



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ DE TLEMCE

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

OUARI WEFA

sur le thème

Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée

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

Président	M ^r BENABDELLAH Mohammed	MCB à l'Université de Tlemcen
Encadreur	M ^r CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur à l'Université de Tlemcen
Examineurs	M ^{me} AZZI Hadjer	MCB au C.Universitaire d'Ain Temouchent
	M ^{me} REKKAB Ilhem	MCA à l'Université de Tlemcen

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

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen dirigé par Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Nourredine professeur à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

Je tiens tout d'abord à remercier mon encadreur, Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Aberrahim professeur à l'Université de Tlemcen, pour toute la diligence qu'il m'a consentis tout au long de l'élaboration de ce mémoire par ses encouragements et ses précieux conseils.

Je voudrais, aussi, remercier très sincèrement Monsieur BENABDELLAH Mohamed Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également Madame REKKAB Ilhem Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle a bien voulu me réserver en acceptant de juger ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude à l'égard de Madame AZZI Hadjer Maître de conférences centre universitaire d'Ain Temouchent, pour l'honneur qu'elle m'offre en acceptant de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur HAREK et Monsieur DIDI pour nous avoir accordés le droit de passer plusieurs analyses au niveau de leurs laboratoires.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude à tous mes enseignants pour la bonne formation qu'on m'a transféré durant ces deux dernières années, les professeurs R.Bachir, S.Bedrane, K.Bendahou, I.Chérif, A.Choukchou Braham, S.Korso et I.Rekkeb pour leurs efforts déployés ainsi que leurs dévouements.

Finalement, j'adresse mes sincères remerciements à Mademoiselle RABAH Hafsa sans oublier tous mes amis du laboratoire (LCSCO) : Fatima, Amina ainsi que tant d'autres pour les bons moments passés et la bonne collaboration pour l'élaboration de ce mémoire.

Remerciements

Dédicaces

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour inconditionnel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis ma naissance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.

Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez.

Puisse Dieu, le tout Puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes chers frères et sœurs

Sarah la prunelle de mes yeux, la douce au cœur si grand.

Ismail le plus gentil, attentionné, cool, compréhensif et le plus généreux des frères.

Ziad le petit homme de la maison, l'étincelle de bonheur.

Walid le grand frère que la vie m'a offert.

En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite pleins de petits bonheurs successifs.

A ma petite nièce chérie Dalia.

Je ne saurais exprimer tout l'amour que j'ai pour toi, ta joie et ta gaieté nous comblent de bonheurs

A tous mes amis en souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble.

Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

« Le succès c'est tomber sept fois, se relever huit »

Lao-tseu

Sommaire

Introduction générale.....	1
I.1. Généralités sur les colorants	3
I.1.1. Historique des colorants.....	3
I.1.2. Définition des colorants.....	3
I.1.3. Classification chimique	4
I.1.5. Toxicité des colorants azoïques	4
I.2. Aperçu sur le congo-red.....	5
I.2.1. Historique	5
I.2.2. Structure du congo-red	5
I.2.3. Utilisation	5
I.2.4. Toxicité	5
I.3. Procédés de traitement des colorants	6
I.3.1. Les méthodes physiques.....	6
I.3.2. Les méthodes chimiques	7
I.4. Les procédés d'oxydation avancée « POAs ».....	7
I.5. Génération des radicaux OH[•]	8
I.5.1. Procédé Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	9
I.5.2. Procédé Photo-Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	9
I.5.3. Photo-catalyse hétérogène avec TiO ₂	10
I.6. Catalyseurs.....	11
I.7. Travaux effectués par POAs	12
I.8. Conclusion.....	13
II.1. Produits chimiques	15
II.2. Synthèse du catalyseur	15
II.2.1. Préparation de l'argile K10 intercalée au fer ²⁷	15
II.2.2. Catalyseurs utilisés	15
II.2.3. Testes catalytiques	15

Sommaire

II.3. Réacteur photochimique	16
II.4. Les techniques analytiques	17
II.4.1. Analyse par spectrométrie UV-visible.....	17
II.4.2. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET)	17
II.4.3. Diffraction des Rayons X (DRX)	19
II.4.4. Analyse par chromatographie ionique (CI)	19
II.4.5. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)	19
III.1. Caractérisation du matériau argileux	21
III.1.1. Analyse texturale	21
III.1.2. Analyse structurale	22
III.1.3. Résultats des testes catalytiques	23
III.2. Conclusion.....	30
Conclusion générale	31

Liste de Figures

Figure 1: Structure de rouge congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).....	5
Figure 2: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles ⁶	8
Figure 3: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photo-catalytique ¹⁷	10
Figure 4: Structure de la Montmorillonite	11
Figure 5: Types d'isothermes et boucles d'hystérésis (IUPAC)	18
Figure 6: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)	19
Figure 7: Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote	21
Figure 8: Distribution poreuse par la méthode BJH	21
Figure 9: Diffractogrammes des matériaux argileux	23
Figure 10: Comparaison entre les rendements du catalyseur optimal	25
Figure 11: Courbe d'étalonnage	28
Figure 12 : Chromatogramme de l'expérience au centre.....	29

Liste de Tableaux

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	3
Tableau 2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile	6
Tableau 3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	7
Tableau 4: Principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH [•]	8
Tableau 5: Travaux publiés.	12
Tableau 6: Produits chimiques utilisés.	15
Tableau 7: Facteurs étudiés avec les niveaux correspondants	16
Tableau 8: Propriétés texturales des matériaux argileux à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N ₂ par la méthode BET.....	22
Tableau 9: Conditions opératoires de différents paramètres	23
Tableau 10: Rendements obtenus avec différents catalyseurs	24
Tableau 11: Facteurs étudiés avec les niveaux correspondants	26
Tableau 12: Plan d'expériences et réponses	26
Tableau 13: Quantification des effets et leurs interactions significatives	27
Tableau 14: Paramètres optimaux	27
Tableau 15: Résultats de l'analyse de la concentration du fer par Absorption Atomique	28
Tableau 16: Résultats Chromatographie ionique	30

L'eau est le principal élément à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que sa disparité prend une grande place dans le développement de la société. C'est la substance la plus présente sur terre mais le pourcentage d'eau douce (2,53 %) reste minime par rapport au 75 % de la quantité globale. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable, dont 30 millions sur le pourtour du bassin méditerranéen ¹.

De nouvelles utilisations sont venues s'ajouter aux usages traditionnels de l'eau tels que les activités agro-industrielles ; durant les 50 dernières années nous avons pu assister à l'apparition de la pollution des eaux dues aux effluents industriels.

Face à cette situation, les ressources en eau sur terre étant limitées, la problématique de la dépollution de l'eau gagne de l'importance. Les traitements biologiques généralement connus ne permettent pas de traiter tous les types de contaminant principalement ceux des eaux usées industrielles qui pour la plupart contiennent des composés organiques persistant. Les métaux lourds et les colorants organiques sont connus comme étant des polluants fréquents qui par leurs toxicités représentent un réel danger pour la faune et la flore.

Dans les industries textiles les colorants sont le principal élément de la production, plus de 0,7 millions de tonnes de colorants organiques sont produits annuellement dans le monde entier. Autrement dit, plus de 10000 types de colorants et pigments sont utilisés dans ces industries ².

Pour remédier au problème de pollution des colorants organiques, les méthodes physico-chimiques ont toujours été considérées comme une alternative propre et peu productrice de déchets. Néanmoins elles restent des méthodes qui plus au moins ont plus d'inconvénients que d'avantages d'où la recherche de nouvelles méthodes complémentaires ou amélioratrices utilisant de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancés (POAs) : il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation totale d'un grand nombre de polluants organiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à trois types d'POAs :

- Le Procédé Fenton hétérogène
- La photo-catalyse
- Le procédé photo-Fenton hétérogène

Introduction Générale

Ces procédés utilisent des réactifs relativement peu coûteux et non toxiques, et ont un fort potentiel d'application industrielle.

Dans le premier chapitre nous présentons une mise au point bibliographique ainsi que les travaux et les connaissances acquises à ce jour sur les réactions de Fenton et photo-Fenton et en photo-catalyse. Dans le deuxième chapitre nous présentons la partie expérimentale ainsi que les analyses effectuées. Le troisième chapitre comporte les résultats et les discussions sur les testes catalytiques.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants

I.1.1. Historique des colorants

L'histoire nous rapporte que les colorants existent depuis l'ère des pharaons et même bien avant. Ils étaient utilisés principalement pour les peintures murales ainsi que dans divers objets de la vie quotidienne.

Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle : ceux à base de plantes telles que l'alizarine et l'indigo, qui ont toujours servi pour le textile, mais aussi l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre connus sur les dalles, les toiles et les ustensiles de cuisine.

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856, quand le chimiste W. H. Perkin a découvert accidentellement le « mauve » (aniline) en essayant de synthétiser la quinine artificielle pour soigner la malaria, d'où le lancement d'une production après avoir breveté son invention. Depuis ce jour l'apparition de nouveaux colorants n'a cessé d'augmenter surtout après la découverte de la molécule du benzène en 1865 par Kekulé ³. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales ⁴. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre.

I.1.2. Définition des colorants

Tous les composés aromatiques qui absorbent l'énergie électromagnétique et qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués).

Ils comprennent deux composantes principales:

- les chromophores, responsables de la production de la couleur ;
- les auxochromes sont des groupements ionisables de types -NH₂, -OH, -COOH et -SO₃H qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison entre le colorant et le substrat ⁵.

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

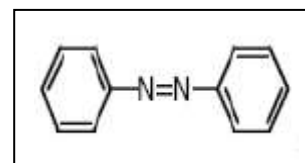
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.1.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**tableau 1**)⁵.

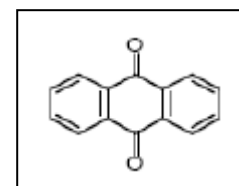
I.1.3.1. Colorants azoïques

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 qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo ⁶.



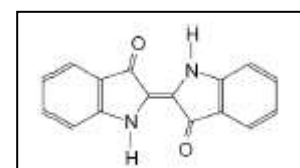
I.1.3.2. Colorants anthraquinoniques

Leurs formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quelconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines⁶.



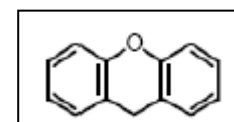
I.1.3.3. Colorants indigoïdes

Appellation tirée de l'Indigo dont ils dérivent. Les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise⁶.



I.1.3.4. Colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont peu utilisés en tant que teinture.



I.1.4. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau. Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg.L}^{-1}$). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est l'origine de pollution et de perturbation dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.1.5. Toxicité des colorants azoïques

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre ⁷. Cependant, leur réduction (rupture de la liaison azoïque) engendre la formation des amines aromatiques qui sont connues cancérigènes. En revanche, ces derniers leur toxicité est fortement liée à la structure spatiale ou la position des groupes aminés. Ainsi la toxicité de ces colorants dépend de la position des substituant. En raison de ces effets, il est clair que les colorants azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement d'où l'importance de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.2. Aperçu sur le congo-red

I.2.1. Historique

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleussait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important ⁸.

I.2.2. Structure du congo-red

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués⁹.

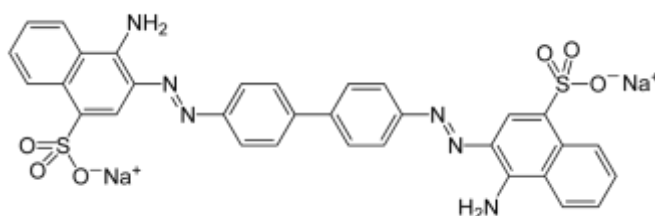


Figure 1: Structure de rouge congo (formule chimique : $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).

I.2.3. Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides....etc, néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile¹⁰.

I.2.4. Toxicité

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo :

- est toxique par contact avec la peau ;
- provoque des brûlures ;
- est toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est létal à 1,43 g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)⁶.

I.3. Procédés de traitement des colorants

Des quantités importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement, ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau suivant résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants azoïques aux fibres de textile.

Tableau 2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)
Acide	Polyamide	80-95
Basique	Acrylique	95-100
De cuve	Cellulose	80-95
Direct	Cellulose	70-95
Dispersé	Synthétique	90-100
Réactif	Cellulose	50-90
Soufré	Cellulose	60-90
Métallifère	Laine	90-98

Les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70 %) ¹¹. Leur majorité est constituée de colorants acides, réactifs et directs; la science moderne commence à mettre au point des systèmes technologiques pour l'élimination de ces polluants organiques en utilisant deux types de méthodes:

- Les méthodes physiques
- Les méthodes chimiques

I.3.1. Les méthodes physiques

Ces techniques de dépollution des eaux usées sont brièvement discutées :

I.3.1.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Ces techniques sont non destructives et nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération¹².

I.3.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane est pilotée par une pression hydraulique qui se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse¹³.

I.3.1.3. Coagulation-floculation

Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floccs avec les polluants organiques qui sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

I.3.2. Les méthodes chimiques

Quand les procédés physiques sont inopérants on passe aux techniques d'oxydation chimique.

Ces techniques sont le plus souvent appliquées pour des eaux non biodégradables, toxiques et de fortes concentrations. Ces procédés d'oxydation se sont révélés être très efficaces. On distingue :

- les procédés classiques d'oxydation chimique ;
- les procédés d'oxydation avancée « POAs ».

I.4. Les procédés d'oxydation avancée « POAs »

« Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des eaux sous conditions vertes générant des radicaux fortement réactifs en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » ¹⁴.

Durant les trente dernières années, les procédés d'oxydation avancée ont connu une rapide évolution; ils ont pour but ultime la minéralisation totale ou partielle des polluants organique.

Leur particularité tient de la génération d'entités fortement réactives et très oxydante des radicaux $\text{OH}^\cdot$ en milieu aqueux.

Le tableau suivant résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. On peut remarquer que le radical hydroxyle est l'espèce chimique qui a le pouvoir d'oxydation le plus élevé.

Tableau 3: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\text{OH}^\cdot$	2,80
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
HO_2	1,70
MnO_4^-	1,67
ClO_2	1,50
Cl_2	1,36
O_2	1,23

Ce qui rend les radicaux hydroxyles plus intéressant c'est leur non sélectivité et leur pouvoir de réagir avec la plupart des composés organiques. Cette réactivité permet d'oxyder voir de minéraliser ces contaminants organiques qui sont réfractaires a une oxydation par des oxydants classiques.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH et la température.

Le radical hydroxyle est une espèce avec un électron non apparié, il possède un caractère électrophile et c'est un acide faible, son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\text{OH}^\cdot/\text{O}^\cdot$. Il se trouve sous forme d' $\text{OH}^\cdot$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\text{OH}^\cdot$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente

Chapitre I : Synthèse bibliographique

le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L.mol⁻¹.cm⁻¹ à 188 nm ¹⁴.

Les radicaux hydroxyles ont un faible coefficient de diffusion, ils sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux par trois types de réactions :

- d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R[•] (déshydrogénation : arrachement d'un atome d'hydrogène) ;
- de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R[•] qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution (l'hydroxylation : par addition électrophile sur une liaison non saturée) ;
- de terminaison où les radicaux vont se recombinaison entre eux (l'oxydoréduction : par transfert d'électrons).

Tableau 4: Principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux OH[•].

Etapes	Réactions
Initiation	$RH + OH^{\bullet} \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O$
Propagation	$R^{\bullet} + R'H \longrightarrow RH + R'^{\bullet}$
	$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$
Terminaison	$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R-R$
	$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow R-OH$
	$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2$

I.5. Génération des radicaux OH[•]

Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue par l'une des méthodes de génération représentées sur la (Figure 2).

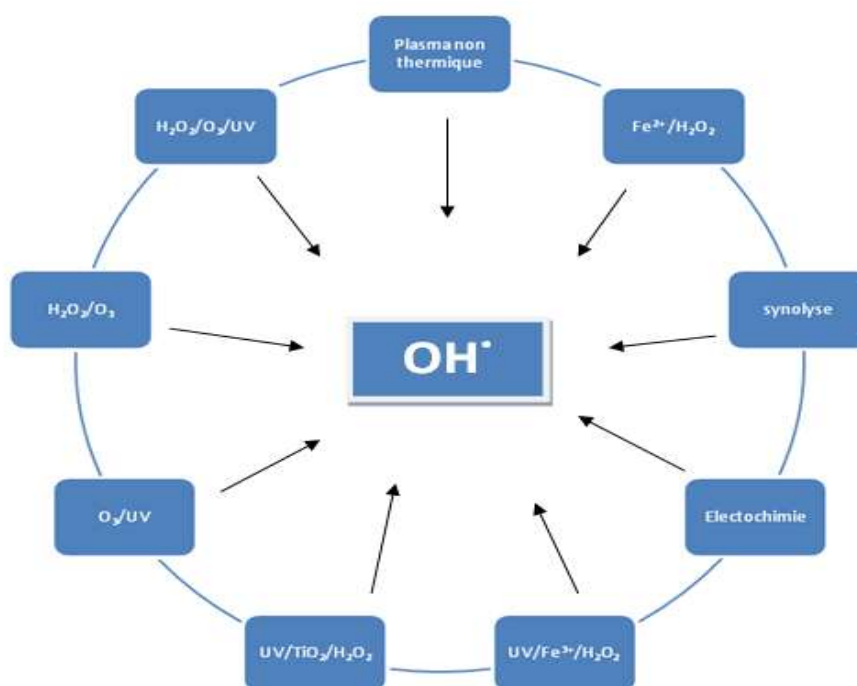


Figure 2: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles⁶

Notre travail va être effectué par trois de ces méthodes :

- Procédé Fenton-Like ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$);
- Photo-catalyse hétérogène avec TiO_2 ;
- Procédé Photo-Fenton Hétérogène $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2/\text{UV}$

I.5.1. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 par *Fenton*¹⁵ en rapportant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, *Haber* et *Weiss*¹⁶ identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:

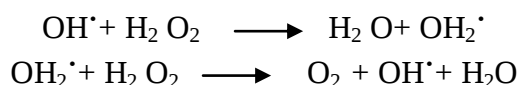


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, *Haber* et *Weiss*¹⁵ ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant d'avantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu.

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont :

- le pH ;
- la concentration de Fe^{2+} ;
- la concentration de H_2O_2 ;
- la concentration initiale des polluants ;
- la température.

I.5.2. Procédé Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé

par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH, le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. L'irradiation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système permet de générer *in situ* le Fe^{2+} , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend:

- $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$
- $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + h\nu \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\bullet$
- $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{OH}^\bullet$
- $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \longrightarrow 2 \text{OH}^\bullet$

La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical $\text{OH}^\bullet$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances bio récalcitrantes, comme par exemple les phénols, les colorants ainsi que les pesticides.

I.5.3. Photo-catalyse hétérogène avec TiO_2

La photo-catalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur jouant le rôle de catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide.

Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{BC}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{BV}) (**figure 3**).

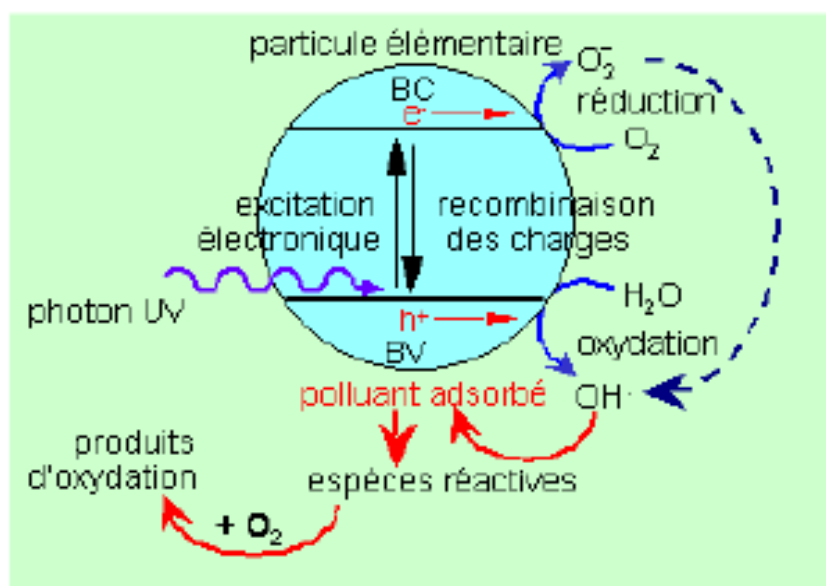


Figure 3: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photo-catalytique ¹⁷

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photo-catalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{\text{act}} = 3,2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO , Fe_2O_3 , CdS ou ZnS . Sa forme anatase apparaît comme la plus photo-active. Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé. Toutefois, il n'absorbe pas la lumière dans le spectre du visible, mais seulement dans le domaine UV, typiquement $\lambda < 387 \text{ nm}$. L'étape initiale dans ce procédé photo-catalytique est l'absorption des radiations UV conduisant à la formation de paires d'électron-trou.

I.6. Catalyseurs

Les catalyseurs utilisés sont à base d'une argile de synthèse la Montmorillonite-K10. La Montmorillonite appartient à la famille des smectites où l'empilement des feuillets est désordonné et que chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent.

Cette argile est connue pour sa faible charge des feuillets ce qui facilite avec le désordre l'écartement et l'adsorption des molécules (eau, molécules organiques, cations) dans l'espace interfoliaire.

Le pontage des argiles se résume à intercaler, entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes, moyennant un échange cationique des ions compensateurs à l'effet d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un espacement interfoliaire important, dotés de propriétés acido- basique et thermiquement stable.

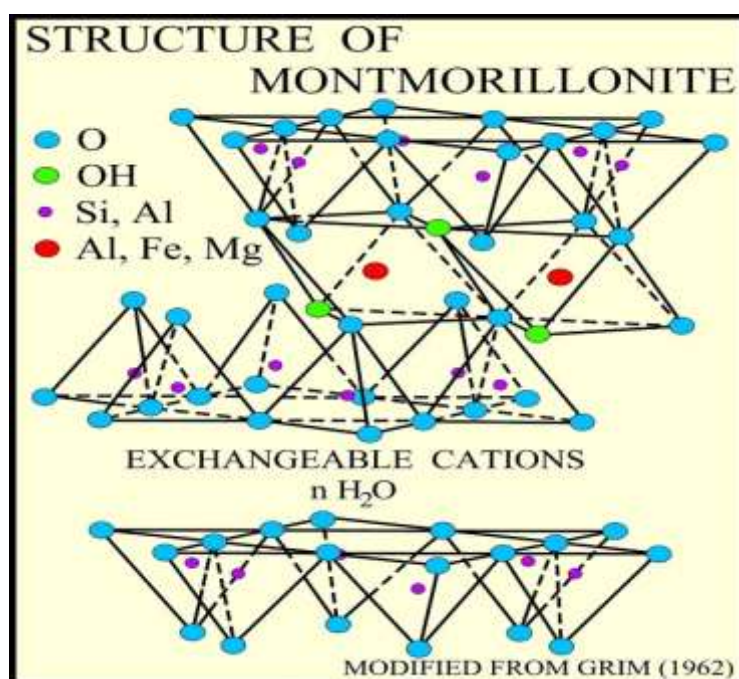


Figure 4: Structure de la Montmorillonite

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Les catalyseurs utilisés au cours de cette étude sont des catalyseurs à base de K10 intercalés au Fer, au titane et intercalé au fer supporté sur titane.

I.7. Travaux effectués par POAs

Plusieurs recherches ont été effectuées par cette méthode de dégradation et de différents résultats ont été obtenus. Nous citons :

Tableau 5: Travaux publiés.

Auteurs	POAs	Catalyseurs	Conditions	Rendement
En homogène				
Youssef.A et al. (2016) 18	Oxydation Fenton methyl-orange	Fe ²⁺	pH = 2,79 [H ₂ O ₂] = 2,93.10 ⁻³ M [Fe ²⁺] = 1,9.10 ⁻⁴ M [MO] = 5,4.10 ⁻⁵ M	97,8 % après 15 min
Elhalil. A et al. (2016) 19	Oxydation Fenton Malachite green	Fe ²⁺	pH = 3 [H ₂ O ₂] = 25,6.10 ⁻³ M [Fe ²⁺] = 10 ⁻² M [MG] = 10 ⁻² g/L	93,83 % après 60 min
En hétérogène				
Vaishnave. P et al. (2014) 20	Oxydation photo- Fenton Azur-B	Fe/ MMT	pH = 2 100 mL de la solution du colorant 9 g de cata	75 % après 120 min
Zhao. B et al. (2012) 21	Photocatalyse du methyl-orange	TiO ₂ /MMT	500 mL de la solution du colorant 1,5 g/L de cata	98 % après 250 min
Chandaria.K et al.(2012) 22	oxydation Photo- Fenton du Sunset yellow FCF	Cu /MMT	pH = 8,5 [sol] = 1,5.10 ⁻⁵ M 0,2 mL de H ₂ O ₂ (30%) 0,025 g de cata	62,47 % après 120 min
Huang.M et al.(2011) 23	Oxydation Fenton-like de l'orange288	Fe(III) PILC	pH < 1 50 mL de H ₂ O ₂ 3 g de cata	68,6 % Après 120 min
Daud.N et al.(2010) 24	Oxydation Fenton-like du Black 5 RB5	Fe(III)/ MMT K10	pH = 2,5 [H ₂ O ₂] = 1,2.10 ⁻³ M 3,5 g de cata	99 % après 150min
Damardji.B et al. (2009) 25	Photocatalyse du solophenylred	TiO ₂ / MMT	pH = 5,8 100mg/L SR 2,5 g/L TiO ₂ /MMT	80 % après 220 min
Sum. O et al. (2005) 26	oxydation Photo- Fenton de l'Acid Black	Fe-laponite	pH = 3 [AB1] = 0,1M [H ₂ O ₂] = 6,4mM 1 g de cata	90 % après 90 min

1.8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

II.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours cette étude sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable.

Le colorant utilisé dans cette étude est le rouge Congo. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises du colorant dans de l'eau distillée.

Tableau 6: Produits chimiques utilisés.

Produits	Pureté	Provenance
Congo red	(Dye content) 85 %	Sigma-Aldrich
H ₂ O ₂	35 %	Sigma-Aldrich
K10	(Surface area) 220-270 m ² /g	Sigma-Aldrich
FeCl ₃ 6H ₂ O	97 %	Sigma-Aldrich

II.2. Synthèse du catalyseur

II.2.1. Préparation de l'argile K10 intercalée au fer ²⁷

La K10 intercalée a été préparée par un procédé typique d'échange de cations. Tout d'abord on a mis sous agitation pendant 24h 2 g de K10 dans 300 mL d'eau distillée. Par la suite on a ajouté en goutte à goutte la solution du trichlorure de fer hexahydraté préalablement préparé sous simple agitation avec 5,42g de FeCl₃.6H₂O dissous dans 20mL d'eau.

L'échantillon de la Montmorillonite-K10 intercalé au fer a été centrifugé et lavé avec de l'eau distillée après agitation pendant 24h. Cette argile intercalée a été séchée à 80° C puis calciné à 300°C pendant 3h à raison de 2°/min

II.2.2. Catalyseurs utilisés

Dans cette étude nous avons utilisés de différents catalyseurs à différentes teneurs : (X% : 5, 10, 15) :

- X% Fe-PLK10
- X% Ti-PLK10
- X% Fe/Ti-PLK10

Ces différents catalyseurs m'ont été remis et synthétisés par M^{elle} Rabah, inscrite en 2^{eme} année Doctorat.

II.2.3. Testes catalytiques

Modes opératoires :

II.2.3.1 Oxydation Fenton

- Dans un erlenmeyer, on introduit 50mL de la solution de CR 10⁻⁴ M et 0,033 g du catalyseur choisit et on laisse un temps d'adsorption de 30 min.

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

- A $t=30\text{min}$ on fait un prélèvement à l'aide d'une seringue 5 mL puis on filtre avec un filtre seringue de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ et on ajoute $0,025\text{ mL}$ de H_2O_2 .
- On laisse la réaction pendant 2h sous agitation et on fait un prélèvement chaque 10 min.

L'analyse de nos échantillons sera faite par UV à 496nm

II.2.3.2. Oxydation Photo-catalyse

- Dans un ballon tricol, on met un mélange de : 100 mL de solution CR à 10^{-4} M et $0,066\text{ g}$ de catalyseur, on laisse sous agitation pendant 30 min.
- A $t = 30\text{ min}$ on allume la lampe et on fait des prélèvements chaque dizaine de minutes pendant 1h.

II.2.3.3. Oxydation hybride (photo-Fenton)

- On fait la même chose qu'avec la photo-catalyse sauf qu'à $t = 30\text{ min}$ on ajoute $0,052\text{ mL}$ de H_2O_2 et on fait nos prélèvements pendant 90 min toujours à un intervalle de 10 min.

Après avoir testé tout les catalyseurs avec ces trois réactions, un plan d'expériences sera établie pour le meilleur catalyseur afin d'étudier et d'optimiser de différents paramètres tels que :

- Masse du catalyseur
- pH
- $[\text{H}_2\text{O}_2]$
- $[\text{CR}]$
- Temps

Le plan effectué est un plan factoriel complet de 32 expériences.

Tableau 7: Facteurs étudiés avec les niveaux correspondants

Facteurs	niveau		
	Bas (-1)	Haut (+1)	Centre (0)
pH	3	10	6,5
$[\text{CR}] (\text{M})$	10^{-5}	10^{-4}	5.10^{-5}
$[\text{H}_2\text{O}_2] (\mu\text{L})$	17	87	52
m (cata) (g)	0,033	0,099	0,066
t (temps) (min)	20	60	40

II.3. Réacteur photochimique

Les études de dégradation du Rouge Congo par le procédé photo-Fenton (système $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ont été réalisées dans un photo-réacteur de 100 mL équipé d'une lampe à basse pression de vapeur de mercure, qui fonctionne au voisinage de la température ambiante. La lampe UV est une lampe stylo de diamètre de $6,5\text{ mm}$ et de $53,8\text{ mm}$ de longueur, elle est

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale. L'excitation des atomes de mercure permet l'émission des radiations grâce à la décharge électrique entre les électrodes. Un rayonnement monochromatique de 254 nm est émis avec un flux photonique.

II.4. Les techniques analytiques

II.4.1. Analyse par spectrométrie UV-visible

Les différents échantillons de la solution du rouge congo prélevés au cours du traitement par Fenton ou photo-Fenton ou bien Photo-catalyse ont été analysés par un spectrophotomètre SPECORD 200 PLUS – 223E1769C avec un mode de mesure : Balayage Spectral entre une Gamme de 400-700nm et à une vitesse de 20nm/s. La longueur d'onde égale à 496 nm correspond au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement a été déterminée par des courbes d'étalonnage, construites à partir de courbes standards.

Le pourcentage de dégradation du colorant a été calculé en utilisant l'équation :

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

C_0 : Concentration du colorant initial.

C : Concentration du colorant après dégradation.

II.4.2. Mesure de surfaces spécifique et volumes poreux (BET)

II.4.2.1 Principe

Quand un gaz adsorbe un solide, on peut avoir des informations concernant la surface spécifique et la structure poreuse du solide. Pour un système particulier et à une température définie, l'isotherme d'adsorption est la quantité adsorbée en fonction de la pression.

$$v = f(P/P_0)$$

Selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (1940) : Lorsque le nombre de couches moléculaires pouvant s'adsorber n'est pas limité (Baroghel, 1994) l'équation BET des isothermes d'adsorption peut s'écrire :

$$P/v (P-P_0) = (c-1) P/V_m C P_0 + 1/V_m C$$

Avec:

v : le volume de vapeur adsorbé par gramme de solide [cm^3/g]

P_0 : la pression atmosphérique,

v_m : le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant [cm^3/g d'adsorbant],

c : une constante caractéristique du système gaz

A partir de l'équation BET, les points obtenus expérimentalement font une droite dans le graphique de coordonnées $(P/P_0, P/v (P-P_0))$, la pente α et l'ordonnée β à l'origine de la droite nous permettent de calculer le volume d'une monocouche v_m et la constante c . A partir de v_m on peut calculer la surface spécifique S_s du solide.

$$S = \frac{V_m}{22400} \times N \times \sigma_0$$

Avec :

σ : La surface occupée par une monocouche

N : le nombre d'Avogadro

V_m : le volume occupé par une mole de vapeur [cm^3/mol]²⁸.

II.4.2.2. Appareillage

Pour réaliser la mesure, une masse définie de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 2 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77K. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température ambiante. Cette analyse est réalisée à l'aide de l'appareil Quantachrom Nova 1000.

II.4.2.3. Identification des isothermes

Les isothermes obtenues à partir de l'analyse sont identifiées selon les normes de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

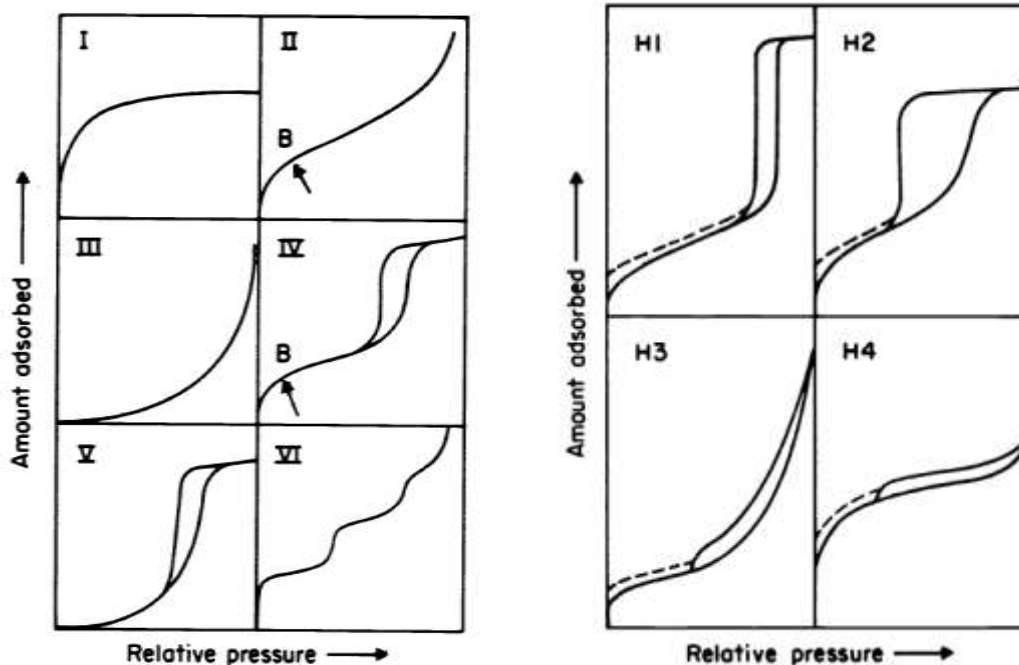


Figure 5: Types d'isothermes d'adsorption et boucles d'hystérésis (IUPAC)

II.4.3. 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 (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

Le principe de la 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 (**Figure 6**).

Ceci se 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. $2d_{hkl} \sin\Theta = n\lambda$ Où d est l'espace interfoliaire; λ la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X et Θ est l'angle de diffraction.

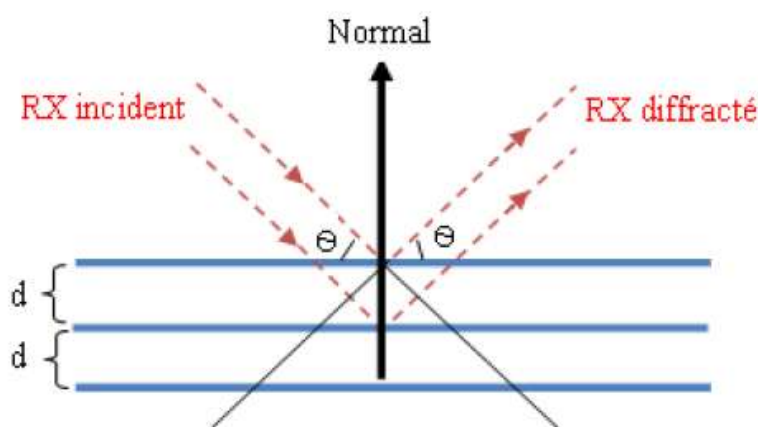


Figure 6: Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

II.4.4. Analyse par chromatographie ionique (CI)

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des espèces présentes) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Les ions ou composés ioniques présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile 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 se trouve retenu par la phase stationnaire ²⁹.

II.4.5. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

L'absorption atomique de flamme est une méthode spectroscopique qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Lorsque une énergie est fournie à un atome, ce dernier l'absorbe et adopte une configuration électronique appelée état d'excitation. Cet état est instable et l'atome retourne immédiatement à son état de base libérant ainsi une énergie lumineuse. Cette méthode est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de « Beer Lambert ».

$$\log \frac{I_0}{I} = K \cdot L \cdot C$$

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

Avec I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : longueur du chemin optique.

C : concentration de l'élément

L'échantillon à analyser se retrouve en solution qui est aspirée par un nébuliseur puis pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Ce brouillard homogène de petites gouttelettes pénètre dans le brûleur, puis dans la flamme. Au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500 °C environ. La flamme N_2O /acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires et qui sont moins atomisés par la flamme air/acétylène ³⁰.

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation du matériau argileux

III.1.1. Analyse texturale

La **figure 7** présente les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons (K10, 5 mmol Fe-PLK10, 10 mmol Fe-PLK10 et 15 mmol Fe-PLK10). Nous remarquons que les isothermes enregistrées ont des allures générales quasiment similaires pour les 4 échantillons et possèdent la forme typique de matériaux mésoporeux et appartiennent au type IV, avec une boucle d'hystérésis évidente de type H4³¹. Ceci laisse confirmer que le matériau contient une distribution continue de mésopores et micropores.

Toutefois, la distribution du diamètre moyen des pores, déterminée par la méthode de BJH (**Figure 8**), est autour d'une valeur moyenne qui est pratiquement de même ordre de grandeur pour les 4 échantillons.

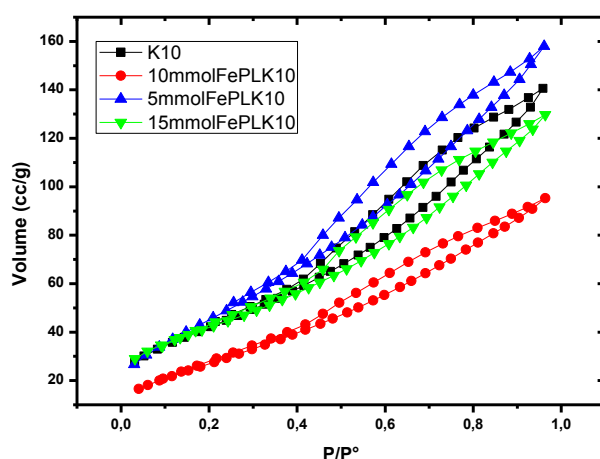


Figure 7: Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote

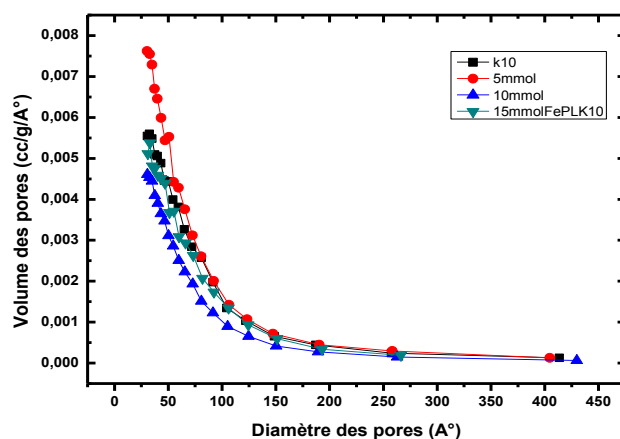


Figure 8: Distribution poreuse par la méthode BJH

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous constatons que la distribution de diamètre des pores montre que le diamètre est majoritairement centré entre 20 et 40 Å ce qui montre que nos catalyseurs sont en moyenne mésoporeux. Le tableau III-1 rassemble l'ensemble des propriétés texturales de nos matériaux.

Tableau 8: Propriétés texturales des matériaux argileux à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	S _{méso} (m ² /g)	V _{tot} (cc/g)	V _{méso} (cc/g)	D _{pores} (Å)
K10	154	110	0,21	0,19	32,62
5 mmol Fe-PLK10	175	147	0,24	0,22	32,64
10 mmol Fe- PLK10	107	79	0,15	0,13	30,60
15 mmol Fe-PLK10	150	110	0,20	0,16	35,70

S_{BET} surface spécifique ; S_{méso} Surface mésoporeux; V_t Volume total des pores; V_{méso} Volume microporeux; d_p diamètre des pores.

Nous constatons qu'il y'a une augmentation importante de la surface spécifique de la K10 après l'intercalation du 5 mmol Fe-PLK10 ou elle est passée de 154 à 175 m²/g, ce qui indique la formation des piliers d'oxyde de Fer dans l'espace interfoliaire. Par rapport à la K10 le Fe-PLK10 révèle une diminution considérable.

Nous observons le même fait pour le volume total des pores et des micropores après l'intercalation de Fer où l'augmentation est plus grande lors de l'intercalation de 5 mmol que 10 mmol de Fer dont le volume total des pores respectivement 0,22 et 0,13 cc/g.

III.1.2. Analyse structurale

L'analyse DRX est une analyse structurale, permettant d'identifier tout ce qui est en surface. Les résultats DRX représentés en **figure 9** confirment que l'intercalation des particules du fer dans l'argile K10 a bien eu lieu en raison de l'absence du pic caractéristique du fer qui apparaît à 2θ = 2-6 ° ceci sera confirmé avec d'autres analyses. Ce résultat sera plus prononcé en faisant une analyse DRX entre 0 ° < 2 θ < 2 ° à fin d'identifier le pic d₀₀₁ et son déplacement vers les 2θ les plus petites³².

Ainsi, le dépôt des métaux n'a pas affecté la surface de l'argile, La montmorillonite K10 a été identifiée à 2θ = 34 °. On constate aussi que la MK10 intercalée maintient la structure en couches sous forme cristalline avec des éléments riches en mica (M) 2θ = 17 ° et en quartz (Q) 2θ = 25°, mais avec un remarquable gain de commande par rapport au MK10 lui-même. Cependant, la présence de petits pics d'oxydes anhydres (Fe₂O₃) est indicative de la présence de fer dans le catalyseur intercalé³³.

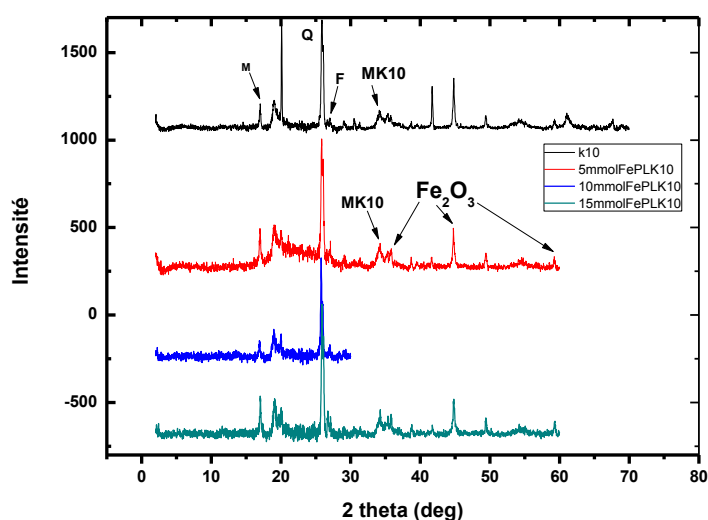


Figure 9: Diffractogrammes des matériaux argileux

Les diagrammes enregistrés sur les échantillons pontés Fe-PLK10 (5, 10, 15 mmol) ne révèlent pas le pic basal (001) et par conséquent on ne peut rien conclure pour la distance interfoliaire. Ceci peut être expliqué par un dépôt et une intercalation des espèces de fer sur la K10 de façon aléatoire engendrant une structure désordonnée ³⁴.

III.1.3. Résultats des tests catalytiques

L'étude de l'activité photo-catalytique des multiples échantillons photo-catalyseurs supportés à différents rapports a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du Congo Red (CR) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Les trois procédés d'oxydations (fenton, photo-catalyse, hybride) employés sous les conditions opératoires suivantes :

Tableau 9: Conditions opératoires de différents paramètres

	pH	[CR] (mol/L)	V _{CR} (mL)	V _{H₂O₂} (μL)	M (g)	temps (min)
Fenton	07	10 ⁻⁴	50	0,025	0,033	120
Photo-catalyse	07	10 ⁻⁴	100	0,052	0,067	90
Hybride	07	10 ⁻⁴	100	0,052	0,067	90

Ont donné les rendements calculés après passage à l'UV affichés ci-dessous.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 10: Rendements obtenus avec différents catalyseurs

Catalyseurs	Rendement (%)		
	Fenton	Photo-catalyse	Hybride
5mmol Fe-PILK10	8	74	94
10mmol Fe-PILK10	36	47	87
15mmol Fe-PILK10	19	84	93
5mmol Ti-PILK10	14	53	71
10mmol - Ti PILK10	0	48	90
15mmol - Ti PILK10	×	×	81
1% Fe/10 Ti-PILK10	1	53	89
5% Fe/10 Ti-PILK10	0	55	91
10% Fe/10 Ti-PILK10	0	57	84
Argile K10	10	39	86

La comparaison des résultats des différents catalyseurs dans les trois procédés montre qu'il y'a un taux de dégradation plus grand avec le troisième procédé (le photo-Fenton). Ce fait est dû à un effet de synergie entre les deux procédés Fenton et photo-catalyse. Il faut noter que les catalyseurs a base de K10 intercalée au titane et /ou avec le fer ont un taux de dégradation relativement faible, cet ordre est certainement causé par la capacité d'adsorption sur la surface pour chaque colorant.

L'adsorption des colorants à la surface du photo-catalyseur est l'étape initiale précédant l'action photo-catalytique. Elle est la source d'une interaction de molécule à dégrader et la surface du photo-catalyseur où les radicaux sont générés. La vitesse initiale de la dégradation photo-catalytique est principalement due aux molécules à l'état adsorbé ; ces molécules ont une tendance à être dégradées par les radicaux hydroxyles générés sous irradiation UV⁵.

Nous pouvons suggérer, d'après la comparaison entre les rendements de dégradation par les différents catalyseurs que le **5mmol FePLK10** combine à la fois l'adsorption et la photo-catalyse (sous irradiation UV) pour éliminer la charge colorante dans l'eau avec une efficacité relativement élevée. En outre, sa capacité d'adsorption pourrait contribuer à la fixation des composés intermédiaires produits au cours de la dégradation pour une oxydation supplémentaire. **A cet égard le catalyseur optimal est le 5mmol FePLK10.**

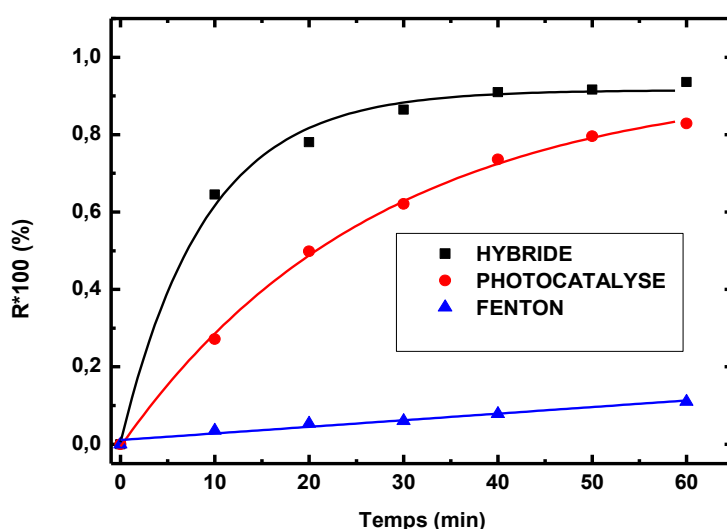


Figure 10: Comparaison entre les rendements du catalyseur optimal

La figure ci-dessus représente l'étude spectrale de la décoloration photo-catalytique du congo red ; elle montre que la réaction Fenton ne se révèle pas être aussi efficace que la photo-catalyse. Nous observons qu'après 60 minutes de réaction ne nous avons toujours pas plus moins que 90 % du colorant et aux alentours des 30-40 % en présence d'irradiation. La combinaison des deux réactions augmentation l'efficacité d'élimination du colorant et donne un rendement frôlant les 95 %.

III.1.3.1. Optimisation de la photo-dégradation du CR par un plan factoriel

Comme nous l'avons mentionné dans le deuxième chapitre, Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels complets afin de chercher les conditions optimales de la décoloration et la dégradation du Congo Red en utilisant le procédé hybride ; le plan factoriel complet à deux niveaux (-1) et (+1) est le plus simple, il est aussi le plus utile car il forme la base de tous les débuts d'étude. Ce plan permet de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs et leur interaction générale entre k facteur.

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel 2^k (pour 5 variables), nous utilisons le modèle mathématique avec cinq paramètres et leurs interactions donnés sous l'expression suivante :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_j X_j + \sum a_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Avec i et $j = 1, \dots, 5$; et ε est l'erreur relative

Le tableau ci-dessous illustre le domaine expérimental retenu pour cette étude.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 11: Facteurs étudiés avec les niveaux correspondants

Facteurs	Niveau		
	Bas (-1)	Centre (0)	Haut (+1)
pH	3	6,5	10
[CR] (M)	10^{-5}	5.10^{-5}	10^{-4}
V _{H2O2} (μL)	17	52	87
m (cata) (g)	0,033	0,066	0,099
t (temps) (min)	20	40	60

Les essais sont réalisés en accord avec le plan d'expériences et les résultats sont notés dans le **tableau 12**.

Tableau 12: Plan d'expériences et réponses

Essai n°	pH	[CR]	V _{H2O2}	m _{cata}	Temps	R %
1	-	-	-	-	-	62
2	+	-	-	-	-	95
3	-	+	-	-	-	3
4	+	+	-	-	-	20
5	-	-	+	-	-	68
6	+	-	+	-	-	97
7	-	+	+	-	-	36
8	+	+	+	-	-	44
9	-	-	-	+	-	65
10	+	-	-	+	-	92
11	-	+	-	+	-	35
12	+	+	-	+	-	30
13	-	-	+	+	-	64
14	+	-	+	+	-	94
15	-	+	+	+	-	10
16	+	+	+	+	-	40
17	-	-	-	-	+	78
18	+	-	-	-	+	97
19	-	+	-	-	+	44
20	+	+	-	-	+	62
21	-	-	+	-	+	86
22	+	-	+	-	+	97
23	-	+	+	-	+	53
24	+	+	+	-	+	84
25	-	-	-	+	+	80
26	+	-	-	+	+	95
27	-	+	-	+	+	48
28	+	+	-	+	+	63
29	-	-	+	+	+	84
30	+	-	+	+	+	95
31	-	+	+	+	+	40
32	+	+	+	+	+	82

Chapitre III : Résultats et discussions

Le tableau suivant présente l'effet moyen et les effets principaux et d'interaction calculés par le logiciel Expert-Design.

Tableau 13: Quantification des effets et leurs interactions significatives

Effet moyen	Effets principaux	Interprétation numérique	Effets d'interactions	Interprétation numérique
$a_0=+63,84$	$a_1= 10,34$ $a_2=-20,47$ $a_5=10,41$	Significatif Significatif significatif	$a_{25}= 5,72$	Significatif

L'analyse des résultats trouvés nous permettent de faire les remarques suivantes :

- Le pH est très influent sur la durée de traitement du CR, son effet est positif ;
- La concentration est le deuxième facteur le plus important sur la vitesse de disparition du colorant. Son effet est négatif. Il accélère ainsi la vitesse de la réaction d'oxydation;
- Le temps présente un effet assez important sur la vitesse de la réaction;

Il existe une forte interaction entre la concentration et le temps X_2X_5 (5,72). Ainsi, l'effet de la concentration (X_2) dépend du temps choisis (X_3) dans le domaine expérimental et vice versa. Cette interaction a un effet positif sur la réponse étudiée.

D'après les résultats obtenus, la réponse Y peut être corrélée aux variables X_i par l'équation polynomiale suivante :

$$Y = +63,84 + 10,34 \cdot X_1 - 20,47 \cdot X_2 + 10,41 \cdot X_5 + 5,72 \cdot X_2X_5 \pm \varepsilon$$

Avec

- X_1 : pH

- X_2 : concentration du CR

- X_5 : temps

Les effets non significatifs ne sont pas pris en considérations car il n'ont aucun effets sur le plan.

L'Expert-Design permet d'optimiser les paramètres au maximum afin d'avoir un rendement qui pourra atteindre les 99 % .

Le tableau suivant montre les paramètres optimaux pour ce rendement :

Tableau 14: Paramètres optimaux

Paramètres	X_1 :pH	X_2 :[CR]	X_3 : $V_{H_2O_2}$	X_4 : m_{cata}	X_5 :T (temps)
niveaux	1	-1	0	0	1

Les paramètres tels que le pH de la solution et le temps doivent être pris dans leurs niveau haut alors que la concentration de la solution du congo red est dans son niveau bas c'est-à-dire une solution basique de concentration égale à 10^{-4} M quant au 3^{ème} et 4^{ème} paramètres, ils n'influent pas autant que les autres, donc le volume de l'oxydant et la masse du catalyseur sont respectivement égale à 52 μ L et 0,066 g cette réaction se fera en 60 minutes.

III.1.3.2. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

Nous avons utilisé l'absorption atomique pour déterminer le pourcentage du fer présent dans notre catalyseur (5 mmol Fe-PLK10). Ainsi, la SAA nous a permis de mesurer le taux de lixiviation de notre catalyseur hétérogène dans la solution pour quelques expériences en photo-Fenton (expérience 16, expérience 15, expérience au centre).

La concentration du Fer est déterminée en appliquant une longueur d'onde de 248,3 nm. Avant de faire passer nos échantillons pour l'analyse nous avons tracé une courbe d'étalonnage où la gamme de linéarité des solutions étalons varie de 1 à 5 ppm ; nous avons préparé cinq solutions étalons de 1, 2, 3, 4 et 5 ppm.

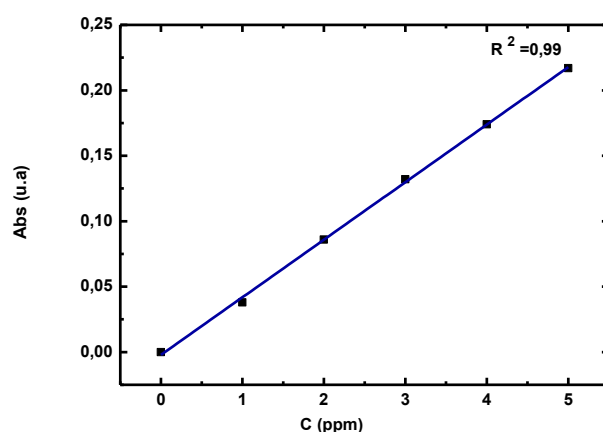


Figure 11: Courbe d'étalonnage

Le tableau suivant récapitule les résultats trouvés :

Tableau 15: Résultats de l'analyse de la concentration du fer par Absorption Atomique

Catalyseur	Concentration du Fe (mg.L ⁻¹)	Pourcentage en Fe (%)
5 mmol Fe-PLK10	0,044	0,88
Echantillons	Concentration du Fe (mg.L ⁻¹)	Lixiviation du Fe (%)
exp CI *(pH=6,5)	0,035	0,6
exp 16 ** (pH=10)	0,258	3
exp 15 ** (pH=3)	1,035	12

*concentration massique du catalyseur: 660 mg/L, 8h de réaction.

**concentration massique : 990 mg/L, 1h de réaction.

Nous remarquons que notre système est pratiquement hétérogène vu que le taux de lixiviation est presque négligeable surtout pour la réaction au centre ce qui explique le meilleur rendement obtenu.

III.1.3.3. Chromatographie ionique

Afin de confirmer l'étendue de la dégradation et une éventuelle minéralisation du congo red, nous avons effectué une chromatographie ionique, pour avoir les résultats de minéralisation nous avons fait les calculs suivant :

On note que le Congo Red ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$) a une masse molaire égale à $696,663 \pm 0,04$ g/mol avec 55,17% de carbone, 3,18% d'hydrogène, 12,06% d'azote, 6,6% de sodium, 13,78% d'oxygène et 9,21% de soufre.

Pour les sulfates:

$$5.10^{-5} \text{ mol/L} \longrightarrow 34,83 \text{ mg/l}$$

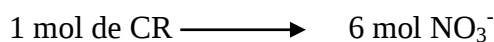


Donc pour :

$$34,83 \text{ mg/L} \longrightarrow 69,66 \text{ mg/L}$$

- Le % de minéralisation = $\frac{X}{69,66} * 100$

Pour les nitrates :



$$34,83 \text{ mg/L} \longrightarrow 208,98 \text{ mg/L}$$

- Le % de minéralisation = $\frac{X}{208,98} * 100$

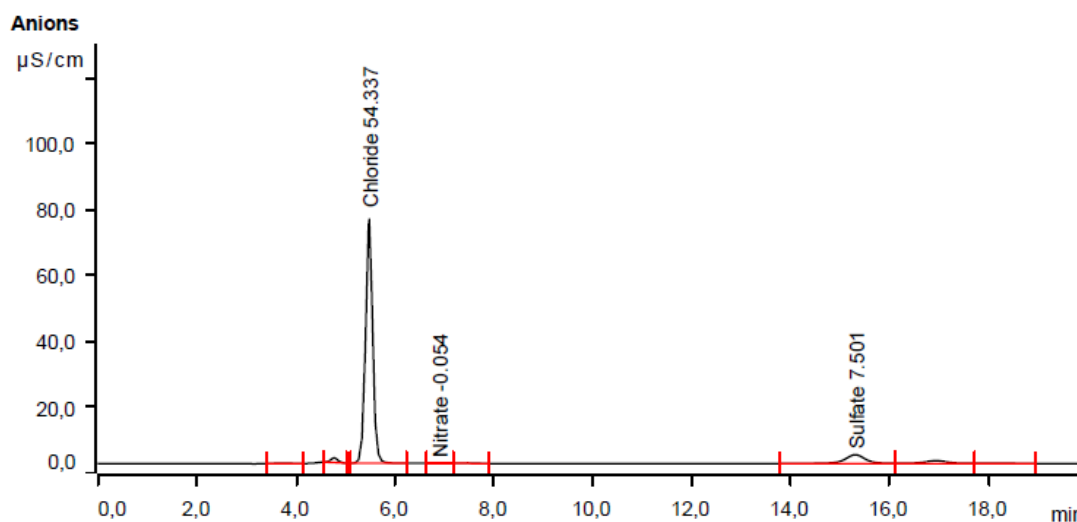


Figure 12 : Chromatogramme de l'expérience au centre.

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure précédente représente le chromatogramme obtenu lors du passage de l'échantillon de la réaction de 8h, on voit clairement que le taux des chlorures est trop élevé ceci est dû à l'eau distillé, et on remarque aussi et on en suppose rien qu'en voyant les pics des sulfates et des nitrates qu'on a pas une bonne minéralisation, le tableau ci-dessous confirme notre supposition, le pourcentage de minéralisation est de l'ordre de 20 % pour les sulfates, alors que le taux des nitrates est quasiment nul.

Tableau 16: Résultats Chromatographie ionique

Echantillons	NO ₃ ⁻ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)
CI	0,1	17,2
EXP 5	0	10,8
EXP 6	0	2,6

Nous concluons alors, qu'il n'y a pas eu lieu de minéralisation.

III.2. Conclusion

La dégradation des polluants organiques par procédés d'oxydation avancés photochimique est une technique de dépollution non sélective qui ne nécessite qu'un apport de fer en concentration minime dans le catalyseur. L'augmentation de la concentration du fer diminue l'efficacité de la dégradation étant donné que l'excès des ions ferreux piège les radicaux hydroxyles.

Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les solutions aqueuses du congo red peuvent être dégradées de façon efficace par les trois procédés d'oxydation avancée appliqués (Fenton, photo-catalyse et photo-Fenton (hybride)).

Dans le cas du procédé photo-Fenton, une optimisation de plusieurs paramètres a été étudiée ; on peut facilement atteindre un rendement de 96 % en l'espace d'une heure.

Les résultats exposés démontrent que d'une part le colorant peut être plus au moins facilement oxydé et d'autre part que les performances du procédé photo-Fenton peuvent être améliorées par optimisation des paramètres expérimentaux, les principaux étant le pH de la solution, la concentration du congo red et le temps.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce modeste travail était focalisé sur le développement des procédés photo-catalytiques.

Les études réalisées montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimique sont opérants pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textiles. Cette action a été effectuée par la mise en pratique oxydante des radicaux hydroxyles produits en milieu catalytique.

Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistant dus à leur grande réactivité et leur pouvoir oxydant très élevé.

En premier lieu, nous avons déterminé le photo-catalyseur optimal parmi les échantillons élaborés avec différentes teneurs. Pour ce faire, le Congo red a été utilisé comme polluant modèle. La comparaison entre les catalyseurs a montrée que l'élimination de colorant n'était pas limitée par le transfert simple de matière mais aussi par une réaction de dégradation photo-catalytique manifestée par le fer intercalé sur la Montmorillonite K10.

Parmi les photo-catalyseurs, l'échantillon 5mmol Fe-PLK10 a montrée une bonne corrélation entre l'adsorption et l'activité photo-catalytique. L'effet synergétique enregistré en appliquant ce processus est dû à la combinaison entre le procédé Fenton et la photo-catalyse engendrant un système photo-redox. Par la suite l'étude de l'effet de quelques paramètres sur l'efficacité du processus montre que le pH, la concentration de la solution du congo red, le volume de l'oxydant ainsi que le temps peuvent être optimisés. Le rendement le plus élevé obtenu est de l'ordre de 96% mais avec les conditions suivantes on pourra atteindre les 100 % :

- pH : 10 (basique, niveau haut (+1))
- [CR] : 10^{-4} M (niveau bas (-1))
- $V_{H_2O_2}$: 52 μ L (au centre (0))
- m_{cata} : 0,066 g (au centre (0))
- t (temps) : 60 min (niveau haut (+1))

Nous pouvons conclure, d'après cette étude que le processus d'oxydation par un photo-catalyseur à base d'argile pourrait être économique et efficace pour éliminer à la fois une large partie des polluants organiques ainsi que les métaux lourds qui coexistent dans les eaux usées industrielles.

En général, ce mémoire vise essentiellement le développement du traitement photo-catalytique de l'eau ; il fait donc trouver le meilleur moyen d'appliquer ces procédés pour éliminer le plus possible de polluants (colorants).

Ainsi, l'utilisation de l'argile de synthèse qui est plus au moins peu coûteuse avec des irradiations UV qui pourront être alimentées par l'énergie solaire, l'étendue de l'étude rend cette méthode une alternative propre qui s'inscrit dans une perspective de développement durable.

Références bibliographiques

1. Nichela, D.; Haddou, M.; Benoit-Marquié, F.; Maurette, M.-T.; Oliveros, E.; García Einschlag, F. S., Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *98* (3–4), 171-179.
2. Litter, M. I., Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental* **1999**, *23* (2–3), 89-114.
3. Hardin, I. R., 8 - Chemical treatment of textile dye effluent A2 - Christie, R.M. In *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publishing: 2007; pp 191-211.
4. Cattoor, T., 1 - European legislation relating to textile dyeing A2 - Christie, R.M. In *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publishing: 2007; pp 1-29.
5. Marinho, B. A.; Djellabi, R.; Cristóvão, R. O.; Loureiro, J. M.; Boaventura, R. A.; Dias, M. M.; Lopes, J. C. B.; Vilar, V. J., Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *318*, 76-88.
6. 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.
7. Chattopadhyay, D. P., 19 - Azoic dyeing A2 - Clark, M. In *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, Woodhead Publishing: 2011; Vol. 1, pp 604-626.
8. Abdelwahab, N. A.; Helaly, F. M., Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, *50*, 162-171.
9. Nikfar, S.; Jaberidoost, M., Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip. In *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, Academic Press: Oxford, 2014; pp 252-261.
10. McKay, G.; Ramprasad, G.; Mowli, P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research* **1987**, *21* (3), 375-377.
11. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons: 2003.
12. Easton, J., The dye maker's view. *Colour in dyehouse effluent* **1995**, vol 11.
13. Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O⁻ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data* **1988**, *17* (2), 513-886.
14. 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.
15. Fenton, H., LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* **1894**, *65*, 899-910.
16. Haber, F.; Weiss, J. In *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, The Royal Society: 1934; pp 332-351.
17. Vallet, C.; Bouzaza, A.; Laplanche, A.; Monnet, C.; Dussaud, J., Dégradation photocatalytique de l'acide butyrique en phase gazeuse: Etude cinétique en réacteur continu. *Récents Progrès en Génie des Procédés* **2005**, *92*.
18. Youssef, N. A.; Shaban, S. A.; Ibrahim, F. A.; Mahmoud, A. S., Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum* **2016**, *25* (3), 317-321.
19. Elhalil, A.; Tounsadi, H.; Elmoubarki, R.; Mahjoubi, F. Z.; Farnane, M.; Sadiq, M.; Abdennouri, M.; Qourzal, S.; Barka, N., Factorial experimental design for the optimization of catalytic degradation of malachite green dye in aqueous solution by Fenton process. *Water Resources and Industry* **2016**, *15*, 41-48.

20. Vaishnav, P.; Kumar, A.; Ameta, R.; Punjabi, P. B.; Ameta, S. C., Photo oxidative degradation of azure-B by sono-photo-Fenton and photo-Fenton reagents. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, 7 (6), 981-985.
21. Zhao, B. X.; Dang, L. P.; Zhang, X. L.; Yang, N.; Sun, Y. Y., Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst and photocatalytic degradation of methyl orange. In *Digital Manufacturing & Automation Iii, Pts 1 and 2*, Tan, Y. H., Ed. 2012; Vol. 190-191, pp 534-538.
22. Chanderia, K.; Kumar, S.; Sharma, J.; Ameta, R.; Punjabi, P. B., Degradation of Sunset Yellow FCF using copper loaded bentonite and H₂O₂ as photo-Fenton like reagent. *Arabian Journal of Chemistry*.
23. Huang, M.; Zhao, K.; Zhang, M.; Chen, S.; Xu, W.; Ye, Y.; Fu, W.; Wei, Y.; Qiu, Z.; Sun, F., Removal of Disperse Dyes from Wastewater by Nano-iron Modified Goldmine Waste-solid Assisted AOPs. *Procedia Engineering* **2011**, 18, 358-362.
24. Daud, N. K.; Hameed, B. H., Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 176 (1-3), 1118-1121.
25. Damardji, B.; Khalaf, H.; Duclaux, L.; David, B., Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Applied Clay Science* **2009**, 45 (1-2), 98-104.
26. Sum, O. S. N.; Feng, J. Y.; Hu, X. J.; Yue, P. L., Photo-assisted fenton mineralization of an azo-dye acid black 1 using a modified laponite clay-based Fe nanocomposite as a heterogeneous catalyst. *Topics in Catalysis* **2005**, 33 (1-4), 233-242.
27. Zhang, S.; Liang, S.; Wang, X.; Long, J.; Li, Z.; Wu, L., Trinuclear iron cluster intercalated montmorillonite catalyst: Microstructure and photo-Fenton performance. *Catalysis today* **2011**, 175 (1), 362-369.
28. Bhor, M. D.; Nandurkar, N. S.; Bhanushali, M. J.; Bhanage, B. M., Ultrasound promoted selective synthesis of 1, 1'-binaphthyls catalyzed by Fe impregnated pillared Montmorillonite K10 in presence of TBHP as an oxidant. *Ultrasonics sonochemistry* **2008**, 15 (3), 195-202.
29. Zhang, Z.; Shan, Y.; Wang, J.; Ling, H.; Zang, S.; Gao, W.; Zhao, Z.; Zhang, H., Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials* **2007**, 147 (1), 325-333.
30. Aher, R. D.; Gade, M. H.; Reddy, R. S.; Sudalai, A., Cu II-exchanged montmorillonite K10 clay-catalyzed direct carboxylation of terminal alkynes with carbon dioxide. **2012**.
31. 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.
32. Chermahini, A. N.; Doukheh, M.; Hassan, H. Z.; Bostanian, M., Application of modified clays in diazotization and azo coupling reactions in water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2012**, 18 (2), 826-833.
33. Daud, N.; Ahmad, M.; Hameed, B., Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2010**, 165 (1), 111-116.
34. Fatimah, I.; Nurkholifah, Y. Y., Physicochemical and Photocatalytic Properties of Fe-Pillared Bentonite at Various Fe Content. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **2016**, 11 (3), 398-405.

