



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN

MEMOIRE

Présenté à la
FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de
MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par
GUITOUNI Farah

Sur le thème

Oxydation des colorants par les procédés d'oxydation avancée sur des catalyseurs à base de la montmorillonite modifiée.

Soutenu publiquement le 19/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président	BENABDALLAH Mohammed	MCB à l'Université de Tlemcen
Encadreur	CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs	BACHIR Redouane	Professeur à l'Université de Tlemcen
	EL KORSO Sanaa	MCA à l'Université de Tlemcen

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

Dédicace

On dit souvent que le trajet est aussi important que la destination, il y'a cinq ans de cela on a entamé nos études supérieurs à cœur vaillant rien d'impossible à conscience tranquille tout est accessible ; Quand il y a la soif d'apprendre Tout vient à point à qui sait attendre, un parcours taché d'obstacles qui s'opposent et des difficultés qui s'interposent. Aujourd'hui, marque la fin ce cycle et le départ d'un autre, En Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis Jour et nuit, nous mène vers le bonheur fleuri et en Espérant des lendemains épiques et Un avenir glorieux et magique. Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents, vous qui avez su donner sans reprendre , Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Puisse ce travail témoigner de mon profond amour et vous honorez. Puisse ALLAH, vous préservez et vous accordez santé, longue vie et bonheur.

Ma petite sœur Sarah et mon frère Nourredine pour leur présence dans tous les moments les plus délicats de cette vie mystérieuse. Je vous souhaite un avenir glorieux et joyeux ; Puisse ce travail être une source d'inspiration et de motivation.

A tous les membres de la famille GUITOUNI et EL ANDALOSSI petit et grand.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche catalyse et chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen dirigé par Monsieur Nourredine Chouckchou-Braham.

Tout d'abord, je remercie le bon Dieu de m'avoir donnée le courage, la foi et la sagesse d'accomplir ce modeste travail.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur Abderrahim Chouckchou-Braham, Professeur de l'université de Tlemcen pour avoir encadré ce travail et de m'avoir apporté ses connaissances, à qui j'exprime toute ma gratitude, ma plus profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses précieux conseils et son soutien.

J'adresse mes respectueux remerciements à notre responsable de master Madame Sumeya Merad-Badrane Professeur à l'université de Tlemcen pour sa grande sympathie, pour ses conseils, et son attention qu'elle a apportée à la réalisation de cette recherche.

J'exprime mes vifs remerciements à Madame Ilham Rekkab-Hammoumraoui et Madame Leïla Cherif-Aouali qui m'ont conseillé, encouragé et répondu à toutes mes interrogations.

Je tiens à remercier BENABDALLAH Mohammed maître de conférences B à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie Monsieur Redouane Bachir, Professeur à l'université de Tlemcen et Madame Sanaa El-Korso maître de conférences A, à l'université de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur de Juger ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur HARREK Professeur à l'Université de Tlemcen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier tous mes professeurs, c'est grâce à leurs talents et leur savoir qui m'ont inculqué que le fruit de plusieurs années de travail vient d'être réalisé.

Je remercie infiniment les demoiselles Khaldi Khadija, Rabah Hafsa, Fatima Mokri et Amina Nacer pour leurs soutiens.

Enfin, un très grand merci à tous les membres du laboratoire LCSCO sans exception pour leurs encouragements permanents et leurs soutient et à toute personne qui a contribué à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Introduction	3
II. Procédés d'oxydation avancés	3
1. Procédés Fenton	3
2. Procédés Photo Fenton	3
3. La photocatalyse	4
3.1. Principe de la photocatalyse	4
3.2. Le dioxyde de titane	5
3.3. Mécanisme de photocatalyse en présence de TiO₂	5
III. Les argiles	6
1. Structure et classification	6
2. La bentonite	7
3. Propriétés de la montmorillonite	7
4. Les argiles pontées	8
IV. Les colorants	9
1. Généralités sur les colorants	9
2. Classification des colorants	9
3. Colorants azoïques	

Sommaire

	10
4. Toxicité des colorants azoïques	10
V. Conclusion	11
Chapitre II : Technique Expérimentales	
I. Introduction	12
II. Produits utilisés	12
III. Préparations des supports	12
1. Préparation de la bentonite	12
a) Prélèvement de l'échantillon	12
b) Concassage, séchage et broyage	12
c) Purification de la bentonite	12
d) Protocole d'activation par acide (H-mont)	12
2. Synthèse des catalyseurs a base d'argile (Montmorillonite)	13
a) Montmorillonite intercalée au Fer (Fe-PILC)	13
b) Montmorillonite intercalée au Titane (Ti-PILC)	13
c) Catalyseurs a base d'argile intercalée et supporté (Fe/Ti-PILC)	14
IV. Techniques de caractérisation des catalyseurs	14
1. Diffractions des rayons X (DRX)	14
2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET)	15

Sommaire

V. Procédés d'oxydation avancée	17
1. Fenton	17
2. Photocatalyse	17
3. Photo-Fenton (Hybride)	17
VI. Evaluation des performances catalytiques dans la dégradation	17
1. Analyse par spectroscopie UV-visible solution	17
2. Analyse par chromatographie ionique	18
3. Spectrométrie d'absorption atomique	19
 Chapitre III : Résultats et Discussion	
I. Introduction	20
II. Caractérisation des matériaux argileux	20
1. Analyse texturale	20
2. Analyse structurale	22
III. Résultats des tests catalytiques	23
1. Etude de l'oxydation de Rouge Congo par PAOs	23
2. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancée	25
3. Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant par méthode du plan factoriel complet	25
4. Optimisation de la minéralisation de Rouge Congo	

Sommaire

	27
5. Etude analytique	27
a) Spectroscopie d'adsorption atomique SAA	27
b) Chromatographie ionique	28
Conclusion Générale	30
Références	31

Introduction Générale

L'industrie est considérée comme une locomotive de croissance économique de plusieurs pays, malheureusement, elle génère diverses catégories de déchets qui polluent l'environnement avec des rejets fortement contaminés par des polluants organiques. A titre d'exemple, l'industrie textile est responsable des effluents chargés en colorants très toxiques et non biodégradables.

Actuellement, Le traitement de ces eaux est devenu un problème majeur, qui se pose à l'échelle mondiale. Le remède réside dans un traitement préalable des rejets industriels avant de les débarquer dans la nature¹.

Bien que les techniques d'épuration des eaux aient fortement progressées, elles se heurtent à certaines molécules difficilement biodégradables telles que les colorants en raison de la complexité de leur structure chimique et des cycles aromatiques qu'elles contiennent. Ces polluants sont difficilement biodégradables, un traitement adéquat est nécessaire pour dissiper l'impact des polluants sur les milieux naturels.

De nos jours on dénombre plusieurs processus de traitement des effluents aqueux contaminés, parmi eux la (POAs) autrement dit les processus d'oxydation avancée qui ressortent comme étant une approche alternative prometteuse dans le domaine des eaux usées, ces derniers se focalisent sur la production des radicaux hydroxyles, avec leurs hyperactivités ils vont décomposer les molécules organiques les plus résistantes en composés minéraux CO_2 et H_2O ou en molécules biodégradables.

Afin de minimiser les défis liés aux réactions homogènes, des efforts ont été portés sur une nouvelle classe de catalyseurs hétérogènes basés sur l'incorporation du Fer et /ou Titane sur des supports poreux tels que les argiles. Ces derniers sont considérés comme de bons candidats en tant que catalyseurs car ils sont naturels, abondants, rentables et respectueux de l'environnement².

L'objectif de notre travail est de faire une étude comparative des catalyseurs à base d'argile modifiée de fer et/ou titane (X Fe-MMT, X Ti-MMT, X Fe/Ti-MMT), avec différentes teneurs dont nous avons testé l'effet de synergie dans les réactions de photo dégradation du Rouge Congo en faisant varier différents paramètres comme la masse du catalyseur, la concentration en H_2O_2 , le pH ainsi que la concentration du colorant. Nous avons mesuré le taux de minéralisation par chromatographie ionique. Le taux de lixiviation du meilleur catalyseur a été ainsi déterminé par l'absorption atomique.

Ce travail est structuré en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée, les minéraux argileux, et finalement les colorants.

Introduction Générale

Le deuxième chapitre décrit la synthèse des catalyseurs, les différentes techniques expérimentales utilisées ainsi que les modes opératoires des différents tests catalytiques de la dégradation du Rouge Congo.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de cette étude.

Etude Bibliographique

I. Introduction

L'industrie textile est une grande consommatrice de l'eau, les résidus fortement contaminés par des colorants organiques toxiques et non biodégradables en conditions aérobie engendrés par celle-ci, cette dernière génère une pollution très élevée dans les milieux aqueux ce qui perturbe la vie aquatique et infecte les eaux superficielles et souterraines (lacs, mers, rivières).

II. Procédés d'oxydation avancés

Les technologies d'oxydation avancées (PAOs) sont des procédés basés sur l'utilisation des radicaux hautement oxydants non sélectifs et très réactifs dont le pouvoir oxydant est le plus élevé $E^\circ[\text{OH}^\cdot/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,8 \text{ V}$. Ces radicaux libres se sont révélés efficaces pour la transformation des contaminants toxiques non dégradables tels que les aromatiques, les pesticides et les constituants pétroliers en composés inorganiques stables tels que l'eau, le dioxyde de carbone, et les sels³.

Tableau I.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\text{OH}^\cdot$	2,8
$^1\text{O}_2$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$\text{HO}_2^\cdot$	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

1. Procédés de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fe^{3+}))

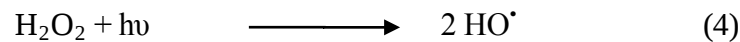
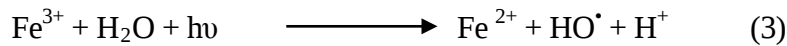
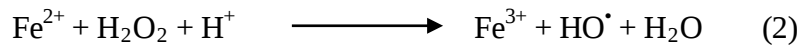
C'est une décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques («Fenton» ou «Fenton like»). Elle conduit à la formation des radicaux hydroxyles très réactifs.



Le rendement optimal de la réaction de Fenton est obtenu à pH acide (pH = 3). L'activité de fer décroît à pH élevé en raison de la présence des oxo hydroxydes de Fer partiellement inactifs et la formation de précipité hydroxyde ferrique et par conséquent moins de radicaux hydroxyles sont générés⁴.

2. Procédés photo Fenton

La combinaison du rayonnement UV et H_2O_2 avec Fe^{2+} ou Fe^{3+} augmente la vitesse de la réaction et les taux de minéralisation. Il présente un système efficace et peu onéreux comparativement avec le système fenton grâce au recyclage du Fe^{2+} par le biais de photo réduction du Fe^{3+} ³.



La réaction de Fenton est donc un processus efficace en présence de Fe(II). Cependant le degré de minéralisation reste limité au fur et à mesure que le Fe(III) se forme. Ainsi l'irradiation dans le domaine spectral de l'UV et/ou du visible augmente la vitesse d'oxydation et le degré de minéralisation ⁵.

3. La Photocatalyse

Elle est basée sur la présence d'un semi-conducteur et des rayonnements UV. La photocatalyse a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche et s'est révélée comme étant un procédé très efficace pour la dépollution de l'eau. D'après la littérature, un grand nombre de substances organiques de différentes tailles, structures et toxicités ont été traitées jusqu'à la minéralisation totale en CO₂, H₂O et sels minéraux comme les SO₄²⁻ NO₃⁻⁶.

3.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technologie d'oxydation avancée, très efficace pour la dépollution de l'eau qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière de longueur d'onde dans le domaine UV inférieure à 400 nm, convenant à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV (Energie de gap).

Sous l'excitation lumineuse les électrons(e⁻) quittent la bande de valence (BV) pour la bande de conduction (BC) en laissant un site d'oxydation positive noté (h⁺) dans la bande de valence et un site de réduction avec libération d'un (e⁻) dans la bande de conduction.

les paires (h⁺, e⁻) résultent lors de l'irradiation initient une série des réactions d'oxydoréduction à l'interface du photo catalyseur afin de produire des radicaux hydroxyles puissants pouvant minéraliser les polluants organiques ⁶ (Figure1).

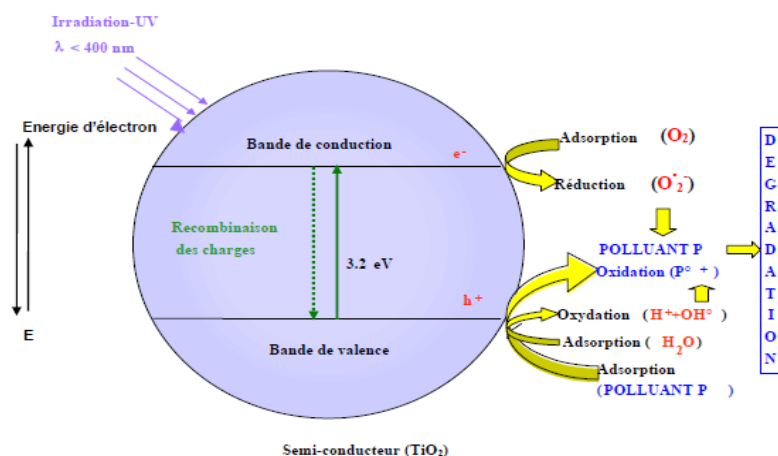


Figure I.1 : Principe de la photocatalyse ⁷.

Ces paires électron/trou peuvent se recombiner en libérant de la chaleur (réaction 12), ou réagir séparément avec d'autres molécules présentes dans le milieu.

3.2. Le dioxyde de titane

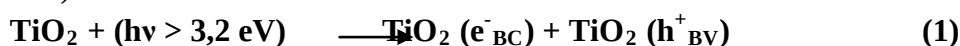
L'oxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus approprié pour la photo catalyse et le plus étudié dans la littérature dans le but de la destruction totale des contaminants organiques. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photo catalytique des composés organiques

En raison non seulement de son activité photocatalytique élevée, sa non toxicité, sa stabilité chimique et son faible coût mais également de son énergie de bande interdite (anatase, 3,2 eV) et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique ².

De plus le TiO_2 est photo chimiquement très actif dans l'oxydation des polluants organiques ciblés. Il possède un potentiel redox suffisamment positif des trous photo générés de la bande de valence (+ 3,1 eV), ce qui favorise l'oxydation des molécules adsorbées pour produire des radicaux hydroxyles $\text{HO}^\bullet$. Il a aussi un potentiel redox suffisamment négatif des électrons de la bande de conduction (- 0,1) permettant la réduction de l'oxygène adsorbé en anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ⁸.

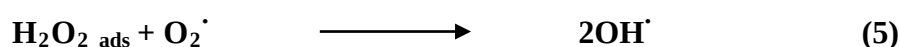
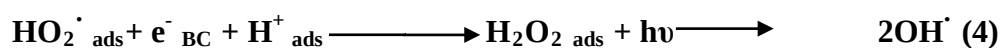
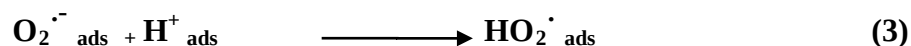
3.3. Mécanisme de photo catalyse en présence de TiO_2 (Réactions d'oxydation et de réduction)

Lors de l'irradiation de la particule de TiO_2 avec une énergie supérieure ou égale à 3,2 eV qui correspond à la largeur de la bande interdite (énergie de gap), les paires créées migrent à la surface du photo catalyseur et entrent dans de nombreuses réactions d'oxydoréductions avec des espèces capable de donner ou accepter des électrons qui sont important pour la dépollution de l'eau (réaction 1) ⁹.



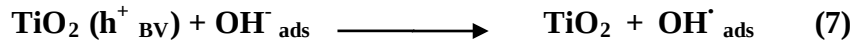
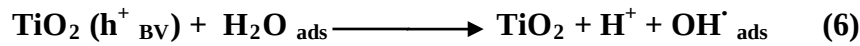
a. Les électrons de la bande de conduction :

Ils réagissent avec l'espèce adsorbée la plus reconnue en tant qu'un accepteur d'électron, le dioxygène. Ce dernier génère des anions peroxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) en réagissant avec les électrons de la bande de conduction (**réaction 2**), et des radicaux hydroperoxyde en présence d'un proton adsorbés à la surface (**réaction3**). Des radicaux hydroxyles peuvent se formés sous l'action des radiations ou par la réaction avec ($\text{O}_2^{\bullet-}$) (**réaction 4 et 5**) ¹⁰.

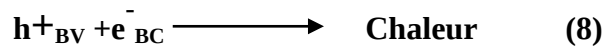


b. Les trous positifs h^+

Ils donnent lieu à une réaction d'oxydation, ils peuvent réagir avec des espèces adsorbées donneurs d'électrons (H_2O , OH^-) pour générer des espèces oxydantes tels que les radicaux hydroxyles $OH^\bullet$ (potentiel d'oxydation 2,8 eV) (**réaction 6 et 7**)¹¹.



Si l'intensité lumineuse est trop importante les paires (h^+ , e^-) peuvent se recombiner avec une vitesse très rapide à la surface du photo catalyseur ce qui accompagne une perte d'énergie sous forme de chaleur, inhibant le phénomène photo catalytique (**réaction 8**)¹².



III. Les argiles

La définition scientifique de l'argile date de 1546¹³. le terme argile désigne non seulement une formation rocheuse mais aussi ce sont des minéraux en grain de faible taille autour de quelque micron de la famille des phyllosilicates qui se présentent par un empilement de feuillets.

1. Structure et classification

Les cristallites d'argiles sont des silicates d'alumines dont les diamètres sont inférieurs à 2 μm , la montmorillonite est une smectite de type 2:1 constitués par l'empilement parallèle de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 . Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre entouré par des atomes d'oxygènes, les octaèdres par contre leurs sommets occupés de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxydes reliés à l'atome central l'aluminium.

L'Agencement de ces couches forme un feuillet élémentaire séparé par un espace interfoliaire qui peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter être remplacés par d'autres cations¹⁴.

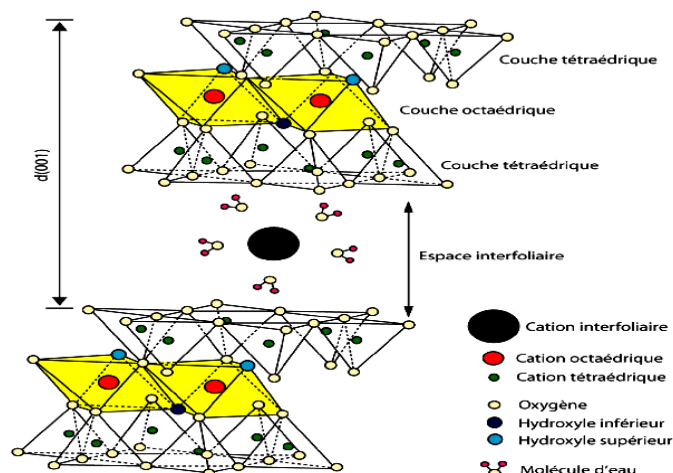


Figure I.2: Représentation schématique d'un feuillet phyllosilicate de type 2:1¹⁵

✚ **La couche tétraédrique** : est formée par l'enchaînement de tétraèdres constitués des ions Si^{4+} , Al^{3+} .

✚ **La couche octaédrique** : est constituée par un enchaînement d'octaèdre, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou des groupements hydroxyles, les centres étant occupés par des ions Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .

On distingue trois types de minéraux argileux selon L'agencement des feuillets et leurs différentes combinaisons ¹⁶ :

1. **Type 1:1 (T.O)** Feuillet de 7 Å d'épaisseur résultant de l'empilement d'une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$ puis une couche tétraédrique SiO_4 .
2. **Type 2:1 (T.O.T)** Feuillet de 10 Å d'épaisseur dans lequel une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_6$ encadrée par deux couches tétraédriques SiO_4 .
3. **Type 2:1:1 (T.O.T.O)** Feuillet de 14 Å d'épaisseur c'est une entité de type (2:1) est liée à une couche octaédrique.

2. La Bentonite

La bentonite c'est une roche volcanique sous forme de cendres dont le nom vient de Fort Benton dans Wyoming aux Etats-Unis. Elle contient 75 % de la montmorillonite, selon la nature du gisement elle peut comprendre une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse ^{16b}.

La bentonite peut être utilisée comme adsorbant naturel et support dans la photo-catalyse hétérogène, elle se caractérise par sa haute capacité d'échange cationique, d'adsorption et de gonflement ³.

3. Propriétés de la Montmorillonite

✓ Capacité d'échange cationique

Les argiles se caractérisent par leurs hautes capacités d'échange cationique dans l'espace interfoliaire par d'autres cations présents dans la même solution en substituant les cations compensateurs.

La capacité d'échange exprime la quantité de cations qu'une argile peut retenir. Pour la montmorillonite varie de 80 à 120 $\text{m}_{\text{eq}}/100\text{g}$ ¹⁷.

✓ L'adsorption

La montmorillonite possède des propriétés d'adsorption marquées grâce à sa surface spécifique élevée. Ainsi une excellente propriété de sorption et de sites de sorption présentent dans son espace interfoliaire ¹⁸.

✓ Gonflement

La bentonite est caractérisée par son gonflement en contact d'eau formant une masse visqueuse. L'adsorption de l'eau est un processus exothermique traduit par la création des liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables ¹⁹.

Le gonflement est un phénomène réversible, lui confère une adsorption de l'eau pure après avoir sécher une bentonite gonflée a des températures modérées ²⁰. Possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant dures lorsqu'elles sont séchées ²¹.

4. Les argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'introduction des cations volumineux organique ou inorganique par échange cationique des ions compensateurs, qui par calcination sont transformées en piliers rigide et résistants avec un espacement interfoliaire, grande porosité et une surface spécifique élevée ²².

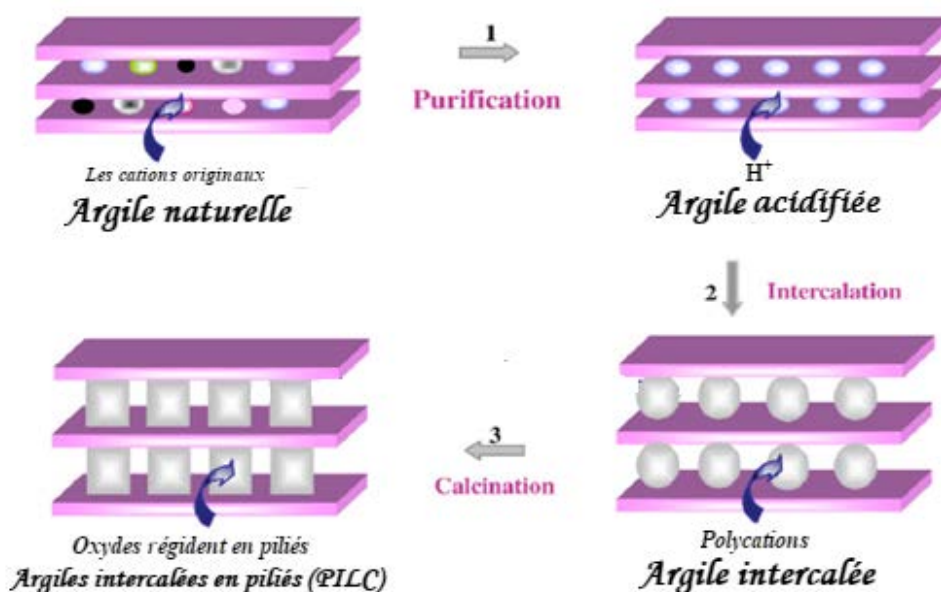


Figure I.3: Méthode de préparation des argiles pontées ²².

En photo catalyse différents travaux se sont intéressés aux argiles modifiées préparées à base de bentonite et des oxydes de métaux. Elle représente une classe des matériaux adsorbants susceptible d'être utilisés comme catalyseurs très efficace dans la dégradation photo catalytique de plusieurs molécules organiques tels que les colorants azoïque présentes dans les eaux usées [19]. De Leon et al. ³ ont montré l'importance d'utilisation des argiles à piliers de fer (Fe-PILC) comme catalyseurs dans l'oxydation photo-Fenton hétérogène pour le traitement des eaux usées des contaminants phénoliques et les colorants qui sont largement utilisés dans différentes industries (par exemple le papier et le textile).

Les catalyseurs à base d'argiles présentent un large éventail d'applications catalytiques, comme le montre le Tableau 2.

Tableau I.2 : Différentes applications catalytiques des argiles

Auteurs	Catalyseur	Application	Conversion (%)
Is Fatimah et all 2	Fe/Ti-PILC / UV	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	80
Gaffour et all 6	Ti/Fe-PILC	Dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol	98
María A et all 3	Fe-PILC/UV	Photo_-Fenton du 2- chlorophénol	98
Jimin F et all 23	Fe-PILC/UV	Dégradation photocatalytique du colorant rhodamine-B	98
DjellabiR et all 24	Ti-PILC	Photodégradation du violet de <u>gentiane</u>	97
Sahel et all 25	Ti-PILC	Photodégradation du bleu méthylène	96
Yimin L.all 26	Fe-PILC	Décoloration du colorant azoïque X-3B par Photo Fenton	98

IV. Les colorants

1. Généralités sur les colorants

Il existe de nombreuses catégories de pigments organiques synthétiques qui ont une large application dans différents domaines de l'industrie dans le monde entier. Nous citons leur utilisation comme matière colorante pour les fibres artificielles, le papier, et comme plastifiant pour la fabrications des matières plastiques et textiles ¹⁰.

Les colorants sont constitués principalement d'un assemblage de groupements chromophore (-N=N-) et auxochrome (-NH₂, -NHCH₃, -N(CH₃)₂, -HO, -OR) permettant d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau et de structures aromatiques conjuguées(cycle benzéniques, anthracène, perylène, etc) ²⁷.Le tableau (3) ci-dessous reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants.

Tableau I.3 : Groupes chromophores et auxochromes classés par l'intensité croissante ²⁸.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
-N=N- : groupe azoïque	-NH ₂ : Amino
-N=O ou -NO-OH: groupe nitroso	-NHCH ₃ : Methylamino
=C=O : groupe cétonique ou carbonyle	-N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
-C=C- : groupe vinyl	-OH : Hydroxyle
-NO ₂ ou =NO-OH	-OR : Alkoxyl
>C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

2. Classification des colorants

Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

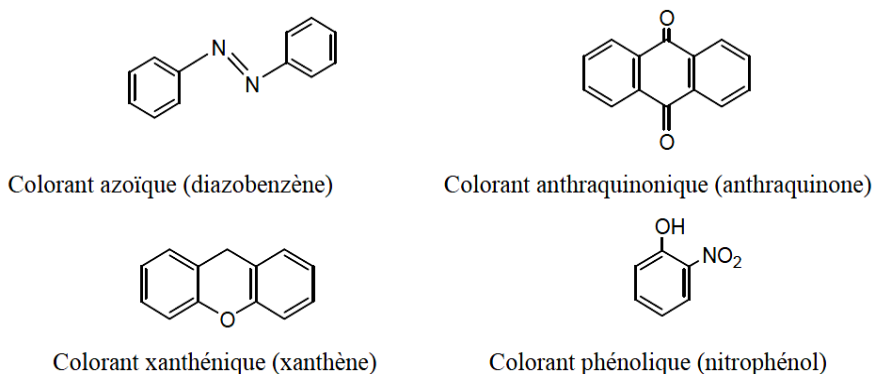


Figure I.4: Exemples des colorants avec différente structure chimique.

3. Colorants azoïques

La spécificité des colorants azoïques est caractérisés par l'unissant de deux noyaux benzéniques formants un groupement fonctionnel azo ($-N=N-$).²⁹

Parmi les pigments organiques synthétiques le Rouge de Congo qui a été choisi comme molécule cible avec une formule moléculaire $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ et une masse molaire 696,663 g/mol qui peut être trouvé dans les eaux usées en raison de son utilisation excessive dans la production mondiale de matière colorante ainsi de sa grande solubilité dans l'eau environ 1 g/30 mL¹⁰. Sa structure est présentée dans la Figure I.5:

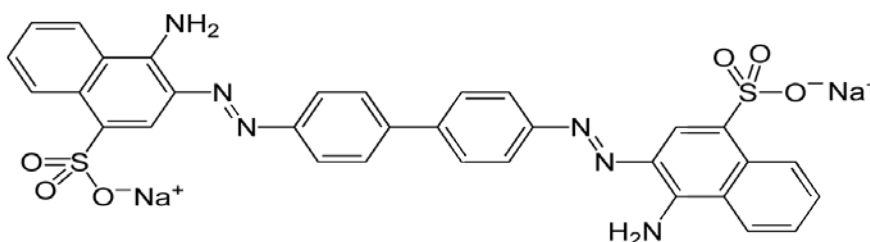


Figure I.5 : Structure du rouge Congo

4. Toxicité des colorant azoïques

Dès 1895 le nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile accroit vu leur exposition prolongée aux colorants azoïques³⁰, Ces colorants azoïques présentent des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal³¹. Cette toxicité accroit par la présence des substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl) selon l'EPA¹.

V. Conclusion

Il ressort de cette étude bibliographique, que l'effet de synergie dans les procédés d'oxydation avancée peut être mis en œuvre en combinant deux procédés classiques et ceci peut se faire en rassemblant les conditions de ces deux derniers, dans notre cas, un procédé d'oxydation avancée s'appelant ainsi photo-Fenton (hybride) sera étudié. Les catalyseurs synthétisés à base d'argile modifiée sont testés dans la dégradation d'un colorant organique (Rouge Congo) pour les trois procédés, Fenton, Photo-catalyse et Hybride.

L'influences de différents paramètres réactionnels tels que le dosage de l'oxydant H_2O_2 , le pH en solution, la masse du catalyseur, la concentration en colorant et le temps des réactions a été étudiée et résumée dans un plan d'expériences.

Techniques Expérimentales

I. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différents produits utilisés lors de notre travail, la méthode de préparation des catalyseurs à base d'argile et leurs caractérisations ainsi le protocole des différents procédés d'oxydation avancés.

II. Produits utilisés

Le colorant Rouge de Congo et les autres produits H_2O_2 et $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été fournis par Sigma Aldrech avec des puretés respectivement 35 % et 70 %.

L'argile utilisée est la Bentonite issue de Hammam Boughrara (carrière de Roussel)

III. Préparation des supports

1. Préparation de La Bentonite

a) Prélèvement de l'échantillon

L'échantillon est prélevé au niveau du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel) près de Maghnia, wilaya de Tlemcen.

b) Concassage, séchage et broyage

L'échantillon prélevé a suivi les opérations suivantes :

- concassage des roches de Bentonite en petit morceaux par un mortier ;
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 80^\circ\text{C}$) ;
- broyage des morceaux de Bentonite à l'aide d'un broyeur spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de sa composition chimique. ;
- tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $50\ \mu\text{m}$).

c) Purification de la Bentonite

10 g de Bentonite dispersées dans un 1 L d'eau distillée et mis sous agitation pendant 2 heures. La sédimentation se fait dans des éprouvettes de 1 litre pendant 24 h. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à $2\ \mu\text{m}$ ³².

d) Protocole d'activation par acide (H-mont)

l'activation par acide améliore la capacité d'échange cationique des bentonites par la substitutions des impuretés présentes dans l'argile avec les ions H^+ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique. et par conséquent augmentation dans la surface spécifique, la porosité, la stabilité thermique et l'acidité de la surface augmentent, lors de l'attaque acide.

La bentonite activée par acide est obtenue selon le protocole suivant :

Dans un ballon tri-col muni d'un réfrigérant, 5 g de la bentonite purifié est introduit dans une solution de HCl (1M) à température 80°C sous agitation pendant 4 heures.

Après refroidissement le mélange est mis sous agitation pendant 24 h, La bentonite acidifiée (H-Mont) a été filtrée et lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure (test négatif en présence d' AgNO_3). Il est, ensuite, séché à 80 °C pendant 24 h, et enfin calcinée à 250 °C pendant 2 h sous air dans un four.

2. Synthèse des catalyseurs a base d'argile (montmorillonite)

a) Montmorillonite intercalée au Fer (Fe-PILC)

- **Préparation de la solution du Chlorure de Fer**

Pour la préparation de cette solution pontante, nous avons utilisé le même procédé décrit dans la bibliographie ³³, qui consiste à mélanger une solution de Chlorure de Fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1M) avec de l'eau distillée sous agitation rapide dans le but d'homogénéiser la solution a piliers à une température ambiante. Laisser vieillir cette dernière durant 1 h.

- **Pontage de l'argile au Fer**

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxyde métallique a pour objectif d'augmenter l'acidité et d'obtenir les bonnes propriétés texturales telles que la distance basale, les surfaces spécifiques et le volume poreux ²².

La solution pontante ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette a une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 2 g d'argile afin d'obtenir 5 ; 10 ; 15 mmol (Fe/1g).

A la fin du titrage, la montmorillonite est mise en contact avec les polycations métalliques pendant 24 h à température ambiante dans le but d'assurer une bonne insertion.

Les fractions solides sont séparées par centrifugation puis laver plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures (teste négatif avec les AgNO_3) les solides sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 h, puis calcinés à 300 °C pendant 3h (2 °C/min). Nous les symboliserons comme suit :

Fe -PILC (5 mmol)	Argile acidifié et pontée en 5 mmol d'Fe
Fe-PILC (10 mmol)	Argile acidifié et pontée en 10 mmol d' Fe
Fe-PILC (15 mmol)	Argile acidifiée et pontée en 15 mmol d' Fe

Les deux matériaux Fe –PILC 10 et 15 mmol ont été préparés par mademoiselle Khaldi Khadidja maître de recherche B, au laboratoire de LCSCO de Tlemcen.

b) Montmorillonite intercalée au titane

- **Préparation de la solution de polycations de titane :**

Pour la préparation de la solution a piliers nous allons basés sur le même procédé décrit dans la bibliographie ³⁴, qui consiste à titrer une solution d'isopropanolate de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$) par une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) à l'aide d'une burette goutte a goutte avec un rapport $[\text{H}^+] / [\text{Ti}] = 4$ sous forte agitation, les conditions de préparation de la bentonite intercalée

Chapitre II : Techniques Expérimentales

avec un rapport 10 mmol de titane dans un gramme d'argile sont rassemblés dans le tableau 1 suivant :

Tableau II.1 : Conditions de préparation de la solution à piliers.

HCl/Ti (mol /mol)	Vitesse d'addition (mL/min)	Température de synthèse (°C)	Ti/argile (mmol/g)	V _{Ti} (mL)	V _{HCl} (mL)
4	0,6	21	10	23	27

Les matériaux intercalés avec des rapports 5 et 15 mmol de titane dans un gramme d'argile sont aussi préparés.

- **Pontage de l'argile au Titane :**

Une quantité de cette solution est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse activée par acide (H-Mont) contenant 2 g d'argile dissoute dans 300 mL d'eau distillé afin d'obtenir 10mmol Ti/g d'argile. Après 24 h d'agitation sous température ambiante, les fractions solides sont séparées par centrifugation, lavées plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions chlorures' séchées dans l'étuve à une température de 80 °C. Puis calcinés à 400 °C pendant 4 h avec une montée de (5°C /min).

c) Catalyseurs à base d'argile intercalée et supportée (Fe/Ti-PILC)

Cette méthode consiste à la mise en contact de l'argile intercalée au titane au tant que support (10 mmol Ti-PILC) avec la solution du sel précurseur.

Les matériaux contenant x % (5, 10, 15 mmol) de Fer sont préparés à température ambiante par l'imprégnation de 10 g de l'argile intercalée au titane par la quantité appropriée du $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissoute dans 20 mL d'eau distillée sous agitation et chauffage jusqu'à l'évaporation totale de H_2O . Les échantillons sont séchés à 100 °C pendant une nuit ensuite calciné à 500 °C pendant 4 h.

IV. Techniques de caractérisation des catalyseurs

1. Diffraction des rayons X(DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés, elle est couramment utilisée dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux³⁵ du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de cette méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident qui va être traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être

déterminées les distances réticulaires d_{hkl} caractéristiques d'un composé cristallin donné à l'aide de la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

Avec

- ✓ λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé
- ✓ θ : l'angle de réflexion.
- ✓ d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille.
- ✓ n : l'ordre de réflexion.

Cette relation permet à partir des valeurs de l'angle d'incidence de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction, Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographiques (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites

$$t = \frac{k.\lambda}{H.\cos\theta}$$

- ✓ H : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental
- ✓ k : rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic « typique ». On utilise souvent la valeur arrondie $k = 0,9$.
- ✓ t : taille du cristallite dans la direction $[hkl]$ (m)
- ✓ λ : longueur d'onde de l'onde incidente (m)
- ✓ θ : angle de diffraction (degré)

Nos analyses sont effectuées sur un appareil de type Rigaku Mini Flex 600 (LCSCO.Tlemcen).

2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux (BET)²⁷

L'adsorption- désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

La surface spécifique des supports a été déterminée par la BET (Brunauer, Emmet, Teller) à l'aide d'un appareil Quantachrom Nova 1000 (LCSCO, Tlemcen)

Cette méthode repose sur l'adsorption de multicouches de molécules d'azote à 77 K d'une façon que la quantité du gaz adsorbée augmente proportionnellement avec la

Chapitre II : Techniques Expérimentales

pression et donc le tracé d'une isotherme par la suite sera possible qui permet de déduire la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche. Connaissant l'aire occupée par une mole d'azote, on peut alors déterminer la surface spécifique en appliquant la relation suivante :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

Avec :

- ✓ S : La surface spécifique (m²/g).
- ✓ V_m : Volume de gaz adsorbé sur une monocouche (m³).
- ✓ N_A : le nombre d'Avogadro (N_A = 6,023.10²³ mol⁻¹).
- ✓ S' : La surface occupée par une molécule de gaz (pour S'(N₂) = 16,2.10⁻²⁰ m²).
- ✓ V_M : Le volume molaire d'azote (m³/mol).
- ✓ m : Masse de l'échantillon (g).

Le protocole suivi pour effectuer la mesure est comme suit:

Une quantité connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure, puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous azote pour éliminer toute sorte d'impuretés. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé pour quantifier la perte de masse pendant le dégazage. La cellule est ensuite placée dans un poste de mesure puis dans un réservoir d'azote liquide (77 K) pour déterminer l'isotherme d'adsorption.

Le modèle BET permet de quantifier le volume adsorbé dans l'intervalle 0,01 < P/P₀ < 0,35. Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les pores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord dans les pores les plus petits, puis les plus grands. La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption. Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation suivante :

$$d = \frac{4.V}{S} . 10^4$$

Avec :

- ✓ d : diamètre moyen (Å)
- ✓ V : volume poreux totale (cm³/g)
- ✓ S : surface spécifique (m²/g).

V. Procédés d'oxydation avancée

1. Fenton

Dans un erlen, on introduit 0,033 g de catalyseur dans 50mL de solution de Congo Red (10^{-4} M). Le mélange se met sous agitation à température ambiante pendant 30 min. Puis on rajoute 0,025 mL de H_2O_2 .

NB : Pour le suivie cinétique de la dégradation, des prises de 4 mL ont été faites, dans des intervalles de 10 min. La filtration des solutions a été faite par des micros filtres de 0,45 μ m. pour etre passées en analyse UV-visible.

2. Photo catalyse

Dans un ballon tri-col on introduit 0,066 g de catalyseur dans 100 mL de solution du Rouge Congo (10^{-4} M), on laisse le montage sous agitation à température ambiante. Après 30min d'absorption, l'ensemble se met sous irradiation UV et les prélèvements se font de la même façon que pour le procédé Fenton. La lampe possède une puissance électrique de 10 W et longueur d'onde $\lambda = 254$ nm.

3. Photo-Fenton (Hybride)

La performance des catalyseurs a été testée dans la dégradation du colorant Rouge Congo afin d'optimiser les conditions opératoires adéquates qui renferment l'effet de synergie entre les deux procédés Fenton et photo-catalyse déjà cités.

En gardant le même montage précédent (photocatalyse), Dans un ballon tri-col on introduit 0,066 g de catalyseur dans 100mL de solution de Rouge Congo (10^{-4} M), on met le système sous agitation à température ambiante pendant 30 min.

On prélève 4 mL de la solution avant l'ajout de 0,052 mL de H_2O_2 au mélange avec une seringue puis on met l'ensemble sous irradiation UV.

Des prise de 10 mL de la solution ont été prélevées tous les 10 min, ensuite filtrées par un filtre à seringue de 0,45 μ m.

Le suivi de ces procédés a été réalisé par spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde de 496 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. Le pourcentage de dégradation du colorant a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

✓ C_0 : Concentration du colorant initial.

✓ C_e : Concentration du colorant après dégradation.

Différentes solutions ont été préparées avec différentes concentrations de colorant CR jusqu'au 10^{-4} M, des mesures d'absorption UV-Vis à 496 nm ont été effectuées. Les résultats sont représentés sur la Figure I.1. La courbe d'étalonnage ainsi établie est utilisée pour évaluer la concentration du colorant resté dans la solution après adsorption.

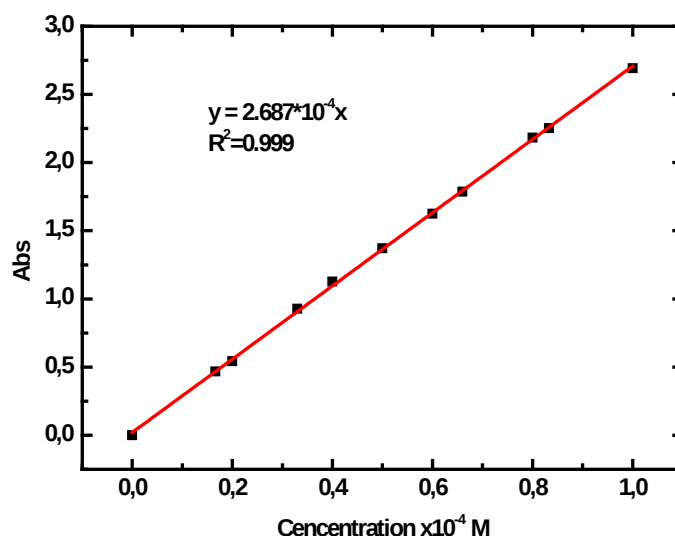


Figure II.1. La courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de CR.

VI. Evaluation des performances catalytiques dans la dégradation

1. Analyse par spectroscopie UV-visible solution

La spectrophotométrie UV-visible est une technique pour identifier une substance chimique et déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière. Ce qui permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbance qui évoluent en fonction du temps de traitement, la bande caractéristique située à une longueur d'onde définie diminue progressivement en fonction du temps d'oxydation jusqu'à la disparition. Cette diminution constitue une preuve de la destruction de la fonction azoïque $N=N$.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité i_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité i du faisceau initial.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine de visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert.

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

A : Absorbance

ϵ : coefficient de d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : épaisseur de la cellule optique

C : la concentration de soluté

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil de type SPECORD 200 PLUS piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS.

2. Analyse par chromatographie ionique

L'apparition des ions inorganiques formés lors de la dégradation du Rouge Congo a été suivie par la chromatographie ionique à une température de 40 °C.

Elle est basée sur l'affinité que les ions en solution ont pour les ions de charge opposée de la phase stationnaire. Cette phase stationnaire est une résine ionique sur laquelle sont liés chimiquement des groupements ioniques.

La phase mobile est une solution aqueuse tamponnée dans laquelle se trouvent les ions possédant les charges opposées à celles de la phase stationnaire.

Les ions ou composés ioniques présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile qui est un éluant de Bicarbonate Carbonate (1,7 mmol de NaHCO_3 /1,8 mmol de NaCl_2O_3) et séparés par effet de leurs interactions avec les sites ioniques de la phase stationnaire. Plus la densité de charge d'un soluté est grande plus il est retenu par la phase stationnaire.

Dans cette étude l'appareil utilisé pour suivre l'analyse des ions minéraux (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- ..) est de type 881 Compact IC pro muni d'un détecteur électrochimique et un suppresseur de type (853 CO_2) pour éliminer la conductivité de l'éluent à la sortie de la colonne et par conséquent augmenté quantification.

3. Spectrométrie d'absorption atomique

La spectroscopie atomique repose sur la mesure d'un analyte transformés à l'état d'atomes libres. Pour cette raison l'échantillon à analyser qui doit être en solution est aspiré par un nébuliseur dont le bus transforme l'échantillon de l'état liquide en un brouillard (aérosol), la flamme ensuite atomise les éléments contenus dans l'aérosol, la flamme est traversée par un faisceau lumineux comportant les longueurs d'ondes typiques adsorbables par l'élément à analyser.

Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont liées à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$\text{Log } I_0/I = KLC$$

- ✓ I_0 : intensité de la radiation incidente.
- ✓ I : intensité transmise.

L'appareil d'absorption atomique utilisée est de type Perkin Elmer AAnalyst 300.

Résultats et Discussion

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons caractériser les catalyseurs à base d'argile intercalé au fer et/ou titane par la technique de BET et DRX, puis examiner leurs performances dans la dégradation de colorants par les procédés d'oxydation avancés.

Nous avons adopté une méthodologie de recherche expérimentale afin d'étudier et optimiser les paramètres influençant la dégradation de ce colorant. Le taux de minéralisation est testé par chromatographie ionique.

II. Caractérisations des matériaux argileux

1. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote (Figure III-1) de la montmorillonite acidifiée et des matériaux préparés présentent une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 conformément à la classification IUPAC ³⁶. Elle traduit la présence des micropores et des mésopores. La surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir de ces isothermes en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative $0,05 < p/p_0 < 0,35$. De même, le volume total des pores (V_t) à partir des isothermes d'adsorption-désorption selon la méthode de BJH ³⁷.

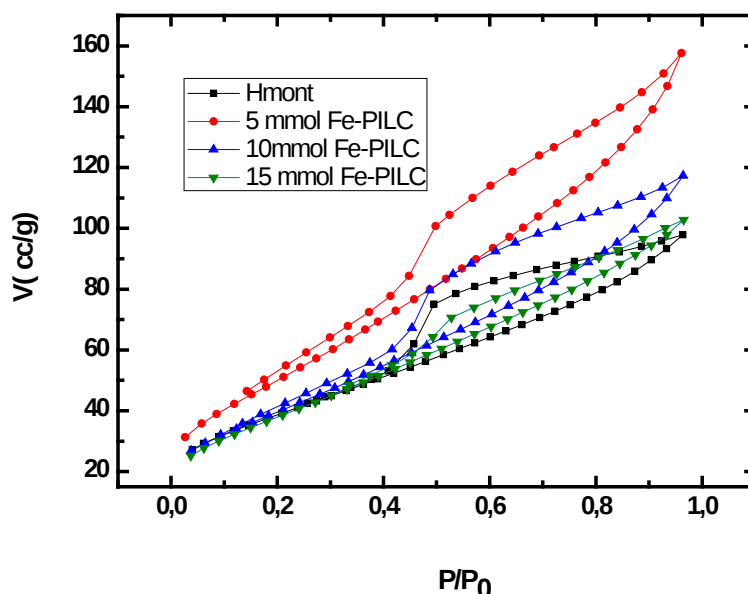


Figure : III-1 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote matériaux argileux.

Le tableau III-1 récapitule les propriétés texturales des matériaux argileux à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET.

Tableau III-1 : Propriétés texturales des matériaux

Matériaux	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_t ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	Diameters des pores (Å)
Hmont	140	0,15	30
5 mmol Fe-PILC	189	0,24	30
10 mmol Fe-PILC	148	0,18	30
15 mmol Fe-PILC	142	0,16	30

S_{BET} surface spécifique ; V_t Volume total des pores; d_p diamètre des pores.

L'argile activée par acide présente une surface spécifique de $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Après l'intercalation de 5 mmol de Fer, cette surface a augmenté $189 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui indique la formation des piliers d'oxyde de Fer dans l'espace interfoliaire. L'interaction de 10 mmol et 15 mmol de Fer n'a pas montré un changement de la surface par rapport à la montmorillonite activée par acide, mais une baisse par rapport au matériau 5 mmol Fe-PILC. Ce résultat peut être expliqué par la formation d'une structure désordonnée au-delà de 5 mmol de Fer³⁸.

D'après les résultats illustrés dans le **Tableau III-1**, nous remarquons aussi une augmentation du volume totale des pores après l'intercalation de Fer. L'augmentation est plus grande lors de l'intercalation de 5 mmol que 10 et 15 mmol de Fer dont les volumes totaux des pores sont respectivement 0,24, 0,18 et 0,16 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$.

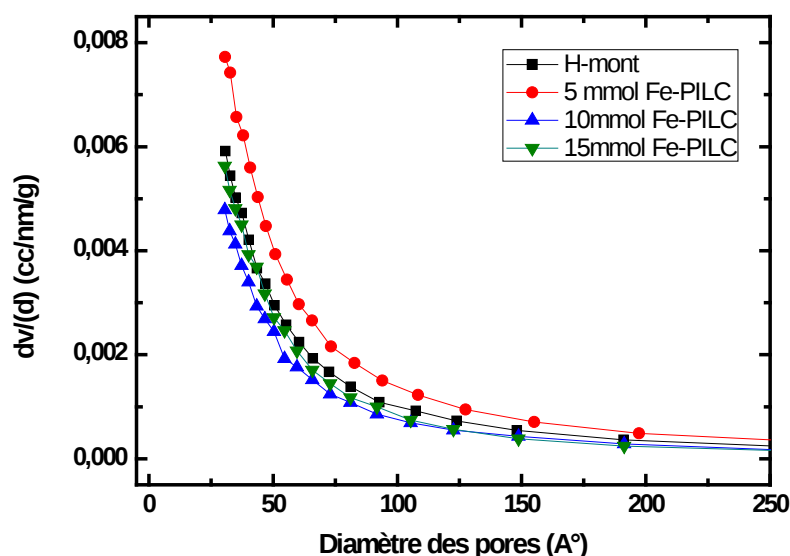


Figure : III-2 : Distribution des diamètres de pores

La distribution des diamètres de pores (Figure III-2) montre que le diamètre est majoritairement centré entre 20 et 50 Å ce qui confirme la prédominance des mésopores.

2. Analyse structurale

Les catalyseurs X Fe-PILC (10, 15 mmol) ont été préparés et fournis par Mademoiselle Khaldi khadidja maître de recherche B, au laboratoire LCSCO (Tlemcen).

La Figure III-3 présente Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux à base de montmorillonite.

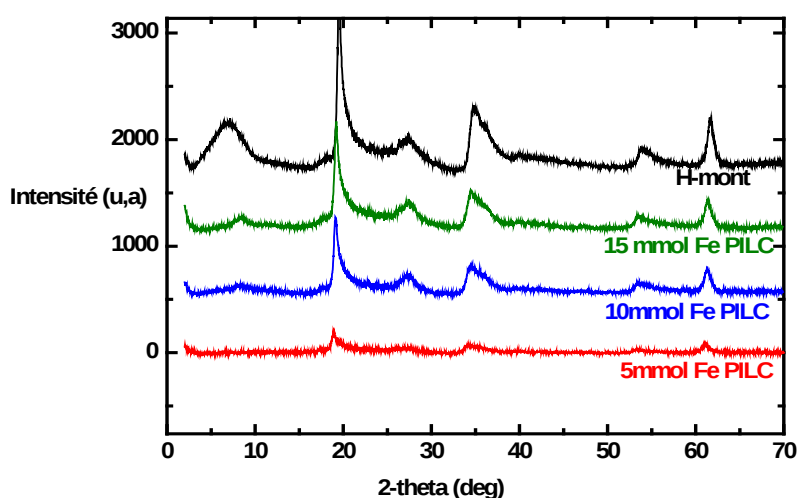


Figure III.3 : Diffractogrammes des échantillons

Les diffractions caractéristiques de la montmorillonite ($19,7^\circ$; $35,55^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°) sont principalement observées pour tout nos matériaux³⁹.

L'analyse de diffraction des Rayons-X des échantillons montre que la montmorillonite activée par acide présente un pic de diffraction à $2\theta = 6,9^\circ$ qui correspond à l'espace basal $d_{001} = 16 \text{ Å}$ incluant l'espace interfoliaire et l'épaisseur du feuillet. Lors de l'incorporation de 5 mmol de Fer nous nous supposons que le pic précédent est déplacé vers les valeurs des angles les plus petites inférieures à $2\theta = 2^\circ$, ce qui indique que des piliers de Fe ont été insérés dans les intercalaires de l'argile.

Nous remarquons que tous nos matériaux ne présentent pas les diffractions de l'oxyde de fer intercalé à $2\theta = 33,28^\circ$; $35,74^\circ$; $49,49^\circ$; $54,23^\circ$; $62,26^\circ$ ⁴⁰. Par contre nous avons noté une diminution des intensités des pics de l'argile, ce qui confirme l'intercalation⁴.

Les diagrammes enregistrés pour les échantillons pontés Fe-PILC (10, 15 mmol) révèlent le déplacement du pic basal (001) vers les valeurs élevées et par conséquent une diminution de la distance interfoliaire est notée (tableau III.2). Ce qui peut être expliqué par le dépôt et l'intercalation des espèces de fer sur la montmorillonite de façon aléatoire ce qui va engendrer une structure désordonnée³⁸. Ce résultat a été confirmé par la BET où la surface spécifique du matériau 10 et 5 mmol Fer-PILC ne change presque pas.

Tableau III.2 : Espaces interfoliaires des matériaux argileux

Matériaux	Espace basal (d_{001}) (Å)
H-mont	16
5 mmol Fe-PILC	/
10 mmol Fe-PILC	
15 mmol Fe-PILC	

III. Résultats des tests catalytiques

1. Etude de l'oxydation de Rouge Congo par PAOs

Pour améliorer l'efficacité de traitement des eaux usées, nous nous sommes intéressées au couplage Fenton et la photocatalyse en mettant en œuvre l'effet de synergie qui devrait aboutir à des meilleurs taux de dégradation par rapport aux processus individuels déjà cités.

Les mêmes paramètres de fonctionnement ont été appliqués dans les procédés Fenton hétérogène, Photocatalyse, Hybride (Photo-Fenton), pour comparer leurs efficacités dans la dégradation de notre échantillon. Ces paramètres sont résumés dans le tableau III.3.

Le tableau III.3 : Conditions opératoires des différents procédés d'oxydation avancée

	[CR] (mol/L)	V _{H2O2} (mL)	Masse catalyseur (g)	Temps (min)	V _{solution} (mL)
Fenton Hétérogène	10 ⁻⁴	0,025	0,033	120	50
Photocatalyse	10 ⁻⁴	/	0,067	90	100
Hybride ou Photo-Fenton	10 ⁻⁴		0,067	90	100

La comparaison des résultats des différents catalyseurs dans les procédés Fenton, Photocatalyse, Photo-Fenton (Hybride), illustre que le taux de dégradation du colorant est plus rapide dans le cas du procédé hybride. Ce qui peut être expliqué par un effet de synergie entre les deux procédés se résumant par la présence à la fois des rayons UV, de l'oxydant et du catalyseur. Nous signalons qu'une dégradation négligeable a été observée en présence de l'argile intercalée au titane seul ou avec du fer dans le fenton. En présence d'irradiation UV la dégradation croît avec les différents matériaux. Les rendements obtenus sont illustrés dans le tableau III.4.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Le tableau III.4 : Rendements obtenus lors l'application des procédés d'oxydation avancés avec différents catalyseurs.

Catalyseurs	R _{Fenton hétérogène} (%)	R _{Photocatalyse} (%)	R _{Hybride} (%)
Hmont	17	27	68
5mmol Fe-Hmont	30	36	85
10mmol Fe-Hmont	8	43	92
15mmol Fe-Hmont	10	33	81
5mmol Ti-Hmont	0	36	76
10mmol Ti-Hmont	0	38	78
15mmol Ti-Hmont	0	43	90
1 % Fe/Ti-Hmont	0	42	66
5 % Fe/Ti-Hmont	0	37	81
10 % Fe/Ti-Hmont	0	36	75

D'après le tableau III.4 ci-dessus, on remarque que le catalyseur hétérogène à base de la montmorillonite acidifiée et intercalée au fer (10 mmol Fe-PILC) s'avérait être le meilleur en procédé hybride.

La cinétique des trois procédés de dégradation du CR sur le 10 mmo Fe-PILC est résumée dans la figure III.4

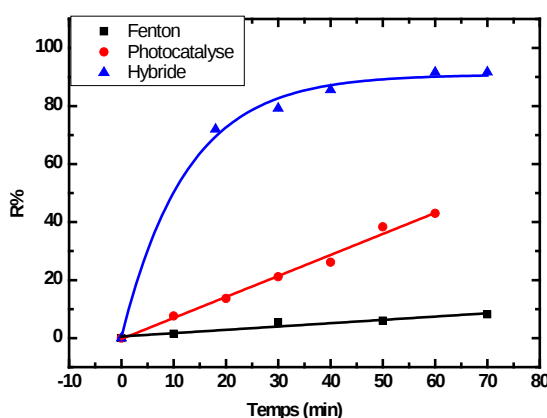


Figure III.4 : Performance catalytique du 10 mmol Fe-PLC dans les trois procédés d'oxydation.

Il ressort de la Figure que la réaction de Fenton hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) n'est pas aussi efficace que la photocatalyse (UV/Fe^{2+}) pour la dégradation du Rouge Congo. Nous notons qu'après 60 minutes de réaction nous avons toujours 92 % du colorant dans le procédé Fenton hétérogène et 57 % en présence d'irradiation UV. Une augmentation de l'efficacité d'élimination du RC s'est produite avec la réaction en combinant les deux procédés (hybride). En effet nous avons atteint une dégradation de l'ordre de 92 %. De plus la formation des radicaux hydroxyles par décomposition de peroxyde d'hydrogène catalysé par des ions ferreux (fenton) semble moins efficace que la photocatalyse en absence de H_2O_2 ou l'élimination passe de 8 % à 43 % seulement.

2. Comparaison entre les procédés d'oxydation avancés

De cette figure nous allons faire une comparaison entre la photochimie qui se passe en présence de la molécule organique, l'oxydant H_2O_2 et les rayonnements UV, et la photolyse qui se passe seulement en présence la molécule organique et les rayonnements UV. D'après la figure III.5. on remarque bien que le procédé photochimique (73 %) est meilleur que le procédé photolytique (44 %) en raison de la présence des rayonnements UV et de l'oxydant, ce qui permet la création in situ et rapide des radicaux hydroxyles, contrairement à la photolyse qui se repose seulement sur la dégradation directe par rayons UV.⁴¹

Lors l'addition du catalyseur (hybride) le taux d'élimination accroit à 92 %, cette augmentation dû à la quantité d'ions Fe^{2+} impliqués dans ce procédé ce qui, à son tour augmente le nombre des radicaux²⁶

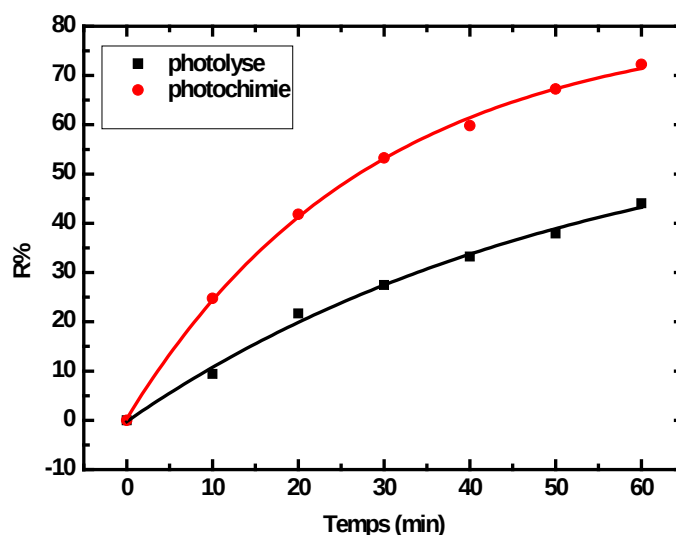


Figure III.5 : Dégradation du Rouge Congo par photolyse* et Photocchimie**.

* : UV + [CR]. ** : UV + [CR] + H_2O_2

3. Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant par méthode du plan factoriel complet :

L'objectif de cette partie d'étude est de rechercher les conditions optimales de la décoloration et la dégradation du Rouge Congo par procédé photo-Fenton, en utilisant un modèle expérimental, suivie d'une estimation de l'effet de chaque facteur sur la réponse ainsi que la façon dont l'effet de chaque facteur varie avec le changement de niveau.

Pour cela cinq facteurs ont été choisis pour construire un plan factoriel complet a deux niveaux noté 2^5 (32 essais). Le tableau III.5 illustre le domaine expérimental retenu pour cette étude. Les essais sont réalisés en accord avec le plan d'expériences et les résultats sont notés dans le tableau III.6.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.5 : Facteurs et domaine d'étude.

Variables	Facteurs	Niveaux		
		Bas (-1)	Centre(0)	Haut (+1)
X ₁	PH	3	6.5	10
X ₂	[CR] (mol/L)	10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
X ₃	V _{H2O2} (mL)	0,017	0,052	0,087
X ₄	Masse catalyseur (g)	0,033	0,066	0,099
X ₅	Temps (min)	10	30	50

Tableau III.6 : Plan factoriel 2⁵ et résultats expérimentaux

Essai n°	X ₁ = pH	X ₂ = [CR] (mol/L)	X ₃ = V _{H2O2} (mL)	X ₄ = Masse _{catalyseur} (g)	X ₅ = Temps (min)	R (%)
1	-	-	-	-	-	60
2	+	-	-	-	-	83
3	-	+	-	-	-	04
4	+	+	-	-	-	22
5	-	-	+	-	-	35
6	+	-	+	-	-	88
7	-	+	+	-	-	24
8	+	+	+	-	-	30
9	-	-	-	+	-	35
10	+	-	-	+	-	77
11	-	+	-	+	-	18
12	+	+	-	+	-	22
13	-	-	+	+	-	10
14	+	-	+	+	-	81
15	-	+	+	+	-	35
16	+	+	+	+	-	41
17	-	-	-	-	+	64
18	+	-	-	-	+	92
19	-	+	-	-	+	14
20	+	+	-	-	+	58
21	-	-	+	-	+	53
22	+	-	+	-	+	94
23	-	+	+	-	+	44
24	+	+	+	-	+	80
25	-	-	-	+	+	58
26	+	-	-	+	+	91
27	-	+	-	+	+	22
28	+	+	-	+	+	75
29	-	-	+	+	+	32
30	+	-	+	+	+	89
31	-	+	+	+	+	45
32	+	+	+	+	+	87

Chapitre III : Résultats et Discussions

L'équation polynomiale basée sur le modèle mathématique avec cinq paramètres et leurs interactions peuvent être donnés sous l'expression suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_5X_5 + b_{12}X_1X_2 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{25}X_2X_5$$

L'effet moyen et les effets principaux et d'interaction sont calculés à partir de logiciel Design Expert. Les résultats sont affichés dans le tableau III.7

Tableau III.7 : Quantification des effets et leurs interactions significatives

Effet moyen	Effets principaux	Effets d'interaction
$b_0 = 51,97$	$b_1 = (\text{pH}) = 17,41$ $b_2 = [\text{CR}] = -13,16$ $b_5 = (\text{temps}) = 10,41$	$b_{12} = -4,34$ $b_{23} = 7,16$ $b_{24} = 5,16$ $b_{25} = 3,91$

$$b_3 = V_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (mL)} ; b_4 = \text{Masse du catalyseur (g)}$$

Notons que les paramètres $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et la masse du catalyseur ne sont pas significatifs car leurs domaine de confiance comprend la valeur zéro. De même pour les autres interactions.

D'après les résultats obtenus la réponse Y (rendement) peut être corrélée aux variables X_i par l'équation du modèle suivant :

$$Y = 51,97 + 17,41 X_1 - 13,16 X_2 + 10,41 X_5 - 4,34 X_1X_2 + 7,16 X_2X_3 + 5,16 X_2X_4 + 3,91 X_2X_5$$

Les effets les plus influençant par rapport à leurs valeurs prises en valeurs absolus sont : $\text{pH} > [\text{CR}] > \text{Temps}$. Notons que la masse de catalyseur et le volume de H_2O_2 n'ont pas d'effets sur les résultats. Pour les interactions binaires nous remarquons quatre effets importants ou la concentration en colorant a un effet avec $V_{\text{H}_2\text{O}_2}$, masse de catalyseur, le temps et le pH de la solution sauf que son influence est négative sur le taux de dégradation du polluant organique.

Ces effets ont été calculés par le logiciel Design Expert avec coefficient de corrélation $R^2 = 0,90$.

4. Optimisation de la minéralisation de Rouge Congo

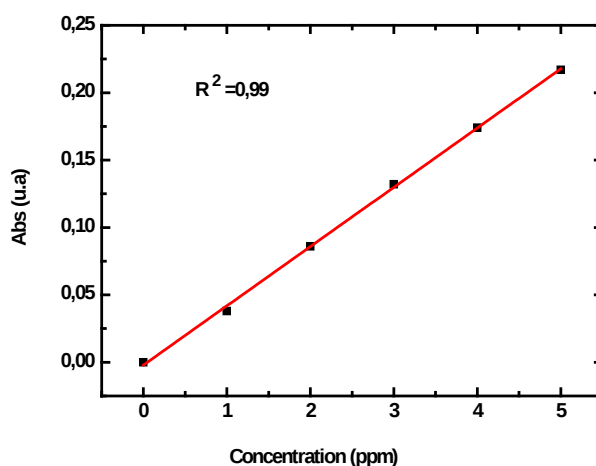
Les conditions optimales pour la dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-fenton sont résumé dans le tableau ci dessous.

Rendement (%)	pH	[CR] (mol/L)	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (mL)	Masse catalyseur (g)	Temps (min)
100	+1	0	-1	0	+1

5. Etude analytique

a) Spectroscopie d'absorption atomique SAA

L'absorption atomique est utilisée pour déterminer la quantité du fer intercalée dans la montmorillonite activée par acide et pour mesurer la quantité lixiviée. Pour cela nous avons mesuré la concentration de fer qui reste dans les solutions des expériences (CI, 16, 15) la concentration de Fer (Fe) est déterminée en appliquant une longueur d'onde 248,3 nm. La gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 1 à 5 ppm. Nous avons préparé cinq solutions étalons : 1, 2, 3, 4 et 5 ppm. La figure III.6 Présente la courbe d'étalonnage.



La figure III.6 : Courbe d'étalonnage

Nous avons analysé par absorption atomique trois échantillons contenant 10 mmol Fe-PILC dans les mêmes conditions cités, le tableau III.7 si dessous présente les résultats de l'analyse.

Tableau III.7 : Lixiviation du 10 mmol Fe-PILC par absorption atomique

Echantillons	Concentration du fer (mg.L ⁻¹)	Lixiviation du fer (%)
Échantillon CI*(pH = 6,5)	0,057	0,5
Échantillon 16** (pH = 10)	0,124	0,7
Échantillon 15** (pH = 3)	0,872	5,0

* Concentration massique théorique du catalyseur = 660 mg/L, concentration théorique du fer dans le catalyseur = 11,748 mg/L, Temps = 8 h.

** Concentration massique théorique du catalyseur = 990 mg/L, concentration théorique du fer dans le catalyseur = 17,622 mg/L, Temps = 1 h.

Ces résultats montrent que la lixiviation du fer reste minimale dans un milieu neutre ou basique ce qui indique une bonne intercalation de notre métal lors de la préparation. En milieu acide la lixiviation est plus importante mais reste toujours faible.

b) Chromatographie ionique

La minéralisation de notre colorant implique sa conversion en dioxyde de carbone, H₂O et ions minéraux (NO₃⁻, SO₄²⁻) provenant respectivement de leurs atomes d'azote et de soufre de la structure initiale.

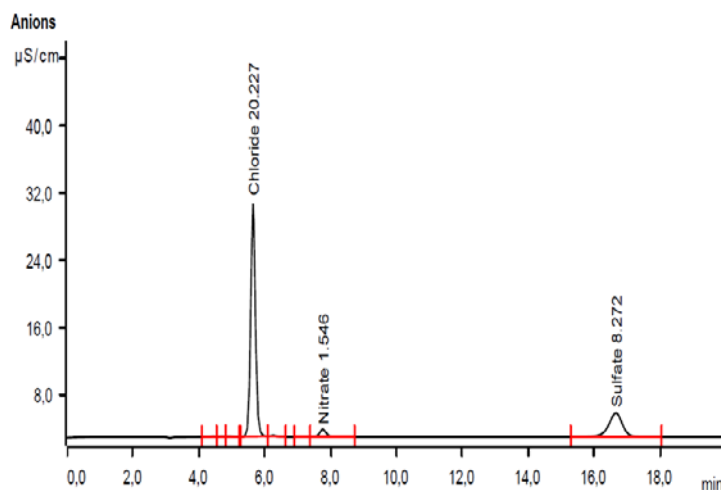


Figure III.6 Chromatogramme ionique.

Les calculs de la minéralisation sont effectués par les étapes suivantes :

$$\text{Pour : } \begin{cases} [\text{CR}] = 5.10^{-5} \text{ M} \\ V_{\text{CR}} = 100 \text{ mL} \\ M_{\text{CR}} = 696,66 \text{ g/mol} \end{cases}$$

A partir de la relation (1) :

$$m = C.V.M \quad (1)$$

On obtient :

$$\begin{array}{lll} m = 3,483.10^{-3} \text{ g} & & \\ 3,483.10^{-3} \text{ g} & \longrightarrow & 100 \text{ mL} \\ 34,83 \text{ mg} & \longrightarrow & 1000 \text{ mL} \\ 1 \text{ mol CR} & \longrightarrow & 2 \text{ mol SO}_4^{2-} \\ 34,83 \text{ mg/L} & \longrightarrow & X = 69,66 \text{ mg/L} \end{array}$$

Le pourcentage de minéralisation est obtenu en basant sur la relation (2)

$$\frac{[\text{concentration expérimentale}]}{[\text{concentration théorique}]} * 100 = \text{minéralisation \%} \quad (2)$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{expérimentale}} = 8,3 \text{ mg/L. (valeurs fournie par chromatographie ionique)}$$

$$\frac{8,3}{69,66} * 100 = 12 \%$$

Les ions nitrates sont calculés suivant les mêmes étapes précédentes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Le tableau suivant résume le pourcentage de minéralisation :

Le tableau III.8 : Pourcentage de minéralisation en NO_3^- , SO_4^{2-}

	Nitrate (%)	Sulfate (%)
Échantillon CI*	01	12

Il ressort de ce tableau que les ions nitrates commencent à se former avec de très faible quantité après 8 h de réaction alors que la concentration en sulfate s'élève à environ 12 %.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif de cette étude est l'élimination du Rouge Congo (CR) qui est un colorant synthétique, toxique et nocif présent dans les effluents de l'industrie textile par les procédés d'oxydation avancée (Fenton, photo-catalyse, hybride). Cette dégradation est basée sur la propriété hautement oxydante, la réactivité et la non sélectivité des radicaux hydroxyles produits dans le milieu et leur capacité de dégrader les polluants organiques persistants.

Ce travail est divisé en deux volets. Le premier volet concerne la préparation des différents catalyseurs à base d'argile de type montmorillonite modifiée au fer et/ ou titane afin de développer un catalyseur efficace dans la dégradation de notre colorant. L'évolution des propriétés structurale et texturale a été examinée à l'aide de plusieurs techniques (DRX, BET, SAA).

L'argile utilisée est la Bentonite issue de Hammam Boughrara (carrière de Roussel), en raison des caractéristiques qu'elle présente telles que : la surface spécifique, la capacité d'échange cationique, son faible coût et sa disponibilité.

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur à base de montmorillonite acidifiée et intercalée au fer (10mmol Fe-PILC) est le plus performant dans la dégradation du Rouge Congo par le procédé Photo-Fenton. Nous obtenons une dégradation de 92 % du CR après 60 minutes de réactions ce qui dénote l'effet synergique en présence des espèces du fer et d'oxydant (H_2O_2) utilisés en procédé Fenton et les rayonnements UV utilisés en photo-catalyse. On peut donc déduire que la combinaison de ces deux procédés d'oxydation améliore d'avantage la dégradation.

Le deuxième volet se concentre sur l'optimisation de la dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton en appliquant un model expérimental complet de l'ordre 2^5 pour évaluer les effets des facteurs influençant le taux de dégradation. Les facteurs étudiés sont : le pH du milieu (X_1), la concentration de la solution (X_2), le volume en H_2O_2 (X_3), la masse du catalyseur (X_4) et le temps de réaction (X_5). Les effets individuels ainsi que les interactions des facteurs influençant ont été testés. Nous constatons que les conditions idéales pour une dégradation totale sont les suivants :

pH =10 ; $[CR] = 5.10^{-5}M$; $V_{H_2O_2}=0,025\text{ mL}$; $t_{Réaction} = 50\text{ min}$; $m_{catalyseur} = 0,066\text{ g}$.

Le suivi du taux de minéralisation a été révélé par chromatographie ionique après 8 h de réaction en photo-Fenton est à l'ordre de 12 % en SO_4^{2-} et 1 % en NO_3^- ce qui montre que le Rouge Congo a été partiellement minéralisé.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Ammuri, A.; Hejiouej, S.; Ziat, K.; Saidi, M., Dégradation photo-catalytique d'un colorant azoïque, orange de méthyle, par une suspension aqueuse de trioxyde de bismuth (photodegradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide). *Material Environmental Science* **2014**, 5, 2066-2072.
2. Fatimah, I.; Sumarlan, I.; Alawiyah, T., Fe(III)/TiO₂-Montmorillonite Photocatalyst in Photo-Fenton-Like Degradation of Methylene Blue. *International Journal of Chemical Engineering* **2015**, 1-9.
3. De Leon, M. A.; Sergio, M.; Bussi, J.; de la Plata, G. B. O.; Cassano, A. E.; Alfano, O. M., Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22 (2), 864-869.
4. Fida, H.; Zhang, G.; Guo, S.; Naeem, A., Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, 490, 859-868.
5. Pignatello, J. J.; Oliveros, E.; MacKay, A., Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology* **2006**, 36 (1), 1-84.
6. Gaffour, H.; Mokhtari, M., Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂ + Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates* **2016**, 42 (6), 6025-6038.
7. Herrmann, J.-M., Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, 99 (3), 461-468.
8. Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A., Photocatalytic degradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2002**, 77 (1), 102-116.
9. Ameta, S.; AMETA, R.; Vardia, J.; AMETA, R.; Ali, Z., Photocatalysis: a frontier of photochemistry. *Journal of the Indian Chemical Society* **1999**, 76 (6), 281-287.
10. Amrin, A. R., Photocatalytic Oxidation of Congo Red Dye by Using Co₂O₃–Cr₂O₃ as a Photocatalyst. *Mesopotamia Environmental* **2016**, 2, 66-74.
11. Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K., Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets. *Water Research* **2001**, 35 (4), 1022-1028.
12. Herrmann, J.-M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* **1999**, 53 (1), 115-129.

Références Bibliographiques

13. Guggenheim, S.; Martin, R., Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals* **1995**, 43 (2), 255-256.
14. Tizaoui, K. Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de Magister, Université A. Belkaid-Tlemcen, 2013.
15. Ng, E.-P.; Mintova, S., Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 114 (1), 1-26.
16. (a) Meguedad, K. Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO₂ Degussa P25 et argile pontée au titane. Lyon 1, 2009; (b) Luckham, P. F.; Rossi, S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in colloid and interface science* **1999**, 82 (1), 43-92.
17. Benchabane, A. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères. Université Louis Pasteur (Strasbourg), 2006.
18. Tabak, A.; Afsin, B.; Aygun, S.; Koksall, E., Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, 87 (2), 377-382.
19. El-Batouti, M.; Sadek, O. M.; Assaad, F. F., Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 259 (2), 223-227.
20. Boudjemaa, S., Préparation et caractérisation du Vox supporté sur la Bentonite intercalée au chrome application à l'époxydation du cyclohexène. **2011**.
21. Kadouche, S. Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux. Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou, 2013.
22. Arfaoui, J.; Boudali, L. K.; Ghorbel, A., Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading. *Applied Clay Science* **2010**, 48 (1), 171-178.
23. Fang, J.; Huang, X.; Zhang, Q.; Chen, J.; Wang, X., Study on the surface speciation of Fe-pillared montmorillonite and mechanism of its photocatalytic effect on degradation of ionic dye rhodamine-B. *Applied Surface Science* **2016**, 360, Part B, 994-998.
24. Djellabi, R.; Ghorab, M. F.; Cerrato, G.; Morandi, S.; Gatto, S.; Oldani, V.; Di Michele, A.; Bianchi, C. L., Photoactive TiO₂-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry* **2014**, 295, 57-63.

Références Bibliographiques

25. Sahel, K.; Bouhent, M.; Belkhadem, F.; Ferchichi, M.; Dappozze, F.; Guillard, C.; Figueras, F., Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. *Applied Clay Science* **2014**, 95, 205-210.
26. Li, Y. M.; Lu, Y. Q.; Zhu, X. L., Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 132 (2-3), 196-201.
27. Amrin, A. R., Photocatalytic oxidation of congo red dye by using Co₂O₃-Cr₂O₃ as a Photocatalyst. *environ. j* **2016**, 2 (2), 66-74.
28. Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Université de Marne la Vallée, 2008.
29. Bauer, C.; Jacques, P.; Kalt, A., Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, 140 (1), 87-92.
30. Mansour, H. B.; Boughzala, O.; Barillier, D.; Chekir-Ghedira, L.; Mosrati, R., 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* **2011**, 24 (3), 209-238.
31. Tsuda, S.; Matsusaka, N.; Madarame, H.; Ueno, S.; Susa, N.; Ishida, K.; Kawamura, N.; Sekihashi, K.; Sasaki, Y. F., The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* **2000**, 465 (1), 11-26.
32. Makhoukhi, B.; Didi, M. A. Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles. thèse doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008.
33. Trikitiwong, P.; Sukpirom, N.; Shimazu, S.; Chavasiri, W., Iron oxide-pillared clay catalyzed the synthesis of acetones from epoxides. *Catalysis Communications* **2014**, 54, 104-107.
34. Arfaoui, J.; Boudali, L. K.; Ghorbel, A., Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol. *Catalysis Communications* **2006**, 7 (2), 86-90.
35. (a) Brindley, G.; Brown, G., Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society, London, Monograph, 5, 495. PP: 1980; (b) Guinier, A., *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod: 1964.
36. Sing, K. S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry* **1985**, 57 (4), 603-619.

Références Bibliographiques

37. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical society* **1951**, 73 (1), 373-380.
38. Fatimah, I.; Nurkholifah, Y. Y., Physicochemical and Photocatalytic Properties of Fe-Pillared Bentonite at Various Fe Content. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* **2016**, 11 (3), 398-405.
39. Dali, A.; Rekkab-Hammoumraoui, I.; Choukhou-Braham, A.; Bachir, R., Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay. *Rsc Advances* **2015**, 5 (37), 29167-29178.
40. Hammoumraoui, I. Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques. Université A. Belkaid-Tlemcen, 2010.
41. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A., Photochemical processes for water treatment. *Chemical reviews* **1993**, 93 (2), 671-698.