REFERANCE

- 1- A. Houas, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Applied Catalysis B: Environmental*. 31 (2001) 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9).
- 2- M.A. Ibrahim , M.A. Khamirul, S. Elias, M.A. Alibe , Z. M. H. Mohd, The Influence of Calcination Temperature on Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles via Simple Polymer Synthesis Route, *Science of Si ntering*. 49 (2017) 263-275. <https://doi.org/10.2298/SOS1703263A>.
- 3- P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarnond, W. Taweepreda, Influence Of CalcinationTemperature On The Structural And Photochromic Properties Of Nanocrystalline MoO₃, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 10 (2015) 1237 – 1248.
- 4- N. M. Al-Hada, E. B. Saion, A. H. Shaari, M. A. Kamarudin, M. H. Flaifel, S. H. Ahmad, and S. A. Gene, A Facile Thermal-Treatment Route to Synthesize ZnO Nanosheets and Effect of Calcination Temperature, *PloS one*. 9 (2014) 1-9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103134>.
- 5- A. Lyalin, M. Gao, T. Taketsugu, When Inert Becomes Active: A Fascinating Route for Catalyst Design, *The Chemical Record*. 16 (2016) 2324–2337. <https://doi.org/10.1002/tcr.201600035>.
- 6- R.Y. Parapat, O.H.I. Saputra, A.P. Ang, M. Schwarze, R. Schomäcker, Support effect in the preparation of supported metal catalysts via microemulsion, *RSC Advances*.4 (2014) 50955–50963.<https://doi.org/10.1039/C4RA10736E>.
- 7- S.S. Al-Shamali, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in the Presence of TiO₂ Catalyst Assisted Solar Radiation, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*.7(2013) 172-176.
- 8- Q. Wang, S.L. Tian, P. Ning. Degradation mechanism of methylene blue in a heterogenous fenton-like reaction catalyzed ferrocene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014)643-649. DOI:/10.1021/ie40302q.
- 9- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan, V. (2003). Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77(1), 65–82. doi:10.1016/s0927-0248(02)00255-6.

- 10- P Bansal, D Singh, D Sud , 2009 Comparative Evaluation of UV / Solar Light Induced Photodegradation of Azo Dye in Aqueous Solutions. Asian Journal of Chemistry. Vol. 21, No. 10 (2009), S287-291.
- 11- R. Ameta , S. Sharma , S. Sharma , Y. Gorana, Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Toluidine Blue-O by using Molybdenum Doped Titanium Dioxide, European Journal of Advances in Engineering and Technology. 2 (2015) 95-99.
- 12- N. Guettai, H. Ait Amar. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study 185 (2005) 439–448
- 13- A. Lair, C. Ferronato, JM. Chovelon, JM. Herrmann. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions 193 (2008) 193–203.
- 14- I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation , Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 98, 1996, Pages 79-86.
- 15- T. Noguchi, A. Fujishima, P. Sawunyama, K. Hashimoto, Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film 2 Technology, Volume 32, 1998, Pages 3831–3833 , Environmental Science
- 16- E. Obuchi, T. Sakamoto, K. Nakano, F. Shiraishi, Photocatalytic decomposition of acetaldehyde over TiO₂/SiO₂ catalyst 2 1999, Pages 1525-1530 2 , Chemical Engineering Science, Volume 54, 1999, Pages 1525-1530
- 17- A. Queffeuilou, L. Geron, C. Archambeau, H.L. Gall, P.M. Marquaire, O. Zahraa. (2010). Kinetic Study of Acetaldehyde Photocatalytic Oxidation with a Thin Film of TiO₂ Coated on Stainless Steel and CFD Modeling Approach. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(15), 6890–6897. doi:10.1021/ie9017308.
- 18- J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today 53 (1999) 115–129.
- 19- C.N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- 20- D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, Environmental Science & Technology 19 (1985) 480-484.
- 21- D. CHEN, A.K. RAY. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension. Water Research. 32 (11), (1998), 3223-3234.

- 22-K. Byrappa, A.K. Subramani, S. Ananda, K.M.L. Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Photocatalytic Degradation Of Rhodamine B Dye Using Hydrothermally Synthesized ZnO, *Bulletin of Materials Science*. 29 (2006) 433–438.
- 23-S. Chakrabarti, B. Dutta, Photocatalytic Degradation Of Model Textile Dyes In Wastewater Using ZnO As Semiconductor Catalyst, *Journal of Hazardous Materials*. 112 (2004) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>.
- 24-M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology, A review. *Water Research*. 44 (2010), 2997–3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- 25-M. Huang , C. Xu , Z.Wu , Y. Huang , J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*. 77 (2008) 327-334. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.026>.
- 26- L. Das, J.K. Basu, Photocatalytic treatment of textile effluent using titania ezirconia nanocomposite catalyst, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 24 (2015) 245– 250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.037>
- 27- M. Muruganandham, M. swaminathan. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO-UV process. *Dyes and Pigments*, 68(2-3), 133–142. doi:10.1016/j.dyepig.2005.01.004
- 28-M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, C. Moreno-Castilla. (1998). Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr(III) Ions. *Langmuir*, 14(7), 1880–1886. doi:10.1021/la970565h
- 29-H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlsruhe, 1988.
- 30-I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reactive Black 5, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 141 (2001) 247–254. [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(01\)00440-3](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(01)00440-3).
- 31-X. Weimin, S.U. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research* 35 (2001) 1256-1262.
- 32-Haile Hassena, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using Al₂O₃/Fe₂O₃ Nano Composite under Visible Light. (2016). *Modern Chemistry & Applications*. doi:10.4172/2329-6798.1000176

- 33-J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17 (1993) 7-20.]
- 34-C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36.]
- 35-N. Norzita, S.K. Jamaludin, effects of ph on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13X as catalyst, *jurnal Teknologi* 43 (2005) 27-38
- 36-A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res* 9 (1993) 376-377
- 37-X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 3784-3791.
- 38-L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Pâisse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 142-148.
- 39-Ramos-Ramírez, E., Tzompantzi-Morales, F., Gutiérrez-Ortega, N., Mojica-Calvillo, H. G., & Castillo-Rodríguez, J. (2019). Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol by MgO–MgFe₂O₄ Derived from Layered Double Hydroxide Structures. *Catalysts*, 9(5), 454. <https://doi.org/10.3390/catal9050454>
- 40-Rodríguez, E. M., Márquez, G., Tena, M., Álvarez, P. M., & Beltrán, F. J. (2015). Determination of main species involved in the first steps of TiO₂ photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.002>.
- 41-Wu, W., Liang, S., Chen, Y., Shen, L., Zheng, H., & Wu, L. (2012). High efficient photocatalytic reduction of 4-nitroaniline to p-phenylenediamine over microcrystalline SrBi₂Nb₂O₉. *Catalysis Communications*, 2012, 17, 39–42. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.012>
- 42-Xian, T., Yang, H., Di, L., Ma, J., Zhang, H., & Dai, J. (2014). Photocatalytic reduction synthesis of SrTiO₃-graphene nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity. *Nanoscale Research Letters*, 9(1), 327. <https://doi.org/10.1186/1556-276x-9-327> .

- 43-Liu, W., Wang, M., Xu, C., Chen, S., & Fu, X. (2013). Significantly enhanced visible-light photocatalytic activity of g-C₃N₄ via ZnO modification and the mechanism study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.11.007>.

***CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES***

La problématique des rejets des eaux usées brutes, ou partiellement traitées, demeure d'actualité aussi bien au niveau national qu'international. En effet, l'existence de polluants organiques dans ces eaux d'origine urbaine et industrielle, notamment les colorants textiles, en est la principale cause. La photocatalyse hétérogène figure parmi les procédés les plus utilisés pour y remédier. De bons résultats sont déjà enregistrés, il s'agit maintenant d'optimiser les outils utilisés et d'élaborer de nouveaux matériaux catalytiques pour réduire ses coûts notamment l'utilisation de l'énergie solaire.

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution à la recherche menée dans notre laboratoire, concernant l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs de type hydroxyde double lamellaire à base d'oxyde de fer, et leur application dans le domaine de l'environnement. Dans le présent travail, nous avons pu confirmer l'intérêt de la méthode de coprécipitation pour préparer les hydroxydes doubles lamellaires et mettre en évidence l'importance du contrôle du taux d'hydrolyse et de la température dans l'orientation de la réaction vers la formation de ce type de matériaux. Grâce à cette méthode, facile et simple à mettre en œuvre, sans ajustement de pH, nous avons élaboré de nouveaux photocatalyseurs à base de fer xFe/MgAl-HDL400 ($x = 2, 5, 10$ et 20 % en poids). Ces photocatalyseurs ont été préparés avec succès par la méthode d'imprégnation et caractérisés par plusieurs méthodes physico-chimiques.

✓ *L'essentiel des résultats de caractérisation sont présentés ci-dessous :*

- L'analyse DRX a révélé la présence de Fe_2O_3 dans sa variété allotropique γ en plus des oxydes MgO et Al_2O_3 ,
- Les fortes teneurs en oxyde de fer dans le solide xFe/MgAl-HDL altèrent la fraction cristalline de MgO avec la possibilité de formation de solution solide de type MgFe_2O_4 ,
- La réflectance diffuse et la conductivité électrique ont montré que nos matériaux sont des semi-conducteurs de type n absorbants dans le domaine du visible, confirmé par les caractérisations $I(V)$ et Mott-Schottky, la conductivité est activée thermiquement et les électrons sont les porteurs de charges majoritaires.

✓ ***Les résultats importants de la réactivité photo-catalytique apportés pour le nouveau photocatalyseur xFe/MgAl-HDL400 ont montré que :***

- La présence de support type HDL susceptible d'interagir fortement avec l'oxyde de fer (phase active) augmente la réactivité photocatalytique des matériaux. Les résultats réalisés en utilisant une concentration de photocatalyseur de 0,5 g/L et une concentration du BM de 50 mg/L, à pH libre ~ 5,9, ont montré un rendement maximal de 67 % en présence du solide 10Fe/MgAl-LDH400 par rapport au rendement de 10 % pour MgAl-HDL seul, et de l'ordre de 26,25 % pour $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ seul après 4 h d'irradiation.
- Les photocatalyseurs xFe/MgAl-HDL400 ont montré une photoactivité améliorée sous irradiation à la lumière visible et l'activité accrue est attribuée au comportement d'absorption de la lumière par $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$.
- L'activité photocatalytique varie en fonction de la nature de la concentration de l'oxyde de fer. Ces photocatalyseurs sont très stables. Une efficacité très élevée de la réaction qui est de 86 et 70 % pour des concentrations de MB de 10 et 30 mg/L après 4h de photocatalyse en comparaison avec les concentrations plus élevées.
- L'étude de la cinétique de la concentration initiale de BM révèle que le temps de dégradation totale du colorant BM est directement lié à la concentration initiale en polluant, ceci indique que la dégradation photocatalytique du colorant étudié suit en effet une cinétique par le modèle du premier ordre type Langmuir-Hinshelwood.
- Les résultats COT révèle une minéralisation du BM en CO_2 de 35 % après 280 min d'irradiation, ce résultat est probablement dû à la formation d'un grand nombre d'intermédiaires tels que les phénoliques et les acides carboxyliques.

✓ **En perspective**

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude, le matériau synthétisé possède un intérêt majeur dans la rétention des polluants contenus dans les effluents industriels. Et par conséquent des perspectives peuvent être proposées:

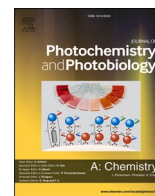
- Elaboration de $\gamma\text{Fe}/\text{MgAl-HDL400}$ par d'autres méthodes de synthèse telle que la méthode hydrothermale.

- Il est également intéressant d'appliquer les résultats obtenus à grande échelle. Cela, à travers la conception d'un photoréacteur semi-pilote pour le traitement des effluents industriels en utilisant le soleil comme source d'irradiation. Dans ce contexte, l'exploitation du rayonnement solaire est très attrayante particulièrement dans un pays comme l'Algérie où le potentiel solaire est très important.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jphotochem

High performance of δ -Fe₂O₃ novel photo-catalyst supported on LDH structure

S. Kerchich^{a,b}, A. Boudjemaa^{b,*}, R. Chebout^b, K. Bachari^b, N. Mameri^a^a Biogenerating and Process Engineering Laboratory, ENP, 10 Avenue Hassen Badi, BP 182 El Harrach 16200 Algiers, Algeria^b CRAPC, Centre De Recherche Scientifique Et Technique En Analyses Physico-Chimique, BP 384, Siège ex-Pasna Zone Industrielle, Bou-Ismaïl CP 42004, Tipaza, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

δ -Fe₂O₃
Nanomaterials
LDH
Photocatalysis
Methylene blue

ABSTRACT

A new photocatalyst δ -Fe₂O₃/MgAl-LDH elaborated by impregnation method with a different iron amount (2, 5, 10 and 20 wt.%) were used to improve the photocatalytic activity of δ -Fe₂O₃ under visible light. The synthesized samples were characterized by XRF, XRD, SEM, ATG/DSC, RDs and FTIR techniques. Structural studies revealed the formation of layered double hydroxyl structure (LDH) for unmodified materials and the existence of the iron oxide phase with allotropic δ for the modified material. The reconstruction of calcined LDH by the structural memory effect was verified by XRD. Optical studies confirmed the narrower band gap energy suitable for the visible light absorbance. The effect of iron loading, photocatalyst dose, dye concentration and pH were examined to enhance the photodegradation of methylene blue. The degradation rate over δ -Fe₂O₃/MgAl-LDH calcined at 400, 500 and 600 °C was also discussed. Under visible irradiation, the photocatalysts exhibited an efficient photoreactivity where the removal values increasing from ~ 19 to 60% upon increasing the% δ -Fe₂O₃ amount from 2 to 10%. Whereas, using MB concentration of 50 mg/L and a catalyst amount of 0.5 g/L, the photocatalyst with the% δ -Fe₂O₃ of 10% shown only a yield 67%. The prepared photocatalyst exhibited better reactivity compared to the MgAl-LDHc (less than 10%) and to the iron oxide (26%). A path of degradation based on a mechanism of hollow radicals is proposed.

1. Introduction

Discharges of untreated wastewater from the textile industry are one of the most serious problems for the humans and the ecosystem. So, producing pure water with less pollution are the challenges of many industries as chemistry, petrochemicals, food, textiles, paper...etc. For this, many researchers have adopted various processes of wastewater treatment in order to remove or degrade pollutants from the wastewater [1–7]. The textile industry consumes water and generates a great deal of pollution in the aqueous environment with discharges heavily contaminated by dyes. Organic dyes produced from textile and other industrial processes are the major source of pollutants in the wastewaters [8,9]. In addition, the presence of amounts of dyes in the water, which are nevertheless highly visible, seriously affects the aesthetic quality and transparency of water bodies such as lakes, rivers and others, leading to damage of the aquatic environment [10].

The textile industry utilizes about 10,000 pigments or dyes, commercially available with over 7×10^5 tons dyestuff are produced annually [10–13]. It has been reported that up to 10–15% of the dyes

used are released into the wastewaters, one of the Algeria problem. The textile industry consumes approximately 4012 t/year of dyes and pigments and more than 16,500 t by year of auxiliary chemicals. On the other hand, the water supply to units in this industry from public distribution systems exceeds four million m³ per year, generating huge quantities of colored effluent [13,14]. As dyes are not readily biodegradable under aerobic conditions due to the complexity of their chemical structure and the presence of aromatic rings, a specific treatment is necessary to avoid the environmental impact [15,16]. Among of the many dyes is a methylene blue (MB), a cationic dye, which has a wide application. Therefore, the removal of organic pollutants from wastewater using photocatalysis process has drawn attention to the problem of environmental protection [16–18]. The photocatalytic activity of the nanoparticles under UV and visible light make it applied for many reactions [19–21]. The photocatalytic reactions allow the mineralization of organic pollutants in an aqueous medium by the formation of highly reactive and non-selective radicals, such as hydroxyl radicals (OH[•]) [22,23]. Generally, the materials used have semiconductors properties such as TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃ and Fe₂O₃ [24–26]. These

* Corresponding author.

E-mail address: amel_boudjemaa@yahoo.fr (A. Boudjemaa).<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113001>

Received 10 March 2020; Received in revised form 13 October 2020; Accepted 26 October 2020

Available online 4 November 2020

1010-6030/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

materials often used as catalytic agents because of their high stability, low cost, high performance and lack of toxicity [27,28]. Among the various semiconductor photocatalysts used under visible irradiation, iron oxide (Fe_2O_3) which have interesting photocatalytic properties due to their environmentally friendly behaviour, low cost, high specific surface, high crystallinity and absorbed more than 60% of the solar light. Fe_2O_3 is a transitional metal oxide crystallizing at different stoichiometric and crystalline structures, including wüstite (FeO), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemite ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and magnetite (Fe_3O_4) [29,30]. The iron oxides $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ absorb in the visible region with a band gap energy around 2 eV. So, the hematite is a semiconductor generally known for its visible band gap energy (~ 2.1 eV) [31,32]. It is demonstrated to be the most stable under ambient conditions, and has the advantage over the other conventional materials such as TiO_2 , ZnO , etc., due to its narrow band gap [29–35]. On the other hand, numerous studies have continuously attempted to improve the photocatalytic activity of Fe_2O_3 by coupling with another material used as heterojunction [36,37] or supported on the porous material such as carbon, zeolites, clay...etc [38–40]. Recently, many researchers have focused on the utilization of supported materials using natural clay minerals as support, which are abundant, easily obtainable and inexpensive materials [30, 41]. Among of this clay, layered double hydroxides (LDH) named also hydrotalcite-like compounds or anionic clays. These materials have received a considerable attention [42–45]. LDH are composed of brucite-like layers ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) containing bivalent and trivalent metal cations in an octahedral environment. Their general formula is: $\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2]^{\text{x}+}[\text{A}^{\text{n}-}]_{\text{x}/\text{n}}\text{mH}_2\text{O}$, where M^{II} and M^{III} refer to the cations di and trivalents respectively, and A represent the intercalated anion [45, 46]. So, the synthesis of the LDH structure has received considerable attention, generally are obtained by the coprecipitation and the hydrothermal method [45–47]. However, clay as supports is largely investigated to improve the material reactivity of Fe_2O_3 , the example of $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{montmorillonite}$ [48], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Na-montmorillonite}$ [49], $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{vermiculite}$ [50], $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{kaolinite}$ [51], $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-LDH}$ [52] and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles/vermiculite Clay [30]. The present work investigated the elaboration and the characterization of new photocatalyst supported on LDH structure ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{LDH}$) for the dye removal.

2. Material and methods

2.1. Materials preparation

2.1.1. Preparation of LDH structure

The host MgAl-LDH (Mg/Al = 2 M ratio) was prepared by coprecipitation method. The reaction was carried at constant pH (~ 12) with suitable amounts of Mg (NO_3) $_2$.6H $_2$ O (0.2 M, Aldrich, 99%), Al (NO_3) $_3$.6H $_2$ O (0.1 M, Aldrich, 99.1%) and NaOH (2 M, Aldrich, 99%). In order to maintain the pH constant, a pH meter apparatus (HI 2211 Hanna laboratory pH meter) controlled the addition of the alkaline solution.

The suspension was aged at 80 °C for 17 h. The precipitate formed was separated by centrifugation, thoroughly washed with distilled water, and finally dried overnight at 80 °C [45,47,53]. The host material was denoted MgAl-LDH. To study the structural memory effect, MgAl-LDH materials was calcined at 400, 500 and 600 °C.

2.1.2. Preparation of xFe/MgAl-LDHc by impregnation method

The solids xFe/MgAl-LDH (x = 2, 5, 10 and 20 wt.%) were prepared by a dry impregnation method by adding a metal salt $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 97%) to the MgAl-LDH structure. The obtained mixture was stirred for 2 h, dried in an oven overnight at 80 °C and finally calcined at 400, 500 and 600 °C for 4 h. The materials were denoted xFe/MgAl-LDH400, xFe/MgAl-LDH500 and xFe/MgAl-LDH600.

2.2. Characterization

The phases were identified by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8) using Cu K α anticathode ($\lambda = 1.5418$ Å) over the 2θ range (7–80°). The materials morphology were visualized by scanning electron microscopy (SEM) using a FEI Quanta200 microscope operating at 20 kV. The Fourier transform infrared (FTIR) spectrum was recorded with a Perkin-Elmer FTIR 1000 spectrometer; the spectrum recorded in the wavelength range of 400 - 4000 cm^{-1} . The chemical composition of the materials used was determined by Rigaku “ZSX Primus II” X-Ray Fluorescence Spectrometer. The resulting solution was analyzed by using atomic absorption spectroscopy (240-FS Fast Sequential, AA range from Agilent). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Thermal Analyzer (Model SDT Q 600-TA) instrument. The sample was heated from ambient temperature to 900 °C under N_2 flow with the heating rate of 10 °C min^{-1} . The UV–vis diffuse reflectance (DRS) spectra were recorded with a Shimadzu model UV-2100 spectrophotometer, equipped with an integrating sphere accessory using BaSO_4 as reference. The obtained reflectance (R%) from DRS spectrum is used to determine the E_g value. The data were transformed to the extinction coefficient (α) via the Eq. (1) [54,55]:

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

The electrical conductivity was calculated by two probe method over the temperature range [25–200 °C] using GWINSTEK model; GDM-8255 instrument. The photo-electrochemical (PEC) characterization was carried out at alkaline medium (KOH, 0.1 M) using the photocatalyst as photoelectrode. The PEC data were collected using a standard electrochemical cell (Autolab equipment) containing the working electrode (WE), Pt auxiliary electrode and a saturated calomel electrode (SCE). WE were prepared using our elaborated sample. In the first step, the powder was prepared as pellet. Then, with conductive silver paint, copper wire was collected to the pellet. The PEC measurements were conducted under Tungsten lamp as source light.

2.3. Photocatalytic degradation tests

Photocatalytic degradation tests of the methylene blue (MB) dye were performed in a Pyrex photochemical reactor (500 mL) double-wall cylindrical capacity. The irradiation source used was a tungsten lamp (200 W) emitting in the range 400–800 nm. The lamp intensity (2.10×10^{19} photons s^{-1}) is measured with a flux meter using Testo 545. The temperature is regulated at 25 °C by a thermostated bath. The photoreactor was then loaded in a concentration solution determined by the MB. The solution was kept under continuous agitation for 60 min before starting irradiation. This step is necessary to achieve the adsorption equilibrium of MB on the material surface [56]. The absorbance measurements were made using a Varian Spectrophotometer UV–vis (Cary 50 UV–vis Spectrophotometer). The suspension was centrifuged at 3000 rpm for 10 min and filtered to remove the catalyst particles before measuring the absorbance. The absorbance of the solution was measured at a wavelength $\lambda_{\text{max}} = 665$ nm for the quantitative analysis. The mineralization of MB was measured by TOC analysis, using HACH DR6000 Analyzer.

Photocatalytic evaluation of hole capture with ammonium oxalate as sacrificial agent were also investigated. The testes were examined using 10Fe/MgAl-LDH400 photocatalyst in the presence of ammonium oxalate ($\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_8\text{O}_4$, Sigma-Aldrich, 99.5%), and under oxygen and nitrogen flow (1 mL/s). An aqueous solution of MB (50 mg/L) was used with 0.5 g/L of the photocatalyst and 0.004 M of ammonium oxalate. The solution was irradiated with a Tungsten lamp at room temperature [57]. The solution samples were analyzed by UV–vis spectroscopy. The degradation yield of MB dye was calculated using the following relationship:

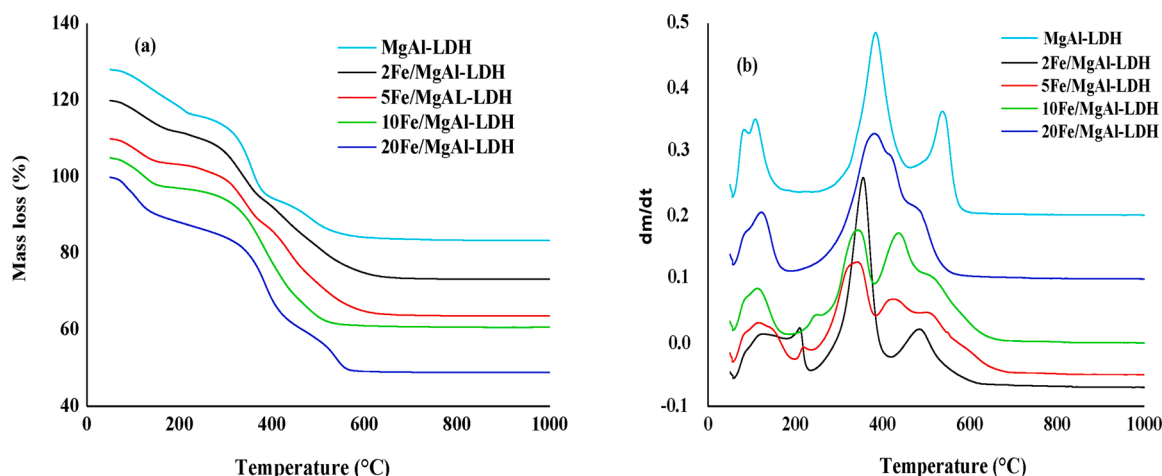


Fig. 1. ATG/DTG of non-calcined materials.

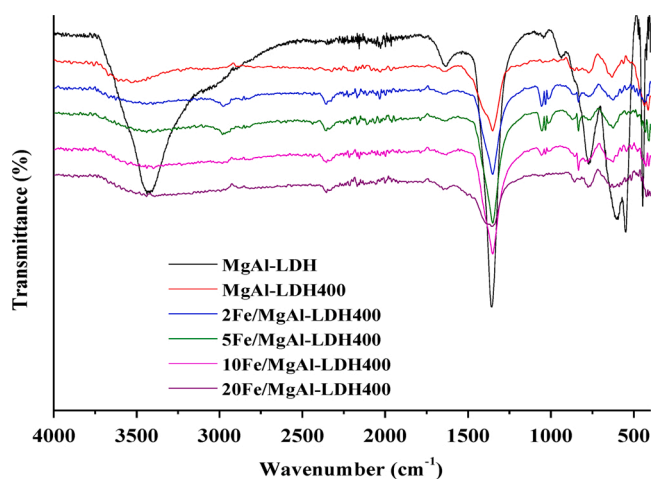


Fig. 2. FTIR spectra of the calcined and not calcined MgAl-LDH and xFe/MgAl-LDH calcined.

$$\text{Degradation yield (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

Where C_0 and C_t are the concentration before and after degradation while A_0 and A_t are the absorbance of dye at time t before and after degradation, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Structural and textural properties

ATG/DSC curves for calcined solids MgAl-LDH, 2Fe/MgAl-LDH, 5Fe/MgAl-LDH, 10Fe/MgAl-LDH and 20Fe/MgAl-LDH are shown in Fig. 1. The decomposition of the solids takes place according to different endothermic processes, characterized by two stages. The first one at low temperature [$25^\circ\text{C} \leq T \leq 250^\circ\text{C}$] corresponding to the elimination of interlamellar water molecules [47,57] (Fig. 1a). The weight loss is ~ 11, 7, 7, 8, 10% for MgAl-LDH, 2Fe/MgAl-LDH, 5Fe/MgAl-LDH, 10Fe/MgAl-LDH and 20Fe/MgAl-LDH, respectively (Fig. 1a). In the second region [$250 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$], the weight loss is around 38, 35, 35, 33 and 30% for MgAl-LDH, 2Fe/MgAl-LDH, 5Fe/MgAl-LDH, 10Fe/MgAl-LDH and 20Fe/MgAl-LDH, respectively. So, these losses are associated with the decomposition of the interlamellar carbonate and dehydroxylation of the sheets [58]. In this region, the lamellar structure is distorted given the formation of the mixed oxides [59]. It results in the occurrence of

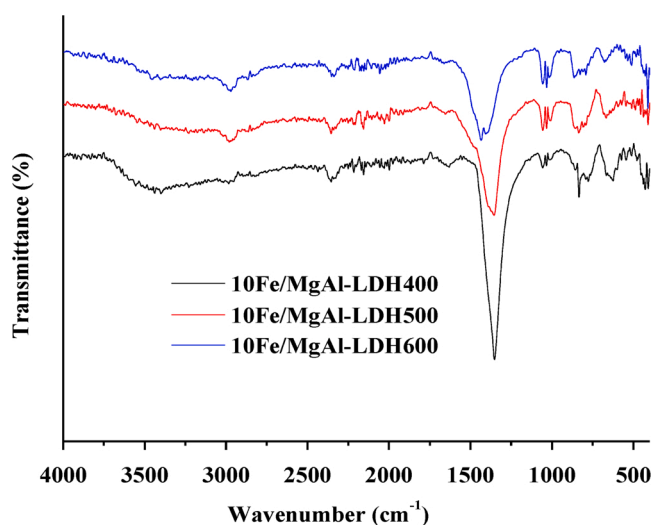


Fig. 3. FTIR spectra of 10 Fe/MgAl-LDH calcined at 400, 500 and 600 °C.

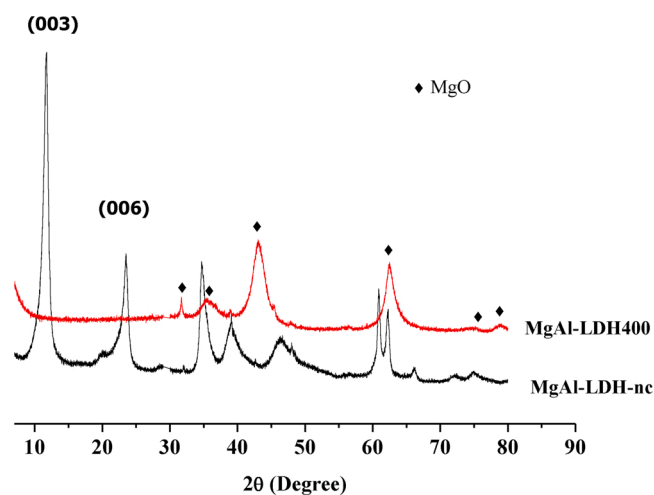
exothermic peaks at ~ 300 and 500 °C due to dehydroxylation of the brucite-like layers and the decomposition of incorporated anions [60]. Indeed, these processes are reversible as long as the temperature does not exceed 800 °C, and depend qualitatively and quantitatively on several factors, such as: the nature of the metals, the ratio M^{2+}/M^{3+} , the type of anions and the treatment atmosphere thermal [61].

The FTIR spectra recorded in the region 4000–400 cm^{-1} of MgAl-LDH and xFe/MgAl-LDH400 are regrouped in Fig. 2. The broad absorption band centered at 3450–3500 cm^{-1} attributed to the stretching vibrations of OH groups belonging to brucite-like layers and interlayer water molecules, as well as the water bending vibration at 1650 cm^{-1} [62]. The main bands related to the intercalated and adsorbed anions are observed between 1800 and 1000 cm^{-1} [63]. The remaining bands below 1000 cm^{-1} are due to the vibrations of M–O–M characteristic of the double-lamellar structure [64]. The spectrum of MgAl-LDH is in agreement with those reported in the literature [45,47,65]. It is observed that the vibrations of OH groups are shifted a little towards 3400 cm^{-1} in the material xFe/MgAl-LDH400 due to the interactions of the intercalated species with OH and/or the water molecules [45,66]. Fig. 3 represent the results of 10Fe/MgAl-LDH calcined at 400, 500 and 600 °C. It is observed that, the peaks intensity of water dehydration and dehydroxylation decreases when the calcinations temperature increased. In the case of the material derived from LDH structure, the temperature treatment more than 400 °C led to the formation of mixed

Table 1

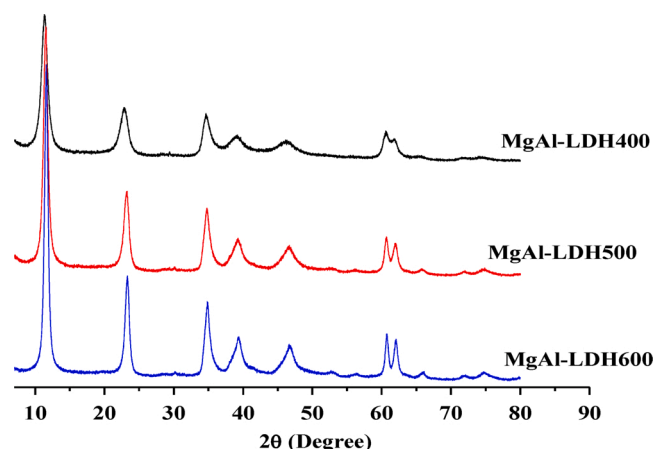
Chemical analysis and band gap energies of MgAl-LDH and xFe/MgAl-LDH materials calcined at 400, 500 and 600 °C.

| Samples | Formulas | (M ²⁺ /M ³⁺) _{theo} | (M ²⁺ /M ³⁺) _{exp} | x | % Fe | E _g (eV) |
|------------------|---|---|--|------|-------|---------------------|
| MgAl-LDH400 | Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.06 | 0.32 | – | – |
| 2Fe/MgAl-LDH400 | 2Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.06 | 0.32 | 1.95 | 1.69 |
| 5Fe/MgAl-LDH400 | 5Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.06 | 0.32 | 4.85 | 2.04 |
| 10Fe/MgAl-LDH400 | 10Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.06 | 0.32 | 9.73 | 2.02 |
| 20Fe/MgAl-LDH400 | 20Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.06 | 0.32 | 17.62 | 1.67 |
| 10Fe/MgAl-LDH500 | 10Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.07 | 0.32 | 8.65 | 2.00 |
| 10Fe/MgAl-LDH600 | 10Fe/Mg _{0.68} Al _{0.32} -LDH | 2 | 2.07 | 0.32 | 9.16 | 1.24 |

**Fig. 4.** XRD patterns of calcined and non-calcined MgAl-LDH (chart; PDF-#38-0487), MgO (chart; PDF-#87-0653).

oxides [61,67]. A persists vibration appeared at 1450 cm⁻¹ and observed for the material xFe/MgAl-LDH600 is characteristic to the maghemite iron oxide nanofibers (δ-Fe₂O₃) [68]. The fiber structure of iron nanofiber is clearly seen by the SEM analysis (see below).

The XRF results regrouped in the Table 1 shown that the experimental molar ratios M²⁺/M³⁺ are in good agreement with the theoretical values (M²⁺/M³⁺ = 2). A slight increase in the molar ratio maybe due to the experimental errors during the precipitation of the ions Mg²⁺ and Al³⁺ through the formation of LDH structure [45]. On the other hand, M³⁺/(M²⁺ + M³⁺) values are between 0.27 and 0.33 corresponding to the optimal values with a good crystallization of the LDH structure [69, 70]. The XRD patterns are shown in Figs. 4, 5 and 6. The strong diffraction peaks at 2θ values of 11.87, 23.75, 34.76, 39.1, 46.49, 61.12, 62.26, 66.32, 72.48 and 75.08° corresponding to (003), (006), (009),

**Fig. 5.** Structural memory effect of calcined LDH materials.

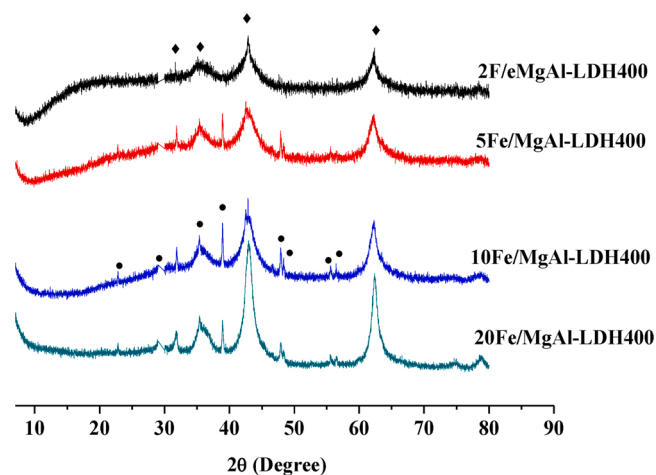
(012), (018), (110), and (113) planes indicate the formation of the MgAl-LDH structure (PDF-#38-0487) with a rhombohedral structure (Fig. 4) [71–73]. The interlayer spacing corresponding to (003) plane is calculated using Bragg's equation [74]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3)$$

where; n: integer corresponding to the order of diffraction, λ: wavelength of the radiation used (=1.5418 Å), d: inter-reticular distance (Å) and θ: diffraction angle.

The interlayer spacing value of 0.77 nm (d₀₀₃) is consistent with Mg/Al molar ratio closed to 2 in the brucite-like layers and the presence of carbonate as charge compensating anions [45,47,75]. Moreover, the absence of the peaks appeared at (003) and (006), characteristics of the LDH structure after heat treatment confirm the collapse of the lamellar structure of the LDH [57,45,47], where the LDH structure is transferred to oxides. The peak appeared at 2θ = 31.74, 35.35, 42.91, 62.40, 74.89 and 78.60° are characteristic to MgO (JCPDS No. 87-0653). LDH material is generally used as precursor, due to its behavior during calcinations [76]. The calcination must be performed at proper temperature to breakdown partially the hydroxyls from lamellare and convert interlamellar anion into volatile, forming a double oxyhydroxide. The calcined LDHs possess a structural memory effect [77,78]. LDH materials transforms into a mixed oxides after heat treatment at the temperature between 500–800 °C, which rehydrates and combines with anions to reform the LDH structure in the presence of water and anion [79]. Fig. 5 show the structural memory effect of calcined LDH at 400, 500 and 600 °C. The structural memory effect is activated by contacting the calcined LDH with water.

On the other hand, the diffraction peaks of xFe/MgAl-LDH (x varied from 2 to 20 wt.%) appeared at 2θ = 22.9, 29.1, 31.6, 39.0, 48.3, 55.6 and 56.6° reveal the presence of iron oxide in the allotropic δ (δ-Fe₂O₃, maghemite) (JCPDS N°89-5894) with a cubic phases [80,81] (Fig. 6). For the samples 10Fe/MgAl-LDH calcined at 500 and 600 °C (Fig. 7), the

**Fig. 6.** XRD patterns of 2Fe/MgAl-LDH400, 5Fe/MgAl-LDH400, 10Fe/MgAl-LDH400 and 20Fe/MgAl-LDH400. (◆) MgO and (●) δ-Fe₂O₃ (chart; PDF-#89-5894).

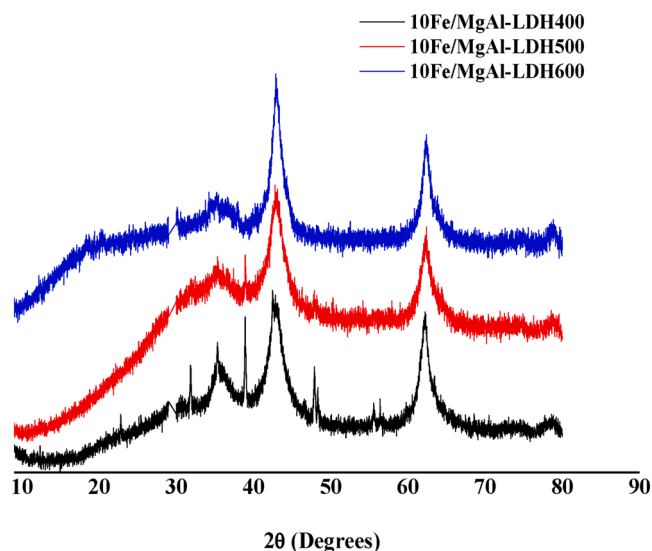


Fig. 7. XRD patterns of 10Fe/MgAl-LDH400, 10Fe/MgAl-LDH500 and 10Fe/MgAl-LDH600.

peak intensity of δ -Fe₂O₃ decreased maybe due to the formation of amorphous MgFe₂O₄ phase [58,82]. It is not identifiable by XRD.

The value of the “a” parameter is obtained to be 0.303 nm, which is the averaged metal-to-metal distance within the layers, obtained from

the position of the (110) diffraction line ($a = 2 \cdot d_{110}$). These calculated parameters are similar to those reported in the literature [45,47,83,84]. The crystallites particles size (D) is calculated using the equation of Debye-Scherrer [85]:

$$D = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (4)$$

where D is the particle size (nm), λ is the wavelength and β is the width at mid-height of the diffraction peak.

For xFe/MgAl-LDH400, D is 2.9, 3, 3.5 and 4.3 nm for x = 2, 5, 10 and 20 wt.%, respectively. These results revealed that an increase in the particle size by increasing of the iron content. Moreover, for the sample 10Fe/MgAl-LDH500 and 10Fe/MgAl-LDH600, the particle size increased to 3.6 and 3.7 nm, respectively.

3.2. Optical and electrical properties

Iron oxide exhibits a red color, which can absorb in the visible region. The sample's band gap (E_g) can be evaluated by the Tauc equation [86]:

$$(\alpha h\nu)^m = B (h\nu - E_g) \quad (5)$$

where; B is a constant, E_g is an optical gap energy, α is the optical absorption coefficient, $h\nu$ is the energy of the photon, h is a Planck constant ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s) and ν is a photon frequency.

The E_g value is determined by plotting $(\alpha h\nu)^m$ versus $(h\nu)$ and extrapolating the linear portion of the curve that intercepts the energy axis $h\nu$ with $m = 2$ in the case of a direct gap material and $m = 1/2$ in the

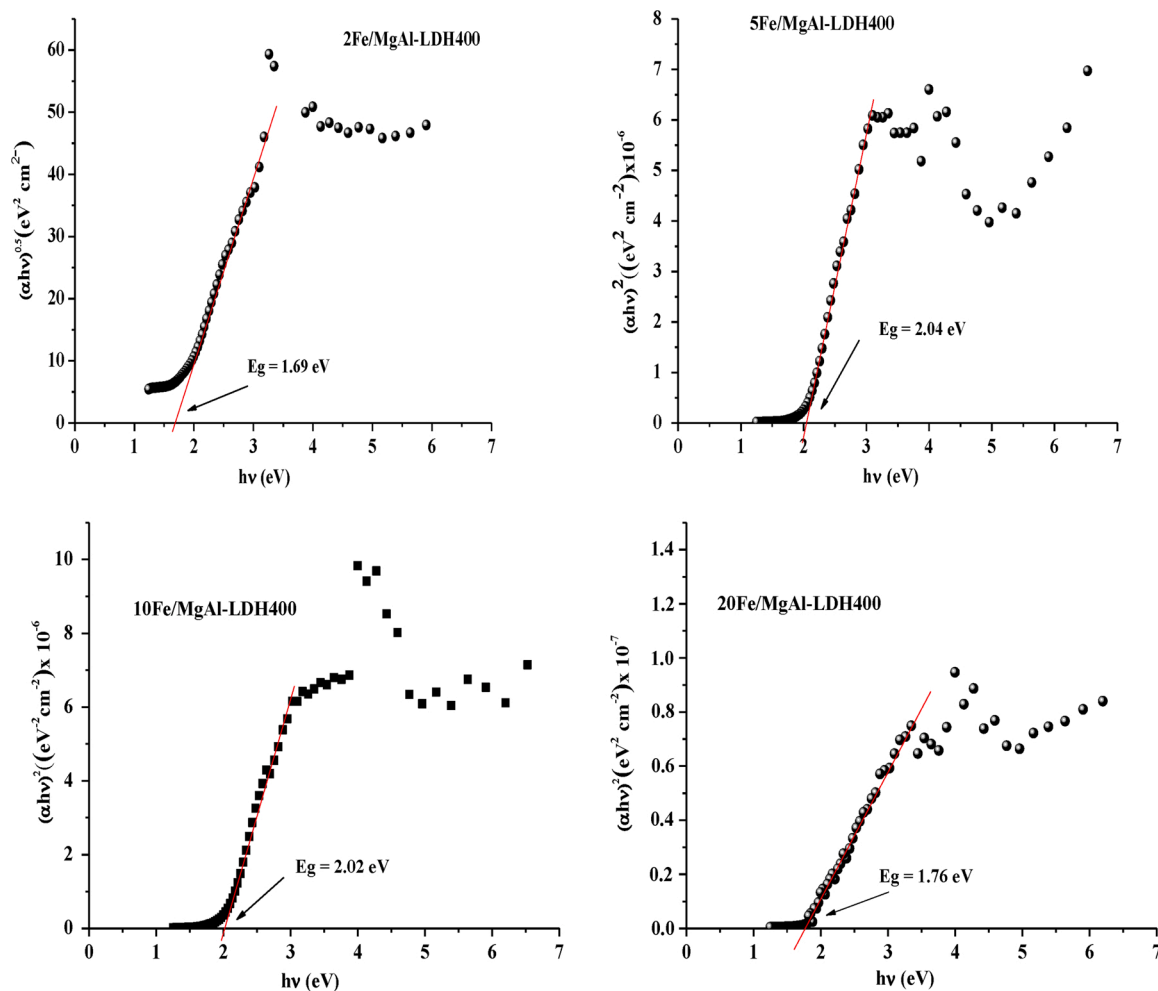


Fig. 8. Band gap energies of different materials.

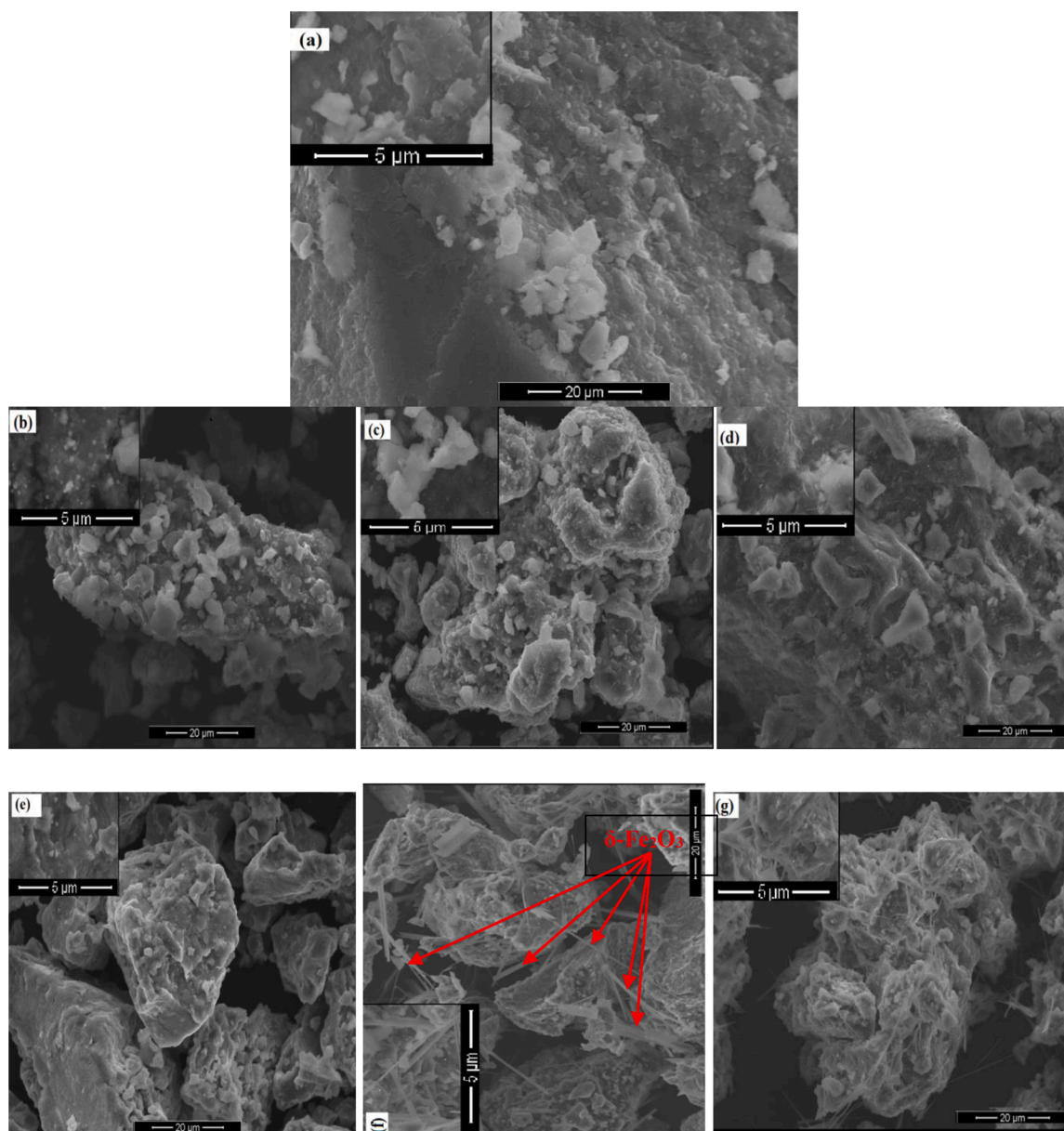


Fig. 9. SEM images: (a) MgAl-HDL, (b) 2Fe/MgAl-LDH400, (c) 5Fe/MgAl-LDH400, (d) 20Fe/MgAl-LDH400, (e) 10Fe/MgAl-LDH400, (f) 10Fe/MgAl-LDH500 and (g) 10Fe/MgAl-LDH600.

case of an indirect gap material. 2Fe/MgAl-LDH400 exhibited an indirect band gap energy with a value of 1.69 eV. Compared to 2Fe/MgAl-LDH400, as the Fe_2O_3 concentration increased the E_g value increased. Whereas, the materials 5Fe/MgAl-LDH400, 10Fe/MgAl-LDH400 and 20Fe/MgAl-LDH400 exhibited a direct band gap energy with a values of 2.04, 2.02 and 1.67 eV, respectively (Fig. 8). So, the influence of the iron concentration on the optical properties is verified by measurement of crystallinity of the solids. An increase in the iron concentration reveals an increase in the particle size, so the forbidden bandwidth decreases [81,87,88]. Such narrow band gap is beneficial for the efficient utilization of visible light. Thus, the band gap values of synthesis materials are slightly lower than that of the bulk Fe_2O_3 (2.1 eV). However, the prohibited band values of 10Fe/MgAl-LDH decreased with increasing the calcinations temperature due to the formation of the spinel structure (Table 1) [89,90]. It has been shown that the band gap increases with decrease in size due to electron confinement at nanoscale [89,91,92]. The narrower band gap of the material can harvest more photons to excite the e^- from the valence band (VB) to the conduction band (CB)

and thus, the photocatalytic activity is increased. Hence, the valence and the conductive electrons are closed to the ionic nucleus of the particles, thereby reducing the energy of the prohibited band [93]. This widening of the prohibited band is an effect of the quantum confinement observed in many other synthesized semiconductor materials [94,95].

The electrical conductivity of 10Fe/MgAl-LDH400 material is plotted as a function of temperature. The thermal variation of the conductivity (σ) of the materials was observed to follow an exponential type law (Figure S1):

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

The activation energies ΔE measured is found to be 0.11 eV. In this case, the conduction can be explained by electron hopping through the $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

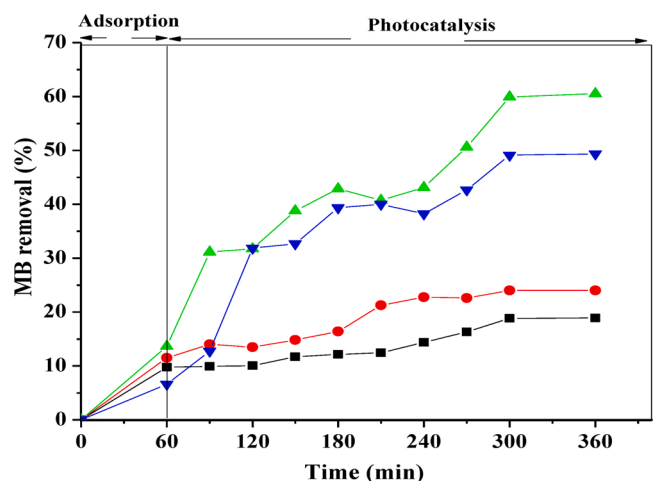


Fig. 10. Effect of iron concentration $x\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$ on the removal of MB: (■) $2\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$, (●) $5\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$, (▲) $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$ and (▼) $20\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$.

3.3. Scanning electron microscope (SEM)

SEM micrographs (Fig. 9a) show that the synthetic MgAl-LDH has a plate-shaped morphology characteristic of the lamellar phases. The micrographs of the calcined $x\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$ solid with the different iron content observed that the surface of the LDH matrix is covered with well distributed iron oxide nanoparticles on the surface, with a relatively homogeneous pattern of morphology. After calcinations temperature of 400°C , the particles are larger with the formation of aggregates (Fig. 9b–e). In addition, the SEM images of $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH500}$ and $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH600}$ (Fig. 9f–g) clearly show a formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanofibers [68].

3.4. Photocatalytic degradation of MB

3.4.1. Effect of various parameters

The photocatalytic activity of the synthesized materials $x\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$ was evaluated for the degradation of MB dye in aqueous solution. The tests were examined under an artificial irradiation using tungsten lamp as visible light. In the dark, the adsorption of the MB on the catalyst is $\sim 10\%$ indicated that a few part of MB are adsorbed on the catalyst surface, whereas no degradation is shown through the hydrolysis process. However, the removal efficiency of MB needed an efficiency photocatalyst. As the first experiment using a new photocatalyst based on $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the effect of the iron yield, the dye concentration, the photocatalyst amount, the calcinations temperature and the pH on the MB removal have been optimized.

The results of the effect of iron content ($x = 2, 5, 10$ and 20%) of $x\text{Fe}/\text{MgAl-LDH400}$ photocatalysts on the degradation of MB are regrouped in Fig. 10. Using MB concentration of 50 mg/L and a catalyst amount of 1 g/L , it is can be easily observed that MB removal increased efficiency with the reaction time. The variation of the photocatalytic performance of different Fe amount might be due to the value of the optical band gap energy of the photocatalyst responsible for the activation of photocatalyst. Except the Fe content of 20% , the degradation of MB increases with the increase of the iron content. After 300 min of reaction, the photoreactivity increased from 19 to 60% when the iron loading increased from 2 to 10% . For the comparison, MgAl-LDH400 and iron alone are tested in the same conditions. The results show that the photodegradation is less than 10% using MgAl-LDH400 and $\sim 26\%$ using the iron oxide alone. However, the yield removal of 67% is obtained with $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH400}$ photocatalyst (Figure S2). So, the supported catalysts on an inert supports as LDH structure increase the metal dispersion, and the photo-activity depended particularly on the particle

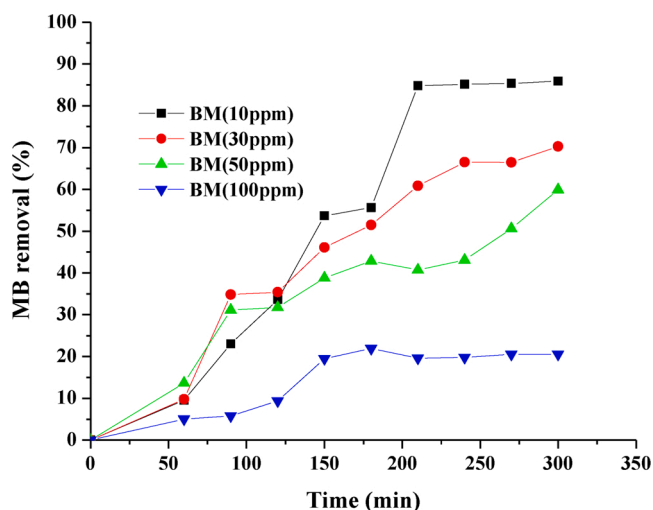


Fig. 11. Effect of the initial MB concentration on photocatalytic degradation efficiency.

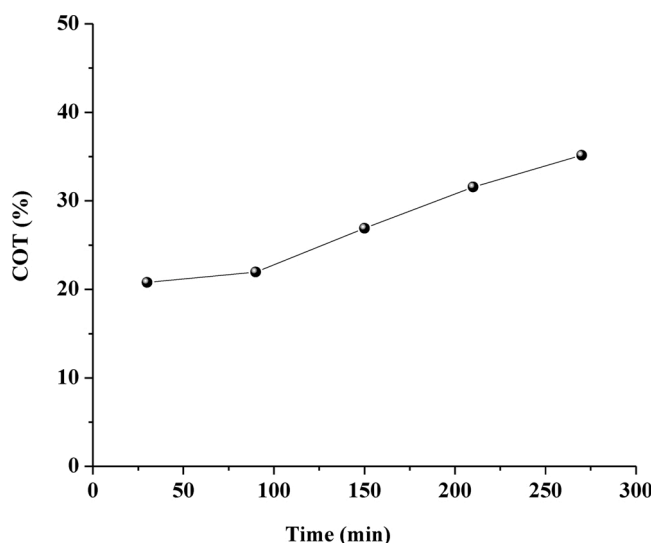


Fig. 12. Total organic carbon (TOC) during the photocatalytic degradation of MB.

size [96,97]. The yield obtained from the degradation of MB is probably due to the presence of iron oxide with a maghemite structure ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Therefore, based on these results, $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH}$ has been considered as the best photocatalyst and it has been used for the next experiments.

To optimize the MB concentration ($10, 30, 50$ and 100 mg/L), the testes are carried out using the photocatalyst amount of 1 g/L at a free pH (5.9). According to the data shown in Fig. 11, the highest reactivity is observed with lower MB concentration. After 240 min of irradiation the reaction efficiency is 86 and 70% for MB concentrations of 10 and 30 mg/L , respectively. Whereas, at higher concentrations, more MB molecules adsorbed at the photocatalyst surface prevent the photo-generation of the OH^\bullet ($\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^\bullet$), resulting the reduction of the reaction rate [98,99]. The Fig. 12 shows the change of TOC during the photocatalytic degradation of MB with $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH400}$. The TOC measurement revealed the disappearance of organic carbon when the MB solution contained $10\text{Fe}/\text{MgAl-LDH400}$ photocatalyst. It is observed that, the mineralization of MB to CO_2 is around 35% after 270 min probably due to the formation of a large number of intermediates such as phenolics and carboxylic acids [100].

The photocatalyst dose ranged from 0.25 g/L to 2 g/L are also

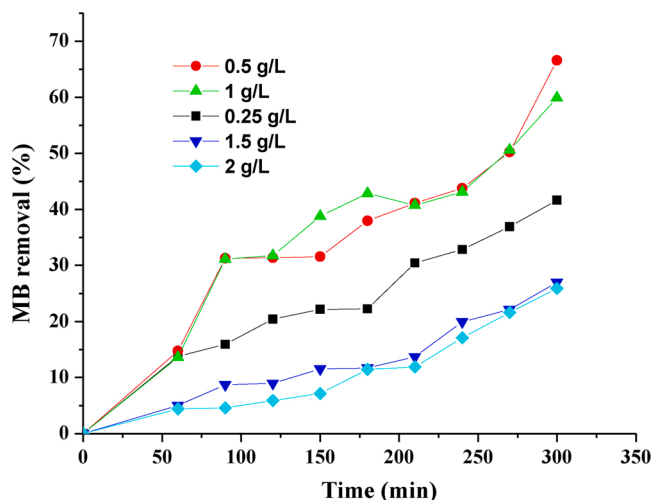


Fig. 13. Effect of the photocatalyst dose on the removal of MB.

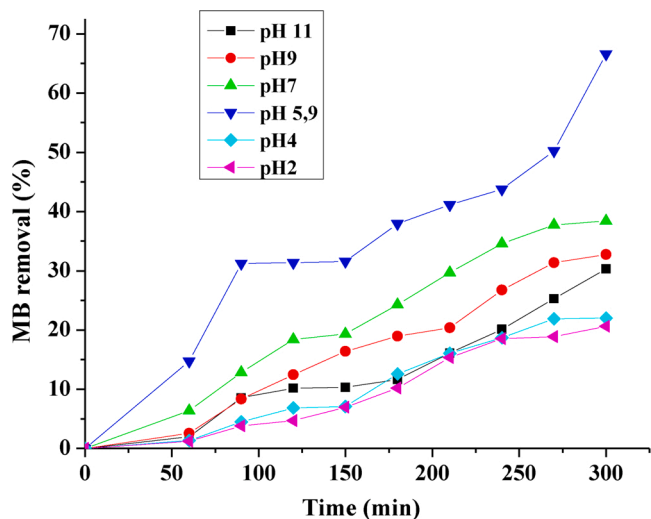


Fig. 14. Effect of initial pH on photocatalytic degradation of MB.

investigated (Fig. 13). An increase in a photocatalyst dose up to 1 g/L lead to a decrease the reaction efficiency (60% after 300 min), that increased only slightly with a dose of 0.5 g/L (67%). An increase in a photocatalyst dose increases photocatalytic performance due to the increase in absorption sites available on the photocatalyst surface leading to the generation of $^{\circ}\text{OH}$. However, an optimum dose can be established, above which the photocatalyst particles begin to reduce light penetration through the reaction mixture and hinder radical generation [101–103]. In addition, the dose more than 1.5 g/L lead to the agglomeration of the particles, reducing in a loss of catalyst surface and a decrease in the rate of degradation [104,105].

The results of MB degradation rate over 10Fe/MgAl-LDH photocatalyst calcined at 400, 500 and 600 °C are mentioned in Figure S3. It is shown that, the photocatalyst calcined at 400 °C exhibit a good performance compared to the samples calcined at 500 and 600 °C. So, the increase in the calcination temperature leads to the loss of nanostructure directly affected on the specific surfaces area. This is simply explained by the increase in particle size thereby decreasing the contact surface of the catalyst [89]. In addition, the decrease in the degradation of MB over 10Fe/MgAl-LDH500 and 10Fe/MgAl-LDH600 justified by the XRD and the MEB results (Figs. 6 and 8), where the calcination temperature of both materials shows a peaks diffraction characteristic to the spinel structure (MgM_2O_4). Efficient photocatalytic reactivity is observed at pH

Table 2

Results of the experiments intended for the determination the active species.

| Photocatalytic test | Captured species | Free specie | Degradation yield (%) |
|-------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|
| 10Fe/MgAl-LDH/Air | – | $\text{O}_2^{\circ-}$, OH° , h^+ | 67 |
| 10Fe/MgAl-LDH/Oxalate/ N_2 | $\text{O}_2^{\circ-}$, h^+ | OH° | 37 |
| 10Fe/MgAl-LDH/Oxalate/ O_2 | h^+ | $\text{O}_2^{\circ-}$, OH° | 46.6 |

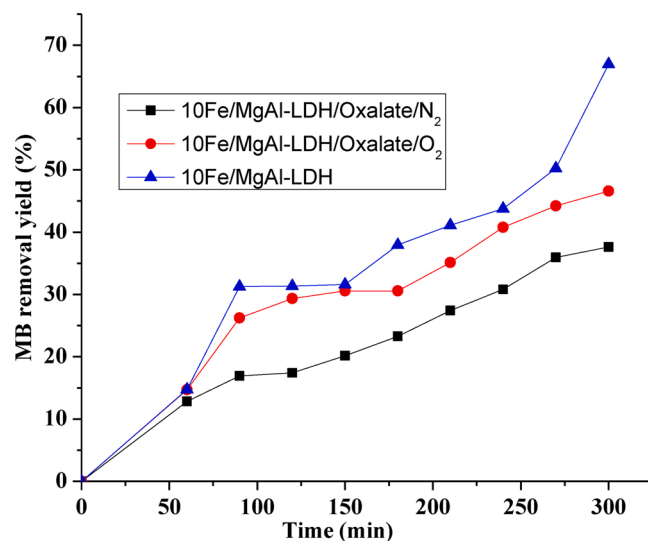


Fig. 15. MB degradation in the atmosphere of oxygen and nitrogen in the presence of oxalate of the photocatalyst 10Fe/MgAl-LDH.

5.9, this value is below the pH of point of zero charge ($\text{pH}_{\text{zpc}} = 5$) calculated by drift method (Fig. 14). So, the surface is positively charged for $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, and negatively charged for $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$. For the working pH (~ 5.9), the catalyst surface is negatively charged and attracted the MB molecules by electrostatic forces and facilitated their degradation. So, the higher hydroxide ion concentration in the alkaline medium result the generation of more $^{\circ}\text{OH}$ and thus photocatalytic efficiency, despite the unfavorable interaction between catalyst and anionic dyes [106]. When the pH increases, the attraction between cationic dye molecules and hydroxyl ions increased leading to the increases in the degradation rate efficiency.

3.4.2. Photocatalytic evaluation of the hole trap

The photodegradation yield of MB in the presence of ammonium oxalate as a sacrificial agent and under N_2 and O_2 bubbling after 5 h of reaction is regrouped in the Table 2. The photodegradation yield in the presence of ammonium oxalate and in the presence of N_2 and O_2 is lower (37 and 46.6%) compared to the test without ammonium oxalate (Fig. 15) which indicates h^+ play an important role in the oxidation of MB. It is observed also, when only OH° species is free, it can be seen a minimum percentage of degradation. From Table 2, the yield of each species is 37, 20.4 and 9.6% for OH° , h^+ and $\text{O}_2^{\circ-}$, respectively. This behavior shows that both OH° and h^+ are the reactive species involved in the photodegradation of MB. In this case, the oxidation of MB occurs firstly by the h^+ photogenerated in the LDH under reconstruction and then the intermediates are removed by further oxidation with OH° (see Table 2) [57].

3.4.3. Possible MB photodegradation mechanisms

On the base of the above information, a possible mechanism for the visible light driven photocatalyst 10Fe/MgAl-LDH400 was proposed.

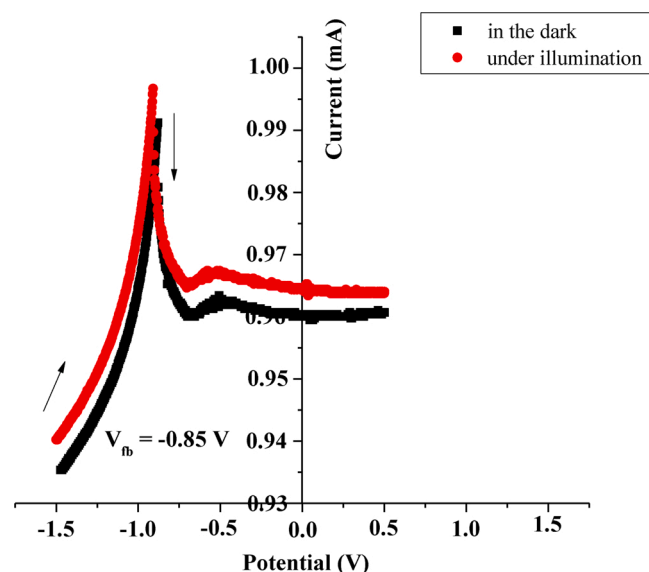


Fig. 16. Current-Potential plot of 10Fe/MgAl-LDH400 in NaOH electrolyte under N_2 -bubbling.

When the material is irradiated with a photon $h\nu \geq E_g$ involved the generation of (e^-/h^+) pair leading to the formation of hydroxyl radical (OH^\bullet) and superoxide anions radical ($O_2^{\bullet-}$), and the photogenerated hole (h^+) responsible to the degradation of organic molecules. Under irradiation, h^+ reacts with water to produce OH^\bullet . The reaction efficiency depends on the concentration of the oxygen molecules, which either scavenge the CB electrons (e_{CB}^-) or prevent the recombination of the (e^-/h^+) pairs. Fig. 16 shows the current-potential curves for 10Fe/MgAl-LDH photocatalyst in the dark and under illumination in a basic medium. The curves indicate that the photocurrent is in the anodic region, indicating an n-type conductivity with a flat band potential of $V_{fb} \sim -0.85$ V. The diagram energy represented in the Fig. 17, make from the optical and photoelectrochemical parameters predicts the electrochemical reactions at the interface 10Fe/MgAl-LDH/electrolyte. The position of the VB and the CB are given by the relations:

$$P_{VB} = 4.75 + eV_{fb} + \Delta E + eV_H$$

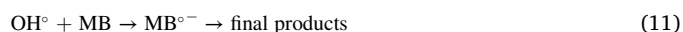
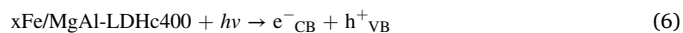
$$P_{CB} = E_g - P_{VB}$$

where V_{fb} is the band potential and eV_H is a small correction for the double layer due to the preferential absorption of H^+/OH^- .

The VB position ($= -0.73$ V/ $+4.01$ eV) is typical of oxide in which VB is primarily made up of 3d orbital whereas CB is located at (-2.75 V/ -1.99 eV) (Fig. 17). In our case, the standard redox potential $E^\circ(O_2/O_2^{\bullet-}) = -0.55$ V/ECS) is less negative than the potential of the VB and the CB. Consequently, it is not enough to reduce O_2 where the electron cannot participate to the oxidation of MB. At the same time, h^+ in the VB has powerful potential to oxidize MB directly. However, the h^+ can oxidize H_2O to OH^\bullet radicals ($E^\circ = OH^\bullet/OH^- = 2.51$ V/ECS) [107] due to the VB ($+4.01$ eV) position in the diagram energy of 10Fe/MgAl-LDH.

The e^- in the CB can react with the adsorbed MB molecules leading to the formation of MB radical anions result the degradation of MB. Furthermore, the adsorbed MB molecules can directly oxidized by the h^+ in the VB to form $MB^{\bullet+}$ radical cations, which finally converted to final product (equ. 12 and 13). The mechanism can be summarized as follows:

The holes in VB react with water to form OH^\bullet species and contribute to the Rh B oxidation according to the following reactions:



4. Conclusion

A visible light active δ -Fe $_2$ O $_3$ /MgAl-LDH photocatalyst was successfully prepared by impregnation method. The photocatalytic activities were evaluated by the elimination of methylene blue in aqueous solution under visible light irradiation. xFe/MgAl-LDH400 photocatalysts showed an improved photoactivity under visible light

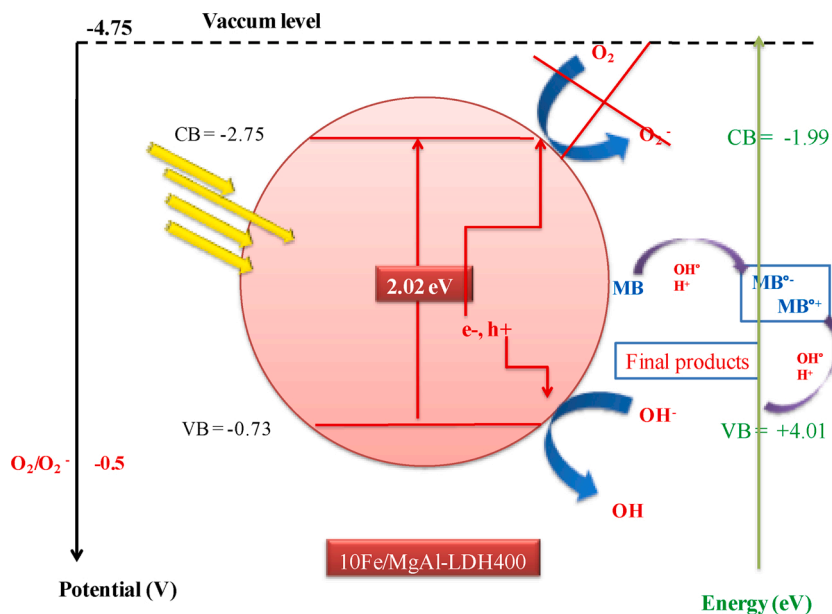


Fig. 17. Diagram energy of 10Fe/MgAl-LDH400.

irradiation and the enhanced activity is attributed to the light absorption behavior of $\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The degradation mechanism proposed for the photodegradation of MB considers that the degradation occurs first in the photogenerated holes in the layered double hydroxides under reconstruction.

CRedit authorship contribution statement

S. Kerchich: Conceptualization, Methodology, Writing - original draft. **A. Boudjemaa:** Conceptualization, Writing - review & editing. **R. Chebout:** Conceptualization, Visualization, Investigation. **K. Bachari:** Conceptualization, Validation. **N. Mameri:** Project administration.

Declaration of Competing Interest

The authors report no declarations of interest.

Acknowledgements

This work is supported by the Directorate General for Scientific Research and Technological Development DGRSDT (Algeria) and they are thanked for their financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.113001>.

References

- [1] K. Balasubramani, N. Sivarajasekar, A short account on petrochemical industry effluent treatment, *Int. J. Petrochem. Sci. Eng.* 3 (2018) 12–13, <https://doi.org/10.15406/ijpcse.2018.03.00070>.
- [2] M. Osman, Waste water treatment in chemical industries: the concept and current technologies, *J. Waste Water Treat. Anal.* 5 (2014), <https://doi.org/10.4172/2157-7587.1000164>.
- [3] G. Shivani, C. Smita, Treatment of wastewater of food industry by membrane bioreactor, international advanced research journal in science, Eng. Technol. 4 (2017), <https://doi.org/10.17148/IARJSET.2017.4628>.
- [4] U.M. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Resour.* 28 (1994) 1051–1057.
- [5] R. Ananthashankar, A. Ghali, Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review, *J. Chem. Eng. Process. Technol.* 05 (2013), <https://doi.org/10.4172/2157-7048.1000182>.
- [6] O. Ashrafi, L. Yerushalmi, F. Haghghat, Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: a review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission, *J. Environ. Manage.* 158 (2015) 146–157, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.05.010>.
- [7] M. Chowdhury, M.G. Mostafa, T.K. Biswas, A. Mandal, A.K. Saha, Characterization of the effluents from leather processing industries, *Environ. Process.* 2 (2015) 173–187, <https://doi.org/10.1007/s40710-015-0065-7>.
- [8] A. Kumar Yadav, C.K. Jain, D.S. Malik, Toxic characterization of textile dyes and effluents in relation to human health hazards, *J. Sustain. Environ. Res.* 3 (2014) 95–102.
- [9] J. Sima, P. Hasal, Photocatalytic degradation of textile dyes in a TiO₂/UV system, *Chem. Eng. Trans.* 32 (2013) 79–84, <https://doi.org/10.3303/CET1332014>.
- [10] F.M. Drummond Chequer, G.A.R. de Oliveira, E.R. Anastacio Ferraz, J. Carvalho, M. V. Boldrin Zanoni, D.P. de Oliveira, Textile dyes: dyeing process and environmental impact, *Eco-Friendly Textile Dyeing Finishing*, (2013), <https://doi.org/10.5772/53659>.
- [11] G. Muthuraman, Extraction and recovery of methylene blue from industrial wastewater using benzoic acid as an extractant, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 363–369, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.122>.
- [12] J.W. Lee, S.P. Choi, R. Thiruvenkatachari, W.G. Shim, H. Moon, Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes Pigm.* 69 (2006) 196–203, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.008>.
- [13] K. Singh, P. Kumar, R. Srivastava, An overview of textile dyes and their removal techniques: indian perspective, *Pollut. Res.* 36 (2017) 790–797.
- [14] M. Belkacem, M. Khodir, S. Abdelkrim, Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique, *Desalination* 228 (2008) 245–254, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.013>.
- [15] K.V. Kumar, A. Kumaran, Removal of methylene blue by mango seed kernel powder, *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.* 27 (2005) 83–93, <https://doi.org/10.1016/j.bej.2005.08.004>.
- [16] R. Ameta, S. Benjamin, A. Ameta, S.C. Ameta, Photocatalytic degradation of organic pollutants: a review, *Mater. Sci. Forum* 734 (2012) 247–272, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.734.247>.
- [17] S.G. Pouloupoulos, A. Yerkinova, G. Ulykbanova, V.J. Inglezakis, Photocatalytic treatment of organic pollutants in a synthetic wastewater using UV light and combinations of TiO₂, H₂O₂ and Fe(III), *PLoS One* 14 (2019) e0216745, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0216745>.
- [18] D. Chatterjee, S. Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 6 (2005) 186–205, <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>.
- [19] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.arabjch.2017.05.011>.
- [20] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, Role of nanoparticles in photocatalysis, *J. Nanoparticle Res.* 1 (1999) 439–458, <https://doi.org/10.1023/A:1010044830871>.
- [21] D.V. Wellia, Y. Kusumawati, L.J. Diguna, M.I. Amal, Introduction of nanomaterials for photocatalysis, *Springer Ser. Polym. Composite Mater.* (2017) 1–17, https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_1.
- [22] D.S. Yilikal, Optical photocatalytic degradation of methylene blue using lignocellulose modified TiO₂, *Int. J. Photochem. Photobiol.* 2 (2017) 81–84, <https://doi.org/10.11648/j.ijpp.20170203.12>.
- [23] M. Khatamian, N. Daneshvar, S. Sabae, Heterogeneous photocatalytic decolorization of brown NG by TiO₂–UV process, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 29 (2010) 19–26.
- [24] T. Zhao, Y. Zhao, L. Jiang, Nano-/microstructure improved photocatalytic activities of semiconductors, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, Phys. Eng. Sci.* 371 (2013), <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0303>, 20120303–20120303.
- [25] D.S. Bhatkhande, V.G. Pangarkar, A. Beenackers, Photocatalytic degradation for environmental applications, a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 102–116, <https://doi.org/10.1002/jctb.532>.
- [26] K. Rajeshwar, Photoelectrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 1067–1082, <https://doi.org/10.1007/BF00242533>.
- [27] G. Sharma, P. Tak, R. Ameta, P.B. Punjabis, Degradation of methylene blue using Fe-Pillared bentonite clay, *Acta Chim. Pharmaceut. Indica* 5 (2015) 8–15.
- [28] N. Raghavan, S. Thangavel, G. Venugopal, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced Graphene-Oxide/Titanium Dioxide/Zinc oxide ternary nanocomposites, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 30 (2015) 321–329, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.09.019>.
- [29] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, <https://doi.org/10.1002/3527602097>.
- [30] M. Chirita, I. Grozescu, Fe₂O₃–nanoparticles, physical properties and their photochemical and photoelectrochemical applications, *Chem. Bull. Poltehn. Univ. Timisoara* 54 (2009) 1.
- [31] A. Boudjemaa, M. Trari, Photo-catalytic hydrogen production over Fe₂O₃ based catalysts, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 7684–7689, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.11.029>.
- [32] A. Boudjemaa, S. Boumaza, M. Trari, R. Bouarab et al, A. Bouguelia, Physical and photo-electrochemical characterizations of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Application for hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 4268–4274, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.044>.
- [33] M. Valášková, J. Tokarský, J. Pavlovský, T. Prostějovský, K. Kočí, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoparticles/Vermiculite clay material: structural, optical and photocatalytic properties, *Materials* 12 (2019) 1880, <https://doi.org/10.3390/ma12111880>.
- [34] M.R. Joya, J. Barón-Jaimez, J. Barba-Ortega, Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles, *J. Phys. Conf. Ser.* 466 (2013) 012004, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/466/1/012004>.
- [35] W.R.W. Ahmad, M.H. Mamat, A.S. Zoolfakar, Z. Khusaimi, M. Rusop, A review on hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ focusing on nanostructures, synthesis methods and applications, *IEEE Student Conference on Research and Development (SCoReD)* (2016), <https://doi.org/10.1109/SCoReD.2016.7810090>.
- [36] P. Baldrian, V. Merhautova, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hrubý, M.J. Beneš, Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides, *Appl. Catal. B* 66 (2006) 258–264, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.04.001>.
- [37] G. Zelmanov, R. Semiat, Iron (3) oxide-based nanoparticles As catalysts in advanced organic aqueous oxidation, *Water Res.* 42 (2008) 492–498, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.07.045>.
- [38] A. Boudjemaa, A. Rebahi, B. Terfassa, R. Chebout, T. Mokrani, K. Bachari, N. J. Coville, Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo-catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 140 (2015) 405–411, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.04.036>.
- [39] J.Sde. Oliveira, M.A. Mazutti, E.A. Urquieta-González, E.L. Foletto, S.L. Jahn, Preparation of mesoporous Fe₂O₃-Supported ZSM-5 zeolites by carbon-templating and their evaluation as photo-fenton catalysts to degrade organic pollutant, *Mater. Res.* 19 (2016) 1399–1406, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0367>.
- [40] H. Zazoua, A. Boudjemaa, R. Chebout, K. Bachari, Enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light over a material based on magnesium ferrite derived from layered double hydroxides (LDHs), *Int. J. Energy Res.* 38 (2014) 2010–2018, <https://doi.org/10.1002/er.3215>.
- [41] S. Guggenheim, J.M. Adams, D.C. Bain, F. Bergaya, M.F. Brigatti, V.A. Drits, M.L. L. Formoso, E. Galán, T. Kogure, H. Stanjek, Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the association Internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) nomenclature committee for

- 2006, *Clay Clay Miner.* 54 (2006) 761–772, <https://doi.org/10.1346/CCMN.2007.0550611>.
- [42] F. Figueras, Base catalysis in the synthesis of fine chemicals, *Top. Catal.* 29 (2004) 189–196, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029802.75155.5a>.
- [43] F. Figueras, M. Lakshmi Kantam, B. Manoranjan Choudary, Solid base catalysts in organic synthesis, *Curr. Org. Chem.* 10 (2006) 1627–1637, <https://doi.org/10.2174/138527206778249658>.
- [44] D. Tichit, B. Coq, Catalysis by hydrotalcites and related materials, *CATTECH* 7 (2003) 206–217, <https://doi.org/10.1023/B:CATT.0000007166.65577.34>.
- [45] R. Chebout, D. Tichit, G.R. Layrac, A. Barama, B. Coq, I. Cota, E. Ramirez Rangel, F. Medina, New basic catalysts obtained from layered double hydroxides nanocomposites, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1013–1017, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.11.007>.
- [46] L. Liao, N. Zhao, Z. Xia, Hydrothermal synthesis of Mg–Al layered double hydroxides (LDHs) from natural brucite and Al(OH)₃, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3897–3901, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.07.007>.
- [47] S. Kerchich, R. Chebout, A. Barama, K. Bachari, New way for iron introduction in LDH matrix used as catalysts for Friedel–Crafts reactions, *Arab. J. Chem.* 10 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2012.08.005>.
- [48] L.C.A. Oliveira, R.V.R.A. Rios, J.D. Fabris, K. Sapag, V.K. Garg, R.M. Lago, Clay-iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, *Appl. Clay Sci.* 22 (2003) 169–177, [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00156-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00156-4).
- [49] Y.H. Son, J.K. Lee, Y. Soong, D. Martello, M. Chyu, Structure–property correlation in iron oxide nanoparticle–clay hybrid materials, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2226–2232, <https://doi.org/10.1021/cm9024843>.
- [50] D.C. Da Silva, K. Skeff Neto, J.A.H. Coaquira, P.P. Araujo, D.O.S. Cintra, E.C. D. Lima, L.R. Guilherme, E. Mosiniewicz-Szablewska, P.C. Morais, Magnetic characterization of vermiculite-based magnetic nanocomposites, *J. Non. Solids* 356 (2010) 2574–2577, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.035>.
- [51] Z. Gao, X. Lia, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, Magnetic modification of acid-activated kaolin: synthesis, characterization, and adsorptive properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 202 (2015) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.029>.
- [52] C. Valencia-Lopez, M. Zafra-Calvo, M. Martín de Vidales, V. Blanco-Gutiérrez, E. Atanes-Sanchez, N. Merayo, A. Dos Santos-García, Synthesis of NiFe₂O₄-LDH composites with high adsorption and photocatalytic activity for methyl orange degradation, *Inorganics*. 6 (2018) 98, <https://doi.org/10.3390/inorganics6030098>.
- [53] R.E. Riman, W.L. Suchanek, M.M. Lencka, Hydrothermal crystallisation of ceramics, *Ann. Chim. Sci. Des Matériaux* 27 (2002) 15–36, [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)90012-7](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)90012-7).
- [54] U.I. Gaya, Principles of heterogeneous photocatalysis. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer, Netherlands, 2014, pp. 1–41, https://doi.org/10.1007/978-94-007-7775-0_1.
- [55] P. Kubelka, New contributions to the optics of intensely lightscattering materials - Part II: non-homogeneous layers, *J. Opt. Soc. Am.* 44 (1954) 330–335, <https://doi.org/10.1364/JOSA.44.000330>.
- [56] A. Houas, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, *Appl. Catal. B* 31 (2001) 145–157, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9).
- [57] E. Ramos-Ramírez, N. L. Gutiérrez-Ortega, F. Tzompantzi-Morales, A. Barrera-Rodríguez, J. C. Castillo-Rodríguez, C. Tzompantzi-Flores, C. E. Santolalla-Vargas, M. del Pilar Guevara-Hornedo. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenol on NiAl-Mixed Oxides Derivatives of Activated Layered Double Hydroxides. *Topics in Catalysis* <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01269-0>.
- [58] E. Ramos-Ramírez, F. Tzompantzi-Morales, N. Gutiérrez-Ortega, H.G. Mojica-Calvillo, J. Castillo-Rodríguez, Photocatalytic degradation of 2,4,6-Trichlorophenol by MgO–MgFe₂O₄ derived from layered double hydroxide structures, *Catalysts* 9 (2019) 454, <https://doi.org/10.3390/catal9050454>.
- [59] F. Rey, V. Fornés, J.M. Rojo, Thermal decomposition of hydrotalcites. an infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopic study, *Journal of the chemical society, Faraday Trans.* 88 (1992) 2233–2238, <https://doi.org/10.1039/FT9928802233>.
- [60] L.-Y. Wang, G.-Q. Wu, D.G. Evans, Synthesis and characterization of a layered double hydroxide containing an intercalated nickel (II) citrate complex, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 133–140, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.098>.
- [61] S. Martínez-Gallegos, H. Pfeiffer, E. Lima, M. Espinosa, P. Bosch, S. Bulbulian, Cr (VI) immobilization in mixed (Mg,Al) oxides, *Microporous Mesoporous Mater.* 94 (2006) 234, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.045>.
- [62] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturini, Surface area and pore texture of catalysts, *Catal. Today* 41 (1998) 207, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [63] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173–301, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-k](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-k).
- [64] J. Das, D. Das, G.P. Dash, K.M. Parida, Studies on Mg/Fe hydrotalcite-like-Compound (HTlc): I. Removal of inorganic selenite (SeO₃²⁻) from aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.* 251 (2002) 26, <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8319>.
- [65] M. Mamat, T. Tagg, W.M. Khairul, M.A.A. Abdullah, N. Mohd Tahir, Z. Jubri, R. A. As'ari, Behavior of layered double hydroxides having different divalent transition metal groups, *Appl. Mech. Mater.* 563 (2014) 94–101, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.563.94>.
- [66] J. Theo klopprogge, R.L. frost, Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni- and Co-hydrotalcite catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 184 (1999) 61, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00084-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00084-8).
- [67] T.S. Stanimirova, I. Vergilov, G. Kirov, N. Petrova, Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 4153, <https://doi.org/10.1023/A:1004673913033>.
- [68] N.A.M. Barakat, Synthesis and characterization of maghemite iron oxide (δ-Fe₂O₃) nanofibers: novel semiconductor with magnetic feature, *J. Mater. Sci.* 47 (2012) 6237–6245, <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6543-7>.
- [69] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-k](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-k).
- [70] S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305, <https://doi.org/10.1346/ccmn.1983.0310409>.
- [71] M. Lakraimi, A. Legroui, A. Barrou, A. De Roy, J.P. Besse, Synthesis and characterisation of a new stable organo-mineral hybrid nanomaterial: 4-Chlorobenzenesulfonate in the zinc–aluminium layered double hydroxide, *Mater. Res. Bull.* 41 (2006) 1763–1774, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.02.012>.
- [72] J. Hong, W. Zhang, Y. Wang, T. Zhou, R. Xu, Photocatalytic reduction of carbon dioxide over self-assembled carbon nitride and layered double hydroxide: the role of carbon dioxide enrichment, *Chem. Catal. Chem.* 6 (2014) 2315–2321, <https://doi.org/10.1002/cctc.201402195>.
- [73] W. Chen, B.J. Qu, Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3208–3213, <https://doi.org/10.1021/cm030044h>.
- [74] M. Ardanuy, J.I. Velasco, Mg-Al layered double hydroxide nanoparticles evaluation of the thermal stability in polypropylene matrix, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 341–347, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.024>.
- [75] J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D.G. Evans, X. Duan, Preparation of layered double hydroxides, *Struct. Bond.* 119 (2006) 89–119, https://doi.org/10.1007/430_006.
- [76] S.P. Newman, W. Jones, Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests, *New J. Chem.* 22 (2) (1998) 105–115, <https://doi.org/10.1039/a708319j>.
- [77] M.A. Drezdzon, Synthesis of isopolymetalate-pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4628–4632, <https://doi.org/10.1021/ic00298a025>.
- [78] M.A. Ulibarri, J.M. Fernandez, F.M. Lbajos, V. Rives, Anionic clays with variable valence cations: synthesis of cobalt aluminum hydroxide carbonate hydrate [Co_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_x/2.nH₂O, *Chem. Mater.* 3 (1991) 626, <https://doi.org/10.1021/cm00016a013>.
- [79] S. Miyata, Physico-Chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays Clay Miner.* 28 (1980) 50–56.
- [80] L. Lu, J. Li, J. Yu, P. Song, D.H.L. Ng, A hierarchically porous MgFe₂O₄/δ-Fe₂O₃ magnetic microspheres for efficient removals of dye and pharmaceutical from water, *Chem. Eng. J.* 283 (2016) 524–534, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.07.081>.
- [81] M. Aliahmad, N. Nasiri Moghaddam, Synthesis of maghemite (γ-Fe₂O₃) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles, *Mater. Sci.* 31 (2013) 264–268, <https://doi.org/10.2478/s13536-012-0100-6>.
- [82] A. Xia, S. Liu, C. Jin, L. Chen, Y. Lv, Hydrothermal Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ spinel ferrites: phase formation and mechanism of saturation magnetization, *Mater. Lett.* 105 (2013) 199–201, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.002>.
- [83] F. Millange, R.I. Walton, D.O. Hare, Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydrotalcite-like compounds, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1713–1720, <https://doi.org/10.1039/B0028270>.
- [84] M. Leon, E. Diaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, Adsorption of CO₂ on hydrotalcite-derived mixed oxides: sorption mechanisms and consequences for adsorption irreversibility, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 3663–3671, <https://doi.org/10.1021/ie902072a>.
- [85] A.L. Patterson, The scherrer formula for X-Ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978–982, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- [86] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 627–637, <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [87] T.S. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, *Proc. Phys. Soc. Sect. B* 67 (1954) 775–782, <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>.
- [88] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>.
- [89] M.A. Ibrahim, M.A. Khamirul, S. Elias, M.A. Alibe, Z.M.H. Mohd, The influence of calcination temperature on structural and optical properties of ZnO nanoparticles via simple polymer synthesis route, *Sci. Sintering* 49 (2017) 263–275, <https://doi.org/10.2298/SOS1703263A>.
- [90] P. Jittiarporn, L. Sikong, K. Kooptarmond, W. Taweepreda, Influence of calcination temperature on the structural and photochromic properties of nanocrystalline MoO₃, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 10 (2015) 1237–1248.
- [91] V. Albe, C. Jouanin, D. Bertho, Influence of II-VI nanocrystals shapes on optical properties, *J. Cryst. Growth* 184-185 (1998) 388–392, [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)80082-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80082-1).
- [92] H. Wweller, Colloidal semiconductor q-particles: chemistry in the transition between solid state and molecules, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 41, <https://doi.org/10.1002/anie.199300411>.
- [93] N.M. Al-Hada, E.B. Saion, A.H. Shaari, M.A. Kamarudin, M.H. Flaifel, S. H. Ahmad, S.A. Gene, A facile thermal-treatment route to synthesize ZnO

- nanosheets and effect of calcination temperature, *PLoS One* 9 (2014) 1–9, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0103134>.
- [94] X.G. Wen, S.H. Wang, Y. Ding, Z.L. Wang, S.H. Yang, Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanowires, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 215–220, <https://doi.org/10.1021/jp0461448>.
- [95] R.A. Bepari, P. Bharali, B.K. Das, Controlled synthesis of α - and δ -Fe₂O₃ nanoparticles via thermolysis of PVA gels and studies on α -Fe₂O₃ catalyzed styrene epoxidation, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.12.010>.
- [96] A. Lyalin, M. Gao, T. Taketsugu, When inert becomes active: a fascinating route for catalyst design, *Chem. Rec.* 16 (2016) 2324–2337, <https://doi.org/10.1002/tcr.201600035>.
- [97] R.Y. Parapat, O.H.I. Saputra, A.P. Ang, M. Schwarze, R. Schömäcker, Support effect in the preparation of supported metal catalysts via microemulsion, *RSC Adv.* 4 (2014) 50955–50963, <https://doi.org/10.1039/C4RA10736E>.
- [98] S.S. Al-Shamali, Photocatalytic degradation of methylene blue in the presence of TiO₂ catalyst assisted solar radiation, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 7 (2013) 172–176.
- [99] Q. Wang, S.L. Tian, P. Ning, Degradation mechanism of methylene blue in a heterogenous fenton-like reaction catalyzed ferrocene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 643–649, <https://doi.org/10.1021/ie40302q>.
- [100] R. Ameta, S. Sharma, S. Sharma, Y. Gorana, Visible light induced photocatalytic degradation of toluidine Blue-O by using molybdenum doped titanium dioxide, *Eur. J. Adv. Eng. Technol.* 2 (2015) 95–99.
- [101] K. Byrappa, A.K. Subramani, S. Ananda, K.M.L. Rai, R. Dinesh, M. Yoshimura, Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 433–438.
- [102] S. Chakrabarti, B. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 269–278, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.013>.
- [103] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology, A review, *Water Res.* 44 (2010) 2997–3027, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [104] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dye. Pigment.* 77 (2008) 327–334, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.026>.
- [105] L. Das, J.K. Basu, Photocatalytic treatment of textile effluent using titania ezirconia nanocomposite catalyst, *J. Ind. Eng. Chem.* 24 (2015) 245–250, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.037>.
- [106] I.A. Alaton, I.A. Balcioglu, Photochemical and heterogeneous photocatalytic degradation of waste vinylsulphone dyes: a case study with hydrolyzed Reac-tive Black 5, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 247–254, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00440-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00440-3).
- [107] D.A. Armstrong, R.E. Huie, S. Lyman, W.H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D. M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals, *Bioinorg. React. Mech.* 9 (1-4) (2013) 59–61, <https://doi.org/10.1515/irm-2013-0005>.

Chapter

APPLICATIONS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

*H. Zazoua¹, S. Kerchich^{1,2}, R. Chebout¹,
K. Bachari¹ and A. Boudjema¹*

¹Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-
Chimique (CRAPC), Tipaza, Algeria

²Biogenerating and Process Engineering Laboratory,
ENP, Algiers, Algeria

ABSTRACT

Layered double hydroxides (LDHs), one of the most important 2D layered materials, can be present in a variety of stoichiometry leading to the various arrangements in the interlamellar galleries. Owing to their specific properties as ion exchangeability, large surface area, tenability, low cost and eco-friendliness LDHs demonstrated massive developments in various fields. Furthermore, these materials can be synthesized rapidly with high efficiency by using different synthetic processes. With regard to their remarkable properties, LDH display a large potential of applications, particularly in catalysis, environment, electronic, and biomaterials. Their derived materials have also attracted attention for their application in catalysis and photocatalysis. The present chapter reviews the recent advances in the applications of LDHs materials. We introduce some synthesis processes of LDHs in the first part. Some examples of the applications of LDHs in catalysis, environment, energy and health are also cited.

Keywords: layered double hydroxides, LDH synthesis, applications, environment, energy, catalysis, biomaterials

INTRODUCTION

LDHs materials with a chemical structure $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}$, yH_2O are one of a class of anionic clay. LDHs are 2D structured inorganic layered compounds. As revealed in Figure 1, LDHs structure composed of brucite-like layers where M^{2+} are Mg^{2+} , Ni^{2+} or Zn^{2+} and M^{3+} ; Al^{3+} , Fe^{3+} or Mn^{3+} . A^{n-} represents active anions (e.g., Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) in the interlayer space (Xu et al., 2006; Sideris et al., 2008; Wang and O'Hare, 2012; Sheng et al., 2019a; Khan et al., 2009; Benito et al., 2010; Manzi-Nshuti et al., 2008; Cavani et al., 1991; Williams et al., 2006). The x value represented by $M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$ is usually in the range of [0.2 – 0.33].

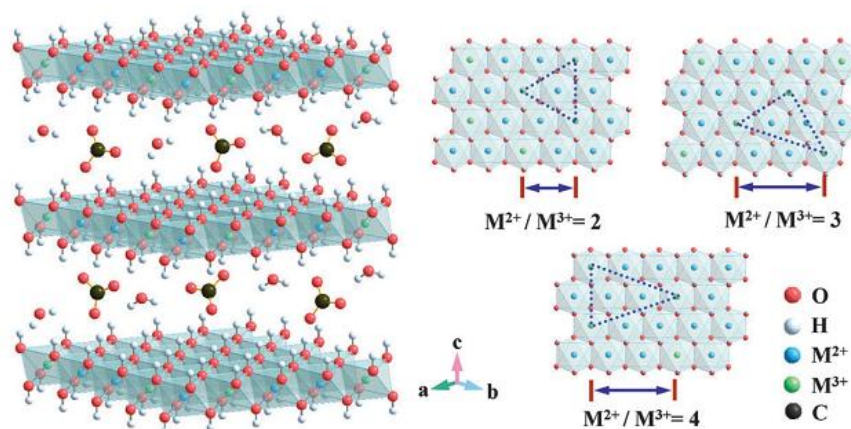


Figure 1. LDHs structure with diverse M^{2+}/M^{3+} molar ratios.

LDHs is based on the brucite structure ($Mg(OH)_2$) where Mg occupy the octahedral position in the layered structure. Hydrotalcite minerals are particular example of LDHs characterized by Mg/Al molar ratio of 3/1 where Mg is partially substituted by Al. Particular properties of hydrotalcites such as surface area, porosity can be modified by changing reaction conditions or the synthesis methods, thereby resulting in a large numbers of fields of applications. Also, the structure can be tailored by

varying the combination between cations and the interlayer anions (Homs et al., 2017; Sheng et al., 2019b; Wu et al., 2019a). LDHs can be synthesized through different combinations of divalent and trivalent cations (Razzaq et al., 2020; Szabados et al., 2020; Naseem et al., 2019; Benício et al., 2015; Lesbani et al., 2019). Table 1 illustrates the different possible combinations of M^{2+} and M^{3+} cations (Benício et al., 2015).

Table 1. The combinations of M^{2+} and M^{3+} cations

| Divalent cation | Trivalent cation | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|------------------|----|----|----|----|----|----|----|-------------------|----|---|----|---|----|-------------------|
| | Al | Fe | Cr | Co | Mn | Ni | Sc | Ga | Ti ⁽¹⁾ | La | V | Sb | Y | In | Zr ⁽¹⁾ |
| Mg | x | x | x | x | x | | x | x | | x | x | x | x | X | x |
| Ni | x | x | x | x | x | x | | x | | x | | | | | |
| Zn | x | x | x | | | | | x | | | | | | | |
| Cu | x | | x | | | | | | | | | | | | |
| Co | x | x | x | x | | | | | x | x | | | | | |
| Mn | x | | x | | x | | | x | | | | | | | |
| Fe | x | x | | | | | | | | | | | | | |
| Ca | x | | | | | | | | | | | | | | |
| Li ⁽²⁾ | x | | | | | | | | | | | | | | |
| Cd | x | | | | | | | | | | | | | | |

⁽¹⁾ tetravalent

⁽²⁾ monovalent

Recently, LDHs have appeared also as a novel class of engineering materials (Gomes et al., 2019) finding use in important applications like corrosion control. For such applications LDHs possess particular advantages such as:

highly active surface and uniform shape and size, different cationic clays (e.g., layered silicates, which are commonly modified by organic amines), transformation to the mixed oxides under thermal treatment, cost-effectiveness of fabrication in the laboratory scale, memory effect.

LDHs exhibit a “memory effect” property, which depends on the ability of the derived mixed oxides of LDHs, obtained after a specific

thermal treatment, to recover their initial lamellar structure in contact with anionic aqueous solutions. Mixed oxides derived from LDHs are generally used in the fields of catalysis and environmental applications. The oxides structure generated depends on the combinations of M^{2+} and M^{3+} cations (Sheng et al. 2019b; Rahmanian et al. 2018; El Rouby et al. 2018). The applications reported in the present chapter are however not exhaustive due to the wide range of applications of LDHs materials.

SYNTHESIS METHODS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

LDH present various properties owing to their various compositions and the synthesis techniques. The structural and textural properties of the LDHs are influenced by many parameters, such as nature of divalent and trivalent cations and their stoichiometries, the orientation of the hydroxyl groups, the arrangement of anions in the interlayer space, the effect of the pH and the temperature on the preparation technique. A number of methods are developed for the preparation of LDHs, such as the co-precipitation method using constant and variable pH values (Crepaldi et al., 2000a), the oxide hydrolysis method (Lal and Howe, 1981), the urea hydrolysis method, the hydrothermal method (Reichle, W.T., 1986), the solvothermal method (Xiao et al., 2009), the microemulsion method (Hu and O'Hare, 2005), the mechanochemical method (Ramesh et al., 2007), (Zhang et al., 2012), and the sol-gel and microwave light techniques. Every synthesizing method has its own advantages and limitations. It is noted, that the LDH structure depend on the synthesis methods and the coprecipitation method is largely applied to synthesize the LDHs materials.

1. Hydrothermal Method

Hydrothermal method consists of the treatment of fresh precipitate resulting of mixing the solution containing metal salts and alkaline solution. The mixtures are usually put inside a Teflon-lined autoclave in the temperatures range from 80 to 350°C and the reaction times varied from hours to days (Miyata, 1980; Pausch al., 1986). The hydrothermal synthesis can also be combined with co-precipitation method to improve LDH crystallization. The advantages of this method include its simplicity and transformation of small crystallites of LDH into larger ones (Cavalcanti et al., 1987). The Mg-Al-LDHs prepared by this method had hexagonally shaped crystallites with a lateral dimension of 1-3 μm (Xu, et al., 2005). This technique is recommended to prepare mixed metal oxides from LDH precursor (Xu et al., 2005; Jing et al., 2010), ternary LDHs systems and inorganic/organic hybrid LDH (Mishra, et al., 2018; Carja, et al., 2008).

2. Solvothermal Method

Solvothermal is another method to promote the LDHs crystallinity without requiring post thermal treatment. Solvothermal process is similar to the hydrothermal reaction using organic or inorganic solvents. This method has been widely applied for LDHs synthesis (Othman et al., 2009; Meng et al., 2017). During the solvothermal process, two steps are encountered; the first one is the nucleation at RT followed by the growth in crystallite size under a constant temperature and pressure (Hafiz et al., 2009). The particularity of this method is the particles formed are of nano or microparticulate dimensions with some well-defined and enhanced crystallinity than the LDHs synthesized by the conventional methods (Hafiz et al., 2009). Interesting results were obtained in the synthesis of ZnAl-LDH via water/n-BuOH solvothermal method. The material shown larger BET specific surface area (104 m^2/g) compared with the same LDHs obtained by using pure water solvent (20 m^2/g) (Huang et al., 2017).

3. Co-Precipitation Methods

Among all the methods of LDH synthesis, the co-precipitation technique is the simple to be applied for the synthesis of LDHs. This technique was reported for the first time by Feitknecht in 1941 (Feitknecht and Bédert, 1941). It is based on the precipitating the inorganic salts in alkaline media at constant or variable pH. The co-precipitation technique allow controlling the particle size and the material morphology. After, the teams of Gastuche and Miyata investigated this technique (Gastuche et al., 1967; Miyata, 1975; Miyata, 1980). In these studies, several parameters were modified mainly the reactants concentrations, the washing conditions and the pH. The control of the pH is a key parameter for the formation of LDHs structure, so that two or more cations can be used, depending on the pH control conditions during the precipitation step. Two methods of precipitation are used in the synthesis of LDHs; the precipitation at fixed pH and precipitation at variable pH.

The precipitation at constant pH is generally applied to synthesize the LDHs structure. The synthesis is carried out by the addition of the solution of two different metal salts dissolved in the distilled water. Which is added drop wise over an aqueous solution containing the mixture of anion to be intercalated and NaOH to accelerate coprecipitation reaction in the pH range [8 - 11]. The reaction is carried out at room temperature (RT). The precipitate is then filtered and washed several times with distilled water. The drying temperature is not allowed to exceed 120 °C (Cavani et al., 1991). The precipitation at constant pH is largely used because the use of this method leads to obtaining of pure and homogenous LDH with a high crystallinity. The advantage obtained by the co-precipitation at constant pH lies on the textural properties of the LDHs materials. The LDHs structure prepared by this method bears a small particle size, a high specific surface area and a high average pore diameter than the materials prepared at variable pH (Crepaldi et al., 2000; Faour et al. 2010).

In the preparation of LDHs at variable pH values, the solution containing two different metal salts which are added very quickly to the alkaline medium having the anion and NaOH. However, it is worth mentioning that this technique experiences done the bad crystallinity of the prepared materials due to the high number of crystallization (Crepaldi et al., 2000). Crepaldi and coauthors showed that although the co-precipitation is the simple method to achieve solids with more interesting properties which allow the prospects of application as important advanced materials (Crepaldi et al., 2000).

On the other hand, the co-precipitation method allows to finely tuning the structure of the synthesized materials by controlling the M^{II}/M^{III} molar ratios, type of interlayer anion, the synthesis time, temperature, and the pH (Kloprogge et al. 2004; Zhao et al. 2003; Thevenot et al. 1989; Klemkaite et al. 2011).

4. Urea Technique

A urea method is used to synthesize the LDHs via thermally induced urea hydrolysis in which the precipitating agent used is urea. In this method, urea is added to the solution containing metal salts under heating. Then, urea is slowly decomposed in the alkaline medium. When the pH of the solution increases to 9, which is suitable to form a large number of metal ions and favoring the formation of LDH phase with well-defined hexagonal particles (Li et al., 2013). LDHs containing Mg^{2+} , Co^{2+} and Al^{3+} or Ni^{2+} , Co^{2+} and Al^{3+} were synthesized by urea hydrolysis method, these systems demonstrated a higher crystallinity and lower surface areas (Chagas et al., 2015). After calcination, the mixed oxides with high surface areas were obtained (Chagas et al., 2015). Also, the most significant practical usage of this method is the carbonate (interlayer anion) and it does not need repetitive washings to remove the alkali in the final product (Rives 2002; Mohan Rao et al., 2005). The advantage of using the urea process is the possibility to get quantitative yields with a uniform particles and a small particles sizes. CoAl-LDHs with particles size $\sim 1 \mu m$ was

prepared by urea hydrothermal technique. However, the same material when prepared by hydrothermal method the particle size increases to $\sim 38 \mu\text{m}$ (Arai al., 2009). To achieve this it is important to control the temperature of the reaction and the aging time. A prolonged aging time leads to a better crystallinity of LDH. It has been observed that at low temperatures, the particle size is larger due to the low nucleation rate (Arai al., 2009; Mohan Rao et al., 2005).

5. Sol-Gel Process

The sol-gel process has been applied for the synthesis of LDHs materials. The method is based on the hydrolysis of metals salts or liquid-organic solvent at room conditions. Na_2CO_3 or/and NaOH can be added into the solution during the hydrolysis to facilitate the peptization of solution with higher dispersion. Saikia and Goswamee demonstrated that the Zn-Al LDH structure can be formed in the presence of piperidine at 0°C (Saikia and Goswamee, 2018). The application of the process for the synthesis of LDHs allows the control of both homogeneity and structural properties by varying the precursors' composition, the temperature, the aging time and the removal/addition of reactive species (Prince et al., 2009). The LDHs obtained by sol-gel process are usually a product of great purity and moderate crystallinity. Their surface area was $10 \pm 25\%$ greater than the LDHs synthesised by co-precipitation method (Prinetto et al., 2000, Jitianu et al., 2003). The sol-gel technique is interesting for the intercalation of organic and biological molecules into LDH interlayer, this attractive hybrid material is expected to be appropriate for use in biomedical field, household items, agricultural products, cosmetics, catalysts precursors, and electrocatalysis (Lopez-Salinas et al., 1997; Prince et al., 2009; Mishra, et al., 2018a).

6. Microwave Method

Compared to the conventional methods (coprecipitation and hydrothermal), the advantage of the microwave assisted synthesis is the rapid heating rate leading to short processing duration, energy saving and faster crystallization (Kannan al., 2000). Many studies have been demonstrated the enhanced syntheses of LDHs systems using microwave irradiation technique (Prakruthi, al., 2015; Loukar, al., 2015). In this technique, the gel obtained through an instantaneous mixing of metals and alkaline solutions is stirred and subjected to microwave treatment. Using this technique, it has been found that well crystallized LDHs was obtained after 12 minutes compared to over 1500 minutes in the conventional method. The better oriented ordering of water molecules in the interlayer space lead to the accommodation of additional water molecules (Kannan al., 2000; Jubriet al., 2012). During the synthesis of hydrotalcite via microwave coupled with ultrasonic treatment in the aging step it was found that the particle size is smaller and the specific surface areas are higher than the materials obtained by the conventional method (Paredes et al., 2006). Therefore, the highest surface area (288 m²/g) was obtained for MgAl-LDH synthesized by the combination of a sol-gel method using a microwave irradiation (Paredes et al., 2006). This surface is more important than the surfaces obtained by the co-precipitation method (Zazoua et al., 2014).

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERIZATION

Since the discovery of LDHs, many techniques are tried to characterize the LDHs structure, so that more information about the structural and the textural properties are obtained and also it is learnt how to apply them in different fields.

1. X-Ray Diffraction (XRD)

Powder XRD is the main analytical tool for determining the purity and crystallinity of the LDH phase. Generally, the XRD lines of LDH are broad, asymmetric and useful for determining the thickness of the interlayer. The diffraction peaks are mainly indexed to a hexagonal lattice with rhombohedral 3R symmetry. An example of the XRD pattern of $\text{Mg}_2\text{AlCO}_3\text{-LDH}$ is shown in Figure 2.

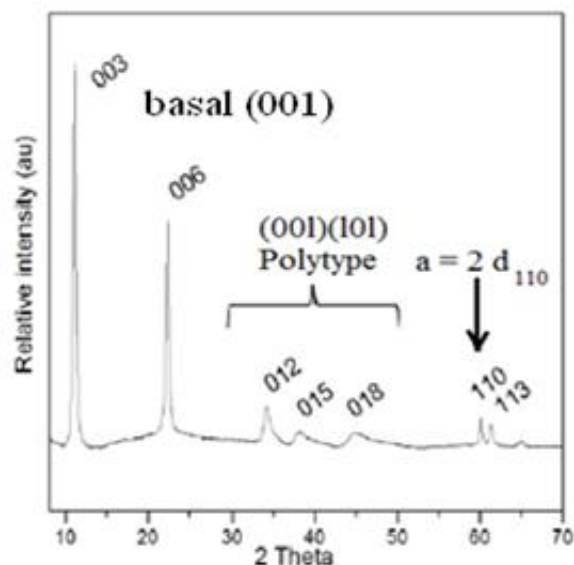


Figure 2. X-ray patterns of $\text{Mg}_2\text{AlCO}_3\text{-LDH}$.

The indexing of the X-ray patterns can be performed on three distinct regions (Thomas et al., 2004; Zhao et al., 2004; Kloprogge et al., 2004; Newman et al., 2002):

The low 2θ region representing the basal reflections (001), these positions depend on the size of the intercalated anion related to the stacking planes of lamellar and characteristic of LDH structure. The basal spacing distance ($d = d_{003} = 2 \cdot d_{006} = c/3$) calculated from the value c of the

(003) and (006) plan. The c value is dependent on the nature and the content of the anion and the state of hydration of the LDH phase.

The middle 2θ region ($30-50^\circ$) contains the ($h0l$) and ($0kl$) reflections, these positions depend on different polytypes, turbostratic disorder as well as random intergrowths of different polytypes.

The high 2θ regions ($55 - 65^\circ$); these reflections ($hk0$) and (khl) are characteristic of metalhydroxidesheets $M(OH)_2$ and which remain broadened irrespective of the different LDH polytypes. The intense reflection (110) around $2\theta = 60^\circ$ independent of actual layer stacking, and used for the calculation of the parameter a ; $a = 2d_{(110)}$. The value of a is also a function of x value, the nature of interlayer anion.

2. Infrared Characterization

Fourier infrared spectroscopy analysis is used to identify the structural and the functional groups present in the sample. For the LDHs materials, the FTIR analysis is used to identify the presence and the nature of anions in the interlayer space and on the type of bonds formed by the anions and their orientations (Frost et al., 2009). It has been reported that the main absorption bands of the anions are observed in the range $[1000-1800] \text{ cm}^{-1}$. The carbonate anion in a symmetric environment located at $\sim 1350-1380 \text{ cm}^{-1}$ is ascribed to the antisymmetric ν_3 mode. In some cases, it is observed that a shoulder $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ or of a double band between 1350 and 1400 cm^{-1} exists, which is interpreted as due to lowering of the symmetry of the carbonate and to the disordered nature of the interlayer. The Mg-Al-LDH with nitrate anions is characterized with the presence of an absorption band centered at 1380 cm^{-1} , which could be related to ν_3 vibrational mode with D_{3h} symmetry in NO_3^- in the LDH structure (Shabaniyan et al., 2016; Lennerova' et al., 2015). Also, the bands located at 2917 and 2856 cm^{-1} are attributed to $\text{H}_2\text{O}-\text{NO}_3$ bridging vibration (Hajibeygi et al., 2017). The sulfate ions appear at $1000-1300 \text{ cm}^{-1}$ in the Mg-Al LDH containing SO_4^{2-} in the interlayer (Acharya et al., 2007; Fahami and Beall, 2016). On the other hand, three bands characteristic to the phosphate ions interlayered the

LDH structure (1085, 995, and 860 cm^{-1}), these bands are attributed to antisymmetric P-O, symmetric P-O, and antisymmetric P-OH stretching, respectively (Dartiguelongue et al., 2016). Another study about the Mg-Al-Cl-LDH prepared via a co-precipitation method demonstrated that the chloride ions have no significant and clear absorption band in the FTIR spectrum (Yue et al., 2017, Li et al., 2014a).

3. Specific Surface Area

The specific surface area of LDHs is strongly conditioned by: (i) the composition of the phases, (ii) the synthesis conditions, (iii) the effect of reagent addition rate and (iv) the synthesized temperature. Sumeet and co-workers demonstrated that the surface area of hydrotalcite decreased from 85 to 75 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ when the aging time passes from 3 to 7 h. On the other hand, the hydrothermal treatment conditions have influenced the surface area of hydrotalcite significantly (Sumeet et al., 2007). The surface area decreased from 87 to 73, 66, and 63 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ with increasing the temperature from, 25, 70, 110 to 140°C, respectively. It is noted that the surface area increased from 62 to 73 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ when the Mg/Al molar ratio pass from 2 to 3.5. The LDHs have great potential for adsorption (El Hassani et al., 2017) and catalysis applications (Tichit et al., 2003). These potentials are improved following calcination or combining with other materials. The isotherm of the LDH is type IV with the small adsorption at the lower P/P_0 values and present a H3-type hysteresis loops characteristic of mesoporous materials with a broad distribution of pore sizes (Sing et al., 1985). The Table 3 regrouped some results of LDHs with the molar ratio of 3.5 prepared at 70°C.

Table 2. BET surface area (S_{BET}) and pore size distribution of LDHs (Mg/Al = 3.5 at T = 70°C)

| Ageing time (h) | Surface area (S_{BET}) ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) | Pore volume (V_p) ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) | Pore diameter (nm) |
|-----------------|--|---|--------------------|
| 3 | 85 | 0.41 | 9.3 |
| 4 | 78 | 0.44 | 9.8 |
| 5 | 76 | 0.43 | 9.6 |
| 7 | 75 | 0.44 | 11.5 |

4. Thermal Analysis

The thermal behaviour of LDHs is dependent on the chemical composition. The thermogravimetric (TG/DTG) analysis is a useful technique to quantify chemisorbed and physisorbed water and also to determine the decomposition temperature of the LDHs phases following the formation of the different intermediate phases. Therefore, the results obtained from the thermogravimetric analysis of LDHs reveal the presence of three mass loss steps (Miyata 1980; Vagvolgyi et al., 2008; Rives 2002):

1. The dehydration: corresponds to the loss of the amount of adsorbed water on surfaces and inter-layer water crystallites which begins at room temperature, followed by the loss of interlamellar water $\sim 200^\circ\text{C}$. These mass losses depend on the cationic composition and crystalline phase of LDH.
2. The dehydroxylation: in the temperature region of [250 to 350°C], corresponds to the loss OH^- in the brucite-like layer.
3. The total break down of the lamellar structure: the collapse of the structure leads to the formation of mixed oxide. For this step, during the calcinations the collapse of the structure occurs at 450°C, owing to the thermal decomposition of anion and oxidation of cations. An example of XRD patterns of MgAl-LDHs materials before and after thermal treatment is shown in Figure 3.

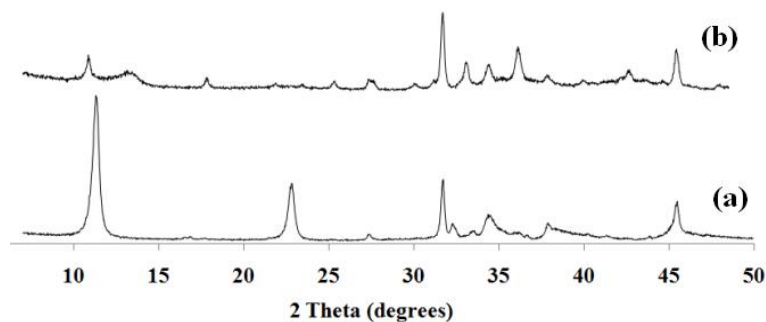


Figure 3. XRD pattern of MgAl-LDHs before (a) and after (b) thermal treatment.

LDH APPLICATIONS

1. Environmental Applications

Recently, there is an almost exponential increase in references to the application of LDHs in the environmental field because of the increase of awareness on global warming (Drago et al., 1997; Saikia and Goswamee, 2019; Goswamee et al., 2000). LDHs are the key components to reduce the environmental impact of human activities due to the ion exchange properties where the interlayer anion in LDH galleries can be easily exchanged with an anion present in the external environment. The ion exchange property offers various applications as trapping agent of radioactive elements (Fetter et al., 2001; Kang et al., 1999), gas adsorption (El-Naas et al., 2010; Toraiishi et al., 2002), soil and wastewater treatment (Zaghouane-Boudiaf et al., 2012; Oliveira et al., 2008). LDH are also used for the catalytic applications (Zhang et al., 2016; Kerchich et al., 2020).

1.1. Heavy Metals Removal

LDH were demonstrated to be effective for the elimination of hexavalent chromium Cr(VI) (Zhu et al., 2005; Crepaldi et al., 2000, Wang et al., 2013; Goswamee et al. 1998, He et al., 2017). The Cr(VI)' adsorption mechanism onto CO₃-LDH might involve (1) the surface adsorption attached by electrostriction attraction with Mg and Al cations and then, the anion exchange with other host anions in the interlayer region (Yue et al., 2017b).

Zubair et al., demonstrated that the combination of LDH with other organic or inorganic materials can cause improvement of the adsorption capacity (Zubair et al., 2017). It is stated already that LDHs are an important adsorbent for the elimination of heavy metals due to their unique properties (Basu et al., 2014). The spherical-shaped modified Ni/Fe-LDH prepared by introducing glycerol during the LDH synthesis was reported to be used for the removal of Cr(VI) from wastewater (Gehab et al., 2020). Some researchers reported that Cr(VI) anions in solution can be exchanged with host anions in the interlayer region (Kameda et al., 2015; Hsu et al., 2007). Interlayer CO₃²⁻ anions have a higher affinity toward Cr(VI) anions compared to others anions (Hsu et al., 2007; He et al., 2018b).

Due to the problems related to LDHs agglomeration and separation difficulty in adsorption experiments, some techniques are applied to improve the functionality of the LDHs. So, the new LDH/PAN nanocomposite developed by a strategy of interweaving LDHs with nanofibers based on PAN film was used (Christopher et al., 2016). For example, 3D nanofiber matrix (LDH/PAN) show that the LDH platelets can be interweaved with the PAN nanofibers. The LDH/PAN nanocomposite film show a good activity through adsorption of Cr(VI). LDH/PAN demonstrated a high efficiency with an adsorption capacity of 231 mmol/g at 4.8 mL/min at room temperature and pH = 6. Also, the nanocomposite film can be easily reused after removal of chromium ions.

Mg-Al/LDH and Ca-Al/LDH are used for the removal of Cr(VI). LDH materials are able to absorb Cr(VI) or reduce it to Cr(III) by replacing Mg, Ca etc with oxidizable metal ions (Miyata S, 1983; Gastuche et al., 1967). For example, Fe^{2+} can be transformed into Fe^{3+} through loss of an electron which is utilized for the reduction of Cr(VI) to Cr(III) (Puls et al., 1999; Lee et al., 2003; Ponder et al., 2000).

He et al., proposed a mechanism for the removal of Cr(VI) using Fe-Al-LDH with the ratio Fe/Al equal to 2/1 and 3/1 (He et al., 2017). The mechanism was based on the combination of adsorption/reduction processes. In the neutral medium, both $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ and HCr_2O_7^- species were co-existent. The ion-exchange happened and Cr(VI) species were immobilized into the interlayer space (Equations (1) and (2)). Furthermore, Fe^{2+} in the structure reduces Cr(VI) to Cr(III) whereas being oxidized to Fe^{3+} (Equations (3) and (4)):

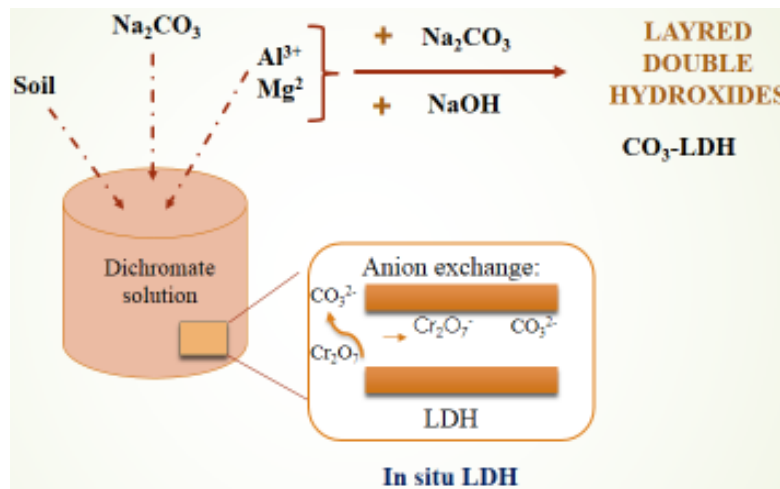
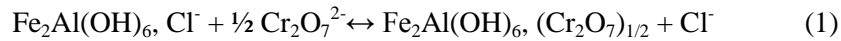
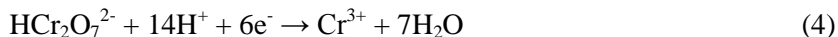


Figure 4. In-situ synthesis of LDH mixed with soil.





He and co-authors studied the soil remediation for the elimination of Cr(IV) using Fe/Al-LDH material (He et al., 2018). Chao and coauthors developed the new technique of in-situ synthesis of LDH mixed with soil for the elimination of Cr(VI) (Chao et al., 2018). This technique supply high mobile interlayer anions (CO_3^{2-}) in LDH that can naturally be exchanged with the target aqueous anions ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) (see Figure 4).

Table 3. LDH based material for the heavy adsorption

| Heavy metal | LDH materials | Reaction conditions | Adsorption capacities (mg/g) | References |
|---|--|--|---|------------------------|
| Cu^{2+} Pb^{2+} | MgAl- CO_3 MgAl- NO_3 | pH6, contact time:120min T: 25°C, concentration : 200ppm, adsorbent dosage 10mg. | Cu^{2+} : 20-28 Pb^{2+} : 58-78 | (Kano and Zhang 2019) |
| Ag^+ Hg^{2+} Pb^{2+} Cu^{2+} | Fe-MoS4-LDH | pH free concentration:200 ppm; Fe-MoS4: 0.03 g; T: 30°C; contact time 3h, | Ag^+ : 565 Hg^{2+} : 582 Pb^{2+} : 345 Cu^{2+} : 117 | (Jawadet al., 2017) |
| Pb^{2+} | Co/Bi-LDH | pH4, contact time:120min concentration: 10 mg/L T: 30°C, mLDHs: 0.5 g | 143.4 | (Jaiswal et al., 2017) |
| Cu^{2+} Pb^{2+} Hg^{2+} Ag^{2+} | MoS4-LDH | pH3 concentration: 10 ppm contact time: 3h m: 0.01g | Cu^{2+} : 181 Pb^{2+} : 290 Hg^{2+} : 500 Ag^+ : 450 | (Ma et al., 2016) |
| UO_2^{2+} | Sx-LDH [Sx] $^{2-}$ (x= 2, 4) | pH4 m: 0.030 g, concentration: 1000 ml/g contact time: 24h | 330 | (Ma et al., 2015) |
| Cu^{2+} Pb^{2+} Cd^{2+} | MgAl-Cys-LDH | m = 0.05 g, pH = 5.0 (Cu^{2+}), 5.73 (Pb^{2+}), 5.85 (Cd^{2+}), C0 = 100 mg/L (Cu(II) and Cd(II)), 300 mg/L (Pb(II)), t = 240 min), | Cu^{2+} : 58.07 Cd^{2+} : 93.11 Pb^{2+} :186.2 | (Zhanget al., 2019) |

The applications for the separation of other heavy metal using LDHs materials are regrouped in the Table 3.

1.2. Carbon Dioxide Adsorption

Due to their basic character, LDHs based materials are investigated as potential adsorbents of carbon dioxide (CO₂) (Ding and Alpay, 2001; Aschenbrenner et al., 2011; Ding and Alpay 2000; Yong and Rodrigues 2002; Oliveira et al., 2008). Using LDHs based materials, the CO₂ adsorption capacity depends on the several parameters as; M²⁺/M³⁺ molar ratio, cations type, temperature, type of anions in the interlayer spaces, and the water content (Bhatta et al., 2015). The adsorption capacities of some LDHs are regrouped in the Table 4. The adsorption capacities of NiAl, MgAl, CoAl, ZnAl;CuAl at 25°C decreased at 300°C and the highest adsorption capacity was exhibited by CoAl material (Yong and Rodrigues 2002). CO₂ adsorption capacities also changes with the M²⁺/M³⁺ ratio, for example with the increase of Al³⁺ the density of the layer charge increases. On the increase of the Al amount there is a decrease in the interlayer spacing which results in a decrease of CO₂ adsorption. Also, the presence of different types of anions influences the basal spacing between hydroxalate layers and thereby the adsorption capacity (Yong and Rodrigues 2002). The CO₂ adsorption capacities for alkali metals (K, Cs) promoted hydroxalates is also reported (Ding and Alpay, 2001; Ding and Alpay 2000; Oliveira et al., 2008).

Table 4. CO₂ adsorption capacities of some LDHs materials

| LDHs | Adsorption temperature (°C) | Gas composition | Sorption capacity (%) | Ref |
|------------|-----------------------------|--|-----------------------|------------------------------|
| MgAl-HT | 200 | 100% CO ₂ | 3.7 | (Wang Q et al, 2012a) |
| MgAl-HT | 350 | 52% CO ₂ | 7 | (Hanif et al., 2014) |
| K-MgAl-HT | 208 | 20% CO ₂ , 30.5% H ₂ O, He | 4 | (Ding et Alpay, 2001) |
| Cs-MgAl-HT | 403 | 20% CO ₂ , 26.5% H ₂ O, He | 3.3 | (van Dijk et al., 2011) |
| NiMg-HT | 20 | 100% CO ₂ | 6.9 | (Aschenbrenner et al., 2011) |

2. Catalysis and Photocatalysis Applications

2.1. Catalysis

LDHs have two important properties; the first one is the make up of brucite-like layers with its basic sites permitting the solids to be investigated for catalysis applications. The second one is the presence of two or more cations giving a high catalytic activity and selectivity. There are three main ways of preparing supported catalysts from hydrotalcites which are shown in the Figure 5. The first way involves the synthesis of LDHs precursor with different cations in brucite-like layers. In the second way, the initial hydrotalcite undergoes ion exchange with anionic metal precursor containing desired metal. The last way involves the deposition of inorganic or organometallic precursors of metals during the thermal treatment of hydrotalcite and the subsequent reconstruction of structure (Tichit et al., 2003). All the preparation methods in the final stage involve calcination and/or reduction of the resulting materials.

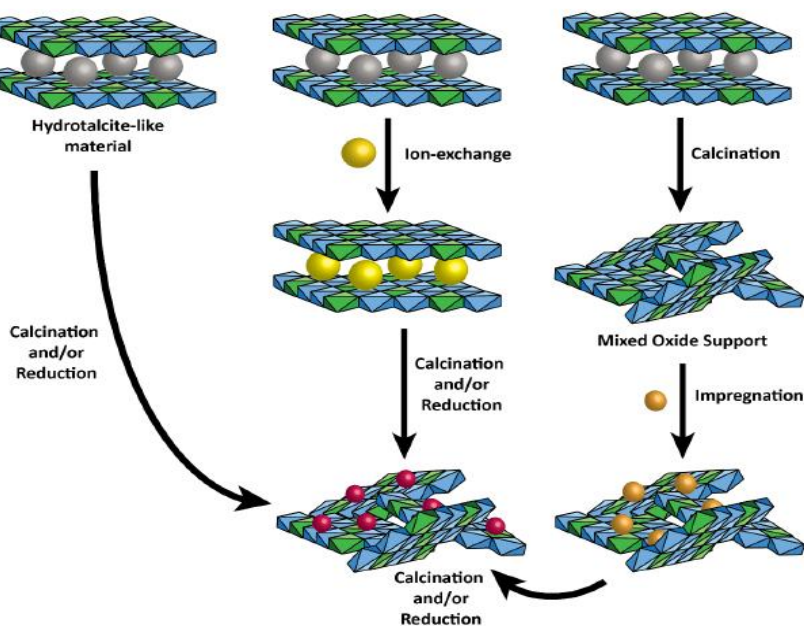


Figure 5. The main routes to obtain catalysts from LDH precursors.

The LDHs based materials demonstrated their efficiency via various reactions such as steam reforming, partial oxidation, water gas shift reaction, catalytic reduction of NO, catalytic oxidation of NH₃, NO_x storage/reduction, N₂O decomposition and oxidation of VOCs (see Table 6).

Table 6. Catalytic reaction using LDH materials

| Cations in LDHs Structure | Preparation method | Reaction | Reference |
|----------------------------|--------------------|---|--|
| NiMgAl | co-precipitation | methane oxidation | (Basile et al., 1998; Shishido et al., 2002) |
| NiMgAl, RhMgAl | co-precipitation | methane oxidation/methane steam reforming | (Basile et al., 2010) |
| NiAl, CoAl, NiAlSn, CoAlSn | co-precipitation | methanol decomposition | (Velu, et al., 2000) |
| NiAl | co-precipitation | methanol steam reforming | (Qi et al., 2009) |

| | | | |
|--|-------------------------------------|--|----------------------------|
| La, Ce promoted NiMgAl | co-precipitation/ anion exchange | steam reforming of ethanol | (Lucređio, et al.,2010) |
| Ce and Pr-promoted NiCoMgAl | co-precipitation/ anion exchange | steam reforming of ethanol | (Muñoz et al., 2012) |
| NiZnAl, CuZnAl | co-precipitation | Water Gas shift | (Fuentes et al., 2011) |
| Pt, Ru, Rh-promotedCuZnAl | coprecipitation/ by regeneration | Water Gas shift | (Nishida et al., 2008) |
| MgCuFe | co-precipitation | catalytic oxidation of ammonia | (Chmielarz et al., 2011a) |
| MgZnAlFe | co-precipitation | NOx storage/reduction | (Jabłońska et al., 2013) |
| CuMgAl, CoMgAl, CuCoMgAl, NiMgAl, MgFeAl | co-precipitation | N ₂ O decomposition | (Chmielarz et al.,2011b) |
| CuMgAl, CoMgAl, CuCoMgAl | co-precipitation | oxidation of VOC | (Chmielarz et al.,2011c) |
| MgFeCr | co-precipitation | reduction of N ₂ O | (Kuśtrowski et al., 2006a) |
| MgAl | co-precipitation | aldol condensation | (Kuśtrowski et al., 2006b) |
| CuMgAl | co-precipitation | hydroxylation of phenol | (Bolognini et al.,2002) |
| MgFeAl | co-precipitation | transesterification of soybean oil with methanol | (Wang et al., 2012c) |

Hydrotalcite-derived Ni/Al and Ni/Mg/Al catalysts were tested for the first time in the combined dry and steam reforming reactions (Bhattacharyya et al., 1998). Compared to the commercial NiO, Ni/Al and Ni/Mg/Al exhibited an efficient activity under more severe reaction conditions (higher GHSV and lower H₂O/CH₄) with a resistance to the coke formation. Another study compared the catalytic activity of Ni/Mg/Al (25.1 wt% Ni) prepared by co-precipitation and impregnation method with those prepared by a conventional method (Ni/MgO and Ni/Al₂O₃ catalysts) (Shishido et al., 2001). Zhu and coauthors investigated the effect of the molar ratio Mg/Al (Zhu et al., 2016). This study demonstrated that the materials performance depend on the Mg/Al molar ratio, which increased with a rise of Mg/Al. Also, the catalytic performance affected by the M²⁺/M³⁺ are rather than Ni/Mg (Perez-Lopez et al., 2006). The Ni/MgAl₂O₄ is a catalyst with a good dispersion of Ni species responsible to both the high activity and the resistance to coking and sintering compared to Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/MgO-Al₂O₃ (Guo et al., 2004). Ni/Mg/Al (Ni = 4, 15 and 19 wt.%) prepared by sol-gel method was tested for CH₄

decomposition, Boudouard and RWGS reactions (Gonzalez et al., 2013). 15Ni/Mg/Al calcined at 650°C demonstrated a high conversions of CH₄ and CO₂ and lowest amounts of carbon and H₂O. The effect of Ni loading (3-18 wt.%) was also studied by Lin et al., (Lin et. al., 2015). The catalyst stability was dependent on the reaction temperature and the Ni content.

The steam reforming of ethanol using NiFe-LDHs was investigated by Abello´ et al., (Abello´ et al., 2013). The results show a hydrogen selectivity (~ 60%) and low methane content. Furthermore, the effect of La, Ce, Ca used as promoter on NiMgAl-LDH has been also investigated (Lucre´dio et al., 2010; Vizcaíno et al., 2012). So, the intercalation of Ce- and La- show better hydrogen generation for ethanol and acetaldehyde conversion (Lucre´dio et al., 2010).

On the other hand, the LDHs show an excellent catalytic performance in the heterogeneous selective oxidation of alcohols. Li and co-workers reported that MgMnTi-LDH catalysts displayed a good catalytic performance in the aerobic oxidation of benzyl alcohol (Du et al., 2015). Pt-Sn/Mg(Al)O catalyst shows an enhancement reactivity in the dehydrogenation of propane to propene due to the formation of highly dispersed and stable Pt-Sn bimetallic species on the material surface (Takehira, 2017).

Wu et al., demonstrated that the catalyst prepared by urea homogeneous precipitation method exhibited a better catalytic activity and a resistance to SO₂ and H₂O than the materials prepared by the impregnation and one-pot sol-gel methods (Wu et al., 2019b). Zhao et al., prepared the LDHs-derived MnAl by urea homogeneous precipitation and flash nanoprecipitation (FNP) methods. The catalytic performances were studied via the selective catalytic reduction (SCR) of NH₃-SCR reaction. High concentrations of Mn⁴⁺, large amounts of oxygen vacancies, and strong redox properties may be related to the excellent DeNOx performance of the MnAl (FNP) catalyst (Zhao et al., 2018). Wu et al., proposed an ion exchange/redox method to prepare MnO₂/CoAl catalyst for NH₃-SCR reaction (Wu et al., 2019c).

2.2. Photocatalysis

CO₂ conversion to fuels/chemicals is an approach for narrowing critical issues of global warming, environmental pollution, and climate change, caused by excess atmospheric CO₂ concentration. Amongst the various CO₂ conversion strategies, photocatalytic CO₂ conversion is considered as a promising approach. The photoreduction of CO₂ to CO, methanol and other organic compounds is an attractive way to meet the demands for green energy and environmental applications. The CO₂ conversion to methanol was 88% over ZnCuGa-LDHs photocatalyst (Ahmed et al., 2011; Ahmed et al., 2012; Morikawa et al., 2014). The high catalytic selectivity was mainly attributed to the binding of CO₂ at the Cu-O-Zn and Cu-O-Ga sites to form hydrogen carbonate compounds. Also, MgIn-LDHs exhibited an efficient activity than a simple metal hydroxide for the photoreduction of CO₂ into CO (Teramura et al., 2012), by taking the advantage of high water tolerance of the surface base sites in MgIn-LDHs. Ahmed and coauthors studied the interlayer space within LDH layers (ZnCuAl and ZnCuGa LDH) for the CO₂ conversion to CH₃OH under UV light (Ahmed et al., 2011). The copper ion plays an important role to increase the CH₃OH selectivity compared to CO. Ahmed and coauthors investigated the modification of the interlayer space to increase the photocatalytic performance (Ahmed et al., 2012). So, Zn₃Ga/Cu(OH)₄ LDH present a higher photoactivity toward the methanol synthesis compared to Zn₃Ga/CO₃ and Zn_{1.5}Cu_{1.5}Ga/CO₃. The modification of the LDHs with the Cu(OH)₄ anions instead of CO₃ anions leads to increase of interlayer space. The precursor anions role was also investigated for the materials NiAl, ZnAl, MgIn, and NiIn (Iguchi et al., 2015a). Except the photocatalyst NiAl, all the materials show a selectively for hydrogen generation. Ni-Al has mainly yielded CO from CO₂ photo-reduction due to the co-catalytic behavior of Ni species, which leads to the enhancement of CO formation. Nanocrystalline NiAl-LDH prepared by simple homogenous supersaturation process demonstrated the CO selectivity of 80%, which is 7 times higher compared to Ni-Al LDH synthesized by a conventional method (Tokudome et al., 2018).

The role of fluorinated surface of Mg-Al and NiAl-LDH photocatalysts on the CO₂ conversion was investigated by Iguchi et al., (Iguchi et al., 2016). NiAl-LDH was an efficient catalyst for the CO formation compared to MgAl-LDH where the Ni species act as co-catalyst, thus suppressing the hydrogen generation. The NiAl-LDH photocatalyst show the selectivity to CH₄ after the heat treatment between 200 and 800°C via the transformation of NiAl-LDH structure to NiO/Al₂O₃ composite (Wang et al., 2020).

The effect of chloride ions on the photoconversion of CO₂ over Ni-Al-LDH photocatalyst was also investigated (Iguchi et al., 2015b). A significant amount of CO was produced with higher selectivity when NaCl was added as an additive. The Cl⁻ was found as a good reducing agent rapidly oxidized by holes to increase the CO selectivity. Wang et al., studied the conversion of CO₂ to the water and CH₄ over Co-Al LDH nanosheets (Wang et al., 2018). Co-Al LDH nanosheets were active for 55 hrs of irradiation leading to the formation of CH₄ as the main product with a rate of 4.3 μmol g⁻¹ h⁻¹, due to the divalent characteristic of Co.

Fe₃O₄/Mg-Al LDH show an efficient photoreactivity due to the synergetic effect of an efficient separation of the pairs electron-hole and the reduction of resistance for charges of transmission induced by Fe₃O₄ and ultrathin Mg-Al LDH, respectively (Gao et al., 2019). Fe₃O₄/Mg-Al LDH show the CO and CH₄ generation rate of 442.2 mmol and 223.9 mmol/g⁻¹. h⁻¹. The enhanced reduction CO₂ reactivity mainly due to the synergetic effect between Fe₃O₄ and ultrathin. Whereas, Mg-Al LDH exhibits a minimal generation of CO, and Fe₃O₄/Mg-Al LDH exhibits the highest photocatalytic activity with Fe₃O₄ percentage of 10 wt% which is approximately 1.5 times higher than that of pure Mg-Al LDH.

MAI-LDH (M = Mg²⁺, Ni²⁺, CO²⁺ and Zn²⁺) photocatalysts show an efficient photoreactivity (Bai et al., 2020). The materials were tested under visible irradiation over [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O photosensitizer. Triethanolamine is used as a hole scavenger. The effect of the trivalent and the tetravalent cation in ZnM-LDH (M = Ti⁴⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Ga³⁺, Al³⁺) photocatalysts was investigated by Xiong and co-authors (Xiong et al., 2020). ZnTi-LDH showed the selectivity through the CH₄ while ZnFe-LDH and ZnCo-LDH were capable to reduce CO₂ and H₂ via water

splitting reaction. Furthermore, ZnGa-LDH and ZnAl-LDH were selective for CO generation.

On the other hand, the preparation of the suitable photocatalysts for the water splitting using solar energy is one of the most important fields. MTi-LDH (M = Ni, Zn, Mg) was used by Evans and Duan, the photocatalysts absorb in the visible light ($E_g = 1.23$ eV) (Zhao et al., 2012). Ti based photocatalysts demonstrated high photocatalytic hydrogen generation (31.4 mmol h^{-1}). Mg-Fe-LDH sample with an Mg/Fe molar ratio of 2/1 demonstrated the best performance under visible irradiation with a hydrogen liberation amount of 223 mol (Zazoua et al., 2014).

3. Biomedical Applications

Different LDH nanostructure types like nanocomposites, nanoparticles, nanosheet and pristine compounds are largely investigated in biomedical applications. The applications of LDHs nanostructures is rapidly developing in biomedical applications during the last decade (Wang et al., 2014; Song and Hu, 2014, Shao et al., 2012; Wang et al., 2013; Sun et al., 2013).

3.1. Drug Delivery

Due to the ion exchange capacity, good biocompatibility, pH and solubility and high chemicals stability, LDH is suitable for the applications in the drug delivery systems (Kuthati et al. 2015) as it is easy to incorporate vitamins (e.g., ascorbic acid and retinoic acid) and anti-inflammatory drugs (e.g., naproxen, salicylic acid, and diclofenac) (Costantino et al., 2008; Bi et al., 2014). On the other hand, due to the unique host structure, many therapeutic drugs and biomolecules like non steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), anticancer agents, and cardiovascular drugs can be intercalated into the LDH interlayer via anion exchange and coprecipitation routes to form drug-intercalated LDH nanohybrids (Li et al, 2011).

The LDH@SiO₂NPs as efficient delivery carrier for Newcastle disease virus DNA vaccine was studied by Zhao et al. (Zhao et al., 2015a; Zhao et al., 2015b). It was demonstrated that LDH@SiO₂ has the capacity to protect the plasmid DNA against nuclease degradation. LDH@SiO₂ NPs could be used as a delivery carrier for mucosal immunity of Newcastle disease DNA vaccine.

Generally, LDH nanocomposites which are classified into four classes (core@LDH, LDH@shell, dot-coated LDH, and targeting moiety functionalized LDH) were investigated. For the core@shell materials, LDHs core was coated by SiO₂ due to the optical transparency of silica, stability, good hydrophilicity, ease of functionalization and high biocompatibility (Yue et al., 2017b; Niu et al., 2015; Liu et al., 2010; Han et al., 2019). LDH@SiO₂ nanocomposite with a surface area of 430 m²/g was investigated for a slow release of Ibuprofen (Bao et al., 2011). Luminescent Eu-doped LDH nanomaterial synthesised with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles can load 31% (w/w) ibuprofen and demonstrated sustained release (Wang et al., 2010).

Li and co-authors investigated well-dispersed amine-functionalized SiO₂ nanodot to coat LDHs by electrostatic interaction followed by condensation of APTES (Li et al., 2014a). The synthesized LDHs/SiO₂ dots nanostructures were well dispersible in the cell culture medium and can be investigated to successfully deliver siRNA into U2OS cells (Li et al., 2014a). Also, Gd-doped LDH@Au nanocomposite was prepared for the drug delivery and diagnosis (Wang et al., 2013a). Gd-doped LDH@Au was capable to deliver DOX into cells and release DOX in the cytoplasm ultimately causing death of cancer cells (Wang et al., 2013a).

SiO₂@LDHs nanocomposite was prepared to enhance the immune adjuvant activity (Wanget al., 2014). The zeta potential of 0.521mV making the nanocomposite easier for DNA binding compared to the SiO₂ negatively charged. The larger surface area of SiO₂@LDHs can load a relatively large amount of DNA vaccine. Furthermore, the nanocomposite protected DNA from degradation, improved transfection efficiency, and promoted macrophage activation, compared to SiO₂ and LDH alone (Wang et al., 2014).

Saifullah et al. developed a biocompatible nano delivery system using LDHs (Saifullah et al., 2014). The tuberculosis drug isoniazid was bound to Mg/Al-LDHs and its release kinetics was calculated in the buffer solution. LDHs established enhanced cytocompatibility, and the drug delivery was more effective compared to free isoniazid. Benzylpenicillin, benzoate, ticarcillin, and succinate were intercalated via ion-exchange technique and controlled drug release pattern is attained via ion exchange with surrounding anions (Wang and Zhang; 2012). Nanodrug delivery structures to deliver para- amino salicylic acid via the co-precipitation and the ion-exchange were developed by Saifullah et al. (Saifullah et al., 2013).

The second advantage of LDH nanosheets is the ability to be targeted to specific cell types (e.g., cancerous tissue) and their retention in cells (Ma et al., 2014). LDHs are notable among drug delivery nanomaterials in their ability to protect drugs from premature release. LDH nanosheets loaded with cisplatin, and inhibitory concentrations of cisplatin and cisplatin-loaded LDH nanosheets were established by an array of cancerous and non-cancerous cell lines (Ma et al., 2014). A scheme of the LDHs application in drug delivery is regrouped in Figure 6 (Li et al., 2014).

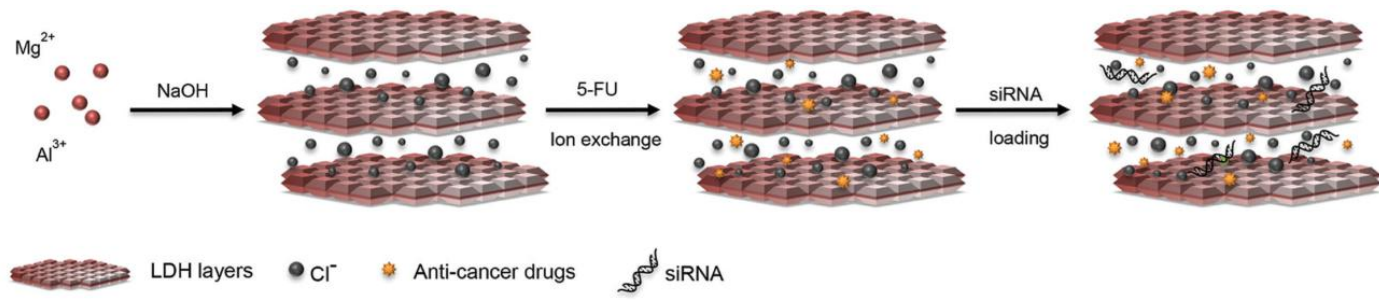


Figure 6. Application of LDHs in drug delivery.

Table 7. Drug release control studies of the LDHs materials

| Kind | Drug | LDH | Synthesis method | Release | Reference |
|-------------------|---|--|--|--|--|
| Anti-inflammatory | Gemfibrozil | Li, Al | anion exchange | PBS (pH 4.0, 7.0) | (Khan et al., 2001) |
| | Captopril | Mg, Al | co-precipitation | PBS (pH 4.6, 7.4) | (Zhang et al., 2006) |
| | Heparin | Mg, Al | co-precipitation | PBS (pH 7.4) | (Gu et al., 2008) |
| | Pravastatin | Mg, Al | co-precipitation | PBS (pH 7.5); HCl (pH 4.5); simulated intestinal fluids (pH 7.0) | (Panda et al., 2009) |
| | Fluvastatin | Mg, Al | co-precipitation | PBS (pH 7.5); HCl (pH 4.5); simulated intestinal fluids (pH 7.0) | (Panda et al., 2009) |
| | Bezafibrate | Mg, Al | co-precipitation | (pH 8.0) | (Berber et al., 2010) |
| | Clofibric acid | Mg, Al | co-precipitation | (pH 8.0) | |
| | Ibuprofen | Mg, Al | anion exchange co-precipitation reconstruction | PBS (pH 7.5) HCl aqueous solution HCl aqueous solution | (Ambrogi et al., 2001) (Gordijo et al., 2005) |
| | Naproxen (NP) and flurbiprofen (FB) | Mg, Al NP-LDH FB-LDH | anion exchange co-precipitation reconstruction | PBS (pH 6.86) PBS (pH 7.4) - | (Wei et al., 2004) (Berber et al., 2008) |
| | Diclofenac, Ketoprofen or Chloramphenicol Succinate | Mg, Al, Zn, Al | co-precipitation anion exchange | Physiological serum (pH 5.5) Physiological serum (pH 5.5) PBS (pH 7.8) | (San Roman et al., 2012) |
| Flurbiprofen | Mg, Al Zn, Al Mg, Al | ion exchange co-precipitation reconstruction | PBS (pH 7.4) PBS (pH 7.4) - | (Perioli et al, 2011b ; Kim et al., 2013 ; Berber et al., 2008) | |
| | Indometacin | Mg, Al | co-precipitation reconstruction | Swiss mouse in vivo Swiss mouse in vivo- | (Del Arco M et al., 2004) |

Various drugs of therapeutic interest could be encapsulated in the LDHs structure. According to the World Health Organization (WHO), cardiovascular diseases cause a large number of deaths worldwide, leading to a high demand for drugs with lasting effectiveness. So, various cardiovascular drugs have been successfully incorporated into LDHs vectors of controlled-release drugs, designating LDHs as potential “nanovectors” for the treatment of cardiovascular disease. LDHs nanosheets show a simultaneous delivery of the anticancer drug 5-fluorouracil (5-FU) and Allstars Cell Death siRNA (CD-siRNA), a blend of silencing RNAs targeting cell survival genes (Li et al., 2014b). This study demonstrated the capacity of LDHs nanosheets to exchange anionic drug molecules into gallery spaces leading to the combination therapy which results in synergistic cytotoxicity for cancer cells.

The cancer cells as well as breast cancer cells (MCF-7), osteosarcoma cancer cells (U2OS) and colon cancer cells (HCT-116) were inhibited to growth using MgAl-LDH NPs (Xu et al., 2007). Thus, the nanohybrids materials demonstrated the strong red up conversion fluorescence and improved the anticancer efficiency (Zheng and Chen, 2016). Yan et al., investigated the uptake in the in vivo conditions of PEG-LDHs nanoparticles (Yan et al., 2014). The PEGylation of LDHs improves the blood circulation time of LD with a high efficiency of anticancer and extended endurance of mice. The Table 7 shows a list of drugs of therapeutic interest immobilized in the LDHs matrices in the relation with the chemical composition of the layers, the preparation process and a brief description of the release conditions of the drug.

3.2. Enzyme Immobilization

The immobilizations of biomolecules like proteins and nucleotides have been largely investigated. Many studies demonstrated that the LDHs are a good support for enzyme immobilization, due to their layered structure. Ding et al., synthesized Mg/Fe-LDH/dextranase biohybrid by immobilizing of enzyme through the co-precipitation method (Ding et al., 2018). The reaction mechanism recommended that the forces between dextranase and Mg/Fe-LDHs are electrostatic and hydrophobic. The FTIR

results of the adsorption of dextranase from marine *A. oxydans* KQ11 onto Mg/Fe-LDHs prepared via the co-precipitation technique showed better adsorption capacity at neutral pH. So, the band observed at 3433, 3440, 2925, 2854 and 1635 cm^{-1} characteristic to O–H, N–H, C–H, C–O–C, and the amide groups of amino acids confirming that dextranase was adsorbed on the surface of the LDH.

On the other hand, the immobilization of enzymes in the LDHs matrix creates a new generation of catalytically active hybrid materials through a wide range of chemical reactions (hydrolysis, polymerization, isomerization, redox reaction) and may be of significant interest depending on the applications involved (Camacho Córdova et al., 2009).

Table 8. Examples of enzyme LDH assemblies

| Enzyme | LDH | Technique | Reference |
|-------------------------------|---|------------------|--|
| glucose oxidase | ZnAl-Cl MgAl-FcSO ₃ MgAl-FcCO ₂ | adsorption | (Cosnier et al., 2006) (Colombari et al., 2007) |
| cholesterol oxidase (ChOx) | MgAl LDH | adsorption | (Temani et al., 2014) |
| Alkaline phosphatase | Mg ₂ Al | coprecipitation | (Geraud et al., 2008) |
| Trypsine | Zn ₂ -Al-Cl/LDH M ₂ Al-C/LDH | co-precipitation | (Mansouri et al., 2009) |

Although, the immobilization protects the enzyme and prevents its rapid denaturing. Their continuous operation over several days is still very problematic. Indeed, Whilton and co-authors performed glutamic acid, aspartic acid and polyaspartic acid intercalation in MgAl structure by co-precipitation method at high pH value, where the amino acids has an overall negative charge (Whilton et al., 1997). Other, amino acids intercalated in LDHs phases are also reported in the literature. Fudala and co-authors investigated the tyrosine intercalation in ZnAl structure by anionic exchange method (Fudala et al., 1999). Also, Aisawa et al., described the intercalation of phenylalanine in MgAl structure prepared via co-precipitation method (Aisawa et al., 2001). But, the study on the

immobilization of enzyme in LDHs structure was not published until the 2000s.

A high adsorption capacity is obtained when the adsorption is carried out at pH values above the isoelectric point of the protein because of favourable electrostatic interactions between protein and positively charged LDHs sheets (Bellezza et al., 2012; Mousty and Prévot, 2013). The examples of enzyme LDHs assemblies are shown in the Table 8.

CONCLUSION

The layered double hydroxides based materials gained huge interest in the last decades due to the both simple synthesis processes and their numerous applications. Thus, these materials are largely synthesized by coprecipitation, hydrothermal, urea technique, microwave, solvothermal and sol-gel techniques, where the possibility to combine M(II) and M(III) cations and interlayer anions in the LDH structure. Their structural properties make the LDH as potential materials in various applications such as the adsorption of pollutants (air, water, soil), catalysis and photocatalysis applications and biomedical applications. Finally, through the presented examples, this chapter clearly demonstrates the high potential applications of LDH based materials.

REFERENCES

- Acharya H, Srivastava SK, Bhowmick AK (2007). Synthesis of partially exfoliated EPDM/LDH nanocomposites by solution intercalation: structural characterization and properties. *Composition Science Technology* 67 (13), 2807 -2816.
- Abello S, Bolshak E, Montane' D (2013). Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming. *Applied Catalysis, A*, 450, 261-274.
- Ahmed N, Morikawa M, Izumi Y (2012). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using optimized layered double hydroxide catalysts. *Catalysis Today*, 185, 263-269.
- Ahmed N, Shibata Y, Taniguchi T, Izumi Y (2011). Photocatalytic conversion of carbon dioxide into methanol using zinc-copper-M(III) (M = aluminum, gallium) layered double hydroxides. *Journal of Catalysis*, 279, 123-135.
- Ambrogi V, Fardella G, Grandolini G, Perioli L (2001). Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with antiinflammatory agents — I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *International Journal of Pharmaceutics*, 220(1-2), 23-32. doi:10.1016/s0378-5173(01)00629-9
- Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, Umetsu Y, Narita E (2001). Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry* 162, 52-62.
- Arai Y, Ogawa M (2009). Preparation of Co-Al layered double hydroxides by the hydrothermal urea method for controlled particle size. *Applied Clay Science*.42: 601-604.
- Aschenbrenner O, McGuire P, Alsamaq S, Wang J, Supasitmongkol S, Al-Duri B, Styring P, Wood J (2011). Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 1711-1721. DOI: 10.1016/j.cherd.2010.09.019.

- Bai S, Wang Z, Tan L, Waterhouse GIN, Zhao Y, Song YF (2020). 600 nm Irradiation-Induced Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction by Ultrathin Layered Double Hydroxide Nanosheets. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 59, 5848–5857.
- Basile F, Basini L, Amore MD, Fornasari G, Guarinoni A, Matteuzzi D, Piero GD, Trifirò F, Vaccari A (1998) Ni/Mg/Al Anionic Clay Derived Catalysts for the Catalytic Partial Oxidation of Methane: Residence Time Dependence of the Reactivity Features, *Journal of Catalysis*, 173, 247-256.
- Basile F, Benito P, Fornasari G, Vaccari A (2010). Hydrotalcite-type precursors of active catalysts for hydrogen production, *Applied Clay Science*, 48, 250-259.
- Basu D, Das A, Stockelhuber WK, Waagenknecht U, Heinrich G (2014). Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites. *Progress in Polymer Science* 39(3), 594–626.
- Bellezza F, Alberani A, Posati A, Tarpani L, Latterini L, Cipiciani A, (2012). Protein interactions with nanosized hydrotalcites of different composition. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 106, 134–142.
- Benício LPF, Silva RA, Lopes JA, Eulálio D, Menezes dos Santos RM, de Aquino LA, Vergütz L, Novais RF, da Costa LM, Pinto FG, Jairo Tronto J (2015). Layered double hydroxides: nanomaterials for applications in agriculture. *Revissta Brasileira Ciencia de Solo*, 39:1-13. DOI: 10.1590/01000683rbc20150817.
- Benito P, Herrero M, Labajos FM, Rives V (2010). Effect of post-synthesis microwave–hydrothermal treatment on the properties of layered double hydroxides and related materials. *Applied Clay Science*, V. Applied Clay Science 48, 218–227. doi:10.1016/j.clay.2009.11.051.
- Berber MR, Minagawa K, Katoh M, Mori T, Tanaka M (2008). Nanocomposites of 2-arylpropionic acid drugs based on Mg–Al layered double hydroxide for dissolution enhancement. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 35(4), 354–360. doi:10.1016/j.ejps.2008.08.006
- Berber MR, Hafez IH, Minagawa K, Mon T, Tanaka M (2010). Nanocomposite formulation system of lipid-regulating drugs based on

- layered double hydroxide: Synthesis, characterization and drug release properties. *Pharm. Res.*, 27, 2394–2401.
- Bhattacharyya, A, Chang VW, Schumacher DJ (1998). CO₂ reforming of methane to syngas: I: evaluation of hydrotalcite clay-derived catalysts, *Applied Clay Science*, 13, 317-328.
- Bhatta LKG, Subramanyam S, Chengala MD, Olivera S, Venkatesh K (2015). Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review, *Journal of Cleaner Production*, 103, 171-196.
- Bi X, Zhang H, Dou L (2014). Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery. *Pharmaceutics*, 6, 298–332. DOI:10.3390/pharmaceutics6020298.
- Camacho Córdova DI, R Morales Borges, GGC Arizaga, F Wypych, N Krieger (2009). Immobilization of laccase on hybrid layered double hydroxide. *Química Nova*, 32, 1495–1499. DOI:10.1590/s0100-40422009000600025.
- Carja G, Chitanu GC, Kameshima Y, Chiriac H, Okada K (2008). LDH–maleic anhydride copolymers as new hybrid materials and their textural organisation. *Applied Clay Science*.41: 107-112.
- Cavalcanti FAP, Schutz A, Biloen P (1987). Interlayer Accessibility in Layered Double-Metal Hydroxides. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 31:165-174.
- Cavani F, Trifiro`F, Vaccari A (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catalysis Today*. 11, 173-301. doi:10.1016/0920-5861(91)80068-k.
- Chagas LH, De Carvalho GSG, Do Carmo WR, San Gil RAS, Chiaro SSX, Leitao AA, Diniz R, De`Sena LA, Achete CA (2015). MgCoAl and NiCoAl LDHs synthesized by the hydrothermal urea hydrolysis method: Structural characterization and thermal decomposition. *Materials Research Bulletin*, 64:207–215.
- Chmielarz L, Piwowarska Z, Rutkowska M, Wojciechowska M, Dudek B, Witkowski S, Michalik M (2011c), Total oxidation of selected mono-carbon VOCs over hydrotalcite originated metal oxide catalysts, *Catalysis Communications*, 17,118-125.

- Chmielarz L, Rutkowska M, Kuśtrowski P, Drozdek M, Piwowarska Z, Dudek B, Dziembaj R, Michalik M (2011b), An influence of thermal treatment conditions of hydrotalcite-like materials on their catalytic activity in the process of N₂O decomposition, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 161-170.
- Chmielarz L, Węgrzyn A, Wojciechowska M, Witkowski S, Michalik M (2011a). Selective Catalytic Oxidation (SCO) of Ammonia to Nitrogen over Hydrotalcite Originated Mg–Cu–Fe Mixed Metal Oxides, *Catalysis Letters* 141, 1345-1354.
- Christopher T Gore, Solomon Omwoma, Wei Chen, Yu-Fei Song (2016). Interweaved LDH/PAN nanocomposite films: Application in the design of effective hexavalent chromium adsorption technology. *Chemical Engineering Journal* 284, 794–801.
- Costantino U, Ambrogi V, Nocchetti M, Perioli L (2008). Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 149–160. DOI:10.1016/j.micromeso.2007.02.005.
- Cosnier S, Mousty C, Gondran C, Lepellec A (2006). Entrapment of enzyme within organic and inorganic materials for biosensor applications: Comparative study. *Materials Science and Engineering: C*, 26(2-3), 442–447. doi:10.1016/j.msec.2005.10.07
- Colombari M, Ballarin B, Carpani I, Guadagnini L, Mignani A, Scavetta E, Tonelli D (2007). Glucose Biosensors Based on Electrodes Modified with Ferrocene Derivatives Intercalated into Mg/Al Layered Double Hydroxides. *Electroanalysis*, 19(22), 2321–2327. doi:10.1002/elan.200703985
- Crepaldi EL, Pavan PC, Valim JB (2000). Anion exchange in layered double hydroxides by surfactant salt formation, *Journal of Material Chemistry* 10, 1337–1343.
- Dartiguelongue A, Provost E, Chgnes A, Cote G, Furst W (2016). Experimental determination and modeling of the speciation of Uranium(VI) in phosphoric acid medium. *Solvent Extr. Ion Exch.* 34 (3), 241- 259.

- Del Arco M, Cebadera E, Gutiérrez S, Martín C, Montero MJ, Rives V, Rocha J, Sevilla MA (2004). Mg, Al layered double hydroxides with intercalated indomethacin: Synthesis, characterization, and pharmacological study. *J. Pharm. Sci.*, 93, 1649–1658.
- Ding Y, Alpay E (2001). High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using hydrotalcite Adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection* 79, 45-51. doi.org/10.1205/095758201531130.
- Drago RS, Jurczyk K, Kob N (1997). Catalyzed decomposition of N₂O on metal oxide supports. *Applied Catalysis B: Environment* 13,69-79
- Saikia P, Goswamee RL (2019). Catalytic partial oxidation of CH₄ to syn gas (H₂/CO) in presence of N₂O over periclase type SiO₂@Ni(Mg, Al)O catalyst synthesized by non aqueous route. *Catalysis Communication* 119, 1–5.
- Ding Y, Alpay E (2001). High Temperature Recovery of CO₂ from Flue Gases Using Hydrotalcite Adsorbent, *Process Safety and Environmental Protection*, 79, 45-51.
- Ding Y, Liu L, Fang Y, Zhang X, Lyu M, Wang S (2018). The Adsorption of Dextranase onto Mg/Fe-Layered Double Hydroxide: Insight into the Immobilization; *Nanomaterials* 8, 173; doi:10.3390/nano8030173.
- Ding Y, Alpay E (2000). Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chemical Engineering Science*, 55, 3461-3474.
- Du Y, Wang Q, Liang X, He Y, Feng J, Li D (2015). *J. Catal.* 331, 154.
- El Hassani K, Beakou BH, Kalnina D, Oukani E, Anouar A (2017). Effect of morphological properties of layered double hydroxides on adsorption of azo dye Methyl Orange: A comparative study. *Applied Clay Science*.140:124-131.
- El Rouby WMA, El-Dek SI, Goher ME, Noaemy SG (2018). Efficient water decontamination using layered double hydroxide beads nanocomposites. *Environmental Science Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3257-7>.
- Faour A, Prévot V, Taviot-Gueho C (2010). Microstructural study of different LDH morphologies obtained via different synthesis routes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71:487–490.

- Fahami A, Beall GW (2016). Mechano-synthesis and characterization of hydrotalcite like Mg Al SO₄-LDH. *Material Letters*. 165, 192–195.
- Feitknecht W, Bédert W (1941). Untersuchungen über die Oxydation mit molekularem Sauerstoff II. Der Chemismus der Autoxydation der blauen und grünen basischen Kobalt(II)-verbindungen. *Helvetica Chimica Acta*, 24(1), 676–693. doi:10.1002/hlca.19410240189.
- Fetter AL, Svidzinsky AA (2001). Vortices in a trapped dilute Bose-Einstein condensate. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), R135–R194. doi:10.1088/0953-8984/13/12/201
- Frost RL, Spratt HJ, Palmer SJ (2009). Infrared and near-Infrared spectroscopic study of synthetic hydrotalcite with variable divalent/trivalent cationic ratios. *Spectrochimica Acta Part A*. 72:984–988.
- Fudala A, Palinko I, Kiricsi I (1999). Amino acids, precursors for cationic and anionic intercalation synthesis and characterization of amino acid pillared materials. *Journal of Molecular Structure* 482–483, 33–37.
- Fuentes EM, da Costa Faro Júnior A, de Freitas Silva T, Assaf JM, Rangel MdC (2011). A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS, *Catalysis Today*, 171, 290–296.
- Gao G, Zhu Z, Zheng J, Liu Z, Wang Q, Yan Y (2019). Ultrathin magnetic Mg-Al LDH photocatalyst for enhanced CO₂ reduction: Fabrication and mechanism. *Journal of Colloidal Interface Science*, 555, 1–10.
- Gastuche MC, Brown G, Mortland MM (1967). Mixed magnesium aluminium hydroxides I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems. *Clay Mineral* 7:177–192.
- Gehad Y Abo el-Reesh, Ahmed A Farghali, Mohamed Taha, Rehab K Mahmoud. *Novel synthesis of Ni/Fe layered double hydroxides using urea and glycerol and their enhanced adsorption behavior for Cr(VI) removal* (2020) 10:587. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-57519-4>.
- Geraud E, Prevot V, Forano C, Mousty C (2008). Spongy gel-like layered double hydroxide–alkaline phosphatase nanohybrid as a biosensing material. *Chemistry Communication*, 1554–1556. <https://doi.org/10.1039/B715385F>

- Gonzalez AR, Asencios YJO, Assaf EM, Assaf JM (2013). Dry reforming of methane on Ni-Mg-Al nano-spheroid oxide catalysts prepared by the sol-gel method from hydrotalcite-like precursors, *Applied Surface Science*, 280, 876-887.
- Goswamee RL, Sengupta P, Bhattacharyya KG, Dutta DK (1998). Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides, *Applied Clay Science* 13, 21-34.
- Goswamee RL, Ayril A, Bhattacharyya KG, Dutta DK (2000). Novel synthesis of active metal oxide surface from a self-organising system of inorganic solids. *Materials Letters* 46, 105–108.
- Gordijo CR, Barbosa CAS, Da Costa Ferreira AM, Constantino VRL, Oliveira Silva D de (2005). Immobilization of Ibuprofen and Copper-Ibuprofen Drugs on Layered Double Hydroxides. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 94(5), 1135–1148. doi:10.1002/jps.20336
- Gu Z, Thomas AC, Xu ZP, Campbell JH, Lu GQ (2008). In vitro sustained release of LMWH from MgAl-layered double hydroxide nanohybrids. *Chem. Mater.* 20, 3715–3722.
- Hafiz MK, Othman MR, Aziz N (2009). Characteristics of Hydrotalcite Synthesized From A Solvothermal Method. *Nanoscience and Nanotechnology*, 1136: 454.
- Han QS, XH Wang, XL Liu, W Xiao, SF Cai, C Wang, R Yang, J Mater (2019). Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications. *Chem. B.* 1124-1132. DOI:10.1039/C9TB01312A.
- Hanif A, Dasgupta S, Divekar S, Arya A, Garg MO, Nanoti A(2014). A study on high temperature CO₂ capture by improved hydrotalcite sorbents. *Chemical Engineering Journal.* 236, 91-99.(DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.076>).
- Hajibeygi M, Shabaniyan M, Omidi-Ghallemohamadi M (2017). Development of new acid- imide modified Mg-Al/LDH reinforced semi-crystalline poly(amide-imide) containing naphthalene ring; study on thermal stability and optical properties. *Applied Clay Science* 139,9-19.

- He X, Qiu X, Chen J. (2017a). Preparation of Fe(II)–Al layered double hydroxides: Application to the adsorption/reduction of chromium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 362–374. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.12.053.
- He X, Zhong P, Qiu X (2018b). Remediation of hexavalent chromium in contaminated soil by Fe (II)-Al layered double hydroxide. *Chemosphere* 210, 1157–1166.
- Homsı D, Rached JA, Aouad S, Gennequin C, Dahdah E, Estephane J, Tidahy HL, Aboukaïs A, Abi-Aad E (2017). Steam reforming of ethanol for hydrogen production over Cu/Co-Mg-Al-based catalysts pre-pared by hydrotalcite route. *Environmental Science Pollution Research* 24:9907–9913. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7480-9>.
- Hu G, O'Hare D (2005). Unique Layered Double Hydroxide Morphologies Using Reverse Microemulsion Synthesis. *Journal of Chemistry Society* .127:17808-17813.
- Huang G, Sun Y, Zhao C, Zhao Y, Zhaoyuan S, Chen J, Ma S, Du J, Yin Z (2017). Water–n-BuOH solvothermal synthesis of ZnAl–LDHs with different morphologies and its calcined product in efficient dyes removal. *Journal of Colloid and Interface Science*. 494: 215–222.2017.
- Hsu LC, Wang SL, Tzou Y M, Lin CF, Chen JH (2007). The removal and recovery of Cr(VI) by Li/Al layered double hydroxide (LDH). *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 242–249. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.08.024.
- Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, Siemieniewska T(1985). *Pure Applied Chemistry* 57:603–619.
- Iguchi S, Teramura K, Hosokawa, S Tanaka, T (2015b). Effect of the chloride ion as a hole scavenger on the photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution over Ni-Al layered double hydroxides. *Physics Chemistry Chemistry Physics*, 17, 17995–18003.
- Iguchi S, Teramura K, Hosokawa S, Tanaka T (2015a). Photocatalytic conversion of CO₂ in an aqueous solution using various kinds of layered double hydroxides. *Catalysis Today*, 251, 140–144.

- Iguchi S, Teramura K, Hosokawa S, Tanaka T (2016). Photocatalytic conversion of CO₂ in water using fluorinated layered double hydroxides as photocatalysts. *Applied Catalysis A General*, 521, 160–167.
- Jabłońska M, Palomares AE, Chmielarz L (2013). NO_x storage/reduction catalysts based on Mg/Zn/Al/Fe hydrotalcite-like materials, *Chemical Engineering Journal*, 231, 273-280.
- Jaiswal A, Chattopadhyaya MC (2017). Synthesis and characterization of novel Co/Bi-layered double hydroxides and their adsorption performance for lead in aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2457–S2463. doi:10.1016/j.arabjc.2013.09.010.
- Jawad A, Liao Z, Zhou Z, Khan A, Wang T, Ifthikar J, Chen Z(2017).Fe-MoS₄: An Effective and Stable LDH-Based Adsorbent for Selective Removal of Heavy Metals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(34), 28451- 28463.doi:10.1021/acsami.7b07208.
- Jing F, Zhang Y, Luo S, Chu W, Qian W (2010). Nano-size MZnAl (M= Cu, Co, Ni)metal oxidesobtained by combininghydrothermal synthesiswith urea homogeneous precipitation procedures. *Applied Clay Science*.48:203-207.
- Jitianu M, Zaharescu M, Balasoiu M, Jitianu A (2003). The Sol-Gel Route in Synthesis of Cr(III)-Containing Clays. Comparison Between Mg-Cr and Ni-Cr Anionic Clays. *Journal of Sol–Gel Science Technology* 26: 217–221.
- Jubrit Z, Hussein MZ, Yahaya A, Zainal Z (2012). The effect of microwave assisted synthesis on the physico-chemical properties of pamoate-intercalated layered double hydroxide. *Nanoscience Methods*, 1: 152–163.
- Kameda T, Kondo E, Yoshioka T (2015).Treatment of Cr(VI) in aqueous solution by Ni–Al and Co–Al layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. *Journal of Water Process Engineering*, 8, e75–e80.doi:10.1016/j.jwpe.2014.12.001.
- Kannan S Jasra RV (2000). Microwave assisted rapid crystallization of Mg±M(III) hydrotalcite where M(III)~Al, Fe or Cr. *Journal of Materials Chemistry* 10:2311-2314.

- Kang HW, Tabata Y, Ikada Y (1999). Fabrication of porous gelatin scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20(14), 1339–1344. doi:10.1016/s0142-9612(99)00036-8
- Kano N, Zhang S (2019). Adsorption of Heavy Metals on Layered Double Hydroxides (LDHs) Intercalated with Chelating Agents. *Advanced Sorption Process Applications*. doi:10.5772/intechopen.80865.
- Kerchich S, Boudjemaa A, Chebout R, Bachari K, Mameri N. (2021). High performance of δ -Fe₂O₃ novel photo-catalyst supported on LDH structure. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 406, 113001
- Khan AI, Ragavan A, Fong B, Markland C, O'Brien M; Dunbar TG, Williams GR, 'Hare O (2009). Recent Developments in the Use of Layered Double Hydroxides as Host Materials for the Storage and Triggered Release of Functional Anions, *D. Industrial End. Chemistry Research*.48, 10196.doi:10.1021/ie9012612.
- Klemkaite K, Prosycevas I, Taraskevicius R, Khinsky A, Kareiva A, (2011). Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry* 9:275 –282. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0007-9>.
- Kloprogge JT, Hickey L, Frost RL (2004). The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminum hydrotalcites. *Journal of Solid State Chemistry* 177:4047–4057. <https://doi.org/10.1016/j.jsoc.2004.07.010>.
- Kim MH, Park DH, Yang JH, Choy YB, Choy JH (2013). Drug-inorganic-polymer nanohybrid for transdermal delivery. *Int. J. Pharm.*, 444, 120–127.
- Kuśtrowski P, Chmielarz L, Rafalska-Łasocha A, Dudek B, Pattek-Janczyk A, Dziembaj R (2006a). Catalytic reduction of N₂O by ethylbenzene over novel hydrotalcite-derived Mg–Cr–Fe–O as an alternative route for simultaneous N₂O abatement and styrene production, *Catalysis Communications*, 7, 1047-1052.

- Kuśtrowski P, Sułkowska D, Chmielarz L, Dziembaj R (2006b). Aldol condensation of citral and acetone over mesoporous catalysts obtained by thermal and chemical activation of magnesium–aluminum hydrotalcite-like precursors, *Applied Catalysis A: General*, 302, 317–324.
- Kuthati Y, Kankala RK, Lee CH (2015). Layered double hydroxide nanoparticles for biomedical applications: Current status and recent prospects. *Applied Clay Science*, 112–113 100–116. DOI:10.1016/j.clay.2015.04.018.
- Lal M, Howe AT (1981). Studies of zinc-chromium hydroxy salts. I. Thermal decomposition of $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, 12\text{CO}_3^{2-}$, and NO_3^- . *Journal of Solid State Chemistry*, 39:368–376.
- Lee T, Lim H, Lee Y, Park JW (2003). Use of waste iron metal for removal of Cr(VI) from water, *Chemosphere* 53; 479–485.
- Lennerova D, Kovanda F, Brožek J (2015). Preparation of Mg–Al layered double hydroxide/polyamide 6 nanocomposites using Mg–Al–taurate LDH as nanofiller. *Applied Clay Science* 114, 265–272.
- Li A, Qin L, Wang W, Zhu R, Yu Y, Liu H, Wang S (2011). The use of layered double hydroxides as DNA vaccine delivery vector for enhancement of anti-melanoma immune response. *Biomaterials*, 32, 469–477.
- Li L, Gu W, Chen J, Chen W, Xu ZP (2014b). Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles. *Biomaterials*, 35, 3331–3339.
- Li L, Gu W, Liu J, Yan S, Xu ZP (2014a). Amine-functionalized SiO₂ nanodot-coated layered double hydroxide nanocomposites for enhanced gene delivery. *Nano Research*, 8, 682–694. DOI:10.1007/s12274-014-0552-6.
- Lin X, Li R, Lu M, Chen C, Li D, Zhan Y, Jiang L (2015). Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts prepared from Ni–Mg–Al layered double hydroxides: Influence of Ni loadings, *Fuel*, 162, 271–280.
- Liu J, Qiao SZ, Budi Hartono S, Lu GQM (2010). *Monodisperse Yolk-Shell Nanoparticles with a Hierarchical Porous Structure for Delivery*

- Vehicles and Nanoreactors*. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 4981–4985. DOI:10.1002/anie.201001252.
- Lopez-Salinas E, Torres-Garcia E, Garcia-Sanchez M (1997). Thermal behavior of hydrotalcite-like $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)^{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ as a function of gallium content. *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 58: 919-925.
- Lucrédio AF, Bellido JDA, Assaf EM (2010). Effects of adding La and Ce to hydrotalcite-type Ni/Mg/Al catalyst precursors on ethanol steam reforming reactions, *Applied Catalysis A: General*, 388, 77-85.
- Ma L, Wang Q, Islam SM, Liu Y, Ma S, Kanatzidis MG (2016). Highly Selective and Efficient Removal of Heavy Metals by Layered Double Hydroxide Intercalated with the MoS_4^{2-} Ion. *Journal of the American Chemical Society*, 138(8), 2858–2866. doi:10.1021/jacs.6b00110.
- Ma R, Wang Z, Yan L, Chen X, Zhu G (2014). Novel Pt-loaded layered double hydroxide nanoparticles for efficient and cancer-cell specific delivery of a cisplatin prodrug. *Journal of Materials Chemistry B*, 2, 4868. DOI:10.1039/c4tb00645c.
- Ma S, Huang L, Ma L, Shim Y, Islam SM, Wang P, Kanatzidis MG (2015). Efficient Uranium Capture by Polysulfide/Layered Double Hydroxide Composites. *Journal of the American Chemical Society*, 137(10), 3670–3677. doi:10.1021/jacs.5b00762
- Manzi-Nshuti C, Wang D, Hossenlopp JM, Wilkie CA (2008). Aluminum-containing layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate), *Journal of Materials Chemistry* 18, 3091. doi:10.1039/b802553c.
- Meng X, Feng M, Hong Zhang H, Ma Z, Zhang C (2017). Solvothermal synthesis of cobalt/nickel layered double hydroxides for energy storage devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 695: 3522-3529.
- Mishra G, Dash B, Pandey S (2018). Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Applied Clay Science*. 153: 172–186.
- Miyata S (1975). The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties I. The systems Mg^{2+} - Al^{3+} -

- NO_3^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl^- , Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^- , Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl^- and Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl^- . *Clay Clay Miner* 23:369–375.
- Miyata S (1980). Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. *Clay Clay Minerals* 28:50–56. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.02.80107>.
- Miyata S (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Minerals* 31; 305–311.
- Mohan Rao M, Ramachandra Reddy M, Jayalakshmi M, Swarna Jaya V, Sridhar B (2005). Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Materials Research Bulletin*. 40: 347–359.
- Mansouri H, Layered double hydroxides/trypsin based conductometric biosensors, American Scientific Publishers, Volume 7, Number 5, October 2009, pp. 888-895(8). DOI: <https://doi.org/10.1166/sl.2009.1167>
- Morikawa M, N Ahmed, Y Yoshida, Y Izumi (2014). Photoconversion of carbon dioxide in zinc–copper–gallium layered double hydroxides: The kinetics to hydrogen carbonate and further to CO/methanol. *Applied Catalysis, B*, 144, 561.
- Mousty C, Prévot V (2013). Hybrid and biohybrid layered double hydroxides for electrochemical analysis. *Analytical Bioanalysis Chemistry*, 405, 3513–3523.
- Muñoz M, Moreno S, Molina R (2012). Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 18827- 18842.
- Naseem S, Gevers B, Boldt R, Labuschagné FJWJ, Leuteritz A (2019). Comparison of transition metal (Fe, Co, Ni, Cu, and Zn) containing tri-metal layered double hydroxides (LDHs) prepared by urea hydrolysis. *RSC Advances*, 9(6), 3030–3040. doi:10.1039/c8ra10165e.
- Naas MH, Al-Zuhair S, Alhaija MA (2010). Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3), 750–757. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.002

- Newman SP, Jones W, O'Connor P, Stamires N (2002). Synthesis of the 3R2 polytype of a hydrotalcite-like mineral. *Journal of Materials Chemistry* 12: 153-155.
- Nishida K, Atake I, Li D, Shishido T, Oumi Y, Sano T, Takehira K (2008). Effects of noble metal doping on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for water-gas shift reaction: Catalyst preparation by adopting "memory effect" of hydrotalcite, *Applied Catalysis A: General*, 337, 48-57.
- Niu Y, Yu M, Zhang J, Yang Y, Xu C, Yeh M, Yu C (2015). Synthesis of silica nanoparticles with controllable surface roughness for therapeutic protein delivery. *Journal of Materials Chemistry B*. 3, 8477-8485. DOI:10.1039/c5tb01405k.
- Oliveira ELG, Grande CA, Rodrigues AE (2008). CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures, *Separation and Purification Technology*, 62, 137-147.
- Othman MR, Helwani Z, Martunus Fernando WJN (2009). Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: a review. *Applied Organometallic Chemistry*, 23: 335-346.
- Panda HS, Srivastava R, Bahadur D (2009). In vitro release kinetics and stability of anticardiovascular drugs-intercalated layered double hydroxide nanohybrids. *J. Phys. Chem. B*, 113, 15090-15100.
- Paredes SP, Fetter G, Bosch P, Bulbulian S (2006). Sol-gel synthesis of hydrotalcite-like compounds. *Journal of Materials Sciences* 41: 3377-3382.
- Pausch I, Lohse HH, Schtirmann K, Alhmann R (1986). Syntheses of Disordered and Al-Rich Hydrotalcite-Like Compounds. *Clays and Clay Minerals*, 34: 507-510.
- Perez-Lopez OW, Senger A, Marcilio NR, Lansarin MA (2006). Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane, *Applied Catalysis A: General*, 303, 234-244.
- Perioli L, Ambrogi V, Nauta L, Nocchetti M, Rossi C (2011). Effects of hydrotalcite-like nanostructured compounds on biopharmaceutical

- properties and release of BCS class II drugs: The case of flurbiprofen. *Appl. Clay Sci.*, 51, 407–413.
- Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE (2000). Remediation of Cr(VI) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron, *Environmental Science Technology* 34; 2564–2569.
- Prince J, Montoya A, Ferrat G, Valente JS (2009). Proposed General Sol-Gel Method to Prepare Multimetallic Layered Double Hydroxides: Synthesis, Characterization, and Envisaged Application. *Chemistry Materials* 21: 5826–5835.
- Prinetto F, Ghiotti G, Graffin P, Tichit D (2000). Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39: 229–247.
- Puls RW, Paul CJ, Powell RM (1999). The application of in situ permeable reactive (zero-valent iron) barrier technology for the remediation of chromate-contaminated groundwater: a field test, *Applied Geochemistry* 14; 989–1000
- Rahmanian O, Dinari M, Neamati S (2018). Synthesis and characterization of citrate intercalated layered double hydroxide as a green adsorbent for Ni²⁺ and Pb²⁺ removal. *Environmental Science Pollution Research* 25: 36267–36277. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3584-8>.
- Ramesh C, Satoko T, Akinari S, Kohji S, Kenta O, Takahiro H (2007). A Solvent-free Synthesis of Zn–Al Layered Double Hydroxides. *Chemistry Letters*. 36: 446–447.
- Razzaq A, Ali S, Asif M, In SI (2020). Layered Double Hydroxide (LDH) Based Photocatalysts: An Outstanding Strategy for Efficient Photocatalytic CO₂ Conversion. *Catalysts*, 10(10), 1185. doi:10.3390/catal10101185.
- Reichle WT (1986). Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*. 22: 135–141.
- Rives V (2002). Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products. *Material Chemistry Physics*. 75: 19–25.
- Saifullah B, Hussein MZ, Hussein-Al-Ali SH, Arulselvan P, Fakurazi S (2013). Antituberculosis nanodelivery system with controlled-release

- properties based on para-amino salicylate-zinc aluminum-layered double-hydroxide nanocomposites. *Drug Des. Dev. Ther.* 7, 1365–1375.
- Saifullah B, Arulselvan P, El Zowalaty M, Fakurazi S, Webster T, Geilich B, Hussein MZ (2014). Development of a biocompatible nanodelivery system for tuberculosis drugs based on isoniazid-Mg/Al layered double hydroxide. *International Journal of Nanomedicine* 9(1), 4749—4762. doi:10.2147/IJN.S63608
- Saikia P, Goswamee RL (2018). The Effect of Strength of Bases and Temperature on the Synthesis of Zn-Al Layered Double Hydroxides by a Non-Aqueous ‘Soft Chemical’ Sol-Gel Method and Formation of High Surface Area Mesoporous ZnAl₂O₄ Spinel. *Chemistry Select*, 3, 7619 – 7626 7619
- San Román MS, Holgado MJ, Salinas B, Rives V (2012). Characterisation of Diclofenac, Ketoprofen or Chloramphenicol Succinate encapsulated in layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structure. *Applied Clay Science*, 55, 158–163. doi:10.1016/j.clay.2011.11.010
- Shao M, Ning F, Zhao J, Wei M, Evans DG, Duan X (2012). Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core–Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 134(2012). 1071–1077. DOI:10.1021/ja2086323
- Shabanian M, Ardeshtir H, Haji-Ali S, Hajibeygi M, Fahihi K, Ali Khonakdar H, Salimi H (2016). Efficient poly(methyl-ether-imide)/LDH nanocomposite derived from a methyl rich bisphenol: from synthesis to properties. *Applied Clay Science* 123, 285—291.
- Sheng L, Liu JY, Zhang C, Zou LP, Li YY, Xu ZP (2019b). Pretreating anaerobic fermentation liquid with calcium addition to improve short chain fatty acids extraction via in situ synthesis of layered double hydroxides, *Bioresource Technology*, 271, 190-195. doi:10.1016/j.biortech.2018.09.086.
- Sheng T, Zhang Z, Hu Y, Tao, Y, Zhang J, Shen Z, Feng J, Zhang A. (2019a). Adsorption of phosphorus by using magnetic Mg–Al-, Zn–Al- and Mg–Fe-layered double hydroxides: comparison studies and

- adsorption mechanism. *Environmental Science Pollution Research* 26: 7102–7114. doi:10.1007/s11356-019-04191-5
- Shishido T, Sukenobu M, Morioka H, Furukawa R, Shirahase H, Takehira K (2001). CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg–Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg–Al hydrotalcite-like precursors, *Catalysis Letters*, 73, 21-26.
- Sideris PJ, Nielsen UG, Gan Z, Grey CP (2008). Mg/Al Ordering in Layered Double Hydroxides Revealed by Multinuclear NMR Spectroscopy, *Science*. 321, 113-117. doi:10.1126/science.1157581.
- Song F, Hu X. (2014). Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nature Communications*, 5(2014). DOI:10.1038/ncomms5477.
- Sun J, Li J, Fan H, Ai S (2013). Layered double hydroxide nanostructures and nanocomposites for biomedical applications, *Journal of Materials Chemistry B*. 1, 5436-5442. Doi:10.1039/C3TB20871K
- Sumeet K Sharma, Pushpendra K Kushwaha, Vivek K Srivastava, Sharad D Bhatt, Raksh V Jasra. (2007). Effect of Hydrothermal Conditions on Structural and Textural Properties of Synthetic Hydrotalcites of Varying Mg/Al Ratio. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 46, 4856-4865.
- Szabados M, Adél Ádám A, Traj P, Muráth S, Baán K, Béteky P, Pálinkó I. (2020). Mechanochemical and wet chemical syntheses of CaIn-layered double hydroxide and its performance in a transesterification reaction compared to those of other Ca₂M(III) hydrocalumites (M: Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga) and Mg(II)-, Ni(II)-, Co(II)- or Zn(II)-based hydrotalcites. *Journal of Catalysis*, 391, 282–297. doi:10.1016/j.jcat.2020.07.038.
- Takehira K (2017). Recent development of layered double hydroxide-derived catalysts –Rehydration, reconstitution, and supporting, aiming at commercial application. *Applied Clay Science*, 136, 112-141.
- Temani M, Baccar ZM, Mansour HB (2014). Activity of cholesterol oxidase immobilized on Layered Double Hydroxide nanomaterials for biosensor application: *Acacia salicina* scavenging power of

- hypercholesterolemia therapy. Microelectronic Engineering, 126, 165–168. doi:10.1016/j.mee.2014.07.009*
- Teramura K, Iguchi S, Mizuno Y., Shishido T, Tanaka T (2012). Photocatalytic conversion of CO₂ in water over layered double hydroxides. *Angew. Chemistry*, 124, 8132.
- Thevenot, F, Szymanski R, Chaumette P (1989). Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds. *Clay Clay Mineral 37*: 7
- Thomas GS, Rajamathi M, Kamath PV (2004). DIFFaX Simulations of Polytypism and Disorder in Hydrotalcite. *Clays Clay Mineral. 52*:693–699.
- Tichit D, Coq B (2003). Catalysis by Hydrotalcites and Related Materials, *CATTECH, 7*, 206- 217.
- Tokudome Y, Fukui M, Iguchi S, Hasegawa Y, Teramura K, Tanaka T, Takemoto M, Katsura R, Takahashi M (2018). A nanoLDH catalyst with high CO₂ adsorption capability for photo-catalytic reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 9684–9690.
- Toraishi T, Nagasaki S, Tanaka S (2002). Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻-hydrotalcite. *Applied Clay Science*, 22(1-2), 17–23. doi:10.1016/s0169-1317(02)00108-4
- Vagvolgyi V, Palmer SJ, Kristof J, Frost RL, Horv E (2008). Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study. *Journal of Colloidal Interface Science* 318, 302–308.
- Vizcaino AJ, Lindo M, Carrero A, Calles JA (2012). Hydrogen production by steam reforming of ethanol using Ni catalysts based on ternary mixed oxides prepared by coprecipitation *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 1985.
- van Dijk E, Walspurger S, Cobden P, van den Brink R (2011). Testing of hydrotalcite based sorbents for CO₂ and H₂S capture for use in sorption enhanced water gas shift. *Energy Procedia*. 4, 1110-1117. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.01.162.
- Wang, L, Xing H, Zhang S, Ren Q, Pan L, Zhang K, Bu W, X Zheng, Zhou L, Peng W, Hua Y, Shi J (2013a). A Gd-doped Mg-Al-LDH/Au nanocomposite for CT/MR bimodal imagings and simultaneous drug

- delivery. *Biomaterials*, 34, 3390-3401. DOI:10.1016/j.biomaterials.2013.01.070
- Wang Q, Tay HH, Guo Z, Chen L, Li Y, Chang J, Zhong Z, Luo J, Borgna A (2012a). Morphology and composition controllable synthesis of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity. *Applied Clays Science* 55, 18-26. DOI: 10.1016/j.clay.2011.07.024.
- Wang Q, Gao Y, Luo J, Zhong Z, Borgna A, Guo Z, O'Hare D (2013). Synthesis of nano-sized spherical Mg₃Al-CO₃ layered double hydroxide as a high-temperature CO₂ adsorbent, *RSC Advance* 3, 3414-3420.
- Wang Q, O'Hare D (2012). Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chemistry Review*. 112, 4124-4155. doi:10.1021/cr200434v.
- Wang RJ, Zhang WJ, He GH, Gao P (2014). Controlling fuel crossover and hydration in ultra-thin proton exchange membrane-based fuel cells using Pt-nanosheet catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*. 2, 16416-16423.
- Wang K, Zhang L, Su Y, Shao D, Zeng S, Wang W (2018). Photoreduction of carbon dioxide of atmospheric concentration to methane with water over CoAl-layered double hydroxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry A* 6, 8366-8373.
- Wang Y, Zhang D (2012). Synthesis, characterization, and controlled release antibacterial behavior of antibiotic intercalated Mg-Al layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*. 47, 3185-3194.
- Wang Z, Xu SM, Tan L, Liu G, Shen T, Yu C, Wang H, Tao Y, Cao X, Zhao Y. (2020). 600 nm-driven photoreduction of CO₂ through the topological transformation of layered double hydroxides nanosheets. *Applied Catalysis B Environment*, 270, 118884.
- Wei M, Shi S, Wang J, Li Y, Duan X (2004). Studies on the intercalation of naproxen into layered double hydroxide and its thermal decomposition by in situ FT-IR and in situ HT-XRD. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(7), 2534-2541. doi:10.1016/j.jssc.2004.03.041

- Whilton NT, Vickers PJ, Mann S (1997). Bioinorganic clays: synthesis and characterization of amino and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. *Journal of Materials Chemistry* 7, 1623–1629.
- Williams GR, Khan AI, Hare DO (2006). Mechanistic and kinetic studies of guest ion intercalation into layered double hydroxides using time-resolved, in-situ X-ray powder diffraction. In: Duan X, Evans DG (eds), Layered double hydroxides. *Structure Bonding* (Berlin) 119, 161–192. doi:10.1007/430_002.
- Li L, Gu W, Chen J, Chen W, Xu ZP (2014). Co-delivery of siRNAs and anti-cancer drugs using layered double hydroxide nanoparticles, *Biomaterials*;35:3331-9. doi: doi:10.1016/j.biomaterials.2013.12.095.
- Wu L, Peng B, Li Q, Wang Q, Yan Xu, Lin Q, Ji C (2019a). Formation of high crystalline LDH sludge for removing Cu and Zn from wastewater by controlled double-jet precipitation. *Environment Science Pollutions Research* 26:19665 –19675. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05161-7>
- Wu X, Feng Y, Du Y, Liu X, Zou C, Li Z (2019b). Enhancing DeNO_x performance of CoMnAl mixed metal oxides in low temperature NH₃-SCR by optimizing layered double hydroxides (LDHs) precursor template, *Applied Surface Science* 467, 802-810.
- Wu X, Wang R, Du Y, Zou C, Meng H, Xie X (2019c). Performance enhancement of NH₃-SCR via employing hydrotalcite-like precursor to induce the decoration of NiO by TiO₂ phase, *Molecular Catalysis* 467; 150-160. Doi: 10.1016/J.mcat.2019.02.005.
- Xiao T, Tang Y, Jia Z, Li D, Hu X, Li B, Luo L (2009). Self-assembled 3D flower-like Ni²⁺–Fe³⁺ layered double hydroxides and their calcined products. *Nanotechnology*.20: 475603-475609.
- Xinyu C, Cheng W, Han X (2018). Lipid bilayer modified gold nanorod@mesoporous silica nanoparticles for controlled drug delivery triggered by near-infrared light. *Journal of Materials Chemistry B*. DOI:10.1039/c8tb01891j.
- Xiong X, Zhao Y, Shi R, Yin W, Zhao Y, Waterhouse GIN, Zhang T (2020). Selective photocatalytic CO₂ reduction over Zn-based layered

- double hydroxides containing tri or tetravalent metals. *Science Bulletin*, 65, 987–994.
- Xu ZP, Lu GQ (2005). Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. *Chemistry Materials* 17: 1055-1062.
- Xu ZP, Stevenson G, Lu CQ, Lu GQ (2006). Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions, *Journal of Physics and Chemistry B*.110, 16923-16929. doi:10.1021/jp062281o.
- Xu ZP, Walker TL, Liu K, Cooper HM, Lu GQM, Bartlett PF (2007). Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA. *International Journal Nanomedicine*.2, 163-174.
- Yan M, Zhang Z, Cui S, Lei M, Zeng K, Liao Y, Chu W, Deng Y, Zhao C (2014).Improvement of pharmacokinetic and antitumor activity of layered double hydroxide nanoparticles by coating with PEGylated phospholipid membrane. *International Journal of Nanomedicine*.9, 4867–4878.
- Yong Z, Rodrigues A.r. E (2002). Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energy Conversion and Management*, 43, 1865-1876.
- Yue Q, Zhang Y, Jiang Y, Li J, Zhang H, Yu C, Zhao D (2017).Nanoengineering of Core–Shell Magnetic Mesoporous Microspheres with Tunable Surface Roughness. *Journal of the American Chemical Society*, 139, 4954–4961.DOI:10.1021/jacs.7b01464
- Yue X, Liu W, Chen Z, Lin Z (2017b). Simultaneous removal of Cu(II) and Cr(VI) by Mg—Al—Cl layered double hydroxide and mechanism insight. *Journal of Environmental Science* 53, 16 -26.
- Zaghouane-Boudiaf H, Boutahala M, Arab L (2012). Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs). *Chemical Engineering Journal*, 187, 142–149. doi:10.1016/j.cej.2012.01.112

- Zazoua H, Saadi A, Bachari K, Halliche D, Rabia C (2014). Synthesis and characterization of Mg–M (M: Al, Fe, Cr) layered double hydroxides and their application in the hydrogenation of benzaldehyde. *Research on Chemical Intermediates* 40:931–946.
- Zazoua H, Boudjemaa A, Chebout R, Bachari K (2014). Enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light over a material based on magnesium ferrite derived from layered double hydroxides (LDHs). *International Journal of Energy Research* 38, 2010-2018.
- Zhang F, Du N, Zhang R, Hou, W (2012). Mechanochemical synthesis of Fe₃O₄@(Mg–Al–OH LDH) magnetic composite. *Powder Technology* 228:250-253.
- Zhang H, Zou K, Guo, SH, Duan X (2006). Nanostructural drug-inorganic clay composites: Structure, thermal property and in vitro release of captopril-intercalated Mg–Al-layered double hydroxides. *J. Solid State Chem.*, 179, 1791–1800.
- Zhang X, Yan L, Li J, Yu H. (2019). Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.jcis.2019.12.028.
- Zhang J, Wang T, Liu P, Liu S, Dong R, Zhuang X, Feng X (2016). Engineering water dissociation sites in MoS₂ nanosheets for accelerated electrocatalytic hydrogen production. *Energy & Environmental Science*, 9(9), 2789–2793. doi:10.1039/c6ee01786j
- Zhao D, Wang C, Yu F, Shi Y, Cao P, Dan J, Chen K, Lv Y, Guo X, Dai B (2018). Enhanced oxygen vacancies in a two-dimensional MnAl-layered double oxide prepared via flash nanoprecipitation offers high selective catalytic reduction of NO_x with NH₃. *Nanomaterials* 8, 620.
- Zhao R, Yin C, Zhao H, Liu C (2003). Synthesis, characterization, and application of hydrotalcites in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Process Technol* 81:201–209. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00012-2).
- Zhao Y, Li F, Zhang R, Evans DG, Duan X (2004). Preparation of Layered Double-Hydroxide Nanomaterials with a Uniform Crystallite Size

- Using a New Method Involving Separate Nucleation and Aging Steps. *Chemistry Materials* 14:4286–4291.
- Zhao F, Yao D, Guo R, Deng L, Dong A, Zhang J (2015a). Composites of polymerhydrogels and nanoparticulate systems for biomedical and pharmaceutical applications. *Nanomaterials* 5, 2054_2130.
- Zhao K (2015b). Synthesis, characterization, and immune efficacy of layered double hydroxide@SiO₂ nanoparticles with shell-core structure as a delivery carrier for New castle disease virus DNA vaccine. *International journal of Nanomedecine* 10, 2895_2911.
- Zhao Y, Chen P, Zhang B, Sh Su D, Zhang S, TianL, Lu J, Li Z, Cao X, Wang B, Wei M, Evans DG, Duan X (2012). Highly dispersed TiO₆ units in a layered double hydroxide for water splitting. *Cjchemistry* 18(38):11949-58.doi: 10.1002/chem.201201065.
- Zheng Y, Chen Y (2016). Preparation of polypropylene/Mg-Al layered double hydroxides nanocomposites through wet pan-milling: formation of a second-staging structure in LDHs intercalates. *RSC Advance* 7, 152061530.
- ZhuMX, Li YP, Xie M, Xin HZ (2005). Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study, *Journal Hazardous Materials* 120, 163–171.
- Zhu Y, Zhang S, Chen B, Zhang Z, Shi C (2016). Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydrotalcite for carbon dioxide reforming of methane, *CatalysisToday*, 264, 163- 170.
- Zubair M (2017). Recent progress in layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as adsorbents for water remediation. *Applied Clay Science* 143, 279–292.