



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Catalyse et chimie verte*

Par :

Mme RABAH Hafsa

Sur le thème

Dégradation du colorant Rouge Congo par procédés d'oxydation avancée (POA) : étude comparative des performances d'une argile naturelle et de l'argile K10

Soutenue publiquement le 09/04/2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} REKKAB Ilhem	Professeure	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
Mr BENDAHOU Karima	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr AZZI Hajer	Professeure	Université de Ain Témouchent	Examinatrice
Mr ALI DAHMANE Tewfik	MCA	Ecole supérieure en sciences appliquées de Tlemcen	Examinateur

Laboratoire Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) BP

119, 13000 Tlemcen - Algérie

Dédicaces

Louange à Dieu seul

Je dédie ce travail, fruit de mes efforts et de ma persévérance, à ceux qui me sont les plus chers ;
À **mes enfants, Ines et Shihab Eddine**, ma plus grande source de joie, d'inspiration et de motivation.

Votre présence illumine ma vie et me pousse à toujours me surpasser.

À ma **mère**, pour son soutien indéfectible, ses encouragements constants et les nombreux sacrifices consentis tout au long de mon parcours universitaire. Je lui suis profondément reconnaissante pour
la personne que je suis devenue.

À mon **père**, pour tout ce qu'il m'a apporté et transmis.

À mon **époux**, mon âme sœur, pour son aide précieuse, son soutien inconditionnel et ses encouragements constants durant les moments les plus difficiles. Il a été un véritable catalyseur
pour ma patience.

À mon **frère, Walid**, et à **mes sœurs, Soumia et Marwa**, pour la joie et la tendresse qu'ils apportent
dans ma vie. Leur amour est inestimable.

À ma **chère petite nièce Sérine**, douce étoile de notre famille, ta joie et ton sourire ont illuminé mes
journées et rendu ce parcours plus doux et plein d'espoir.

À **mes très chères amies, Ahlem et Mama**, qui sont bien plus que des amies : de véritables sœurs.

À mes enseignant(e)s, et plus particulièrement à **Mme REKKAB Ilhem et Mlle KHALDI Khadidja**. Je
tiens à leur exprimer mon plus profond respect et ma sincère gratitude pour leur enseignement et
leur encadrement. Leur contribution à ma formation est précieuse.

Remerciements

Je tiens avant tout à exprimer ma gratitude à Dieu Tout-Puissant, dont la grâce m'a permis de mener à bien ce travail en m'accordant la force, la patience et la persévérance nécessaires à son achèvement.

Les travaux de recherche décrits dans cette thèse ont été menés au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université Aboubekr Belkaid-Tlemcen.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon directeur de thèse, Monsieur A. Choukchou Braham, professeur à l'Université de Tlemcen. Sa confiance, son encadrement précieux, l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail, ses nombreux conseils avisés, son soutien indéfectible et ses qualités humaines exceptionnelles ont été déterminants. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Madame Rekkab Ilhem, professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir pris la relève pour l'encadrement de ma thèse.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Makhoukhi Benamar, professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce Jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Bendahou Karima, professeure à l'Université de Tlemcen, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon Jury de thèse, et surtout pour ses conseils toujours précieux ainsi que ses encouragements constants durant toutes ces années passées au laboratoire LCSCO.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Ali Dahmane Tewfik, Maître de conférences à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour avoir accepté d'évaluer ma thèse.

Enfin, je présente mes remerciements à Madame Azzi Hadjer, Maître de conférences à l'Université de Ain Témouchent, pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier l'ensemble de mes enseignant(e)s pour la formation de qualité reçue durant mes années d'étude à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

Je n'oublie pas de remercier chaleureusement tous les membres du laboratoire LCSCO, et tout particulièrement Mademoiselle Khaldi Khadidja pour son aide inconditionnelle, ses précieux conseils et son soutien continu tout au long de ces longues années. Mes sincères gratitude vont également à Madame Fatima Mokri pour son travail sérieux et rigoureux au sein de notre laboratoire.

Liste des abréviations

A	Absorbance
β	Constante isotherme de Dubinin–Radushkevich (mol /kJ)
BET	Brunauer, Emmet, Teller
CNTP :	Conditions normales de température et de pression.
C_0 :	Concentration du Rouge-Congo après 30 min d'adsorption (mg.L ⁻¹)
C_e	Concentration du Rouge-Congo à l'équilibre (mg.L ⁻¹),
Ci	Analyse par chromatographie ionique
D_{pores}	Diamètre des pores (Å)
d_{hkl}	Distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques successifs de la famille (hkl)
Eg	Energie de gap (eV)
EVB	Energie de la bande de valence (eV)
ECB	Energie de la bande de conductance (eV)
Fe-PLK10	Argile commerciale K10 intercalée au fer
Fe-PLHt	Argile naturelle acidifiée intercalée au fer
FTIR	Spectroscopie par infrarouge à transformée de Fourier
Ht	Montmorillonite acidifiée
I_0	Intensité de la radiation incidente
I	Intensité transmise
K	Constante de vitesse
K10	Argile commerciale
l	Epaisseur de la cellule optique
LCSCO	Laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.
MM	Masse molaire (g/mol)
m	Masse de l'échantillon (g)
n	Nombre de mole (mol)
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023.1023 \text{ mol}^{-1}$) ;
POA	Procédés d'oxydation avancée
Q_{ads}	Quantité du Rouge-Congo par unité de masse de solide (mg.g ⁻¹)
Q_{max}	Capacité de saturation de l'isotherme théorique (mg.g ⁻¹)
Q_t	Quantité adsorbée à l'instant t (mg.g ⁻¹)
RC	Rouge Congo
S_{BET}	Surface BET (m ² /g)
SAA	Analyse par spectroscopie d'absorption atomique
T_{amb}	Température ambiante.
t_0	Temps à 0 min (min)
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie (min)
Ti-PLK10	Argile commerciale K10 intercalée au titane.
Ti-PLHt	Argile naturelle acidifiée intercalée au titane

PL	Pillared clay (argile intercallée)
UV	lumière ultra-violette.
UV-RD	Spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse
UV-Vis	Analyse Ultra-Violet-Visible
V_{tot}	Volume total des pores (mL.g-1)
V_m	Volume de gaz adsorbé sur une monocouche (m ³)
x_i	Variables du plan fractionnaire
χ	Electronégativité (eV)
x%Fe/TiPLHt	Argile naturelle acidifiée intercalée au titane et imprégnée de fer
x % Ti-PLHt	Argile commerciale K10 intercalée au titane et imprégnée de fer
Y	Réponse prédite du plan factoriel fractionnaire
ϵ	Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)
θ	Angle de Bragg entre le faisceau incident et la direction de la famille (hkl)
λ	longueur d'onde (nm)
ν	nombre d'onde (cm ⁻¹)

Table des Matières

Dédicace	I
Remerciements	II
Liste des abréviations	III
Table des Matières	V
Liste des Figures	XI
Liste des Tableaux	XIV
Introduction Générale	01
Chapitre I Etude Bibliographique	
Pollution de l'eau : Origines et impacts	05
I. Pollution de l'eau	05
I. 1. Historique des colorants	05
I.2. Définition des colorants	06
I.3. Classification des colorants	06
1.4. Colorants azoïques	09
A- Définition	09
B- Nomenclature	11
C- Ecotoxicité des colorants azoïques	12
I.5. Techniques d'élimination des colorants	13
II. Procédés d'oxydation avancés (POAs)	14
II.1. Procédé Fenton	17
A- Origine	17
B- Processus Fenton	18
II.2. Procédé photo-Fenton	20
II.3. Procédé de photocatalyse	20
A- Processus photocatalytique	21
B- Paramètres influençant la dégradation photocatalytique	22

1- Effet de l'agent oxydant.....	22
2- Effet du pH.....	23
3- Effet de la concentration du colorant.....	25
4- Effet de la concentration du photocatalyseur.....	26
5- Effet de différents photocatalyseurs.....	28
6- Effet de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière.....	31
7- Effet de la température de la réaction.....	32
II.4. Généralités sur l'adsorption.....	33
A- Définition.....	33
B- Modes d'adsorption	33
C- Technique d'adsorption dans le traitement des eaux usées.....	33
D- L'étude cinétique de l'adsorption des colorants.....	34
1- Application du modèle de Lagergren pseudo-premier ordre.....	34
2- Application du modèle de Lagergren pseudo-deuxième ordre	34
3- Application du modèle de diffusion intra-particules sur l'adsorption de colorant...	35
E- Isothermes d'adsorption.....	35
1- Modèle de Langmuir.....	35
2- Modèle de Freundlich.....	36
3- Modèle de Dubinin Radushkivich (D-R).....	36
III- Matériaux catalytiques.....	37
III.1. Argiles.....	37
A-Définition et structures.....	37
B- Argiles et adsorption : caractéristiques physico-chimiques favorisant l'adsorption	39
a- Principes fondamentaux des catalyseurs à base d'argile utilisés dans les processus de photo Fenton.....	42
b- Argiles pontées (PL).....	43
c- Dégradation des polluants grâce aux catalyseurs à base d'argile pontée.....	44
IV- Plans d'expériences.....	45
IV-1- Terminologie.....	45
IV-2- Modèles empiriques.....	46
IV-3- Plan factoriel.....	46

A- Plan factoriel fractionnel	47
Chapitre II Matériels, Conditions Expérimentales Et Méthodes Analytiques	
I. Colorant, Oxydant et Catalyseurs.....	51
1. Polluant : le colorant.....	51
2.Oxydant.....	52
3. Catalyseurs.....	52
3. 1. Catalyseurs synthétiques à base d'argile naturelle modifiée.....	52
a.Purification de l'argile brute.....	
b. Echange acide.....	53
3 .1 .1. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée intercalée au titane (x Ti-PLHt).....	
a. Préparation de la solution polycations de titane.....	53
b. Pontage de l'argile.....	54
3 .1 .2. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée et intercalée au fer (x Fe-PLHt).....	54
a. Préparation de la solution du Chlorure de Fer.....	54
b . Pontage de l'argile au fer.....	
3 .1 .3. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée intercalée au titane et supportée au fer	54
3. 2. Catalyseurs synthétiques à base d'argile commerciale K10.....	55
II. Techniques de caractérisation des catalyseurs.....	55
1. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX).....	56
3. Analyse structurale.....	56
3. 1. Diffraction des rayons X (DRX).....	56
a -Principe.....	57
b-Appareillage.....	57
4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	58
a. Principe.....	58
b. Appareillage.....	59
5. Analyse texturale.....	59
5.1. Mesure de la surface spécifique et porosité.....	59
a. Principe et appareillage	60

III. Procédures des réactions d'oxydation.....	60
1. Processus Fenton en système hétérogène.....	60
2. Processus photocatalyse en système hétérogène.....	60
a. Système d'irradiation.....	61
b. Protocole expérimental.....	61
3. Processus photo-Fenton en système hétérogène.....	61
VI. Exploitation des résultats.....	61
1. Quantité adsorbée du Rouge-Congo.....	61
2. Taux de dégradation du Colorant.....	62
3. Concentration de H ₂ O ₂	62
1-Dosage iodométrique	62
IV. Suivi analytique des expériences d'oxydation et d'adsorption.....	62
1. Spectroscopie UV-Visible et UV-RD	62
2. Chromatographie ionique CI.....	64
3. Spectroscopie d'absorption atomique SAA.....	64

Chapitre III Caractérisations Des Catalyseurs

III.1. Caractérisation des catalyseurs.....	67
III.1.1. Spectroscopie de fluorescence des rayons X.....	67
III.1.1.1. Analyse chimique des argiles.....	67
III.1.1.1.1. Composition centésimale	67
III.1.1.1.2. Détermination de la formule structurale.....	69
a- Argile naturelle acidifiée Ht	69
b- Argile commerciale K10	72
Argile acidifiée et intercalée au titane 10Ti-PLHt	75
1.Évolution de la silice (SiO ₂).....	77
.2.Alumine(Al ₂ O ₃).....	76
3. Oxydes métalliques.....	77
4.Éléments alcalins (Na ₂ O, K ₂ O).....	77
.5. Dioxyde de titane (TiO ₂).....	77
6. CO ₂ et H ₂ O.....	77

III-1-2-2. Diffraction des rayons X.....	72
III-1-3. Analyses texturales d'adsorption/ désorption	78
4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier	82
4-1- Catalyseurs x mmol Fe-PLK10.....	83
4-2- Catalyseurs x %Fe/10Ti-PLK10.....	83
4-3- Catalyseurs x%Fe/10Ti-PLHt.....	84
5. Analyse par spectroscopie UV-RD	85
1- Spectres d'absorption UV-Vis des solides	86
2- Energies de gap correspondantes	89
3- Le niveau de valence (EVB) et de conductance (ECB)	92

Chapitre IV Adsorption Du Rouge-Congo Sur 5 Fe-PLK10

I. Adsorption du Rouge Congo sur le catalyseur 5Fe-PLK10.....	97
I.1. Caractéristiques du colorant Rouge Congo.....	97
I.1.1. Spectre d'absorption du RC en fonction du pH.....	97
I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	99
I.3. Spectroscopie UV-Visible	100
I.4. Etude de l'adsorption du Rouge Congo sur 5 Fe-PLK10.....	100
I.3.1. Cinétique d'adsorption du Rouge Congo.....	102
I.3.2. Isotherme d'adsorption du Rouge Congo.....	107
I.3.3. DRX du catalyseur 5 Fe-PLK10après adsorption du RC	112
I.3.4. Influence du pH sur l'adsorption du RC par le 5 Fe-PLK10.....	113

Chapitre V Oxydation Du Rouge Congo Par Les Réactions De Fenton, Photocatalyse Et Photo Fenton En Phase Hétérogène

I. Oxydation du Rouge Congo par photolyse et photochimie.....	116
II. Oxydation du Rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée.....	118
II.1. Réactions Fenton, photocatalyse et photo Fenton sur les différents catalyseurs...	118
1- Catalyseurs à base d'argile commerciale K10	118
-ProcédéFenton- like	118
-Procédé photocatalytique	120
-Procédé photo-Fenton (hybride).....	122
2-Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée Ht	124

-Procédé Fenton-like	124
-Procédé photocatalytique	125
-Procédé photo-Fenton	127
II.2. Optimisation de la dégradation du RC par un plan factoriel fractionnaire.....	131
II.2.1. Plan factoriel fractionnaire 2^{6-1}.....	131
II-3. Etude analytique.....	140
II-3-1. Stabilité catalytique et recyclage.....	140
II-3-2. Influence de la calcination sur la dégradation du RC par 5Fe-PLK10.....	140
II-3-3. Influence de l'intensité des irradiations UV sur la dégradation du RC.....	141
II-4. Etude qualitative de la minéralisation du Rouge Congo	145
II-5. Cinétique de la réaction photo-Fenton.....	147
1- Pseudo ordre- zéro	149
2- Pseudo premier ordre	149
3- Pseudo deuxième ordre	149
II-6. Mécanisme de la dégradation du RC par la réaction photo-Fenton en présence du 5 Fe-PLK10	152
Conclusion Générale.....	157
Références Bibliographique.....	159

Liste des Figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

Figure I- 1: Les principaux groupes chromophores.....	06
Figure I- 2: Structure générale des colorants azoïques (où R peut être un aryle, hétéroaryle ou -CH=C(OH) - dérivé alkyle).....	09
Figure I- 3: Synthèse des colorants azoïques.....	09
Figure I- 4: Réduction des colorants azoïques.....	09
Figure I- 5: Représentation schématique des différents mécanismes de la réduction d'un colorant azoïque (ED = donneur d'électrons ; B = bactérie (système enzymatique) ; RM = médiateur redox)	10
Figure I- 6: Structure d'un matériau argileux typique.....	37
Figure I- 7: Les expériences dans un plan à deux variables(a), à trois variables (b).....	46

Chapitre II : Matériels, Conditions Et Méthodes Analytiques

Figure II- 1. Structure du RC.....	48
Figure II- 2 : Principe de la diffraction des rayons X.....	54

Chapitre III : Caractérisations des Catalyseurs

Figure III-1 : image représentative des tétraèdres et octaèdres formant la montmorillonite	69
Figure III- 2: Diffractogramme RX des catalyseurs	74
Figure III-3: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs xFe-PLK10	79
Figure III- 4: Spectre IR des catalyseurs synthétisés à base de K10.....	82
Figure III-5 : Spectre IR des catalyseurs à base de K10 intercalée au titane et supportée au fer (x% Fe/10Ti-PLK10).....	84
Figure III- 6: Spectre IR des catalyseurs à base de Ht intercalée au titane et supportée de fer.....	85
Figure III- 7: Spectres UV-RD : (a et b) catalyseurs à base de K10, (c et d) catalyseurs à base de Ht.....	88
Figure III-8 : Tracés directs de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV); des matériaux à base des argiles intercalées au fer.....	90
Figure III-9 : Tracés directs de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV); des matériaux à base d'argile K10 intercalée au titane et supportée de fer et leur support (a, b, c, d) et des matériaux à base d'argile Ht intercalée au titane et supportée de fer (e, f,g).....	91

Chapitre IV : Adsorption Du Rouge-Congo Sur 5 Fe-PLK10

Figure IV- 1 : Spectre d'absorption UV-visible du Rouge Congo dans l'eau ($C_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} M$) à différentes valeurs de pH.....	98
Figure IV- 2 : Mécanisme de protonation du Rouge Congo en milieu aqueux.....	99
Figure IV-3 : Spectre infrarouge du Rouge Congo.....	100
Figure IV-4 : Spectre UV-Visible du RC.....	101
Figure IV-5 : Courbe d'étalonnage du RC.....	102
Figure IV- 6 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur 5Fe-PLK0.....	103
Figure IV-7 : Modèle du pseudo ordre zéro pour la cinétique d'adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10.....	104
Figure IV- 8 : Modèle du pseudo premier ordre pour la cinétique d'adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10.....	105
Figure IV-9 : Modèle du pseudo second ordre pour la cinétique d'adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10.....	105
Figure IV- 10 : Isotherme d'adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10.....	107
Figure IV- 11 : Modèle de Langmuir pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10.....	109
Figure IV- 12 : Modèle de Freundlich pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10.....	110
Figure IV-13 : Modèle de Dubinin Radushkivich pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10.....	111
Figure IV-14 : Diffractogramme du matériau 5 Fe-PLK10 avant et après adsorption.....	113
Figure IV-15 : PCN de 5 Fe-PLK10.....	113
Figure IV-16 : Influence du pH sur l'adsorption du RC par le 5 Fe-PLK10.....	114

Chapitre V : Oxydation du Rouge Congo par les réactions de Fenton, photocatalyse et photo Fenton en phase hétérogène

FigureV-1 : Dégradation du Rouge Congo par photolyseet photochimie.....	117
Figure V-2 : Cinétique de dégradation du RC surles différents catalyseurs à base d'argile K10 par le procédé Fenton.....	120
Figure V-3 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile K10 par photo catalyse.....	122
Figure V-4 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile k10 par photo-Fenton.....	124
Figure V-5 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par le procédé Fenton.....	125
Figure V-6 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par photocatalyse.....	126

Figure V-7 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par le procédé Fenton-Fenton.....	127
Figure V- 8 : Dégradation du Rouge Congo par le 10Fe-PLHt (a), 5Fe-PLK10 (b) par les trois procédés catalytiques.....	129
Figure V- 9 : Plot des valeurs réelles vs valeurs prédites.....	135
Figure V-10 : Surface de réponse des interactions significatives donnée par Expert Design	136
Figure V-11 : Surface de réponse en 2D pour les interactions significatives BF(a) et AF(b)	137
Figure V-12 : Les 23 premières solutions pour 2 combinaisons de niveaux de facteurs catégoriels données par le logiciel Design-Expert 7.0.0.....	139
Figure V-13 : Présentation des courbes cinétiques (Run 18/22) du tableau V-4.....	139
Figure V- 14 : Photo dégradation cyclique du RC : évolution du pourcentage de dégradation de RC en fonction du temps durant 4 cycles.....	141
Figure V- 15 : Influence de la calcination du 5 Fe-PLK10 sur le taux de dégradation du RC par photo-Fenton hétérogène.....	142
Figure V- 16 : Diffractogramme RX des catalyseurs 5 Fe-PLK10Cx/non calciné C0/calciné une fois C1/calciné deux fois C2/calciné trois fois C3.....	143
Figure V- 17 : Influence de l'intensité de la lumière UV sur la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton.....	144
Figure V- 18 : Chromatogrammes : (a) du 5 Fe-PLK10, (b) 10 Fe-PLHt lors de la réaction photo-Fenton.....	146
Figure V- 19 : Spectre UV-visible du RC lors du traitement par photo-Fenton.....	147
Figure V- 20 : Cinétique de disparition du RC par le procédé photo-Fenton hétérogène.....	148
Figure V-21 : Modélisation cinétique de la dégradation du RC par la réaction photo-Fenton selon : (a) pseudo-ordre zéro/ (b) pseudo premier -ordre, (c) pseudo deuxième-ordre.....	150
Figure V-22 : (a) Alignement des bandes et mécanisme probable de transfert de charge des échantillons 10 Fe-PLHt	155
(b) Alignement des bandes et mécanisme probable de transfert de charge des échantillons 5 Fe-PLK10	156

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

Tableau I- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	05
Tableau I- 2: Classification des colorants selon le « Color Index ».....	06
Tableau I- 3: Classification des colorants azoïques selon le Color Index	11
Tableau I-4: Avantages et inconvénients des méthodes actuelles d'élimination des colorants des effluents industriels	13
Tableau I- 5 : Potentiels de réduction standard en milieu aqueux des oxydants les plus fréquemment rapportés pour la destruction des Polluants organiques.....	14
Tableau I-6: Quelques exemples de dégradation de substances organiques par les procédés Fenton, photocatalyse et photo-Fenton, par des catalyseurs à base d'argile.....	44
Tableau I- 7: Définition de quelques termes utilisés aux plans d'expériences.....	45

Chapitre II : Matériels, Conditions Et Méthodes Analytiques

Tableau II- 1: Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.....	48
Tableau II- 2: Propriétés de la solution du peroxyde d'hydrogène utilisée.....	49
Tableau II- 3: Conditions de préparation de la solution à piliers.....	50
Tableau II- 4: Les différents catalyseurs préparés.....	52

Chapitre III : Caractérisations des Catalyseurs

Tableau III- 1 : Analyse chimique de l'argile naturelle (purifiée acidifiée et intercalée au titane) et de l'argile commerciale K10.....	63
Tableau III- 2-a : Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de Ht.....	65
Tableau III-2-b : Nombre de moles de cations normalisés.....	65
Tableau III- 3-a: Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de K10.....	67
Tableau III-3-b : Nombre de moles de cations normalisé.....	67
Tableau III-4-a : Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de l'argile acidifiée et Intercalée au titane Ti-PLHt.....	70
Tableau III-4-b: Nombre de mole d'oxygène et de cations normalisé.....	70
Tableau III- 5: Espace basal des échantillons (loi de Bragg).....	75
Tableau III-6 : Tailles cristallines des catalyseurs calculées par la loi de Scherrer.....	77
Tableau III- 7: Propriétés texturales des catalyseurs préparés.....	80
Tableau III- 8 : Propriétés texturales des catalyseurs x%Fe/10Ti-PLK10 et x%Fe/10Ti-PLHt.....	81
Tableau III- 9: Energies de gap des catalyseurs.....	92

Tableau III-10 : Electronégativités des supports K10 et Ht	93
Tableau III-11 : Electronégativités des supports 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLHt.....	94
Tableau III-12 : Energies des bandes ECB / ECV des supports K10 et Ht et leurs catalyseurs.....	95

Chapitre IV : Adsorption Du Rouge-Congo Sur 5 Fe-PLK10

Tableau IV- 1 : λ_{\max} du RC en fonction du pH.....	98
Tableau IV-2 : Paramètres des modèles cinétiques pour la modélisation des résultats expérimentaux.....	106
Tableau IV- 3 : Valeurs des constantes de Langmuir.....	108
Tableau IV- 4 : Valeurs des constantes de modèle de Freundlich.....	110
Tableau IV- 5 : Valeurs des constantes de modèle de D-R.....	112
Tableau IV-6 : Pics avant et après adsorption du RC	113

Chapitre V : Oxydation du Rouge Congo par les réactions de Fenton, photocatalyse et photo Fenton en phase hétérogène

Tableau V- 1 : Conditions opératoires des procédés utilisés.....	118
Tableau V- 2 : Rendements en dégradation du RC obtenus avec les différents catalyseurs...	128
Tableau V-3 : Résultats de l'analyse par absorption atomique (SAA).....	130
Tableau V- 4 : Facteurs quantitatifs et domaine d'étude.....	131
Tableau V-5 : Plan factoriel fractionnaire 2^{6-1} du 5Fe-PLK10 et 10Fe PLHt.....	132
Tableau V- 6 : Analyses de variance (ANOVA).....	133
Tableau V-7 : Conditions opératoires optimales.....	138
Tableau V- 8 : Stabilité du catalyseur aux différents cycles.....	140
Tableau V- 9 : paramètres des modèles cinétiques de la dégradation du RC par le 5 Fe-PLK10.....	150

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur, et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. L'industrie textile, grande consommatrice d'eau, génère une pollution significative des milieux aquatiques en raison de ses rejets fortement contaminés par des colorants. En effet, la production annuelle totale de colorants synthétiques dépasse 7×10^5 tonnes, principalement utilisés dans les industries textiles et du cuir, où jusqu'à 84000 tonnes peuvent être rejetées dans l'eau [1]. La plupart de ces colorants sont non biodégradables, toxiques et potentiellement cancérigènes [2], ce qui représente un défi majeur pour la chimie environnementale et a conduit à la nécessité de traitements efficaces. Par conséquent, une large gamme de techniques physiques et chimiques a été étudiée, telles que l'adsorption, les procédés électrochimiques [3], la coagulation [4], la technologie membranaire et les traitements biologiques. Cependant, ces procédés conventionnels sont souvent inefficaces, coûteux et complexes à mettre en œuvre. Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont suscité un intérêt considérable en raison de leur capacité à oxyder les contaminants rapidement et de manière non sélective [5]. Ces procédés émergents et respectueux de l'environnement sont basés sur la génération de radicaux HO[•], qui sont le deuxième oxydant le plus puissant connu après le fluor, et leur potentiel redox standard élevé ($E^\circ = 2,80 \text{ V/ESH}$) permet la minéralisation complète de la plupart des composés organiques en CO₂, eau et ions inorganiques dans des conditions de température et de pression douces [6]. Les POA les plus courants sont : Fenton, photocatalyse et photo-Fenton.

Le procédé Fenton est basé sur la décomposition catalytique de H₂O₂ par des sels ferreux ou ferriques dans une gamme de pH faible (2-3). Cette réaction conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon les équations (1) et (2) [7].



Il a été démontré que le procédé de Fenton comporte des limitations qui entravent son utilisation à grande échelle et sa généralisation. Plusieurs facteurs influencent son efficacité, tels que la nécessité de maintenir un pH dans une plage étroite, une consommation élevée de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et la formation de boues ferriques, ce qui pose des problèmes de gestion des déchets. Afin de surmonter ces inconvénients, diverses méthodes ont été utilisées en combinaison avec le procédé Fenton. L'irradiation UV du système Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) dans le procédé photo-Fenton améliore la régénération du Fe²⁺ par photo-réduction de Fe³⁺. De plus, la production de radicaux HO[•] par photo-réduction du Fe³⁺ et la réaction de Fenton augmentent l'efficacité du procédé.

D'autre part, l'amélioration des performances des POAs, notamment les procédés de Fenton, de photocatalyse et de photo-Fenton, nécessite l'utilisation de bons catalyseurs. À cet égard, l'utilisation

d'argiles en piliers et / ou imprégnées avec des sites actives comme catalyseurs hétérogènes verts dans les POAs devient de plus en plus populaire dans le traitement des eaux usées. Les propriétés physiques et chimiques particulières des argiles possédant une grande surface, une bonne stabilité thermique, un faible coût et une sélectivité élevée en font un milieu idéal pour la préparation de catalyseurs efficaces. L'Algérie possède l'une des plus grandes réserves d'argile bentonite au monde. Il convient de mentionner, par exemple, le gisement d'argile situé dans la petite ville de Hammam Boughrara, près de Maghnia (nord-ouest algérien), ses réserves sont estimées à 11 millions de tonnes dont trois millions de tonnes sont exploitables. Ensuite, les inversions de bentonite de M'zila dans la ville de Mostaganem qui sont estimées à deux millions de tonnes [2]. Le traitement physicochimique de cette argile bentonite la rend apte à de nombreuses applications, notamment en photocatalyse. L'incorporation du fer et/ou le titane, comme catalyseur, dans les argiles en utilisant l'intercalation semble être l'une des méthodes les plus efficaces pour le développement d'un catalyseur respectueux de l'environnement et hautement actif. L'intercalation est basée sur l'introduction de gros cations organiques ou inorganiques par échange de cations compensateurs existant dans l'espace interfoliaire des argiles. Ceux-ci sont ensuite soumis à un traitement de recuit et sont donc transformés en piliers rigides et résistants avec un grand espacement interfoliaire, une haute porosité et grande surface spécifique.

En plus du catalyseur, l'efficacité des réactions POAs dépend d'un certain nombre de facteurs, en particulier la concentration initiale en polluant, la masse du catalyseur, le pH, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la température et le temps de contact. Plusieurs études trouvées dans la littérature ont testé l'effet de chaque facteur indépendamment. Cependant, cela s'est avéré assez coûteux. Par conséquent, il a été jugé approprié d'utiliser un plan factoriel dans le but de minimiser ces difficultés en optimisant simultanément tous les paramètres qui peuvent affecter nos résultats [8].

Le présent travail vise à réaliser une étude comparative de catalyseurs à base d'argiles modifiées au fer et/ou titane, à base de deux supports différents, à savoir l'argile naturelle acidifiée (Ht) et l'argile commerciale (K10), afin de dégrader le colorant rouge Congo (RC). Pour ce faire, il a été décidé de considérer trois procédés d'oxydation avancée hétérogènes, à savoir les procédés de Fenton, de photocatalyse et de photo-Fenton.

Le travail est présenté en cinq chapitres :

CHAPITRE I : concerne l'étude bibliographique où nous présentons les types de colorants, les caractéristiques du RC, les différents procédés de dégradation des colorants. A la fin du chapitre nous citons les composés argileux et les catalyseurs à base d'argile et leurs diverses utilisations dans le monde.

CHAPITRE II : Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes de préparation des catalyseurs ainsi la description des différentes techniques de caractérisations employées suivie des protocoles de dégradation utilisés.

CHAPITRE III : Ce chapitre concerne les interprétations des résultats obtenus à partir des caractérisations des catalyseurs synthétisés.

CHAPITRE IV : Ce chapitre illustre tous les détails concernant l'étape de l'adsorption du colorant RC sur un échantillon à base d'argile commerciale intercalée au fer (5Fe-PLK10).

CHAPITRE V : Ce dernier chapitre présente les résultats de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse du rouge Congo, en présence soit des catalyseurs à base de l'argile commerciale K10 intercalée au fer et/ou au titane, soit des catalyseurs à base de l'argile naturelle Ht intercalée au fer et /ou titane, ainsi, qu'aux matériaux supportés au fer et intercalés au titane (1, 5 et 10 %Fe/10Ti-PLK10 ; 1, 5 et 10 %Fe/10Ti-PLHt). Une étude comparative entre les deux types de support a aussi eu lieu suite à l'application d'un plan d'expérience.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Pollution de l'eau : Origines et impacts

L'eau douce renouvelable est une ressource indispensable à la vie. Aujourd'hui, le développement économique va de pair avec l'augmentation de sa consommation et l'apparition de problèmes de disponibilité ou de qualité. Dans les pays en développement comme dans les pays industrialisés, la quantité de pollution entrant dans l'eau du fait des activités humaines est en augmentation constante [9]. Pour cela, plusieurs scientifiques ont consacré des études [10] pour chercher les meilleures solutions pour préserver cette ressource. Ces études révèlent que 97,2 % de l'eau de la terre est impropre à la consommation directe, elle est salée ! Et pour l'eau douce, 99,4 % est piégée dans les glaces ou dans les nappes souterraines, donc l'eau potable qui se retrouve sur la terre ne fait que 0,02 %...

Les eaux de surface sont de plus en plus polluées. Elles contiennent des millions de tonnes de polluants formés des rejets de nos industries chimiques, de notre agriculture et de nos activités quotidiennes. Quels sont ces polluants ? D'où viennent-ils ? Quels sont leurs impacts sur l'environnement et notre santé ?

I. Pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification des caractéristiques de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains, la faune ou la flore. Au cours de son utilisation, l'eau s'appauvrit ou s'enrichit de substances de toutes sortes, ou change de température. Les pollutions qui en résultent se retrouvent dans le milieu naturel (cours d'eau, mer).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la pollution de l'eau par les colorants textiles. D'abord c'est quoi un colorant ??

II. 1. Historique des colorants

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments. Jusqu'aux environs la fin du XIX^e siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels. Les premiers colorants connus sont ceux utilisés à Lascaux (France) ou à Altamira (Espagne), datant du Magdalénien. Ces colorants étaient des pigments minéraux, nous citons : oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, oxydes de manganèse pour les bruns. Dès 1500 avant notre ère, les Égyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu) et la garance (rouge). Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, ou bien d'origine animale. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, alors que les colorants synthétiques comptent plus de sept mille exemplaires.

Les colorants synthétiques sont apparus en 1856, quand le chimiste anglais W. H Perkin a découvert le mauve en essayant de synthétiser la quinine artificielle pour soigner la malaria. Cette

invention a été brevetée et une chaîne de production de colorants a été installée par la suite. Par conséquent, de nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur les marchés, surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène par Kékulé en 1865 [11]. Un rapport publié récemment par Research and Markets indique que le marché mondial des colorants textiles était de 7,34 milliards USD en 2017. Ce rapport estime que le marché va connaître une croissance annuelle moyenne de + 6 % de 2017 à 2022, pour atteindre 9,82 milliards USD. Le principal facteur de croissance de cette demande serait principalement lié à la demande continue en fibres textiles.

I.2. Définition des colorants

Toutes les molécules absorbent le rayonnement électromagnétique, mais diffèrent par les longueurs d'ondes spécifiques absorbées. Un colorant est un composé aromatique ayant la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 – 750 nm). Ce sont des molécules avec des systèmes d'électrons délocalisés avec des doubles liaisons conjuguées qui contiennent deux groupes: le chromophore et l'auxochrome. Le chromophore est un groupe d'atomes, qui contrôle la couleur du colorant, et c'est généralement un groupe attracteur d'électrons. L'auxochrome est un substituant donneur d'électrons qui peut intensifier la couleur du chromophore en modifiant l'énergie globale du système électronique et assure la solubilité et l'adhérence du colorant à la fibre [12]. Si un groupement auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, il rentre alors dans la conjugaison du système p, ce qui permet à la molécule d'absorber dans les grandes longueurs d'onde et donc donner des couleurs plus foncées [13]. L'association de ces deux groupements dans une molécule de colorant organique, donne un chromogène [14]. Les principaux groupements chromophores et auxochromes utilisés dans la synthèse des colorants sont résumés dans le tableau I-1 [15].

Tableau I- 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes

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 vinyle	-OH : Hydroxyle
-NO ₂ ou =NO-OH	-OR : Alkoxy
>C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

I.3. Classification des colorants

Sur la base de la structure chimique ou du chromophore, différents colorants peuvent être identifiés. Les colorants azoïques (monoazo, disazo, triazo, polyazo), anthraquinone, phtalocyanine et triarylméthane sont quantitativement les chromophores les plus importants (Figure I-1).

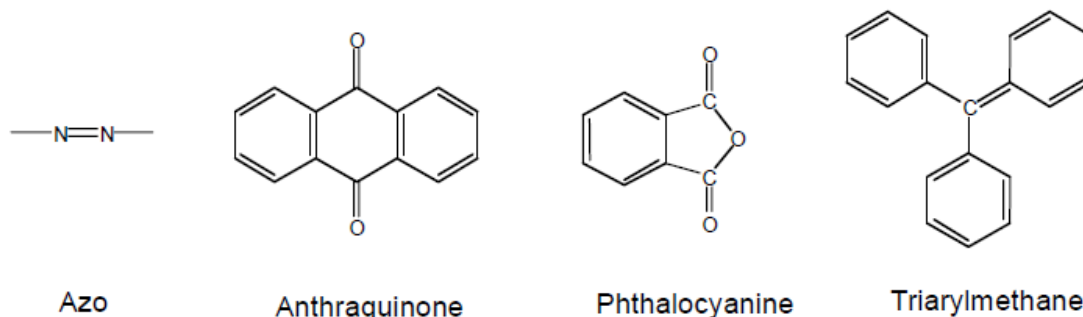


Figure I- 1: Les principaux groupes chromophores

La majorité des colorants commerciaux sont regroupés selon deux facteurs qui sont : la structure chimique ou la méthode d'application dans le Color Index (CI) [16] qui est éditée tout les trois mois depuis 1924 par " the Society of Dyers and Colourists" et "the American Association of Textile Chemists and Colorists". La dernière édition du Color Index répertorie environ 13000 colorants différents. Chaque colorant est affecté à un C.I. nom générique déterminé par son application et sa couleur. Les 15 différentes classes d'application de l'indice de couleur sont présentées dans le tableau I-2 [12].

Tableau I- 2: Classification des colorants selon le « Color Index »

	Caractéristiques
Colorants acides	<ul style="list-style-type: none"> - Très solubles dans l'eau en raison de la présence de groupes d'acide sulfonique. - Forment des interactions ioniques entre les fonctionnalités protonées des fibres et la charge négative des colorants. - Les structures les plus courantes, sont l'azo, l'anthraquinone et le triarylméthane.
Colorants réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Forment des liaisons covalentes avec les groupes -OH, -NH ou -SH en coton, laine, soie et nylon. - Les structures les plus courantes sont azoïques, complexe métallique azoïque, anthraquinone et phtalocyanine.
	<ul style="list-style-type: none"> - Leur forme plate et leur longueur leur permettent de se lier le long des fibres cellulosiques.

Colorants directs	<ul style="list-style-type: none"> - Seulement 30 % des 1600 structures sont encore en production en raison de leur manque de solidité lors du lavage. - Les structures les plus courantes sont presque toujours des colorants azoïques sulfonés.
Colorants basiques	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants basiques fonctionnent très bien sur les acryliques en raison de la forte interaction ionique entre les groupes fonctionnels des colorants tels que $-NR_3^+$ ou $=NR_2^+$ et les charges négatives dans le copolymère. - Les structures les plus courantes sont l'azo, le diarylméthane, le triarylméthane et l'antraquinone.
Colorants mordants	<ul style="list-style-type: none"> - Les mordants sont généralement des sels métalliques tels que le sodium ou le potassiumdichromate. - Ils agissent comme « fixateurs » pour améliorer la solidité des couleurs. - Ils sont utilisés avec de la laine, du cuir, de la soie et des fibres de cellulose modifiées. - Les structures les plus courantes sont l'azo, l'oxazine ou le triarylméthane.
Colorants dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Caractérisés par une structure non ionique, avec des fonctionnalités polaires comme $-NO_2$ et $-CN$ qui améliorent la solubilité dans l'eau, les forces de Van-der-Waals, les forces dipolaires et la couleur. - Ils sont généralement utilisés avec du polyester. - Les structures les plus courantes sont azo, nitro, anthraquinones ou complexes azométalliques.
Colorants pigmentaires	<ul style="list-style-type: none"> - Ces composés insolubles et non ioniques, représentant 25% de tous les colorants commerciaux. - Ils conservent leur structure cristalline ou particulaire tout au long de leur application. - Les structures les plus courantes sont les complexes phtalocyanines métalliques ou azométalliques

<p>Colorants de cuve</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau, mais peuvent se solubiliser par les réductions basiques (dithionite de sodium en présence de soude). - Les structures les plus courantes sont les anthraquinones ouindigoïdes.
<p>Colorants au soufre</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants au soufre sont des complexes aromatiques polymériques avec des anneaux hétérocycliques. - La teinture avec des colorants au soufre (principalement sur les fibres de cellulose) implique des processus de réduction et d'oxydation, comparables à la teinture en cuve.
<p>Colorants à base de solvant (solvent dye)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Ce sont des colorants non ioniques utilisés pour la teinture de substrats dans lesquels ils peuvent se dissolver sous forme de plastique, vernis, encre et cire. - Ils ne sont pas souvent utilisés pour la transformation textile. - Les structures les plus courantes sont les composés diazo qui subissent un certain réarrangement moléculaire, triarylméthane, anthraquinone et phtalocyanine.
<p>Autres colorants</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Les colorants alimentaires ne sont pas utilisés comme colorants textiles. Les colorants naturels utilisés dans les opérations de traitement textile sont très limités. - Les azurants fluorescents masquent la teinte jaunâtre des fibres naturelles en absorbant la lumière ultraviolette et en émettant faiblement la lumière bleue

2.4. Colorants azoïques

A- Définition

Les colorants azoïques constituent le plus grand groupe de colorants et pigments synthétiques à application industrielle en raison de leur synthèse relativement simple et de leur nombre et type de substituant presque illimité [17]. La production mondiale de ces colorants organiques est actuellement estimé à 7×10^5 tonnes de colorant [18]. Les colorants azoïques contiennent au moins une double liaison N=N et de nombreuses structures différentes sont possibles. Les colorants monoazoïques n'ont qu'une seule double liaison N=N, tandis que les colorants diazoïques, triazoïques et polyazoïques contiennent respectivement deux, trois ou plusieurs doubles liaisons N=N. Les groupes azo sont généralement connectés aux cycles benzène et naphthalène, mais peuvent également être attachés à des groupes

hétérocycliques aromatiques ou aliphatiques énolesables [6]. La structure générale des colorants azoïques est donnée ci-dessous (Figure I-2) :

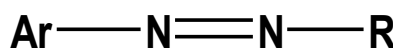


Figure I- 2: Structure générale des colorants azoïques (où R peut être un aryle, hétéroaryle ou -CH=C(OH) - dérivé alkyle)

Les substituants attachés à la double liaison N=N peuvent aussi être liés à quelques composés aromatiques. Le type et le nombre de ces substituants déterminent la couleur apparue [19]. Les colorants azoïques varient dans la teinte du jaune verdâtre à l'orange, rouge, violet et marron. Les couleurs dépendent largement de la structure chimique, tandis que les différentes nuances dépendent plutôt des propriétés physiques. Cependant, l'inconvénient important, limitant leur application commerciale, est que la plupart d'entre eux sont rouges et aucun n'est vert [20]. La synthèse de la plupart des colorants azoïques implique la diazotation d'une amine aromatique primaire pour donner un sel de diazonium. Le composé de diazonium est ensuite couplé à un ou plusieurs nucléophiles. Les groupes amino et hydroxyle sont des composants de couplage couramment utilisés. La réaction de couplage est généralement en position para par rapport aux groupes amino ou hydroxyle [6]. Le schéma général de la synthèse du colorant azoïque est illustré sur la Figure I-3 :

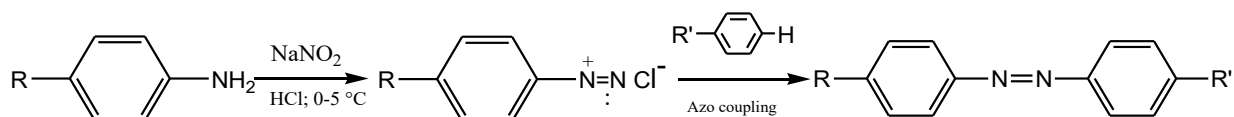


Figure I- 3: Synthèse des colorants azoïques

La liaison azoïque est considérée comme la partie la plus labile d'un colorant azoïque. La liaison subit facilement une dégradation enzymatique, mais une dégradation thermique ou photochimique peut également avoir lieu. La dégradation des colorants azoïques peut être obtenue par réduction ou par oxydation. La réduction libère les composants-amines incolores comme est présenté sur la (Figure I-4) :

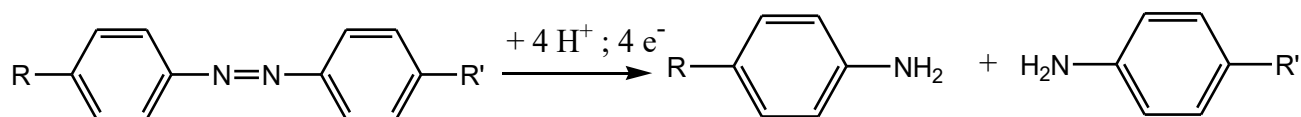


Figure I-4: Réduction des colorants azoïques

Une grande variété de colorants azoïques peut être réduite par de nombreuses bactéries différentes, ce qui suggère la nature non spécifique de cette réaction. La possibilité de réduire les colorants azoïques peut donc être considérée comme une propriété universelle des bactéries anaérobies.

Une distinction acceptée des différents mécanismes de réduction des colorants azoïques peut être faite entre la réduction enzymatique directe, la réduction enzymatique indirecte (nécessitant des médiateurs) et la réduction chimique [21] (Figure I-5).

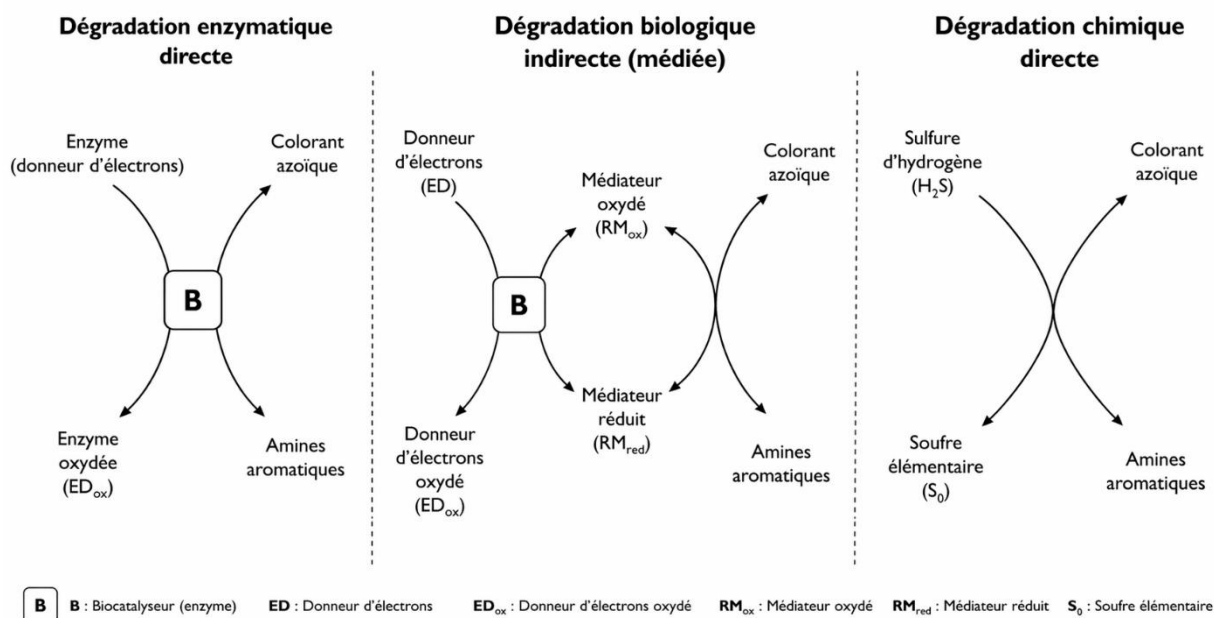


Figure I-5: Représentation schématique des différents mécanismes de la réduction d'un colorant azoïque (ED = donneur d'électrons ; B = bactérie (système enzymatique) ; RM = médiateur redox)[21]

Le mécanisme oxydant général est plus difficile à établir en raison de la forte réactivité des radicaux libres normalement impliqués dans le processus de dégradation. Le caractère de retrait d'électrons des groupes azo génère une carence électronique. Ainsi, il rend les composés moins sensibles au catabolisme oxydatant et, par conséquent, bon nombre de ces produits chimiques ont tendance à persister dans des conditions environnementales aérobies [12].

B- Nomenclature

En raison de la complexité des noms chimiques, les colorants azoïques ne sont que rarement mentionnés dans les nomenclatures IUPAC ou CAS. La littérature technique a adopté la classification des colorants azoïques soit par la constitution chimique, soit par la couleur. Tous les colorants azoïques commerciaux importants sont identifiés par le système Color Index. Chaque colorant reçoit un nom générique, par ex. Direct Brown, qui donne brièvement des informations sur l'application et la couleur. En plus du nom générique, un numéro à cinq chiffres est attribué qui identifie sans ambiguïté la structure chimique du colorant. Dans le système Color Index, les colorants azoïques sont fournis avec des nombres allant de 11,000 à 39,999 en correspondance avec la classe chimique indiquée dans le tableau I-3.

Tableau I-3: Classification des colorants azoïques selon le Color Index [20]

Classe chimique	CI
------------------------	-----------

Mono azo	11,000-19,999
Diazo	20,000-29,999
Triazo	30,000-34,999
Polyazo	35,000-36,999
Azoïque	37,000-39,999

C- Ecotoxicité des colorants azoïques

Du fait que les colorants sont synthétisés pour être chimiquement et photolytiquement stables, ils sont très visibles (certains peuvent être détectés dans des concentrations < 1 mg/L) et persistent en milieu naturel. Il y a plus de 100.000 colorants disponibles commercialement, dont la plupart sont difficiles à décolorer en raison de leur structure complexe et de leur origine synthétique. Ils sont spécialement conçus pour résister à la décoloration lorsqu'ils sont exposés à la sueur, à la lumière, à l'eau et aux agents oxydants [22]. Par conséquent, le rejet de colorants potentiellement dangereux dans l'environnement peut être un risque écotoxique et peut affecter l'homme tout au long de la chaîne alimentaire. Les colorants azoïques sont largement utilisés dans les industries du textile, de l'impression, des cosmétiques et des médicaments et de la transformation des aliments. Ils sont au deuxième rang derrière les polymères en termes de nombre de nouveaux composés soumis à enregistrement aux États-Unis en vertu de la Toxic Substance Control Act (TSCA). La croissance des algues et la mortalité des poissons ne sont pas affectées par des concentrations de colorant inférieures à 1 mg/l. Les colorants les plus toxiques pour les algues et les poissons sont les colorants basiques et acides. Dans les tests sur les mammifères, seuls quelques colorants azoïques ont montré des valeurs de DL50¹ inférieures à 250 mg/kg de poids corporel, tandis qu'une majorité a montré des valeurs de DL50 comprises entre 250 et 2000 mg/kg de poids corporel [21].

La sensibilisation aux colorants azoïques est observée dans l'industrie textile depuis 1930, lorsque 20% des travailleurs qui teintaient le coton avec des colorants azoïques rouges, ont développé un eczéma professionnel [23].

¹ : La DL50 (Dose Létale 50) est un indicateur clé en toxicologie qui mesure la toxicité aiguë d'une substance. Autrement dit, la DL50 représente la quantité d'une substance qui est nécessaire pour causer la mort de 50 % d'un groupe d'animaux d'essai (le plus souvent des rats ou des souris).

Les colorants solubles dans l'eau comme les colorants acides, réactifs et basiques ne sont généralement pas bio accumulés. De même, pour les colorants dispersés peu solubles, les valeurs de

bioaccumulation sont beaucoup plus faibles que prévu [21]. Il est conclu que les colorants ioniques n'ont pas, en général, un potentiel de bioaccumulation important, mais, au moins certains colorants acides, peuvent se bioaccumuler. En général, la corrélation entre les résultats des tests de mutagénicité et la cancérogénicité observée dans les expérimentations animales de colorants azoïques est faible. La majorité des colorants azoïques, s'ils sont hautement purifiés, ne sont pas mutagènes. Cependant, bon nombre des colorants azoïques disponibles dans le commerce peuvent, en raison des impuretés, présenter une activation métabolique et une activité mutagène in vitro [12]. Les colorants utilisés dans l'industrie contiennent généralement un ou plusieurs groupes sulfonés dans le but d'augmenter leur solubilité. De ce fait, les colorants contenant des groupes sulfonés ont généralement un faible potentiel génotoxique. De même, de nombreuses études ont été menées montrant le potentiel toxique des amines aromatiques des colorants azoïques [24, 25]. La toxicité et la cancérogénicité des amines aromatiques dépendent de la structure tridimensionnelle de la molécule et de l'emplacement des groupes amino. De plus, la nature et la position des autres substitués peuvent augmenter (nitro, méthyle ou méthoxy) ou diminuer (carboxyle ou sulfonate) la toxicité [26].

Dans le présent travail, nous avons choisis d'utiliser le Rouge-Congo, un colorant appartenant à la famille des azoïques.

I.5. Techniques d'élimination des colorants

Les colorants azoïques sont considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ils représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité sont acides, réactifs et directs. Actuellement, les principales méthodes de traitement des eaux usées textiles impliquent des processus physiques et/ou chimiques comme la filtration sur membrane, la coagulation/floculation [27], la précipitation, la flottation, l'adsorption, l'échange d'ions [28], l'extraction de paires d'ions, la minéralisation ultrasonique, l'électrolyse, la réduction chimique, l'électrochimie [29] et l'oxydation chimique avancée [30]. Les processus d'oxydation avancés comprennent la chloration, le blanchiment, l'ozonation, l'oxydation de Fenton, l'oxydation photocatalytique [31] et l'oxydation à l'air humide. Les différentes méthodes d'élimination des colorants, leurs avantages et désavantages sont résumés dans le tableau I-4.

Tableau I-4: Avantages et inconvénients des méthodes actuelles d'élimination des colorants des effluents industriels [32]

Méthodes	Avantages	Inconvénients
----------	-----------	---------------

Chimiques/Physiques		
Processus Fenton	Décoloration efficace des colorants solubles et insolubles	Génération de boues
Ozonation	Appliquée à l'état gazeux, pas d'altération du volume	Courte demi-vie (20 min)
Photochimique	Pas de production de boues	Formation de sous-produits
L'hypochlorite de sodium	Initie et accélère le clivage des liaisons azoïques	Libération d'amines aromatiques
Destruction électrochimique	Les sous-produits ne sont pas dangereux	Consommation électrique élevée
Charbon actif	Bonne élimination d'une grande variété de colorants	Très cher
Tourbe	Bon adsorbant grâce à la structure cellulaire	La surface spécifique d'adsorption est inférieure à celle du charbon actif
Filtration sur membrane	Enlèvement de tous types de colorants	Production de boues concentrées
Gel de silice	Efficace pour l'élimination des colorants basiques	Les réactions secondaires empêchent l'application commerciale
Echange ionique	Aucune perte d'adsorbant due à la régénération	Pas efficace pour tous les colorants
Cucurbiturile	Bonne capacité de sorption pour divers colorants	Coût élevé...

II. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

Les méthodes physiques et biologiques classiques n'atteignent généralement pas l'élimination complète des colorants et se comportent donc comme une importante source de libération des résidus dans l'environnement. La mise en œuvre de technologies durables s'impose comme une solution possible pour la valorisation en toute sécurité des effluents traités de haute qualité.

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) sont donc particulièrement utiles pour éliminer les molécules biologiquement toxiques ou non dégradables telles que les aromatiques, les pesticides, les colorants et les composés organiques volatils potentiellement présents dans les eaux usées [33-38], suscitant de plus en plus d'intérêt par rapport aux options conventionnelles, étant traités comme des méthodes respectueuses de l'environnement pour le traitement des colorants et de leurs résidus dans les eaux usées. Les POAs sont divisés en deux catégories (catalyse hétérogène et homogène). La catalyse hétérogène a été utilisée avec succès pour la dégradation de diverses familles de matières dangereuses. Tous les processus d'oxydation avancés (POAs) partagent une caractéristique chimique commune qui est la capacité d'exploiter la réactivité élevée des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans la conduite de processus d'oxydation qui conviennent pour atteindre la réduction complète et par minéralisation de polluants encore moins réactifs [33]. La réaction de destruction implique différentes espèces oxydantes, comme les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et d'autres espèces oxydantes fortes (à titre d'exemple $\text{O}_2\cdot^-$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{ROO}\cdot$) produites in situ dans les milieux réactionnels. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), produit via le peroxyde d'hydrogène, laissant des produits chimiques « verts », l'oxygène gazeux et l'eau comme sous-produits, a un potentiel de réduction standard élevé ($E^0 (\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/SHE}$), qui est connu comme deuxième oxydant le plus puissant juste après le fluor. Il peut réagir fortement avec une large gamme de composés organiques, quelle que soit leur concentration. Ce radical est généré in situ dans le milieu réactionnel et agit de manière non sélective par oxydation sur les composés organiques. Le tableau I-5 [39] montre que le radical $\cdot\text{OH}$ est le deuxième agent oxydant des oxydants forts.

Tableau I-5 : Potentiels de réduction standard en milieu aqueux des oxydants les plus fréquemment rapportés pour la destruction des Polluants organiques

Oxydant	Réaction de réduction	E^0/V vs SHE
Fluor	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3,050
	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2,870
Radicaux hydroxyles	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,800
Anion radicalaire de sulfate	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,600
Ion ferrate	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,200
Ozone	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	2,075
Ion peroxodisulfate	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,010
Peroxide d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,763
Ion permanganate (I)	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1,670

Ion hydroperoxyde (I)	$\text{HO}_2^\cdot + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,650
Ion permanganate (II)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
Ion hydroperoxyde (II)	$\text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,440
Ion dichromate	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,360
Chlorine	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,358
Dioxyde de manganèse	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230
Oxygène	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
Bromine	$\text{Br}_{2(\text{l})} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1,065

Un grand nombre de méthodes sont classées dans la définition large des POAs, comme l'oxydation par voie humide, l'ozonation, le processus de Fenton, la sonolyse, l'irradiation ultraviolette homogène et la photocatalyse hétérogène utilisant des semi-conducteurs, la radiolyse et un certain nombre de méthodes électriques et électrochimiques [39]. Les POAs sont capables de détruire les molécules organiques cibles et peuvent minéraliser tous les produits organiques en produits minéraux finaux comme le CO_2 et le H_2O [39, 40]. Il existe trois modes d'attaque possibles de $\cdot\text{OH}$ sur les molécules organiques impliquant les éléments suivants : (i) la déshydrogénation ou l'abstraction d'un atome d'hydrogène pour former de l'eau, (ii) l'hydroxylation ou l'addition électrophile à une liaison non saturée, et (iii) le transfert d'électrons ou des réactions redox. Certaines études mécanistiques ont élucidé les particularités de ces réactions [41]. Le premier mode est typique pour les alcanes et les alcools, montrant des valeurs de k_2 dans la gamme 10^6 - $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, tandis que le deuxième mode est donné pour des aromatiques avec des valeurs de k_2 allant jusqu'à 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, comme l'a largement rapporté [42]. Les radicaux hydroxyles peuvent être produits d'une manière intéressante via le peroxyde d'hydrogène. Ce composé est un produit chimique « vert » qui laisse de l'oxygène gazeux et de l'eau comme sous-produits. Il est largement utilisé, par exemple, pour blanchir le papier et les textiles, nettoyer les circuits électroniques et délignifier les déchets agricoles ainsi que pour la désinfection dans les applications médicales et industrielles et comme oxydant dans la synthèse organique et le traitement des eaux usées [43]. Il a été préparé pour la première fois en 1818 par Thenard [44] à partir d'une réaction entre le peroxyde de baryum et l'acide nitrique et a été initialement utilisé pour minimiser l'odeur répugnante dans les stations d'épuration. La première production industrielle de H_2O_2 a été réalisée en 1853 par le Consortium für Elektrochemische Industrie. Plus tard, en 1882, Traube a obtenu le H_2O_2 par réduction cathodique de l' O_2 dissous dans du NaOH aqueux [45]. À l'heure actuelle, la procédure

industrielle la plus consolidée est basée sur l'oxydation catalytique en plusieurs étapes de l'antraquinone, le soi-disant «processus cyclique de l'antraquinone» ou «AO process», développé par Riedl et Pfeleiderer (BASF) entre 1935 et 1945, bien que dans l'industrie des pâtes et papiers, un autre processus bien établi est la réduction de l'O₂ par des cathodes en polytétrafluoroéthylène de carbone (carbone-PTFE) situées dans un réacteur à lit ruisselant, qui a été introduit par Dow Chemical et développé en association avec Huron Technologies Inc [39]. Les approches émergentes basées sur une technologie propre qui produit du H₂O₂ directement à partir de H₂ et O₂ ont été récemment examinées par Campos-Martin *et al.* [46]. Le H₂O₂ seul est un oxydant faible avec E° (H₂O₂/H₂O) 1,763 V/SHE en solution acide et E° (H₂O₂/OH⁻) 0,88 V/SHE en milieu alcalin. Il n'est efficace que pour attaquer les composés à teneur réduite en soufre, les cyanures et certains composés organiques tels que les aldéhydes, l'acide formique et certains composés nitro-organiques et sulfoorganiques [43, 47]. Son pouvoir d'oxydation peut être notablement amélioré en le combinant avec l'ozone, les rayonnements UV et les catalyseurs de métaux de transition tels que les ions de fer. Cette dernière technologie est dite la chimie de Fenton expliquée dans la section ci-dessous.

Quant à nous, nous avons opté pour trois procédés d'oxydation avancée, qui sont : Fenton hétérogène (fenton-like), photocatalyse hétérogène et photo-Fenton hétérogène.

II.1. Procédé Fenton

Divers articles de synthèse se sont concentrés sur la chimie des réactions de Fenton et, dans la plupart des cas, incluant des applications au traitement de l'eau et du sol [48-50].

A- ORIGINE

En 1876, les travaux pionniers de Fenton ont souligné l'utilisation possible d'un mélange de H₂O₂ et de Fe²⁺ pour détruire l'acide tartrique [51]. La plupart des gens, cependant, considèrent que la chimie de Fenton a commencé en 1894 lorsqu'il a publié une étude plus approfondie sur la forte promotion de l'oxydation de cet acide avec un tel réactif [52]. Pendant la période 1901-1928, Manchotet *al.* ont étudié la stœchiométrie de la réaction entre H₂O₂ et Fe²⁺. L'extraordinaire utilité pratique du réactif de Fenton pour l'oxydation des composés organiques a été supposée pour la première fois dans les années 1930 lorsque Haber et Weiss [53, 54], ont suggéré un mécanisme radical pour la décomposition catalytique de H₂O₂ par les sels de fer. Pour cette raison, la réaction de Fenton est parfois appelée réaction Haber-Weiss. Depuis lors, Merz and Waters, [55] Barb *et al.* [56] Walling and Johnson, [57] et Prousek, [58] ont fait des études mécanistiques et des discussions précieuses sur la chimie de la réaction de Fenton, et par conséquent, l'intérêt pour ces processus a été définitivement renouvelé, même bien que l'intérêt suscité par le réactif de Fenton en tant qu'application pour oxyder les matières organiques toxiques soit apparu au milieu des années 1960 [59].

B- Processus Fenton

La réaction d'oxydation Fenton fait partie des POAs, d'ailleurs c'est la réaction la plus connue dans les procédés d'oxydation avancés. Dans l'oxydation de Fenton, les $\cdot\text{OH}$ sont générés à partir du réactif de Fenton, un mélange de H_2O_2 et de fer ferreux, selon la réaction de Fenton [60, 61]:

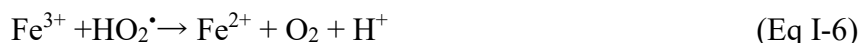


Le fer ferreux amorce la décomposition du H_2O_2 , entraînant la génération de $\cdot\text{OH}$, un agent oxydant beaucoup plus puissant que le H_2O_2 . La génération de $\cdot\text{OH}$ implique une séquence réactionnelle complexe en milieu aqueux et en présence d'un excès de H_2O_2 la réaction de Fenton (Eq. (I-1)) peut être catalysée :



Cependant cette catalyse est très lente ($k_2 = 0,001-0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [63]) d'une part et le radical formé ($\text{HO}_2\cdot$) est nettement moins oxydant que $\cdot\text{OH}$ d'autre part. Par conséquent, les ions ferriques formés par Eq. (I-1) précipitent sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formant une boue à éliminer ultérieurement.

De plus, la présence de plusieurs réactions (Eq. (I-4) - (I-6)) consommant $\cdot\text{OH}$ produit par la réaction de Fenton et les réactifs de l'Eq. (I-1), constitue le principal inconvénient de ce processus :



Afin de réduire ou d'éliminer l'ajout d'un réactif chimique et, par conséquent, d'éviter les réactions de gaspillage et la formation de boues, c'est-à-dire pour améliorer l'efficacité d'oxydation, la réaction de Fenton peut être catalysée photochimiquement (photo-Fenton) ou électrochimiquement (électro-Fenton). Les oxydations photo-Fenton et électro-Fenton sont récemment devenues des technologies très prometteuses en raison de leur haute efficacité et de leur rentabilité par rapport aux autres POAs [60, 64-70]. L'irradiation UV du réactif de Fenton (Eq. (I-7)) permet de régénérer les ions ferreux, catalysant ainsi la réaction de Fenton. À la valeur de pH optimale (= 3) pour la réaction Fenton [71], l'espèce principale de fer est $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Sa photolyse non seulement catalyse la réaction de Fenton mais génère également des $\cdot\text{OH}$ supplémentaires :



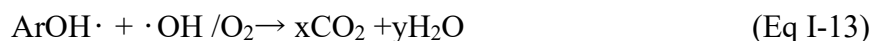
Quant au procédé électro-Fenton, la production de $\cdot\text{OH}$ peut avoir lieu grâce à l'électrocatalyse. Cette technique ne nécessite que l'addition d'une quantité catalytique (c'est-à-dire 10^{-4} M) de sel ferrique (ou ferreux), comme catalyseur, à la solution à traiter. Le H_2O_2 est généré par la réduction à deux électrons de l' O_2 dissous à la cathode [72] :



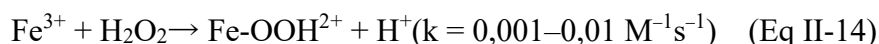
Le H₂O₂ ainsi formé, réagit avec Fe²⁺ présent en solution pour générer [•]OH de l'Eq.(I-1) catalysé électrochimiquement:



Le taux de formation de H₂O₂ peut être contrôlé électrochimiquement. Dans ces conditions, la concentration en H₂O₂ dans le milieu reste très faible car elle est consommée en continu par l'Eq. (I-1). Ainsi, les réactions de perte (Eq (I-4) –(I-6)) et la formation de boue d'hydroxyde ferrique sont évitées, ce qui entraîne un gain en utilisation de réactifs chimiques et une amélioration de l'efficacité du traitement. Cette efficacité accrue a été clairement mise en évidence lors de l'application du procédé au traitement de plusieurs polluants organiques persistants tels que les herbicides et les pesticides [73-78], les colorants synthétiques [79-81], les phénols [82, 83], les médicaments [84-86], et les eaux usées réelles [87, 88]. Les radicaux hydroxyles produits par les procédés mentionnés ci-dessus sont capables d'oxyder les polluants organiques par différents types de réaction comme nous avons déjà présenté. Ces réactions génèrent des radicaux organiques qui, par l'ajout d'oxygène moléculaire, produisent des radicaux peroxyde ((Eq. (I-10) ou cyclohexadiényle (Eq. (I-12)), qui à leur tour déclenchent une réaction en chaîne de dégradation oxydative conduisant finalement au CO₂ et H₂O:



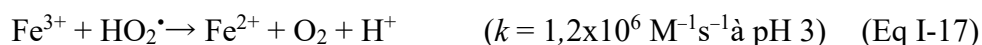
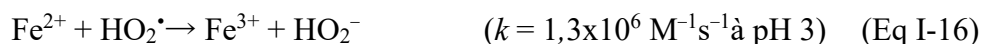
L'ion ferrique peut réagir avec le peroxyde d'hydrogène de la manière suivante :



L'ion (Fe-OOH)²⁺ se décompose en radical hydroperoxyde et ion ferreux.

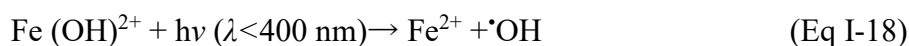


La réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'ion ferrique (Eq. (I-14) et (I-15)) est souvent appelée une réaction de « Fenton Like ». Les radicaux hydroperoxyde peuvent réagir avec les ions ferriques ou ferreux.



II.2. Procédé photo-Fenton

Le taux de dégradation des polluants organiques suivant le processus de Fenton est fortement accéléré par l'irradiation des rayons UV-Vis. Ce processus de Fenton modifié est appelé processus de Fenton photo-assisté (ou photo Fenton) et implique la photolyse du complexe hydroxyle de l'ion ferrique [Fe(OH)²⁺] en un radical hydroxyle et un ion ferreux.



L'étude pionnière de Zepp et de ces collègues [65] a démontré que l'ion $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, joue un rôle clé lorsque l'obscurité du processus Fenton est photo-assisté par irradiation UV conduisant au processus photo-Fenton, car cette espèce peut adsorber la lumière dans le domaine $250 < \lambda < 400 \text{ nm}$ beaucoup mieux que les ions Fe^{3+} . Cette procédure peut utiliser des lumières UVA ($\lambda = 315\text{-}400 \text{ nm}$), UVB ($\lambda = 285\text{-}315 \text{ nm}$) et UVC ($\lambda < 285 \text{ nm}$) comme source d'énergie, bien que l'intensité et la longueur d'onde du rayonnement aient une influence significative sur le taux de destruction des polluants organiques.

La régénération des ions ferreux et la génération supplémentaire de radicaux hydroxyles lors de la photolyse facilitent la dégradation des composés organiques. En plus des lampes UV typiques, les sources UV-A et la lumière visible telles que les lampes de mercure polychromatiques, les ampoules noires, les ampoules fluorescentes et la lumière du soleil peuvent être utilisées comme source lumineuse pour le processus photo-Fenton [48]. En solution aqueuse, la réduction photochimique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (équation) permet de produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires et aussi de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de Fe^{2+} .



Pour le système hétérogène, le même mécanisme s'établit. Le procédé commence par une étape d'adsorption là où il n'y a pas de lumière UV, puis la réaction se poursuit en allumant la lampe UV et en ajoutant la quantité adéquate de l'oxydant (H_2O_2).

II.3. Procédé de photocatalyse

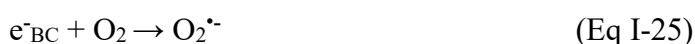
Les processus de dégradation photocatalytique ou photochimique gagnent de l'importance dans le domaine du traitement des eaux usées, car ces processus aboutissent à une minéralisation complète avec un fonctionnement dans des conditions douces de température et de pression. Les réactions chimiques photo-activées sont caractérisées par un mécanisme de radicaux libres initié par l'interaction de photons de bon niveau d'énergie avec les molécules d'espèces chimiques présentes dans la solution, avec ou sans la présence du catalyseur [30]. Il existe de bonnes revues disponibles à ce sujet par [89-92], couvrant l'analyse des études antérieures à 1995 et décrivant les bases des processus, y compris le mécanisme d'oxydation des polluants en détail.

A- Processus photocatalytique

Les réactions chimiques photo-activées sont caractérisées par un mécanisme de radicaux libres initié par l'interaction de photons de bon niveau d'énergie avec les molécules d'espèces chimiques présentes dans la solution, avec ou sans la présence du catalyseur, les radicaux pouvant être facilement produits utilisant le rayonnement UV par la dégradation photochimique homogène des composés oxydants comme le peroxyde d'hydrogène et l'ozone.

Une autre façon d'obtenir des radicaux libres est le mécanisme photocatalytique se produisant à la surface des semi-conducteurs (comme le dioxyde de titane) et cela améliore considérablement le taux de génération de radicaux libres et donc le taux de dégradation [93]. Un avantage majeur des procédés basés sur l'oxydation photocatalytique est la possibilité d'utiliser efficacement la lumière solaire ou UV proche pour l'irradiation [94], ce qui devrait entraîner des économies considérables, en particulier pour les opérations à grande échelle. Divers oxydes tels que TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 etc... ou sulfures tels que CdS , ZnS etc... ont jusqu'à présent été utilisés comme photo-catalyseurs dans différentes études rapportées dans la littérature [9]. Il convient de noter que les meilleures performances photocatalytiques avec des rendements quantiques maximaux ont toujours été données avec l'oxyde de titane [95]. En outre, le catalyseur ayant la forme Degussa P-25 s'est avéré être le plus actif (mélange hybride de rutil (environ 70%) et anatase), bien que dans certains cas, les formes de TiO_2 à base d'anatase pure telles que Hombikat, PC-500 ont également été signalées comme étant très efficaces. De plus, l'activité photocatalytique du dioxyde de titane peut être augmentée en utilisant un prétraitement à l'acide sulfurique [96] ou en augmentant la force cationique (en faisant un dopage au platine par exemple) [97].

Lors de l'irradiation par des photons, les électrons à la surface de TiO_2 sont excités vers la bande de conduction et des trous positifs sont formés dans la bande de valence. Les électrons et les trous peuvent soit se recombiner et produire de l'énergie thermique, soit interagir avec d'autres molécules [98]. Les trous peuvent réagir avec les donneurs d'électrons dans la solution pour produire de puissants radicaux libres oxydants tels que les radicaux hydroxyles, qui oxydent les matières organiques à la surface. Les trous peuvent également oxyder le substrat par transfert direct d'électrons. En bref, la photogénération d'espèces radicalaires dans le système TiO_2/UV peut être décrite comme suit [99]:



Le procédé photocatalytique en système hétérogène consiste en une étape d'adsorption qui se déroule sans les irradiations UV.

B- Paramètres influençant la dégradation photocatalytique

La dégradation photocatalytique des colorants est influencée par plusieurs paramètres, tels que le pH, la concentration initiale des colorants, la taille des particules du photocatalyseur et sa concentration, la température de réaction, et l'intensité lumineuse.

1- Effet de l'agent oxydant

Des oxydants inorganiques ont été proposés pour augmenter l'efficacité des traitements TiO_2/UV tels que O_3 [100], H_2O_2 [101], BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [102] et ClO_4^- [103]. Ces oxydants augmentent le nombre d'électrons piégés, ce qui empêche la recombinaison et génère des radicaux oxydants, qui peuvent, à leur tour, augmenter la dégradation photocatalytique du colorant. Il a été démontré que le bromate de potassium et le persulfate d'ammonium avaient un effet bénéfique sur la vitesse de dégradation pour la décomposition du Fast Green FCF en présence de rayonnement UV [102]. Mahmoodi et al.[104] ont travaillé avec le Reactive Blue 8 (RB 8) et Reactive Blue 220 (RB 220), et ont constaté que lorsque la concentration de H_2O_2 passait de 0 à la concentration optimale (300 mg/L pour RB 8 et 450 mg/L pour RB 220), aucun changement du taux de couleur n'a été observé. Le H_2O_2 augmente le taux de formation des radicaux hydroxyles de deux manières: (1) la réduction du H_2O_2 au niveau de la bande de conduction et (2) l'auto-décomposition par illumination [105]. La recombinaison électron/trou est un problème de dégradation photocatalytique en présence d'un semi-conducteur, puis une stratégie pour inhiber la recombinaison paire électron-trou consiste à ajouter d'autres accepteurs d'électrons à la réaction. Lorsque le peroxyde d'hydrogène est présent à de faibles concentrations, il améliore la dégradation des composés en raison d'une génération plus efficace des radicaux hydroxyles et d'une inhibition de la recombinaison électron-trou. Par contre, en présence d'une concentration élevée de peroxyde, les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent préférentiellement avec l'excès de H_2O_2 . Cette réaction indésirable est en concurrence avec la destruction du chromophore colorant [106]. Le processus UV/ H_2O_2 implique la photolyse de H_2O_2 par la rupture de la liaison O–O et la formation de deux radicaux $\cdot\text{OH}$. Les difficultés pratiques liées à la photolyse UV de H_2O_2 sont: (1) une faible longueur d'onde (inférieure à 200–400 nm) doit être requise pour rendre le processus efficace, et (2) les eaux usées contenant de forts absorbeurs d'UV tels que les composés organiques aromatiques nécessitent une concentration de lumière plus élevée, ce qui augmente le coût du processus. En 2010, Dixit et al.[107] ont étudié l'oxydation photochimique du phénol et du chlorophénol par le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ et l'ont comparé aux procédés UV/ H_2O_2 et UV/ TiO_2 . Ils ont montré que, comparé aux processus UV/ H_2O_2 et UV/ TiO_2 , le processus UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ réduisait la consommation d'énergie de 40 à 50%. Il a été constaté que l'application à la fois de l'oxydation et de la photocatalyse améliorerait le mécanisme de dégradation et, par conséquent, permettait une élimination beaucoup plus élevée. Cuina et son équipe [108] ont observé que l'efficacité de décoloration de la solution du Bleu de Méthylène (MB) par le CuO / bentonite a augmenté avec l'ajout approprié de H_2O_2 . En augmentant la quantité de H_2O_2 , l'efficacité de décoloration de la solution colorée a progressivement

augmenté. Lorsque la quantité de H_2O_2 était de 1,5 mL, l'efficacité de décoloration a atteint 96,37%. Cependant, en augmentant davantage la quantité de H_2O_2 , l'efficacité de décoloration du MB par le CuO/bentonite a diminué. Cela peut s'expliquer par les doubles propriétés de l' H_2O_2 : générer des radicaux $\cdot OH$ et capter des électrons. Une quantité appropriée de H_2O_2 peut agir comme un piège à électrons pour inhiber la recombinaison des paires électron-trou, produire des radicaux $\cdot OH$ fortement oxydants, et ainsi promouvoir la réaction photocatalytique. Parallèlement, l' H_2O_2 consomme également des trous et des radicaux $\cdot OH$. La réduction du nombre de trous et de radicaux hydroxyles a diminué le taux de la réaction photocatalytique. Lorsque la concentration de H_2O_2 était élevée, le taux de consommation de $\cdot OH$ par l' H_2O_2 dépassait le taux de génération. Par conséquent, l'ajout excessif de H_2O_2 a réduit l'efficacité de décoloration de la solution de MB par le CuO/bentonite.

2- Effet du pH

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de photodégradation est très difficile. En effet, trois mécanismes de réaction possibles peuvent contribuer à la dégradation du colorant, (1) l'attaque des radicaux hydroxyles, (2) l'oxydation directe par le trou positif et (3) la réduction directe par l'électron dans la bande conductrice. La contribution de chacun dépend de la nature du substrat et du pH [109]. Le TiO_2 présente un caractère amphotère de sorte qu'une charge positive ou négative peut se développer à sa surface [110] et donc une variation de pH peut influencer l'adsorption de molécules de colorant sur les surfaces de TiO_2 . Bubacz et al. [95] ont observé une augmentation du taux de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène avec l'augmentation du pH. Ling et al. [111] ont noté que les interactions électrostatiques à pH basique entre le TiO_2^- négatif et le cation bleu de méthylène conduisent à une forte adsorption avec un taux de dégradation élevé correspondant. On a également constaté que les propriétés de charge de surface du TiO_2 changeaient avec le changement de pH en raison du comportement amphotère du semi-conducteur TiO_2 [112]. Neppolian et al. [113] n'ont pas trouvé d'influence significative du pH acide sur le pourcentage de dégradation du Réactif Blue 4, alors que l'effet inhibiteur s'est révélé plus prononcé dans la gamme alcaline (pH 11–13). Dans les solutions acides (pH < 5), la photodégradation du colorant est retardée par la concentration élevée de protons, ce qui réduit l'efficacité de dégradation. En milieu alcalin (pH > 10), les ions hydroxyles neutralisent les composés acides générés lors de la photodégradation. Par contre, une baisse soudaine de dégradation avait été observée lorsque le pH initial du mélange réactionnel était maintenu à 11. Les substituants réactifs de colorant bleu d'un groupe donneur d'électrons tel que $-NH_2$ dans les positions α du groupe carbonyle forment des liaisons hydrogène intramoléculaires à des valeurs de pH élevées [114]. Par conséquent, la structure du colorant devient chimiquement stable à des plages de pH élevées. Les chromophores du colorant restent intacts après une irradiation lumineuse et réduisent donc le taux de dégradation du colorant [115]. Par conséquent, les changements dans le comportement de la molécule

de colorant peuvent être responsables du changement du pourcentage de dégradation du colorant à un pH plus élevé.

Ong et *al.* ont étudié la photodégradation du Rouge Congo (RC) sur ZnO. L'expérience a été réalisée en utilisant 0,10 g de ZnO dans une solution de RC à 50 mg/L avec un pH de 4, 7 et 8. Lorsque le pH de la solution de RC avait diminué de 7 à 4, le taux de dégradation avait augmenté de 16 % après 60 minutes de temps de réaction et a atteint 93 %. De même, quand le pH de la solution a été augmenté de 7 à 8, le rendement de la photodégradation du RC a atteint 93 %. En comparaison, la vitesse de réaction du ZnO à pH 4 et 8 était respectivement de 0,0745 min⁻¹ et 0,0533 min⁻¹. Par conséquent, le meilleur pH du photocatalyseur était d'environ 4[116].

Baran et *al.* [117] ont étudié la dégradation du violet de bromocrésol à pH 4,5 et 8,0 et ont noté que dans des conditions acides, la molécule a une charge positive. Lorsque la solution a été acidifiée de pH 8,0 à pH 4,5, une augmentation de 6 fois de l'efficacité d'adsorption a été observée. L'augmentation observée a été causée par une modification de la charge du violet de bromocrésol. L'augmentation significative simultanée du taux de dégradation du colorant peut indiquer que le changement de pH influence également la photodégradation du colorant. Malheureusement, un moyen aussi simple d'accélérer la photocatalyse est impossible à réaliser dans le cas des colorants anioniques. L'augmentation inévitable de l'acidité coagulera le photocatalyseur et diminue son activité.

Kansal et *al.* [118] ont également constaté que la dégradation des colorants Reactive Black 5 et Reactive Orange 4 était favorisée en milieu acide avec TiO₂. Tanaka et *al.*[119] ont constaté que la surface de TiO₂ chargée positivement adsorbait plus d'acide orange 7 à une valeur de pH inférieure, et qu'une décomposition plus importante était obtenue. Le noir acide 1 a un groupe sulfurique dans sa structure, qui est chargé négativement. Ainsi, la solution acide favorise l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur car la surface de TiO₂ est chargée positivement dans une solution acide.

Lachheb et *al.*[120], dans leurs travaux avec Crocein Orange G (OG), Methyl Red (MR), Rouge Congo (RC), Alizarin S (AS) et Blue de Methylene (MB) ont constaté que le pH avait peu d'influence sur la cinétique de disparition. Étant donné que le MB est un colorant cationique, il est concevable qu'à pH élevé, son adsorption soit favorisée sur une surface chargée négativement. En revanche, l'adsorption de l'OG a été inhibée par un pH élevé en raison de sa fonction sulfonate SO₃⁻ chargée négativement. Les autres colorants, ayant plusieurs groupes fonctionnels, se sont révélés avoir un comportement résultant similaire à celui du MB. Tamanna et *al.* [121], ont remarqué que la dégradation du colorant rouge de méthylène augmente à mesure que le pH de la solution diminue. Autrement dit, la dégradation maximale a lieu en milieu acide : environ 53% et 57% du colorant ont été dégradés par les nanoparticules de ZnO et les nanocomposites ZnO/KC à pH 11. Ce taux a progressivement augmenté pour atteindre respectivement 90 % et 95 % à un pH de 3.

Kiriakidou et *al.* [122] ont trouvé une forte dépendance du pH de la solution vis-à-vis du taux de dégradation de l'acide orange 7 (AO7). Ils ont noté que l'AO7 a un groupe sulfonique chargé négativement et à faible pH, les forces d'attraction entre la surface de TiO₂ et le colorant favorisent l'adsorption. D'un autre côté, à pH élevé, la surface de TiO₂ est chargée négativement et les forces répulsives entraînent une diminution de l'adsorption. Le taux de dégradation était plutôt insensible dans la gamme de pH de 2–9; cependant, il a augmenté de manière significative lors de l'augmentation du pH de la solution au-dessus de 10. On s'attend à ce que la plupart des molécules de colorant adsorbées ne soient pas en contact direct avec la surface du photocatalyseur entraînant une diminution des taux de dégradation avec une diminution du pH.

Hung et Yuan [123] ont constaté que l'Orange G se décomposait plus rapidement dans les conditions acides ou basiques et se dégradait plus lentement dans des conditions neutres. Ils ont attribué la bonne dégradation aux pH basiques à la formation de plus en plus des radicaux hydroxyles à partir des OH⁻ présents dans la solution.

3- Effet de la concentration du colorant

Saqib et Muneer [124] ont étudié l'effet de la concentration du substrat sur la dégradation du violet de gentiane à des concentrations variables telles que 0,18 ; 0,25 ; 0,35 et 0,5 mM. Le taux de dégradation a augmenté avec l'augmentation de la concentration du substrat jusqu'à 0,25 mM, puis a diminué. Kiriakidou *etal.* [122] ont travaillé avec l'acide orange 7 (AO7) et ont obtenu un résultat similaire. Les expériences ont été menées à pH 6 et la concentration initiale d'AO7 a varié entre 25 et 600 mg/L, le temps requis pour la décoloration des solutions d'AO7 s'est avéré dépendre de manière significative de la concentration initiale de colorant. La décoloration complète des solutions a eu lieu en moins d'une heure pour des valeurs de C₀ relativement faibles (25–100 mg/L), alors que ce n'était pas le cas pour des concentrations initiales de colorant plus élevées (200–600 mg/L). D'autres travaux ont également révélé des résultats similaires [124, 125].

L'effet de la concentration initiale de colorants sur le pourcentage de dégradation a été étudié par Neppolian et *al.* [126]. Ils ont fait varier la concentration initiale du Reactive Yellow 17 de $8 \cdot 10^{-4}$ à $1,2 \cdot 10^{-3}$ M, du réactif rouge 2 de $4,16 \cdot 10^{-4}$ à $1,25 \cdot 10^{-3}$ M et du Reactive Blue 4 de $1 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$ M. Ils ont constaté que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ceci est en accord avec les travaux des autres [101, 127].

La probabilité de formation des radicaux [•]OH à la surface du catalyseur réagissant avec les molécules de colorant, détermine le taux de dégradation. À mesure que les concentrations initiales du colorant augmentent, les molécules du colorant seront donc plus disponibles pour l'excitation et le transfert d'énergie [123]. Cette dépendance est peut-être liée à la formation de plusieurs monocouches du colorant adsorbé sur la surface de TiO₂, qui est favorisée à des concentrations élevées de colorant.

Jusqu'à ce que le niveau critique soit atteint, la surface n'est pas complètement recouverte, ce qui conduit à des taux de réaction constants [122]. D'un autre côté, la diminution de l'efficacité de la dégradation avec l'augmentation de la concentration du colorant se produit pour plusieurs raisons. Au fur et à mesure que les concentrations initiales du colorant augmentent, les molécules du colorant s'adsorbent à la surface du catalyseur et une quantité importante d'UV sera absorbée par ces molécules du colorant plutôt que par les particules de TiO₂. Par conséquent, la pénétration de la lumière à la surface du catalyseur diminue [122, 124]. La génération de radicaux hydroxyles diminue car les sites actifs sont occupés par des colorants [128]. Le colorant adsorbé sur le photocatalyseur inhibe également la réaction des molécules adsorbées avec les trous positifs photo-induits ou les radicaux hydroxyles, car il n'y a pas de contact direct du semi-conducteur avec eux [122, 128].

Une concentration élevée du colorant protège également la lumière UV. Cela réduit la longueur du trajet des photons entrant dans la solution [101]. Là encore, à mesure que la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de surface de catalyseur nécessaire à la dégradation augmente également. Comme le temps d'éclairage et la quantité de catalyseur sont constants, le radical [•]OH (oxydant primaire) formé à la surface de TiO₂ sera également constant. Ainsi, le nombre relatif de radicaux libres attaquant les molécules du colorant diminue avec l'augmentation de la quantité de ce dernier [123].

4- Effet de la concentration du photocatalyseur

La quantité du photocatalyseur utilisée joue un rôle significatif, en raison de la disponibilité et du coût des échantillons employés pour une photodégradation efficace des colorants [129]. Wei et Wan [130] ont rapporté que la quantité de catalyseur a un impact à la fois positif et négatif sur le taux de photodécomposition. Les vitesses de réaction initiales se sont révélées être directement proportionnelles à la concentration du catalyseur indiquant le régime hétérogène. Différentes concentrations de Degussa P25 comprises entre 0,5 et 5,0 g/L ont été utilisées pour étudier l'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de dégradation du violet de gentiane. Le taux de dégradation pour la décomposition du colorant augmente avec une augmentation de la concentration du catalyseur [124]. Qamar et al. [131] ont constaté que la vitesse de dégradation pour la décomposition du chromotrope 2B et du noir amido 10B augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. L'étude a été réalisée à différentes concentrations de Degussa P25 variant de 0,5 à 5,0 g / L. Hung et Yuan [123] ont également constaté que le taux de dégradation d'Orange G est proportionnel aux concentrations de TiO₂. Les concentrations de TiO₂ variaient de 300 à 2000 mg/L. Ceci est également en accord avec les travaux de Saggioro et al. [101].

Zhang et al. [127] ont examiné la dépendance de la cinétique de photo-oxydation du bleu de méthylène vis-à-vis de la charge de TiO₂ et ont constaté que les taux augmentent avec la charge de TiO₂

jusqu'à une limite, puis diminuent jusqu'à une valeur constante. Daneshvar et *al.* [128] ont également trouvé les mêmes résultats.

L'effet de la charge de TiO₂ sur le pourcentage de dégradation des colorants Reactive Yellow 17 (RY17), Reactive Red 2 (RR2), Reactive Blue 4 (RB4) a été examiné en faisant varier sa quantité de 100 à 600 mg / 100 ml de la solution de colorant [126]. Le pourcentage de dégradation s'est révélé augmenter rapidement avec une augmentation de la quantité de TiO₂ de 100 à 300 mg/100 mL pour les trois colorants. Dans le cas de RR2 et RB4, le pourcentage de dégradation n'a que légèrement dans la plage de 300 à 500 mg de TiO₂, tandis que dans le cas de RY17, le pourcentage de dégradation s'est révélé constant avec l'augmentation de la charge de TiO₂, ce qui suggère que le niveau supérieur d'efficacité du catalyseur existe. Une augmentation supplémentaire de la quantité de TiO₂ de 500 à 600 mg dans RY17 a diminué le pourcentage de dégradation. Neppolian et *al.*[113] ont constaté que le pourcentage de dégradation du Reactive Blue 4 augmente linéairement avec une charge de catalyseur allant jusqu'à 2,5 g/L. La charge du catalyseur a varié de 1 à 4 g/L de la solution du colorant (4.10⁻⁴ M). Une charge accrue de catalyseur augmente la quantité de photons adsorbés et par conséquent les taux de dégradation [132]. D'un autre côté, une augmentation de la charge du catalyseur augmente l'opacité de la solution et conduit à une diminution de la pénétration du flux de photons dans le réacteur et diminue ainsi le taux de dégradation photocatalytique [30]. De plus, une perte de surface par agglomération (interactions particules – particules) à forte concentration solide est également observée [133]. Une diffusion excessive de la lumière par les particules en suspension a également une influence progressivement décroissante sur la vitesse de réaction. Le nombre disponible de molécules de colorant peut également être insuffisant pour l'adsorption sur un plus grand nombre de particules de TiO₂ [127]. Cela peut être rationalisé en termes de disponibilité de sites actifs sur la surface de TiO₂ et de pénétration de la lumière photoactivante dans la suspension [126]. Une quantité optimale de TiO₂ doit être ajoutée pour éviter un excès inutile de catalyseur et également pour assurer une absorption totale des photons lumineux pour une photominéralisation efficace. Herrmann [134] a constaté que la charge optimale de photocatalyseur dépendait de la concentration initiale de soluté. Shreya et *al.* [135] ont observé qu'avec l'augmentation de la dose de photocatalyseur ZnO/ Kaolin, le pourcentage de dégradation du colorant Bleu de Méthylène (MB) augmentait. Une valeur optimale de la dose de catalyseur de 300 ppm, a permis d'atteindre un maximum de dégradation du MB (95,84%) sur une durée de 120 minutes. Au-delà de cette dose optimale, une diminution du pourcentage de dégradation a été constatée.

5- Effet de différents photocatalyseurs

L'activité photocatalytique de différents photocatalyseurs varie en fonction des différences de non-concordance du réseau, et la surface spécifique et les impuretés à la surface du catalyseur affectent le comportement d'adsorption d'un polluant et la durée de vie et le taux de recombinaison des paires

électron-trou. Une grande surface spécifique peut être le facteur déterminant dans certaines réactions de photodégradation, car une grande quantité de molécules organiques adsorbées favorisent la vitesse de réaction. D'un autre côté, le mode prédominant de recombinaison électron-trou peut être différent selon la taille des particules [123].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau photocatalyseur bien connu. L'anatase, le rutile, la brookite et le dioxyde de titane (B) ou TiO_2 (B) sont les quatre formes minérales de TiO_2 . Il a été constaté que l'anatase TiO_2 participe à la réaction photocatalytique plus efficacement que les autres formes du dioxyde de titane [136]. Cette supériorité provient de sa bande interdite, qui est de 3,2 eV, contre 3,0 eV de rutile. Cela signifie que la zone conductrice de type anatase est supérieure de 0,2 eV et est donc plus favorable pour conduire des réactions conjuguées impliquant des électrons. De plus, lors de la réaction de photooxydation, des groupes de peroxyde de surface très stables peuvent se former dans le type anatase de cet oxyde [137]. Certaines études affirment qu'un mélange d'anatase (70–75%) et de rutile (30–25%) est plus actif que l'anatase pure [138].

Le dioxyde de titane Degussa P-25 est utilisé comme photocatalyseur. Il est principalement sous forme anatase et a une surface spécifique de $50 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondant à une taille moyenne de particules de 20 à 30 nm [139]. L'UV100 est composé à 100% d'anatase avec une surface spécifique de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de particule primaire de 5 nm [140]. Le photocatalyseur PC500 possède une surface spécifique de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ avec 100% d'anatase et une taille de particules primaires de 5 à 10 nm [139]. TiO_2 -Tytanpol A11 est totalement sous forme anatase ayant une taille cristalline de 37,3 nm, une surface spécifique de $11,4 \text{ m}^2/\text{g}$, un diamètre moyen des pores d'environ 7,7 nm et une bande interdite de 3,31 eV [123].

Saqib et Muneer [124] ont étudié l'influence de trois différents photocatalyseurs (P25, UV100 et PC500) sur la cinétique de dégradation du violet de gentiane. Ils ont observé que la minéralisation et la dégradation du colorant se déroulent beaucoup plus rapidement en présence de P25 par rapport aux autres photocatalyseurs. Une concentration plus élevée d'électrons et de trous est disponible pour les réactifs appropriés pour initier la réaction photocatalytique en raison de la recombinaison lente de la paire (e^-/h^+) de P25.

Qamar et al. [131] ont également testé l'activité photocatalytique de trois poudres de TiO_2 disponibles dans le commerce (à savoir P25, UV100 et PC500) sur la cinétique de dégradation du chromotrope 2B et du noir amido 10B. Ils ont observé que la dégradation des deux colorants se produit beaucoup plus rapidement en présence de Degussa P25 par rapport à d'autres échantillons de TiO_2 .

Sivalingam et al. [125] ont expérimenté le Degussa P-25 TiO_2 et le TiO_2 synthétisé par la méthode de combustion pour la dégradation du bleu de méthylène sous UV. Une dégradation complète du bleu de méthylène de concentration initiale de 200 ppm avec une charge de catalyseur de $1 \text{ kg}/\text{m}^3$ de

TiO₂ synthétisé par combustion s'est produite en 65 min, tandis que Degussa P-25 a montré une réduction de la concentration jusqu'à 100 ppm dans des conditions identiques. La dégradation des colorants sous rayonnement solaire avec une concentration initiale de 100 ppm et une charge de catalyseur de 1 kg/m³ a également été étudiée. La dégradation complète s'est produite en 3 h 40 min, tandis que le temps requis pour la dégradation complète du MB dans des conditions de fonctionnement similaires était de 5 h, même pour la concentration initiale de 20 ppm [123] pour le catalyseur commercial Degussa P-25. Cela indique que l'activité photocatalytique du TiO₂ synthétisé par combustion est beaucoup plus élevée que le catalyseur commercial Degussa P-25 sous UV et rayonnement solaire. L'activité photocatalytique plus élevée du TiO₂ synthétisé par combustion par rapport aux catalyseurs commerciaux peut être attribuée à une surface plus élevée (156 m²/g par rapport à 50 m²/g pour le Degussa P-25), une cristallinité élevée et une structure cristalline d'anatase pure.

Les différences dans l'activité photocatalytique sont probablement liées aux variations de la surface spécifique, aux impuretés, à l'existence de défauts structurels dans le cadre cristallin ou à la densité des groupes hydroxyles à la surface du catalyseur. Ces facteurs pourraient influencer le comportement d'adsorption d'un polluant ou des intermédiaires de dégradation ainsi que la durée de vie et le taux de recombinaison des paires électron-trou [131]. Lu et *al.* [141] ont comparé la dégradation photocatalytique du méthyle orange (MO) en utilisant la rutile naturel (rutile 93 %) et du P25 (20 % rutile) sous lumière visible. Après une irradiation de 2 h, l'efficacité de dégradation était de 82 % et 95 %, respectivement. Une raison possible était la taille des particules de P25 (~30 nm), qui est significativement plus petite par rapport à l'échantillon de rutile naturel (70–80 µm).

Khataee et *al.* [142] ont examiné en 2009, la dégradation photocatalytique de trois colorants anioniques monoazoïques (Acid Orange 8, Acid Orange10 et Acid Orange12) en utilisant du TiO₂ immobilisé sur des plaques de verre et de la lumière UV. Il a été montré que les taux de dégradation photocatalytique des colorants testés suivent l'ordre: AO10 > AO12 > AO8. Ceci est lié aux différentes structures moléculaires des colorants et à leur comportement d'adsorption.

Alinsafi et *al.* [143] ont testé l'efficacité du TiO₂ supporté soit sur une lame de verre, soit sur une fibre de verre non tissée fabriquée pour la décoloration des eaux usées, sous lumière solaire. La décoloration de l'échantillon testé était de 21 à 74 %.

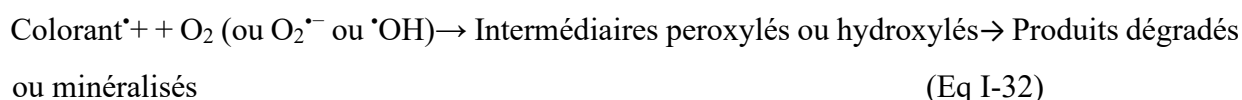
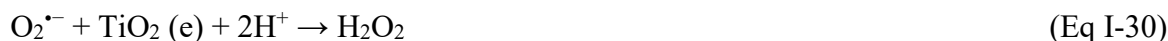
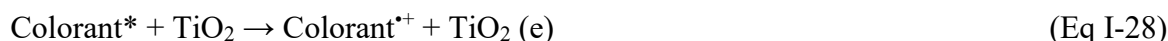
Guettaý et Ait Amar [17] ont comparé les performances de cinq catalyseurs pour la dégradation du MO. L'ordre de l'efficacité s'est révélé être P25 > Pt-UV100 > UV100 > Micro anatase > Prtios AV01. L'activité photocatalytique de Degussa P25 a été signalée comme étant plus élevée en raison de la recombinaison lente entre l'électron et les trous alors que le Hombikat UV 100 a une photoréactivité élevée en raison du taux de transfert rapide d'électrons de l'interface. La photoactivité plus élevée du P25 a été attribuée à sa composition cristalline de rutile et d'anatase. La petite bande interdite du rutile

absorbe les photons et génère des paires électron-trou. Ensuite, le transfert d'électrons à lieu de la bande de conductance du rutile aux pièges à électrons en phase anatase. La recombinaison est ainsi inhibée, permettant au trou de se déplacer vers la surface de la particule et de réagir.

Zheng *et al.* [144] ont comparé la dégradation photocatalytique du réactif rouge brillant X-3B dans l'eau avec du ZnO pur, du ZrO₂-ZnO et du TiO₂ P25. La dégradation du réactif rouge brillant par rapport au ZrO₂-ZnO couplé s'est avérée supérieure à celle du ZnO pur et légèrement meilleure que celle du P25 et du TiO₂. Sobana et Swaminathan [145] ont comparé les efficacités de divers catalyseurs (ZnO, TiO₂ anatase, ZnS, SnO₂, Fe₂O₃ et CdS) pour la dégradation de l'Acide Rouge 18 (acid red) sous irradiation UV. La dégradation la plus élevée a été obtenue avec ZnO par rapport au catalyseur anatase TiO₂ en raison de la surface supérieure de ZnO (10 m²/g) par rapport à celle du TiO₂ anatase (8,9 m²/g). SnO₂, Fe₂O₃, CdS et ZnS ont un effet négligeable sur la décoloration de l'Acide Rouge 18 en raison de leur petite bande interdite qui permet une recombinaison rapide du trou et de l'électron.

Zhang *et al.* [146] ont comparé l'efficacité de l'oxyde couplé ZnO-SnO₂ avec ZnO ou SnO₂ pour la dégradation du MO. L'efficacité photocatalytique de ZnO-SnO₂ était significativement plus élevée par rapport à celles données par ZnO ou SnO₂ seuls. Cun *et al.* [147] ont comparé l'efficacité du sulfure de zinc (ZS) et du SnO₂ pur pour la dégradation photocatalytique du MO. Il a été rapporté que l'efficacité de dégradation suit l'ordre de Z₂S > ZS > ZnO > SnO₂.

En résumé, Le TiO₂ possède des caractéristiques singulières qui en font un photocatalyseur extrêmement attractif : réactivité photochimique élevée, activité photocatalytique élevée, faible coût, stabilité dans les systèmes aquatiques et faible toxicité environnementale. Le radical hydroxyle est un puissant oxydant et permet une attaque non spécifique des composés organiques ; dans des conditions favorables, les photoproduits finaux sont H₂O, CO₂ et anions inorganiques. Le mécanisme général détaillé de la dégradation du colorant lors de l'irradiation est décrit par les équations (I-27) à (I-32) [101] :



6- Effet de l'intensité et de la longueur d'onde de la lumière

Le TiO₂ a une large bande interdite (3,2 eV pour l'anatase, 3,00 eV pour la rutile et 3,13 eV pour la brookite), ce qui limite son absorption dans la région UV du spectre solaire. La longueur d'onde et l'intensité de la source d'irradiation de lumière UV affectent la dégradation du colorant en solution

aqueuse [148]. L'irradiation UV artificielle est plus reproductible que la lumière du soleil et peut apporter une plus grande efficacité dans la dégradation des colorants textiles. Cependant, l'énergie solaire, en raison de son abondance et de sa nature non dangereuse, devrait émerger comme source de lumière alternative rentable [126]. Habituellement, les réactions de dégradation photocatalytique solaire sont effectuées en utilisant directement l'illumination solaire ou en utilisant des capteurs paraboliques.

Ollis et *al.* [149] a déclaré que: (1) À de faibles intensités lumineuses (0–20 mW/cm²), le taux augmenterait linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (premier ordre), (2) à des intensités lumineuses intermédiaires au-delà d'une certaine valeur (environ 25 mW/cm²), le taux dépendrait de la racine carrée de l'intensité lumineuse (demi-ordre), (3) à des intensités lumineuses élevées, le taux est indépendant de l'intensité lumineuse. Il y a plus de photons par unité de temps et par unité de surface ; ainsi, les chances d'activation des photons sur la surface du catalyseur augmentent et donc le pouvoir photocatalytique sera plus fort. Cependant, à mesure que l'intensité lumineuse augmente, le nombre de sites d'activation reste le même, ainsi la vitesse de réaction n'atteint qu'un certain niveau même lorsque l'intensité lumineuse continue d'augmenter.

La dégradation photocatalytique des colorants Reactive Yellow 17, Reactive Red 2, Reactive Blue 4 utilisant TiO₂ comme photocatalyseur et l'irradiation solaire/UV comme source lumineuse a été réalisée par Neppolian et *al.*[126]. Ils ont trouvé que l'irradiation UV était plus efficace que l'irradiation solaire. La différence dans le taux de dégradation est attribuée à la différence dans l'énergie d'entrée. L'énergie d'irradiation UV est importante par rapport à l'énergie de bande interdite des catalyseurs. Par conséquent, le problème de la recombinaison électron-trou est largement évité avec la source UV. Mais à la lumière du soleil, seulement 5 % du rayonnement total possède l'énergie optimale pour l'excitation de la bande interdite des électrons. Par conséquent, le pourcentage de dégradation se révèle être moindre dans le rayonnement solaire des colorants textiles. Il a également été constaté que le pourcentage de dégradation des trois colorants augmentait avec l'augmentation de l'intensité de la lumière solaire. Sous une intensité plus élevée de l'irradiation lumineuse, l'augmentation était considérablement plus élevée car la formation électron-trou est prédominante et, par conséquent, la recombinaison électron-trou est négligeable. Cependant, à une intensité lumineuse plus faible, la séparation de la paire électron-trou est en concurrence avec la recombinaison qui, à son tour diminue la formation de radicaux libres, causant ainsi moins d'effet sur le pourcentage de dégradation des colorants.

Hung et Yuan [123] ont étudié l'effet de l'intensité lumineuse pour la dégradation de l'Orange G. L'intensité lumineuse variait de 215 à 586 μW/cm². Les vitesses de réaction pour la photolyse de l'Orange G ont augmenté avec l'augmentation de l'intensité lumineuse.

Chanathaworn et *al.* [150] ont fait varier l'intensité d'irradiation des lampes à lumière noire dans la plage de 0 à 114 W/m² et ont examiné les effets de l'intensité d'irradiation sur la décoloration de la

rhodamine B. Les résultats ont indiqué qu'une augmentation de l'intensité d'irradiation des lampes à lumière noire amélioré la décoloration du colorant.

Liu et *al.* [151] ont mené l'expérience dans trois intensités lumineuses différentes ($1,24 \text{ mW/cm}^2$; $2,04 \text{ mW/m}^2$; $3,15 \text{ mW/m}^2$) et ont constaté que la décoloration de l'Acide Yellow 17 augmente avec l'augmentation de l'intensité lumineuse. L'amélioration du taux de décoloration avec l'augmentation de l'intensité lumineuse a également été observée par So et *al.* [105].

La longueur d'onde de l'irradiation peut affecter l'efficacité de la photolyse. On pense qu'une longueur d'onde d'irradiation plus courte peut favoriser la génération de trous d'électrons et, par conséquent, améliorer l'efficacité du catalyseur [152]. Cela a été observé dans la photo-réduction du CO_2 sur Ag/TiO_2 ou TiO_2 , la photodégradation du 4-chlorophénol sur TiO_2 et la photodécomposition des contaminants organiques sur CaBi_2O_4 . De nombreux composés organiques absorbent dans les UV (par exemple, une région d'énergie plus élevée). L'irradiation avec une longueur d'onde trop faible peut entraîner des réactions secondaires imprévues. Une longueur d'onde plus basse signifie plus d'énergie et non plus de photons.

7- Effet de la température de la réaction

Mozia et *al.* [153] ont observé que dans le cas de l'Acide Rouge 18, une augmentation de la température de réaction entraînait une augmentation de la constante de vitesse de photodégradation. L'effet a été observé notamment dans le cas de charges de TiO_2 égales à 0,3 et 0,5 g/dm^3 . L'augmentation de la température de la solution de 313 à 323 K a entraîné une augmentation de 11 et 13 % de la constante de vitesse pour les charges de TiO_2 de 0,3 ($0,31$ à $0,39 \text{ h}^{-1}$) et 0,5 g/dm^3 ($0,39$ à $0,50 \text{ h}^{-1}$), respectivement. L'élévation de la température jusqu'à 333 K a entraîné une augmentation de la constante de vitesse k de 10 % supplémentaires pour les deux charges de catalyseur. La baisse de température favorise l'adsorption du réactif qui est un phénomène exothermique spontané. De plus, l'abaissement de la température favorise également l'adsorption du produit de réaction final, dont la désorption tend à inhiber la réaction. Au contraire, lorsque la température tend vers le point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique du réactif devient défavorable et tend à limiter la réaction [154].

L'effet de la température sur la réaction a également été étudié par Soares et *al.* [155], La plage optimale de températures de fonctionnement se situait entre 40 et 50 °C. A basse température, la désorption des produits formés limite la réaction car elle est plus lente que la dégradation en surface et l'adsorption des réactifs. En revanche, à une température plus élevée, l'étape limite devient l'adsorption du colorant sur TiO_2 .

Zhou et Ray [156] ont postulé que la réduction de la capacité d'adsorption associée aux substances organiques et à l'oxygène dissous à des températures plus élevées diminue la constante de vitesse. Par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 293 et 353

K[154].Ting et *al.* [157] ont montré que les composés MB (Bleu de Méthylène) et CIP (Ciprofloxacine) peuvent atteindre des taux d'élimination élevés en augmentant la température. Ceci est attribué à la production accrue de radicaux $\cdot\text{OH}$ à des températures plus élevées et à une catalyse plus rapide de la décomposition du H_2O_2 .

II.4. Généralités sur l'adsorption

A- Définition

Le terme adsorption fait référence à l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide). La substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbant et le solide sur lequel l'adsorption se produit est l'adsorbant.

B- Modes d'adsorption

L'adsorption peut être classée en deux types : la sorption chimique et sorption physique. L'adsorption chimique ou chimisorption est illustrée par la formation de fortes associations chimiques entre les molécules ou les ions d'adsorbant à la surface de l'adsorbant, qui est généralement due à l'échange d'électrons et donc la sorption chimique est généralement irréversible. L'adsorption physique ou physisorption est caractérisée par de faibles liaisons intraparticulaires de Van der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbant et donc réversibles dans la plupart des cas [158]. Les principales forces physiques contrôlant l'adsorption sont les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, l'interaction dipôle – dipôle $\Pi - \Pi$, ... etc.

C- Technique d'adsorption dans le traitement des eaux usées

Le procédé d'adsorption offre une alternative intéressante pour le traitement des eaux polluées, surtout si le sorbant est peu coûteux et ne nécessite pas d'étape de prétraitement supplémentaire avant son application [159]. En ce qui concerne l'assainissement de l'environnement, les techniques d'adsorption sont largement utilisées pour éliminer certaines classes de contaminants chimiques des eaux, en particulier celles qui ne sont pratiquement pas affectées par les traitements biologiques conventionnels des eaux usées [158, 159]. L'adsorption s'est avérée supérieure à d'autres techniques en termes de flexibilité et de simplicité de conception, de coût initial, d'insensibilité aux polluants toxiques et de facilité d'utilisation. L'adsorption ne produit pas non plus de substances nocives. Les facteurs qui influencent l'efficacité d'adsorption comprennent l'interaction adsorbant – adsorbant, la surface d'adsorbant, le rapport adsorbant sur adsorbant, la taille des particules d'adsorbant, la température, le pH et le temps de contact [160] ... etc.

D- L'étude cinétique de l'adsorption des colorants

La cinétique d'adsorption est un facteur significatif pour schématiser le processus d'adsorption et est essentielle pour choisir les conditions de fonctionnement optimales pour l'interaction adsorbant-adsorbant [161]. Afin de comprendre le comportement de l'adsorbant et d'étudier le mécanisme de

contrôle de la procédure d'adsorption, les modèles de pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et de diffusion intra particulaire sont utiles pour vérifier les informations cinétiques [162].

1- Application du modèle de Lagergren pseudo-premier ordre[163]

La forme intégrale linéarisée du pseudo-premier-ordre est généralement exprimée comme suit [164] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{Eq I-33})$$

Où;

- Q_t et Q_e sont, respectivement, les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre (mg/g)
- k_1 est la constante de vitesse de l'adsorption pseudo-premier ordre (min^{-1})
- t est le temps de contact (min).

Le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne une droite linéaire à partir de laquelle k_1 et q_e prédits peuvent être déterminés, respectivement, à travers de la pente et l'ordonnée à l'origine du tracé.

2- Application du modèle de Lagergren pseudo-deuxième ordre

La cinétique d'adsorption peut être décrite par le modèle de pseudo-second ordre. L'équation différentielle est généralement connue et décrite comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{Eq I-34})$$

Où;

- k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption du second ordre.

L'intégration de l'équation (I-34) aux limites $Q_t = 0$ - Q_t à $t = 0$ - t est simplifiée et linéarisée pour obtenir :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{Eq I-35})$$

Les constantes de taux du second ordre ont été utilisées pour calculer le taux de sorption initial, donné par l'équation suivante :

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (\text{EqI-36})$$

Le tracé de (t/Q_t) en fonction de (t) montre une relation linéaire. Les valeurs de (k_2) et de la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) ont été calculées à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de (t/Q_t) en fonction de (t) selon l'Eq (I-35).

3- Application du modèle de diffusion intra-particules sur l'adsorption de colorant

L'adsorption se déroule en plusieurs étapes impliquant le transport de molécules de soluté de la phase aqueuse à la surface des particules d'adsorbant suivies de molécules à l'intérieur des pores du solide. Selon Weber et Morris [165], la quantité d'adsorption varie presque proportionnellement avec $t_{1/2}$ plutôt qu'avec le temps de contact et peut être exprimée comme suit :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{0.5} \quad (\text{EqI-37})$$

Où

- Q_t est la capacité d'adsorption au temps t ,
- $t_{1/2}$ est le temps de demi-vie en seconde
- K_{id} ($\text{mg/g min}^{0.5}$) est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

Pour connaître les constantes de vitesse, le tracé Q_t par rapport à $t^{0.5}$ donne une relation linéaire et K_{id} peut être déterminée à partir de la pente du tracé.

4- Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est importante pour expliquer comment l'adsorbant va interagir avec l'adsorbant et donner une idée de la capacité d'adsorption. Il joue un rôle important dans la compréhension du mécanisme d'adsorption. La phase de surface peut être considérée comme monocouche ou multicouche. Plusieurs modèles d'isothermes sont présentés dans la littérature [160]. Les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin Radushkivich (D-R) sont les plus largement utilisés pour décrire l'isotherme d'adsorption.

1- Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir a supposé que l'adsorption se passe sur des sites homogènes spécifiques au sein de l'adsorbant, et il a été utilisé avec succès dans tous les processus d'adsorption de l'adsorption en monocouche. L'équation de Langmuir s'exprime par la relation suivante [163] :

$$Q_e = \frac{Q_m K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (\text{Eq I-38})$$

Où,

- Q_e est la quantité du colorant adsorbé au temps d'équilibre (mg / g) ;
- C_e est la concentration d'équilibre du colorant en solution (mg / L) ;
- Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg / g) ;
- K_a est la constante d'isotherme pour Langmuir (L mg^{-1}).

Après linéarisation :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_a Q_m} \quad (\text{Eq I-39})$$

La pente et l'ordonnée à l'origine du tracé de (C_e/Q_e) en fonction de (C_e) , donneront (Q_m) et (K_a) respectivement.

Le facteur de séparation, R_L peut être déterminé à partir du tracé de Langmuir selon la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_a C_0} \quad (\text{EqI-40})$$

Où

- Les valeurs R_L indiquent le type d'adsorption, qui soit irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).
- K_a est la constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale de colorant.

2- Modèle de Freundlich

Le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich considère une surface d'adsorption hétérogène possédant des sites disponibles inégaux avec différentes énergies d'adsorption. Le modèle d'isotherme d'adsorption de Freundlich est représenté comme suit [166] :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq I-41})$$

La forme linéarisée de Freundlich peut être exprimée comme ;

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (\text{Eq I-42})$$

Où

- Q_e est la quantité d'ions métalliques adsorbée au moment de l'équilibre (mg/g)
- C_e est la concentration d'équilibre du colorant en solution (mg/L)
- K_f est la capacité de l'adsorbant
- n est la constante de l'intensité de l'adsorption pour Freundlich.

Le tracé de $(\ln Q_e)$ par rapport à $(\ln C_e)$ est utilisé pour déterminer respectivement (K_f) et (n) à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente.

Généralement, la valeur du coefficient de corrélation de régression linéaire R^2 donne une indication sur le modèle qui peut être choisi pour donner le meilleur ajustement.

3- Modèle de Dubinin Radushkivich (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est souvent utilisé pour décrire le mécanisme d'adsorption sur des surfaces hétérogènes, notamment dans le cas des systèmes microporeux. Contrairement aux modèles de Langmuir et Freundlich, qui supposent des sites d'adsorption homogènes ou une adsorption sur des surfaces énergétiquement variables, le modèle de Dubinin-Radushkevich permet d'évaluer la nature physique ou chimique de l'adsorption à travers le calcul de l'énergie moyenne d'adsorption.

L'équation linéarisée du modèle s'exprime sous la forme :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Eq I-43})$$

où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_{\max} la capacité maximale d'adsorption (mg/g), β une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2) et ε le potentiel de Polanyi calculé selon :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{Eq I-44})$$

Ce modèle permet également de déterminer l'énergie moyenne d'adsorption E (kJ/mol) par la relation :

$$E = 1 / \sqrt{(2\beta)} \quad (\text{Eq I-45})$$

Selon la valeur de E , il est possible de distinguer le type d'interactions mises en jeu :

- Si $E < 8$ kJ/mol : adsorption physique (physisorption)
- Si $8 < E < 16$ kJ/mol : adsorption chimique (chemisorption) possible

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est particulièrement adapté aux études d'adsorption sur des argiles, des charbons actifs et d'autres adsorbants à structure microporeuse [167].

III- Matériaux catalytiques

III.1. Argiles

A- Définition et structures

Les argiles sont définies comme des minéraux à grains fins, qui peuvent être de nature plastique. Elles peuvent être durcies lorsqu'elles sont séchées ou cuites et elles contiennent une teneur en eau appropriée [168].

Au microscope, les minéraux argileux naturels sont généralement composés de couches d'aluminosilicate cristallin ultrafin (environ 1,0 nm) superposées à des couches intermédiaires d'ions hydratés. Chaque couche d'aluminosilicate est généralement constituée d'une feuille octaédrique (pour le type 1:1) ou de deux (pour le type 2:1) feuilles tétraédriques Si-O et d'une feuille octaédrique Al-O (ou Mg-O pour certains minéraux argileux). En d'autres termes, chaque couche dans un minéral argileux de type 1: 1 est construite par une feuille octaédrique liée à une feuille tétraédrique (couche T-O) tandis que chaque couche dans un minéral argileux de type 2:1 prend forme à partir d'une feuille octaédrique prise en sandwich entre deux feuilles tétraédriques par des liaisons chimiques (couche T-O-T) [169]. La couche intermédiaire et les couches T-O-T sont liées ensemble par des forces électrostatiques et de liaison hydrogène. La substitution isomorphe par d'autres ions métalliques de valence différente se produit facilement à l'ion métallique central, soit dans les feuilles octaédriques (par exemple, Mg pour Al) ou tétraédriques (par exemple, Al pour Si), conduisant ainsi à des charges négatives sur les couches [170]. En conséquence, les cations chargés positivement existent dans l'espace interfoliaire nécessairement pour compenser les couches d'aluminosilicate chargées négativement et ces cations sont hydratés comme des macro-contre-anions.

Les matériaux argileux se regroupent dans plusieurs familles comme la pyrophyllite - talc, les smectites - montmorillonite, le mica - illite, la kaolinite, la serpentine, la vermiculite et la sépiolite. La Figure I-6, montre la structure d'une argile typique.

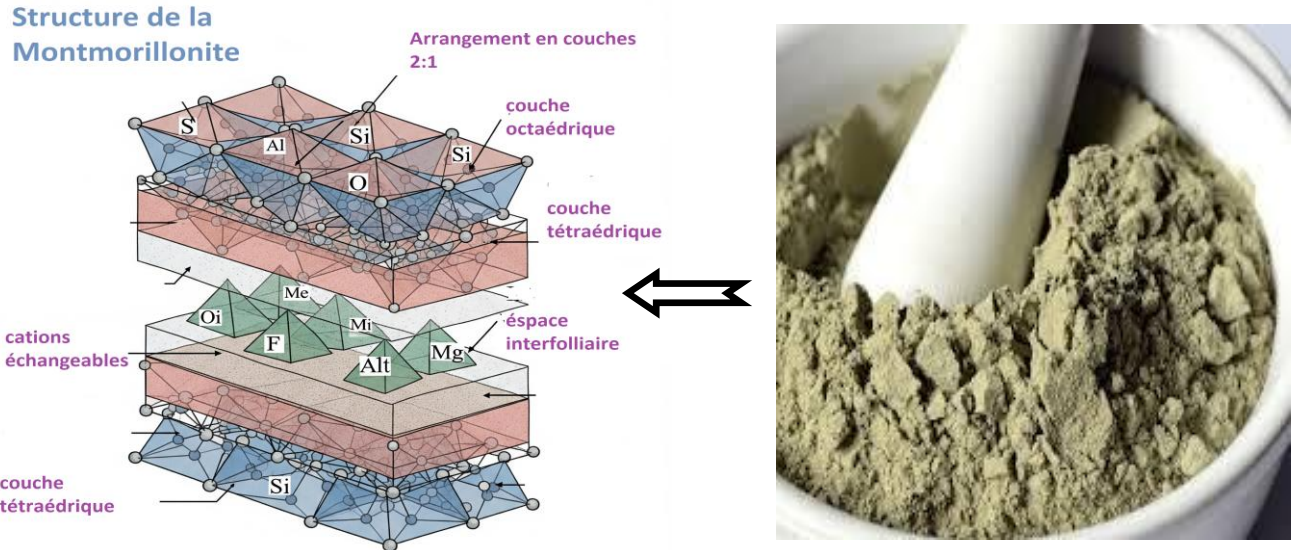


Figure I-6: Structure d'un matériau argileux typique

Ainsi, les minéraux argileux sont formés à partir de la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats Unis), elle contient plus de 75 % de montmorillonite. Cette dernière a été découverte, pour la première fois, en 1847 près de Montmorillon dans le département de la Vienne (France). La bentonite est une roche de teinte blanche, grise ou bleue, elle se caractérise selon sa composition minérale par une capacité élevée d'adsorption, un pouvoir d'échange ionique important, une plasticité élevée ainsi que par le phénomène de gonflement qui lui confère d'être largement utilisée dans différents domaines (forage, fonderies, céramique, peinture, pharmacie...etc.). L'argile peut être aussi utilisée dans l'élaboration des matériaux polymères, le raffinage d'huile alimentaire, stockage des déchets, la dépollution des eaux, la cosmétique ou encore la médecine [171].

La bentonite brute doit être soumise à une préparation adaptée aux exigences de son utilisation (activation). Citons à titre d'exemple, la transformation de la bentonite calcique par traitement avec de la soude, une bentonite sodée est caractérisée par une capacité de gonflement plus élevée. Nous notons aussi, l'activation des smectites par un acide (chloridrique par exemple) qui fait augmenter leur capacité d'adsorption [171, 172].

B- Argiles et adsorption : caractéristiques physico-chimiques favorisant l'adsorption

La chimie qui se produit sur les surfaces d'argile leur donne une grande flexibilité dans les processus d'adsorption. La chimie de surface implique la structure, la capacité d'échange ionique, la surface spécifique, la stabilité mécano-chimique, la capacité de rétention d'eau et la réactivité de la surface qui influencent les propriétés physiques et chimiques des minéraux argileux. Habituellement, ces matériaux argileux sont utilisés aussi naturels qu'ils le sont sans être chimiquement modifiés. Néanmoins, la modification chimique peut améliorer la capacité d'adsorption de l'argile, ce qui conduit à son utilisation généralisée dans de nouvelles technologies. Selon Elmoubarki *et al.* [173], les capacités d'adsorption de l'argile dépendent généralement de la charge négative nette trouvée sur les minéraux argileux. La charge négative contribue à la capacité de l'argile à adsorber les ions chargés positivement. De plus, les caractéristiques d'adsorption des argiles proviennent de leurs grandes tailles de pores et de leur surface. Généralement, les argiles ont des ions échangeables à leur surface. Cette caractéristique conduit les argiles à jouer un rôle crucial dans l'environnement en étant des piègeurs de polluants naturels au moyen de cations et d'anions absorbés par adsorption et échange d'ions. Les ions que l'on trouve généralement sur les surfaces de l'argile comprennent H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ et Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- . L'échange de cations se produit facilement sans affecter la structure du minéral argileux [174]. Les minéraux argileux présentent une forte attraction pour les colorants cationiques et anioniques [175]. Néanmoins, la capacité d'adsorption des colorants basiques est supérieure à celle des colorants acides. Ngulub *et al.* [174] rapportent dans leur revue, que les capacités d'adsorption enregistrées sur les colorants basiques comme le bleu de méthylène et la malachite verte étaient environ trois fois supérieures à celles enregistrées pour les colorants acides comme le rouge Congo et l'orange méthylique. Les principales raisons derrière les différences de capacités d'adsorption sont les charges sur les colorants et les caractéristiques de surface des matériaux argileux. Comme indiqué précédemment par Elmoubarki *et al.* [8], les minéraux argileux ont une charge négative nette, ils attirent donc, fortement les colorants basiques chargés positivement. Néanmoins, les capacités d'adsorption peuvent différer même si les colorants ont la même charge. Yu *et al.* [176] ont exploré l'effet de la structure moléculaire sur l'adsorption des colorants basiques, où le comportement d'adsorption du bleu de méthylène (MB) et du violet de cristal (CV) sur la vermiculite naturelle a été étudié. Les colorants CV et MB ont une charge ionique de +1, donc CV a été utilisé comme colorant comparatif, mais il a une structure moléculaire triangulaire qui est considérablement différente de la structure moléculaire de MB qui est linéaire. Les résultats de la modélisation isotherme ont indiqué que la capacité d'adsorption à l'équilibre de MB à 25 °C diminue de 0,076 à 0,053 mmol/g avec une augmentation de la concentration initiale de colorant de 0,3 à 0,5 mmol/L. Les résultats de cette étude démontrent que même si les colorants ont la même charge, leur structure moléculaire peut également jouer un rôle vital dans les processus d'adsorption. La

diminution de l'adsorption du MB à des concentrations initiales élevées pourrait être due à sa structure moléculaire. La structure linéaire du MB pourrait avoir un effet stérique sur le milieu adsorbat-adsorbat plus que celui du CV provoquant une diminution de la densité d'adsorption à l'équilibre [176].

Il est également important de noter que les argiles n'ont pas toujours une capacité d'adsorption plus élevée sur les colorants basiques que les colorants acides. Cette généralisation se fait uniquement en fonction des charges négatives nettes des argiles, mais il y a des cas où les sols argileux présentent une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée vers les colorants acides par rapport aux colorants basiques. Santos et Boaventura [177] ont signalé l'élimination d'un colorant basique et d'un colorant acide sur l'argile sépiolite et leurs résultats ont montré que la quantité de colorant adsorbé était plus élevée pour le colorant acide que celle pour le colorant basique. Ils ont étudié l'élimination du Basic Red 46 (BR) et du Direct Blue 85 (DB) et les capacités maximales d'adsorption obtenues à 25 °C et pH 9, étaient respectivement de 110 et 232 mg/g. Idéalement, on s'attendrait à ce que les résultats montrent une tendance inverse en raison de la nature des argiles. Les auteurs ont expliqué ces résultats en termes d'autres variables qui peuvent affecter l'adsorption du colorant comme la température et le pH. Ils ont signalé que, dans le cas de l'adsorption Basic Red 46 (BR), l'augmentation de la température et du pH favorisait l'étendue de l'adsorption (de 25 à 35 °C). Concernant le colorant bleu direct, l'adsorption n'a pas été influencée par la température (15-35 °C), mais un effet significatif du pH a été observé, avec une forte diminution de la capacité d'absorption pour des conditions alcalines fortes. La principale raison pour laquelle l'argile sépiolite a tendance à adsorber les colorants acides que les colorants basiques a été expliquée en termes du point de zéro charge nette de proton (PZNPC) de la sépiolite [177]. Pour estimer les plages où la charge de surface d'argile est positive ou négative, le pH de la charge nulle est généralement déterminé à l'aide d'électrolytes de différentes concentrations. Lorsqu'un point d'intersection commun est obtenu pour les courbes résultant de différentes concentrations d'électrolyte, le point d'intersection ne dépend pas de la concentration ionique et il peut être désigné comme un point de charge zéro. Les résultats pour la sépiolite ont cependant montré trois points d'intersection distincts qui sont appelés PZNPC plutôt qu'une intersection pour PZC. Cette observation est due à la double nature de la charge de surface dans les minéraux, où deux charges de surface différentes sont présentes : une charge négative permanente (résultant des substitutions structurales isomorphes) et une charge dépendante du pH (principalement liée à la dissociation des groupes hydroxyles). Les valeurs élevées de PZNPC permettent de prédire une propension plus élevée de la sépiolite à adsorber le colorant anionique dans des conditions de pH jusqu'à 10. Les différents effets du pH observés pour BR (cationique) et DB (anionique) ont également été signalés pour d'autres espèces cationiques et anioniques [174].

De nombreuses études ont été réalisées en utilisant plusieurs types d'argiles dans l'élimination des colorants comme les colorants cationiques, anioniques et azoïques et les argiles présentaient des

capacités d'adsorption différentes variant d'aussi peu que 7 mg/g à jusqu'à environ 200 mg/g. Certains colorants sont éliminés par divers types d'argiles comprennent: le colorant Acid Orange 7 par des mélanges d'argile et de boue rouge [175]; Teinture verte brillante par l'argile rouge [178]; le bleu de méthylène et l'orange de méthyle par la bentonite [179]; Rouge Congo par un mélange d'argile Kaolin et Bentonite [180] et Rouge réactif 120 par de l'argile brute [181].

L'effet du pH sur l'adsorption des colorants par les argiles a aussi été étudié. Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus de sorption. Il semble interrompre la chimie de la solution des colorants et des groupes fonctionnels des adsorbants. La capacité d'adsorption du colorant dépend du pH de la solution. Habituellement, à faible pH, le pourcentage d'élimination du colorant anionique de la solution augmente en raison de l'attraction électrostatique entre la charge de surface positive de l'adsorbant et du colorant anionique. Il existe une attraction électrostatique entre l'adsorbant chargé négativement et la molécule de colorant chargée positivement lorsque la solution a un pH élevé (basique), provoquant une diminution du pourcentage d'élimination du colorant anionique. En revanche, lorsque la solution a un pH élevé, l'adsorption la capacité et l'élimination des colorants cationiques augmenteront car les charges positives sur le colorant garantissent qu'ils sont attirés par l'adsorbant anionique, de sorte qu'il existe des attractions électrostatiques entre les charges positives du colorant et la surface négative de l'adsorbant [182].

Il est révélé que le pH de la solution est optimisé pour une adsorption maximale des colorants. La littérature précédemment rapportée indique que le pH optimisé dépend de la nature du colorant, du type d'argile utilisé et de la modification de l'argile. Sharma et al. [183] ont étudié l'effet du pH sur l'élimination du vert de méthyle, un colorant cationique et du bleu de méthyle, un colorant anionique, du système aqueux sur l'argile montmorillonite. Il a été observé que la capacité d'adsorption du vert de méthyle sur l'argile augmentait et celle du bleu de méthyle sur l'argile diminuait avec l'augmentation du pH initial de la suspension. À faible pH, il y avait une abondance d'ions H^+ sur la suspension argile-eau, conférant une force répulsive vers la molécule de colorant vert de méthyle chargée positivement. À mesure que le pH augmentait, la quantité d'ions OH^- augmentait également. En conséquence, le montant de la charge négative sur la suspension a également augmenté ; facilitant l'adsorption de la molécule de colorant vert de méthyle sur l'argile montmorillonite. Alors que l'adsorption de la molécule de colorant de bleu de méthyle anionique était plus à faible pH en raison de l'abondance élevée de charge positive dans la suspension [183]. L'influence du pH sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant a été contrôlée dans des solutions de colorants dont le pH initial variait de 2,0 à 9,25. Les résultats ont montré que la capacité maximale d'adsorption a été observée à environ pH 6 pour AYDS (smectite activée par acide sulfurique) et 7,3 pour AYD (smectite), cela était dû au fait que l'activation acide augmente le nombre de sites responsables de l'adsorption de colorant et à n'importe quel pH; la quantité de colorant adsorbé

par unité de masse (q_e) d'argile activée par acide avait une capacité d'adsorption plus élevée par rapport à l'argile non activée. Dans les conditions expérimentales, l'argile activée par acide pourrait éliminer jusqu'à 89,90 %, tandis que l'argile non traitée pourrait éliminer 84,67 % (pH 6,0) [184].

a- Principes fondamentaux des catalyseurs à base d'argile utilisés dans les processus de photo-Fenton

La réaction photo-Fenton a été largement appliquée dans des conditions homogènes, étant une méthode efficace pour l'élimination d'une grande variété de contaminants, avec l'avantage de travailler dans des conditions de fonctionnement simples, ainsi que le faible prix des réactifs d'oxydation. Cependant, cette application présente divers inconvénients graves, comme la formation de boues contenant du Fe. D'autre part, l'efficacité des catalyseurs est parfois diminuée par différents effets, le plus important est, la présence dans les eaux usées, en tant que contaminants ou en tant que composés intermédiaires, de ligands à haute préférence par les cations Fe^{2+}/Fe^{3+} , tels que les anions oxalate, qui peuvent irréversiblement coordonner le fer. Tous ces problèmes suggèrent fortement l'utilisation de la catalyse hétérogène comme alternative à cette réaction.

De toute évidence, de différents catalyseurs contenant du fer, peuvent être utilisés pour ce procédé. Une approche différente est l'incorporation de fer dans différents supports, à savoir des zéolithes, des polymères ou du carbone proposés par différents auteurs, mais les argiles apparaissent également comme une alternative intéressante [185].

L'incorporation du fer dans les argiles peut se faire par différentes stratégies. Le plus simple peut être l'échange cationique des cations échangeables de l'argile, mais cela peut conduire à des teneurs en fer trop faibles. Ainsi, l'intercalation et l'imprégnation apparaissent comme des méthodes plus efficaces.

Fe^{3+} peut se polymériser, en formant des espèces polycationiques. Malheureusement, cette polymérisation est très difficile à reproduire, car de très petits changements dans les conditions, affectent fortement le processus, et les hydroxydes de fer se forment très facilement. Par ailleurs, la structure des polymères n'est pas bien établie et leur stabilité est faible. Malgré cela, plusieurs exemples d'argiles de smectite avec des polycations de fer sont rapportés dans la littérature. Compte tenu de la structure bien définie, des conditions de synthèse, de la stabilité... etc, de polycation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, généralement connu sous le nom de polycation Al_{13} Keggin, la co-polymérisation de Al^{3+} et Fe^{3+} apparaît comme une méthode intéressante pour l'incorporation de fer. Cela a été étudié par plusieurs auteurs, et une incorporation efficace de fer (dans certains cas, le dopage au Cu peut également avoir lieu) a été rapportée [186]. Il existe cependant une forte controverse dans la littérature sur la nature des polycations formés à partir de solutions contenant Al^{3+} et Fe^{3+} . En fait, plusieurs auteurs ont rapporté que les deux éléments polymérisent séparément tandis que d'autres auteurs pensent que Fe^{3+} peut effectivement remplacer isomorphiquement Al^{3+} dans la structure du polycation Al_{13} de Keggin [185]. Dans tous les

cas, le résultat important est que le fer est incorporé dans les solides et que le comportement catalytique des solides est ainsi amélioré. En outre, il a été rapporté que les espèces Fe associées aux piliers sont catalytiquement plus efficaces et plus résistantes à la lixiviation que les autres espèces Fe [187].

Cependant, un inconvénient important de la co-polymérisation de Al^{3+} et Fe^{3+} est qu'il n'est pas possible de contrôler la quantité de fer incorporée à l'argile. Ainsi, une stratégie alternative consiste à piler d'abord l'argile avec le polycation de Keggin Al_{13} , et à utiliser le matériau Al-PL ainsi obtenu (qui est très stable) comme support pour être imprégné dans une étape ultérieure par le précurseur de Fe. Plusieurs exemples de catalyseurs imprégnés à base d'argile avec des teneurs prédéterminées en fer sont ainsi rapportés dans la littérature [188-190]. Comme dans le cas des argiles à piliers, les solides imprégnés doivent être calcinés avant d'être utilisés comme catalyseurs.

b- Argiles pontées (PL)

L'escalade des prix du pétrole en 1973 a confronté l'industrie pétrolière au problème de maximiser le traitement du pétrole brut, en particulier les fractions lourdes, pour donner des composants d'essence. Une forte impulsion a donc été donnée au développement de catalyseurs avec des tailles de pores relativement grandes, capables de traiter des molécules plus grandes que les molécules existantes, et avec une bonne stabilité thermique et hydrothermale. L'embargo pétrolier de 1973 a donc agi comme un stimulant pour l'enquête et le développement des PLs. La synthèse des argiles à pilier d'oxyde métallique a été signalée pour la première fois dans les années 1970, et a fait l'objet de nombreuses études depuis lors. Ces matériaux contiennent des piliers d'oxyde métallique qui soutiennent les feuilles d'argile et conduisent à la formation d'un réseau poreux bidimensionnel. L'utilisation de polyoxocations inorganiques hydratés comme agents de pilier a fourni des argiles pilées thermiquement stables avec de grandes surfaces spécifiques [191]. Plusieurs piliers à oxyde unique et mixte ont été préparés en utilisant des espèces polycationiques d'Al, Zr, Ti, Fe et Cr. Des propriétés telles que l'acidité, la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des PLs offrent de nouveaux catalyseurs qui sont similaires aux zéolithes. Les silicates pontés du groupe des smectites, en particulier la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite, sont des argiles naturelles qui sont couramment utilisées dans la préparation des argiles intercalées en raison de leur capacité de gonflement. Selon les espèces utilisées à intercaler l'argile, les PLs résultants ont des espacements interfoliaires étendus de 4-20 Å et des surfaces de 200-400 m²/g. La taille des pores des PLs dépend de la température de calcination, à une température de calcination élevée (> 700 °C), la structure microporeuse s'effondre et se traduit par de grands pores, tandis que les PLs calcinés à 400-600 °C se comportent comme des tamis moléculaires bidimensionnels [192].

Les montmorillonites à piliers en Ti sont des solides qui présentent une disposition ordonnée dans leur structure et ont un espacement basal de ~ 25 Å. Ces matériaux ont une structure constituée de

feuilles séparées par des particules de TiO₂ qui sont petites mais suffisamment grandes pour permettre l'adsorption de différents composés. Parmi les argiles à piliers, les Ti-PL ont les caractéristiques remarquables suivantes: (a) une plus grande couche intermédiaire interagissant [~ 16 Å contre ~ 10 Å pour Al-PL ou Zr-PL], (b) une stabilité thermique et hydrothermale élevée, comparable à celle des Al-PL et Zr-PL, (c) de grandes tailles de pores qui permettent une incorporation plus poussée des espèces actives sans entraver la diffusion des pores, (d) l'intercalation de TiO₂ entre les feuilles tétraédriques de SiO₂ est probablement le meilleur moyen d'obtenir une argile pontée avec des valeurs élevées de surface et d'acidité. Plusieurs auteurs [193, 194] ont préparé la montmorillonite intercalée au Ti, en intercalant des espèces cationiques polymères par hydrolyse de TiCl₄ avec HCl et H₂SO₄. Ces auteurs ont réalisé des études détaillées sur les conditions expérimentales d'hydrolyse de TiCl₄ avec HCl. Il a été constaté que les propriétés physicochimiques des argiles pontées dépendent de plusieurs paramètres de synthèse, y compris la concentration de l'ion métallique et le mode de préparation. Yamanaka et al. [195] ont rapporté une intercalation avec Ti (OC₃H₇)₄ hydrolysé en présence de HCl.

c- Dégradation des polluants grâce aux catalyseurs à base d'argile pontée

Comme mentionné, les PL ont été largement utilisés dans des processus de type photo-Fenton. Le tableau I-6 donne un aperçu des polluants modèles dégradés par de tels procédés, ainsi que des effluents réels traités, des catalyseurs PL utilisés, des meilleures performances (ou typiques) atteintes, ainsi que les conditions opératoires correspondantes. Les températures sont proches de 25-30 °C, le pH initial à environ 3 et le fonctionnement a été le plus souvent effectué dans des réacteurs discontinus avec des doses de catalyseur d'environ 1 g/L. La source lumineuse est généralement de type UV-C (254 nm) et les conversions atteintes dépendent clairement des conditions appliquées, du temps de réaction et des eaux usées à traiter.

Tableau I-6: Quelques exemples de dégradation de substances organiques par les procédés Fenton, photocatalyse et photo-Fenton, par des catalyseurs à base d'argile.

Catalyseurs à base d'argile	POAs	Polluants organiques	Rendements	Références
Al-Fe-MMT*	Photo-Fenton	Phénol	100 % (1 h)	[196]

Cu-H-Bentonite**	Photo-Fenton	Colorant azoïque (acid black 1)	100 % (30min)	[185]
Fe-Bentonite	Photo-Fenton	Colorant azoïque (Orange II)	100 % (60 min)	[197]
Fe-MMT	Photo-Fenton	Méthylène bleu	93% (180 min)	[198]
Fe-Laponite	Photo-Fenton	Colorant azoïque (Orange II)	100% (45–60 min)	[197]
Fe-Laponite	Photo-Fenton	Réactif rouge HE-3B	100 % (30 min)	[199]
TiO ₂ / MMT	Photocatalyse	Méthyle orange	98 % (250 min)	[200]
TiO ₂ /MMT	Photocatalyse	Solophényle red	80 % (220 min)	[201]
Fe-PL	Fenton-Like	Orange 288	67% (120 min)	[202]
Fe / MMTK10	Fenton-Like	Black 5 RB5	99 % (150 min)	[203]

*MMT: Montmorillonite

**H-Bentonite : Bentonite activée par acide.

*** PL : Bentoniteintercalée

Dans notre travail, nous avons synthétisé une série de catalyseurs hétérogènes à base d'argile naturelle modifiée et une deuxième série de catalyseurs à base d'argile commerciale K10 (montmorillonite) issue du Sigma-Aldrich.

IV- Plans d'expériences

La conception expérimentale et l'optimisation sont des outils qui sont utilisés pour examiner systématiquement différents types de problèmes qui surviennent, par exemple, la recherche, le développement et la production. Il est évident que si les expériences sont effectuées de manière aléatoire, le résultat obtenu sera également aléatoire. Par conséquent, il est nécessaire de planifier les expériences de manière à obtenir les informations intéressantes.

IV-1- Terminologie

Pour simplifier la communication, quelques termes différents sont introduits et définis.

Tableau I-7: Définition de quelques termes utilisés aux plans d'expériences

Termes	Définition
Domaine expérimental	la «zone» expérimentale étudiée définie par la variation des variables expérimentales.
Facteurs	variables expérimentales pouvant être modifiées indépendamment les unes des autres

Variables indépendantes	mêmes que les facteurs
Variables continues	variables indépendantes pouvant être modifiées en continu
Variables discrètes	variables indépendantes qui sont modifiées par étapes (par exemple le type de solvant).
Réponses	la valeur mesurée du résultat (s) issu (s) des expériences.

IV-2- Modèles empiriques

Il est raisonnable de supposer que le résultat d'une expérience dépend des conditions expérimentales. Cela signifie que le résultat peut être décrit comme une fonction basée sur les variables expérimentales.

$$y = f(x) \text{ (Eq I-46)}$$

La fonction $f(x)$ est approximée par une fonction polynomiale et représente une bonne description de la relation entre les variables expérimentales et les réponses dans un domaine expérimental limité. Le modèle polynomial le plus simple ne contient que des termes linéaires et ne décrit que la relation linéaire entre les variables expérimentales et les réponses. Dans un modèle linéaire, les deux variables x_1 et x_2 s'expriment comme:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \text{résidu} \text{ (Eq I-47)}$$

Dont :

Y : la réponse

x_1, x_2 : les variables codées de +1 et -1.

b_1, b_2 : les coefficients correspondants à l'effet de chaque facteur.

Le niveau suivant des modèles polynomiaux contient des termes supplémentaires qui décrivent l'interaction entre différentes variables expérimentales. Ainsi, un modèle d'interaction de second ordre contient les termes suivants:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + \text{résidu} \quad \text{(Eq I-48)}$$

Les deux modèles ci-dessus sont principalement utilisés pour étudier le système expérimental.

IV-3- Plan factoriel

Dans un plan factoriel, les influences de toutes les variables expérimentales, facteurs et effets d'interaction sur la ou les réponses sont étudiées. Si les combinaisons de facteurs k sont étudiées à deux niveaux, un plan factoriel consistera en 2^k expériences, six variables donneraient $2^6 = 64$ expériences, sept variables rendraient $2^7 = 128$ expériences, etc. Les niveaux des facteurs sont donnés par moins (-) pour les niveaux bas et plus (+) pour les niveaux hauts. Un niveau zéro est également inclus, un centre, dans lequel toutes les variables sont définies à leur valeur moyenne. Les expériences à trois ou quatre centres devraient toujours être incluses dans les plans factoriels pour déterminer les intervalles de

confiance. Ce à quoi - et + devraient correspondre pour chaque variable, est défini à partir de ce qui est supposé être une variation raisonnable à étudier. De cette façon, la taille du domaine expérimental a été réglée. Pour deux et trois variables, le domaine expérimental et la conception peuvent être illustrés de manière simple [204]. Pour deux variables, les expériences décriront les coins dans un carré, tandis que dans un plan à trois variables, ce sont les coins d'un cube (Figure I-7 (a,b)).

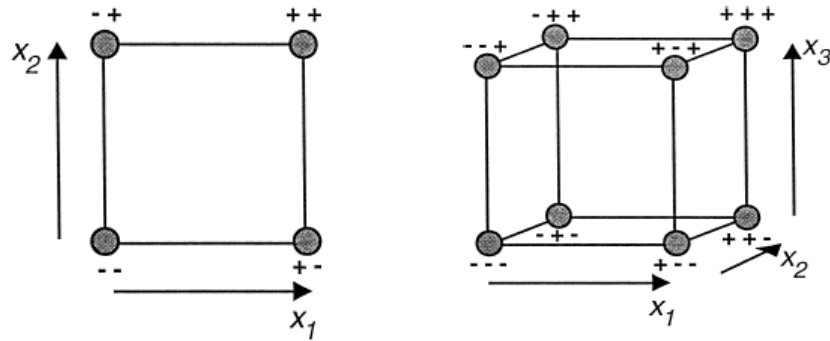


Figure I- 7: Les expériences dans un plan à deux variables(a), à trois variables (b)

A- Plan factoriel fractionnel

Pour étudier les effets des variables k dans un plan factoriel complet, 2^k expériences sont nécessaires. Ensuite, les effets principaux ainsi que tous les effets d'interaction peuvent être estimés. Pour étudier sept variables expérimentales, 128 expériences seront nécessaires ; pour 10 variables, 1024 expériences doivent être effectuées; avec 15 variables, 32768 expériences seront nécessaires. Il est évident que la limite du nombre d'expériences qu'il est possible de réaliser sera facilement dépassée, lorsque le nombre de variables augmentera.

Dans la plupart des recherches, il est raisonnable de supposer que l'influence des interactions de troisième ordre ou plus est très faible ou négligeable et peut alors être exclue du modèle polynomial. Cela signifie que 128 expériences sont trop nombreuses pour estimer la valeur moyenne, sept effets principaux et 21 effets d'interaction de second ordre, tous ensemble 29 paramètres. Pour y parvenir, exactement 29 expériences suffisent. Si seuls les effets principaux doivent être déterminés, il suffit d'effectuer seulement 4 expériences pour étudier 3 variables, 8 expériences pour 7 variables, 16 expériences pour 15 variables ...etc. Cela correspond à la fonction de réponse suivante:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \varepsilon \quad (\text{Eq I-49})$$

Il est toujours possible d'ajouter des expériences afin de séparer et d'estimer les effets d'interaction, s'il est raisonnable de supposer qu'ils influencent le résultat. Cela correspond à la fonction de réponse de second ordre suivante:

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \sum \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (\text{Eq I-50})$$

Dans la plupart des cas, il n'est pas nécessaire d'étudier les interactions entre toutes les variables incluses depuis le début. Lors du premier criblage (screening), il est recommandé d'évaluer le résultat et d'estimer les principaux effets selon un modèle linéaire (s'il est possible de calculer des effets supplémentaires, ils doivent bien sûr également être estimés). Après cette évaluation, les variables qui ont la plus grande influence sur le résultat sont sélectionnées pour de nouvelles études. Ainsi, un grand nombre de variables expérimentales peuvent être étudiées sans avoir à augmenter le nombre d'expériences à l'extrême.

Chapitre II

Matériels, Conditions Expérimentales

Et Méthodes Analytiques

Dans ce chapitre, nous présenterons le matériel utilisé, les différents modes de préparation des matériaux catalytiques étudiés, les techniques de leur caractérisation ainsi que les modes opératoires des tests d'adsorption et des réactions d'oxydation.

I. Colorant, Oxydant et Catalyseurs

1. Polluant : le colorant

Les réactions d'oxydation ont été faites sur un colorant acide anionique qui s'appelle le Rouge Congo. C'est une matière organique sous forme de poudre rouge fine, soluble dans l'eau. Le rouge Congo (RC) 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.

Le Rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polys azoïques parce qu'il possède deux chromophores, comportant deux groupements azoïques et deux groupements sulfonates (**Figure II- 1**). Etant un colorant acide, le RC a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques.

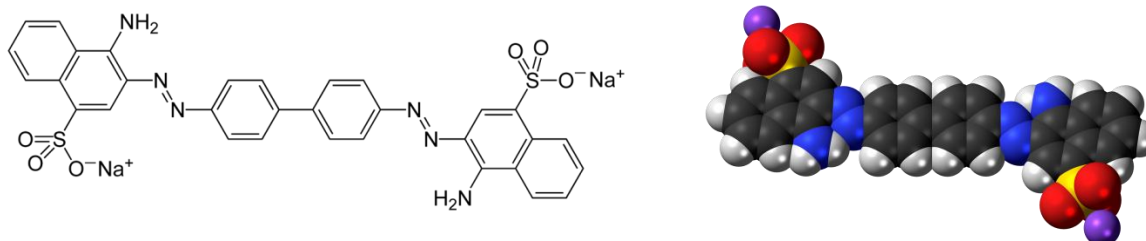


Figure II- 1: Structure du RC

Nous avons choisi le RC (Sigma Aldrich) comme molécule modèle pour notre étude à cause de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de l'industrie textile. Les différentes propriétés physico-chimiques de ce colorant sont regroupées dans le **tableau II-1**.

Tableau II- 1 : Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo

Formule moléculaire	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire	$696,663 \pm 0,04$ g/mol
Pureté	35%
Solubilité dans l'eau	$25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Point de fusion	$>360 \text{ }^\circ\text{C}$
Classe du colorant	Azo
Indice de couleur	22 120

2. Oxydant

Pour toutes les réactions d'oxydation réalisées, nous avons utilisé le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme oxydant. Le tableau II-2 présente les propriétés de la solution de H_2O_2 utilisée.

Tableau II-2: Propriétés de la solution du peroxyde d'hydrogène utilisée

Qualité	Grade pharmaceutique
Pureté	35 %
Masse molaire	34,01 g/mol
Température de stockage	2-8 °C

3. Catalyseurs

Les réactions d'oxydation du RC par les procédés Fenton, photocatalyse et photo-Fenton ont été réalisées en milieu hétérogène sur 18 catalyseurs regroupés dans deux catégories selon le support utilisé (naturel ou synthétique). Nous avons choisi de travailler avec deux types de supports qui sont l'argile commerciale de type montmorillonite K10 caractérisée par une surface spécifique comprise entre 220 et 270 $m^2.g^{-1}$, elle a été acquise auprès de Sigma-Aldrich, et l'argile naturelle (Bentonite de Maghnia) modifiée.

3. 1. Catalyseurs synthétiques à base d'argile naturelle modifiée

L'argile naturelle que nous avons utilisée est de type Bentonite, elle a été prélevée au niveau du gisement de Hammam Boughrara (carrière de Roussel) près de Maghnia, wilaya de Tlemcen. Cette argile a subi plusieurs traitements avant d'être utilisée comme support.

A. Purification de l'argile brute

La purification de l'argile brute est primordiale vu que sa composition est un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition diverse. La procédure de purification a été faite comme suit :

L'argile a été d'abord broyée à l'aide d'un mortier en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de sa composition chimique. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 50 μm , cette opération préliminaire de tamisage permet de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes, ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification. Ensuite, 10 g de bentonite sont dispersés dans 1 L d'eau distillée et agités pendant 1 heure. La suspension obtenue est transférée dans des éprouvettes de 1 L. On récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre inférieur à 2 μm . Le sédiment de la

fraction fine de l'argile est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 4000 tours/min pendant 30 min. Il est ensuite séché à l'étuve à 80 °C [205].

B. Echange acide

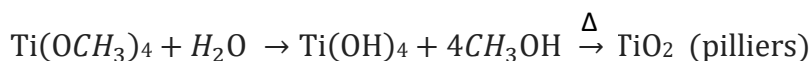
L'échange acide consiste à remplacer les cations interfoliaires de l'argile brute par des ions H⁺. Ce processus de traitement acide influence significativement les propriétés interfaciales et intercrystallines de l'argile. L'amélioration de la capacité d'échange des bentonites acidifiées est principalement attribuée à l'élimination des impuretés, qui sont remplacées par des ions H⁺, contribuant ainsi à l'augmentation de la capacité d'échange cationique. Par ailleurs, l'activation acide entraîne une augmentation de la surface spécifique, de la porosité, de la stabilité thermique et de l'acidité de surface de l'argile [206]

Le protocole de l'acidification consiste à mélanger 5 g d'argile purifiée et 400 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 1 M) dans un ballon tri-col muni d'un réfrigérant. Ce mélange a été laissé sous agitation pendant 4 h à 80 °C. La bentonite acidifiée (Ht) a été récupérée après plusieurs lavages avec l'eau distillée (pour éliminer les ions Cl⁻). Le mélange est passé en centrifugation (4000 tours/mn pendant 30 min) et séché par la suite dans une étuve à 80 °C pendant la nuit, puis enfin calcinée à 250 °C pendant 2 h sous air dans le four.

3. 2. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée intercalée au titane (x Ti-PLHt)

A . Préparation de la solution polycations de titane

Pour la préparation de cette solution nous avons suivi le même protocole décrit par J. Arfaoui et *al.* [207], qui consiste sur le titrage d'une solution d'sopropionate de titane (Ti(OCH₃)₄) par une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte) avec un rapport [H⁺]/[Ti]= 4 .



Lors du titrage, une agitation rapide est assurée pour permettre à la solution de bien s'homogénéiser. Le tableau II.3 rassemble les conditions de préparation de la bentonite intercalée avec un rapport de 10 mmol de titane dans un gramme d'argile. Des matériaux intercalés avec des rapports 5 et 15 mmol de titane dans un gramme d'argile ont aussi été synthétisés.

Tableau II- 3: 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

B . Pontage de l'argile

Le pontage des argiles par les polycations d'oxydes métalliques se fait par la succession d'un échange cationique et d'un traitement thermique. Une suspension d'argile composée de 2 g de Ht et de 300 mL de H₂O mise sous agitation pendant 2 h a été dosée goutte à goutte par les espèces métalliques de titane, l'ensemble a été mis sous agitation permanente à température ambiante pendant 24 h pour assurer la bonne insertion du titane. Après 24 h, les fractions solides ont été séparées par centrifugation, lavées plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures (test négatif du AgNO₃). Les complexes ont été par la suite, séchés à 80 °C puis calcinés à 400 °C pendant 4 h (5 °C/min). Le traitement thermique se fait pour convertir les polycations de titane intercalés dans les espaces interfoliaires en piliers de TiO₂. Trois teneurs ont été synthétisées : 5Ti-PLHt, 10Ti-PLHt et 15Ti-PLHt.

3.3. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée et intercalée au fer (x Fe-PLHt)

A . Préparation de la solution du Chlorure de Fer

Nous avons, pour la préparation de la solution pontante, suivi le même protocole décrit dans la littérature [208]. Ce protocole consiste à mélanger une solution de Chlorure de Fer (FeCl₃.6H₂O, 1M) avec de l'eau distillée, mettre l'ensemble sous agitation pour homogénéiser la solution sous température ambiante. La solution est vieillie pendant 1 h.

B . 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 [209]. La solution pontante de fer est rajoutée goutte à goutte à l'aide d'une burette à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 2 g de Ht. 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 élimination des ions chlorures (test négatif du AgNO₃). Les solides sont séchés dans une étuve à 80 °C pendant 24 h, puis calcinés à 300 °C pendant 3h (2 °C/min). De même, trois teneurs de ces catalyseurs ont été synthétisées : 5 Fe-PLHt, 10 Fe-PLHt et 15 Fe-PLHt.

3.4. Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée intercalée au titane et supportée au fer (x %Fe/ Ti-PLHt)

Ce type de catalyseurs a comme support le 10 Ti-PLHt. Nous avons choisi de synthétiser de tels matériaux pour voir la contribution des deux métaux titane et fer en même temps. Trois pourcentages ont été préparés : 1 % Fe/Ti-PLHt, 5 % Fe/Ti-PLHt et 10 % Fe/Ti-PLHt.

Chapitre II Matériels, Conditions Expérimentales Et Méthodes Analytiques

Le protocole suit un processus d'imprégnation consistant à mélanger un volume approprié de la solution du sel $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec une suspension de 10 Ti-PL-Ht, l'ensemble est soumis sous agitation à 100 °C pour évaporer la quantité d'eau présente dans le mélange. Après évaporation complète de l'eau, les solides ont été séchés à 100 °C pendant une nuit, puis calcinés à 500 °C pendant 4 h (2 °C/min).

3. 2. Catalyseurs synthétiques à base d'argile commerciale K10

Des matériaux similaires avec les mêmes teneurs et les mêmes protocoles ont été synthétisés dans le cas de l'argile commerciale K10. Le tableau II-4 résume tous les matériaux synthétisés.

Tableau II- 4: Les différents catalyseurs préparés

Catalyseurs à base de Ht	Catalyseurs à base de K10
Catalyseurs à base d'argile intercalée au titane	
5 Ti-PLHt	5 Ti-PLK10
10 Ti-PLHt	10 Ti-PLK10
15 Ti-PLHt	15 Ti-PLK10
Catalyseurs à base d'argile intercalée au fer	
5 Fe-PLHt	5 Fe-PLK10
10 Fe-PLHt	10 Fe-PLK10
15 Fe-PLHt	15 Fe-PLK10
Catalyseurs à base d'argile intercalée au titane et supportés au fer	
1 % Fe/Ti-PLHt	1% Fe/Ti-PLK10
5 % Fe/Ti-PLHt	5 % Fe/Ti-PLK10
10 % Fe/Ti-PLHt	10 % Fe/Ti-PLK10

II. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Les solides ainsi préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques pour identifier leurs propriétés structurales, texturales, morphologique ... etc.

1. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

La spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF : X-ray fluorescence en anglais) a été utilisée pour déterminer la composition chimique des produits catalytiques synthétisés dans ce travail.

La fluorescence des rayons X est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'excitation de l'échantillon à analyser par un tube de rayons X. Ces rayons X, étant très énergétiques, excitent les atomes de l'échantillon à analyser en lui arrachant un électron situé sur une couche électronique interne. L'atome va donc passer à un état non stable et va avoir une énergie supérieure à son énergie d'ionisation, c'est l'effet « photoélectrique ». Pour installer un état stable de nouveau, un atome de la couche

périphérique va combler le vide provoqué par l'atome ionisé en libérant de l'énergie sous forme de rayons X. Ainsi, un spectre va être formé pour caractériser l'échantillon à analyser [14].

Les catalyseurs préparés par voie d'imprégnation et/ou d'intercalation, ont été analysés par fluorescence des rayons X afin de contrôler la teneur de différents éléments qui les composent. Les teneurs expérimentales des catalyseurs calcinés sont données par des pourcentages en poids et corrigées de la perte au feu (PAF) à partir des teneurs brutes déterminées par l'analyse FX comme reporté dans l'équation ci-dessous [210] :

$$\text{Teneur}_{\text{expérimentale}} = \text{teneur}_{\text{FX}} / [1 - (\text{PAF}/100)] \quad (\text{Eq II-1})$$

But de l'analyse

Cette analyse permet de déterminer les teneurs exactes en fer (Fe) et en titane (Ti) contenus dans nos catalyseurs après intercalation et/ou imprégnation, ceci va nous permettre de contrôler des teneurs de ces deux métaux en comparant avec les supports seuls (Ht et K10). L'analyse a été faite sur un spectromètre de Fluorescence des Rayons X « ZSX Primus II de Rigaku » issu du centre de recherches scientifiques et techniques en analyses physico-chimiques CRAPC Bou Ismail-Tipaza.

3. Analyse structurale

3. 1. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les diverses phases cristallines présentes dans un composé.

a- Principe

Le principe consiste à envoyer sur l'échantillon solide un faisceau de rayon X de longueur d'onde λ bien définie, du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les rayons X sont alors diffusés par les atomes. Si ceux-ci sont ordonnés en une structure cristalline, les rayons diffusés interfèrent et amènent au phénomène de diffraction [211]. Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ce plan, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires)[212]. Les pics de diffraction, peuvent être déterminés par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{Eq II-2})$$

Avec :

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire entre deux plans cristallographiques successifs de la famille (hkl).

θ : Angle de Bragg entre le faisceau incident et la direction de la famille (hkl).

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

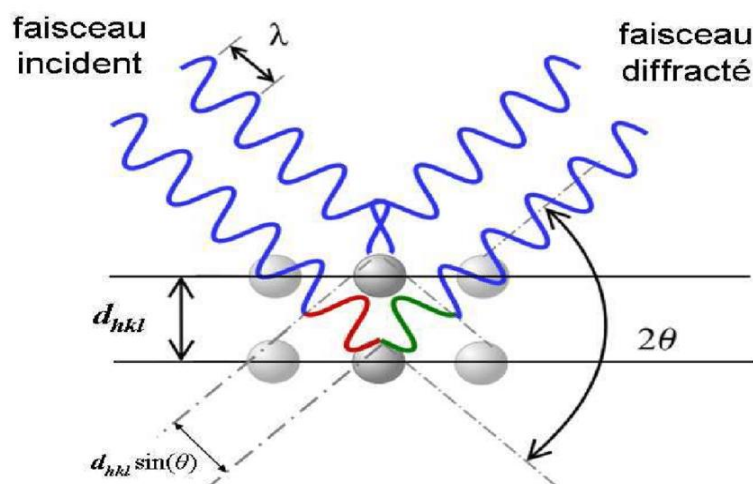


Figure II- 2 : Principe de la diffraction des rayons X

b -Appareillage

Les caractérisations par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées sur un diffractomètre RIGAKU Miniflex 600 de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen. Ce diffractomètre est muni d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ dans l'intervalle $2\theta = 2^\circ - 80^\circ$, avec un pas de $0,03^\circ$. Un détecteur mesure l'intensité des rayons-X diffractés par l'échantillon et un goniomètre qui permet la mesure des angles de diffraction. Les diffractogrammes enregistrés sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses ($\phi < 2 \text{ \mu m}$) où la suspension argileuse est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface.

But de l'analyse

L'analyse par les rayons X a été établie pour vérifier la cristallinité et le type de structure de nos catalyseurs à base d'argile, et voir est ce que celle-ci n'a pas été détruite structuralement. Aussi, la DRX a été faite pour confirmer l'intercalation des argiles par les métaux fer et titane. Elle peut nous renseigner aussi sur les paramètres des mailles des catalyseurs et leurs dimensions.

4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Elle est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle permet ainsi d'identifier les échantillons grâce à la détermination des différentes liaisons existantes dans ces échantillons, mais elle permet également d'obtenir des informations très

importantes sur les interactions inter- et/ou intra-moléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière ...etc.

a. Principe

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'interaction rayonnement infrarouge-matière. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, qui constituent la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants s'exposent à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types. Deux principaux types de vibrations sont mis en jeu :

- Les vibrations d'élongation qui correspondent à l'étirement d'une liaison A-B. Elles se situent dans le domaine de nombres d'ondes élevées ;
- Les vibrations de déformation qui correspondent aux vibrations d'angles de valence d'un groupement A-X-B. Elles se situent dans le domaine de faibles nombres d'ondes.

Le domaine IR est divisé en trois régions [213] :

- ✓ Proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- ✓ Moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- ✓ Lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

b. Appareillage

Les mesures ont été opérées à l'aide d'un accessoire de réflexion atténuée (ATR). Les spectres ont été enregistrés dans le domaine (4000 à 400 cm^{-1}) sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Technologies Cary 600 séries FTIR spectrometer) du laboratoire LCSCO.

But de l'analyse

On a fait l'analyse par spectroscopie infrarouge pour mieux identifier nos produits catalytiques en déterminant les liaisons caractéristiques de chaque échantillon. Aussi, cette analyse a été utilisée pour confirmer ou non, l'adsorption du polluant Rouge-Congo sur les catalyseurs en comparant le spectre des catalyseurs seuls (avant adsorption) avec celui des catalyseurs après adsorption du Rouge-Congo.

5. Analyse texturale

5.1. Mesure de la surface spécifique et porosité

a. Principe et appareillage

L'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide est le principe sur lequel se basent ces mesures texturales. Elles permettent alors de déterminer l'aire de la surface y compris la surface des pores ouverts.

Chapitre II Matériels, Conditions Expérimentales Et Méthodes Analytiques

La surface spécifique des matériaux a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) à l'aide d'un appareil Micromeritics 3 Flex équipé de 3 ports d'analyse et du logiciel de contrôle des données MicroActive. Cette méthode repose sur l'adsorption de multicouches de molécules d'azote à 77 K de façon que la quantité du gaz adsorbée augmente proportionnellement avec la pression et donc le tracé d'une isotherme par la suite sera possible et 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 :

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m} \text{ (Eq II-3)}$$

Avec :

- ✓ S : La surface spécifique (m^2/g) ;
- ✓ V_m : Volume de gaz adsorbé sur une monocouche (m^3) ;
- ✓ N_A : le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;
- ✓ S' : La surface occupée par une molécule de gaz (pour $S'(\text{N}_2) = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$) ;
- ✓ V_M : Le volume molaire d'azote (m^3/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 Dewar d'azote liquide (77 K) pour déterminer l'isotherme d'adsorption.

Le modèle BET considéré dans ce travail, permet de quantifier le volume adsorbé dans l'intervalle $0,01 < P/P_0 < 0,35$. 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)[214] 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 :

$$d = \frac{4 \cdot V}{S} \cdot 10^4 \text{ (Eq II-4)}$$

Avec :

- ✓ d : diamètre moyen (Å)
- ✓ V : volume poreux totale (cm^3/g)
- ✓ S : surface spécifique (m^2/g).

La méthode t-plot permet de calculer la surface microporeuse (S_{micr}) et le volume microporeux (V_{micr}).

But de l'analyse

Nous avons fait l'analyse BET, pour mesurer tout d'abord la surface spécifique des catalyseurs préparés avant et après intercalation et imprégnation, et pour identifier à quelle type d'isotherme ils appartiennent, et donc pouvoir déterminer leur aspect poreux (matériaux micro, méso ou macroporeux, volume poreux).

III. Procédures des réactions d'oxydation

1. Processus Fenton en système hétérogène

Dans un erlenmeyer, on introduit 50 mL de la solution de Rouge-Congo, de concentration bien définie, à laquelle on rajoute la quantité adéquate du catalyseur sous forme de poudre fine. On laisse l'adsorption du RC sur le catalyseur prendre place, et après que l'équilibre soit atteint, on fait un prélèvement (t_0) à l'aide d'une seringue de 5 mL puis on filtre avec un filtre seringue de 0,45 μm et on rajoute le H_2O_2 , jouant le rôle de l'oxydant pour déclencher la réaction d'oxydation. On laisse la réaction pendant 2h sous agitation et on fait un prélèvement chaque 10 minutes. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque pour être analysés par une spectroscopie UV-visible à $\lambda = 496\text{nm}$.

2. Processus photocatalyse en système hétérogène

a. Système d'irradiation

Les réactions photocatalytiques ont été menées grâce à une lampe UV à basse pression de vapeur de mercure, possédant une puissance électrique de 10 W et une longueur d'onde $\lambda = 254\text{ nm}$. C'est une lampe stylo de diamètre de 6,5 mm et de 53,8 mm de longueur. Elle a été protégée de la solution par un tube en quartz placé en position axiale au centre du réacteur. 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. Le montage se met dans l'obscurité pour éviter les réactions pouvant se produire par les rayonnements solaires.

b. Protocole expérimental

Dans un ballon tricol, on introduit 100 mL d'une solution de Rouge Congo de concentration définie, avec une quantité de catalyseur. Le mélange est maintenu dans l'obscurité, sous agitation pendant 30 minutes pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Un prélèvement initial (t_0) est effectué à ce stade. Ensuite, le système est placé sous irradiation UV pour initier la réaction photocatalytique. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers, toutes les 10 minutes pendant deux heures, selon le même protocole que celui utilisé pour le procédé Fenton. L'analyse des échantillons est réalisée par spectroscopie UV-visible afin de suivre l'évolution de la dégradation du Rouge Congo.

3. Processus photo-Fenton en système hétérogène

Le protocole suivi est similaire à celui de la réaction photocatalytique, à la différence que, après l'atteinte de l'équilibre d'adsorption, l'oxydant (peroxyde d'hydrogène, H₂O₂) est ajouté au moment où le système est placé sous irradiation UV.

VI. Exploitation des résultats

L'efficacité de nos matériaux catalytiques dans la dégradation du Rouge-Congo par les trois procédés d'oxydation, a été étudiée par le moyen des paramètres présentés ci-dessous.

1. Quantité adsorbée du Rouge-Congo

La quantité adsorbée du Rouge-Congo ainsi que le pourcentage d'adsorption sont donnés par les relations suivantes :

$$Q_{ads} = (C_0 - C_e) * V / m \quad (\text{Eq II-5})$$

$$\% \text{ Adsorption} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100 \quad (\text{Eq II-6})$$

Où :

Q_{ads} : Quantité du Rouge-Congo par unité de masse de solide (mg.g⁻¹),

C_0 : Concentration du Rouge-Congo après 30 min d'adsorption (mg.L⁻¹),

C_e : Concentration du Rouge-Congo à l'équilibre (mg.L⁻¹),

V : Volume de l'adsorbat (L),

m : Masse de l'adsorbant (g).

2. Taux de dégradation du Colorant

Pour quantifier le taux de dégradation du Rouge-Congo, l'équation suivante a été employée :

$$\% \text{ dégradation} = ((C_0 - C_t) / C_0) \times 100 \quad (\text{Eq II-7})$$

Où,

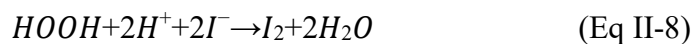
C_t : la concentration du colorant prélevement à l'instant t .

3. Concentration de H₂O₂

1-Dosage iodométrique :

✓ Principe :

C'est une méthode qui est basée principalement sur des réactions d'oxydo-réduction suite à la réduction des ions I³⁻ (tri-iodure) en ion iodure I⁻ :



Chapitre II Matériels, Conditions Expérimentales Et Méthodes Analytiques

Afin de connaître la concentration en H_2O_2 , le pouvoir oxydant de ce dernier est utilisé pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- (en milieu acide) qui seront dosés par le thiosulfate.

- ✓ Préparation des échantillons à doser

Dans un erlenmeyer, 0,5 mL de la solution (0,5 mL de H_2O_2 + 5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau) est additionné à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$)

- ✓ La quantité de H_2O_2 restant est déterminée par l'équation suivante :

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = [C_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} * V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}] / 2 \quad (\text{Eq II-10})$$

Avec :

$n(\text{H}_2\text{O}_2)$: nombre de moles dosés dans la prise d'essai

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$: la concentration de thiosulfate de sodium

V_{dosage} : volume du thiosulfate lors du dosage

IV. Suivi analytique des expériences d'oxydation et d'adsorption

Le suivi du traitement a été fait sur les échantillons déjà prélevés dans des intervalles de temps bien définis.

1. Spectroscopie UV-Visible et UV-RD

La spectroscopie UV-visible est une technique analytique qui sert à identifier les substances chimiques. Elle repose sur l'adsorption de la lumière par la substance à analyser. Elle permet aussi de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution à travers l'interaction des molécules du soluté (chromophore) avec la lumière, ce qui permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances 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 disparition. Cette diminution constitue une preuve de la destruction de la fonction azoïque $\text{N}=\text{N}$.

Dans notre étude, nous avons déterminé la concentration du polluant par le dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en se reposant sur la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (\text{Eq II-11})$$

Avec :

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : Epaisseur de la cellule optique

C : Concentration du soluté

Chapitre II Matériels, Conditions Expérimentales Et Méthodes Analytiques

Au cours de ce travail, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre SPECORD 200 PLUS – 223E1769C, de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen, avec un mode de mesure : Balayage spectral dans une Gamme de 400-700 nm, à une vitesse de 20nm/s. Une cellule en quartz de 1 cm a été utilisée. L'appareil a été piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS.

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.

La spectroscopie UV-RD (UV-Réflectance Diffuse) est une technique qui analyse la lumière réfléchie par les matériaux solides. Elle est couramment employée pour déterminer les propriétés optiques et électroniques de substances comme les catalyseurs ou les semi-conducteurs. Cette méthode, en complément d'autres techniques, est essentielle pour l'étude des caractéristiques optiques et structurales des matériaux.

Dans le cadre de cette étude, les spectres UV-RD des échantillons en poudre ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre de réflectance Agilent Cary 7000, Universal Measurement Spectrophotometer, équipé d'une sphère d'intégration. Le BaSO₄ a été utilisé comme étalon de réflectance. Les mesures ont été effectuées à la Faculté des Sciences Exactes et Appliquées de l'université d'Oran 1. Les spectres des échantillons ont été enregistrés dans la gamme de 200 à 800 nm.

2. Chromatographie ionique CI

La décomposition du Rouge-Congo provoque à la fin des réactions d'oxydation, l'apparition des ions inorganiques tels que les ions sulfates et les ions nitrates. L'évolution de leurs concentrations a été suivie par la chromatographie ionique qui est une technique analytique à la fois qualitative (en séparant les espèces présentes dans l'échantillon à analyser) et quantitative. Elle est basée sur l'affinité des ions en solution qu'ils 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 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 [215].

L'appareil utilisé pour suivre l'analyse des ions minéraux (SO₄²⁻, NH₄⁺, NO₃⁻..) est de type 881 Compact IC pro muni d'un détecteur électrochimique et un suppresseur de type (853 CO₂) pour éliminer la conductivité de l'éluant à la sortie de la colonne. L'appareil appartient au laboratoire de chimie analytique et électrochimie de l'université de Tlemcen-Algérie.

3. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

Au cours de cette étude, on a synthétisé des catalyseurs à base de métaux de transition, pour cela, la spectroscopie d'absorption atomique était un outil indispensable pour la quantification de ces métaux qui sont contenus dans nos produits catalytiques.

Ainsi, à la fin de différentes réactions d'oxydation, on devait à chaque fois faire appel à un test de lixiviation pour contrôler la stabilité de nos matériaux catalytiques. La SAA est une méthode analytique d'un aspect quantitatif, elle permet également de déterminer les traces en dosant essentiellement les métaux présents dans les solutions, et repose sur l'absorption des éléments à l'état atomique. Lorsqu'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 » :

$$\text{Log } I_0/I = K.l.c \quad (\text{Eq II-12})$$

- ✓ I_0 : intensité de la radiation incidente.
- ✓ I : intensité transmise.
- ✓ l : longueur du chemin optique.
- ✓ c : concentration de l'élément

Nos échantillons ont été dosés à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer Analyst 300 du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) de l'université de Tlemcen-Algérie.

Chapitre III

Caractérisations Des Catalyseurs

Afin de déterminer l'évolution texturale et structurale de l'argile naturelle modifiée Ht et de l'argile commerciale K10 en fonction de la nature des métaux de transition introduits et de leurs teneurs, des analyses comme la DRX, la BET, le FTIR, l'UV du solide, la CI, la SAA et la FRX ont été nécessaires à faire.

Trois séries de catalyseurs pour chaque type de support ont été synthétisées avant d'être utilisées dans les trois procédés hétérogènes, Fenton, photocatalyse et photo-Fenton.

La première série concerne les catalyseurs à base des argiles (Ht et K10) intercalées au titane (Ti). Trois teneurs ont été prises :

- ❖ 5Ti-PLK10 /5Ti-PLHt
- ❖ 10Ti-PLK10 /10Ti-PLHt
- ❖ 15Ti-PLK10 /15Ti-PLHt

La deuxième série de catalyseurs est à base des argiles intercalées au fer (Fe). De même, trois pourcentages en Fe ont été introduits :

- ❖ 5Fe-PLK10 / 5Fe-PLHt
- ❖ 10Fe-PLK10 / 10Fe-PLHt
- ❖ 15Fe-PLK10 / 15Fe-PLHt

La troisième série porte sur les catalyseurs à base d'argiles intercalées au titane (Ti) et supportées du fer (Fe), dont trois teneurs de fer ont été introduites:

- ❖ 1 % Fe /10Ti-PLK10–1 % Fe /10Ti-PLHt
- ❖ 5 % Fe /10Ti-PLK10 - 5 % Fe /10Ti-PLHt
- ❖ 10 % Fe /10Ti-PLK10 - 10 % Fe /10Ti-PLHt

Au total, 18 catalyseurs ont été synthétisés, dans cette partie, nous allons détailler leurs caractérisations.

III.1. Caractérisation des catalyseurs

III.1.1. Spectroscopie de fluorescence des rayons X

III.1.1.1. Analyse chimique des argiles

III.1.1.1.1. Composition centésimale

L'analyse chimique quantitative des supports (l'argile naturelle brute, purifiée et acidifiée, l'argile commerciale K10 et l'argile acidifiée et intercalée au titane) a été effectuée par spectroscopie de fluorescence X (tableau III.1)

Tableau III-1: Analyse chimique de l'argile naturelle (purifiée acidifiée et intercalée au titane) et de l'argile commerciale K10

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	CO ₂	H ₂ O et autres	Somme totale(%)
Argile brute (% massique)	59,92	21,49	1,68	4,92	0,39	2,10	0,47	0,008	0,072	5,093	3,068	99,90
Argile purifiée	61,83	22,51	1,85	5,20	0,45	1,65	0,34	0,008	0,044	5,49	0,128	99,60
Argile acidifiée (Ht)	59,63	18,33	1,56	3,48	0,08	-	-	-	0,31	16,46	0,13	99,98
Argile K10 [216]	69,30	15,60	3,70	1,80	0,26	0,30	1,20	-	0,47	-	-	92,63
10Ti-PLHt	37,38	12,10	1,13	2,22	0,02	0,04	0,16	0,01	35,80	10,70	0,6	100

D'après le tableau III.1, on remarque que :

- Pour l'argile naturelle brute :

Le degré de pureté de notre bentonite en son contenu de montmorillonite se calcule à partir du rapport silice / alumine en estimant les fractions molaires de la silice SiO₂ et de l'alumine Al₂O₃, à partir de leurs pourcentages massiques, selon la séquence de calcul suivante :

$$MM(\text{SiO}_2) = 60,08 \text{ g. mole}^{-1}, MM(\text{Al}_2\text{O}_3) = 101,98 \text{ g. mole}^{-1}$$

$$\text{Fraction molaire de SiO}_2 : F_1 = 0,997, \text{ Fraction molaire Al}_2\text{O}_3 : F_2 = 0,21 \rightarrow F_1 / F_2 = 4,74$$

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice / alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale de l'ion Al³⁺ par Mg²⁺)[217, 218].

Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ est évalué à 4,74. Nous remarquons que cette valeur cadre avec l'intervalle [3,2 ; 4,8] correspondant à une montmorillonite pure.

- Pour l'argile commerciale K10 :

$$F_1 / F_2 = 8,06, \text{ d'où on conclut que notre argile K10 n'est pas une montmorillonite pure.}$$

- Pour l'argile acidifiée (Ht) :

le rapport SiO₂ / (Al₂O₃ + Fe₂O₃ + MgO) = 59,63 / (18,33 + 1,56 + 3,48) = 2,5, ceci indique que l'argile acidifiée appartient à la famille des phyllosilicates, plus précisément les minéraux 2 : 1 ou

TOT où le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets TOT et de couches octaédriques interfoliaires, dont l'épaisseur est de 14 Å, dont la montmorillonite fait partie.

- Pour l'argile commerciale K10, le rapport $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}) = 69,30 / (15,60 + 3,70 + 1,80) = 3,2$ ce qui confirme qu'elle appartient au groupe des smectites dont la montmorillonite fait partie [219].
- Les oxydes K_2O , Na_2O et MnO ont disparu après acidification de l'argile naturelle, ce qui confirme l'échange cationique entre les ions compensateurs et les protons H^+ .
- L'argile commerciale K10 contient plus de SiO_2 et de Fe_2O_3 (69,30 et 3,70 respectivement) que les autres argiles. Le pourcentage élevé de SiO_2 est justifié par la présence de la silice libre (le quartz)[220].

III.1.1.1.2. Détermination de la formule structurale

Pour déterminer la formule chimique de l'argile naturelle acidifiée (Ht), l'argile commerciale K10 et de l'argile acidifiée et intercalée au titane, nous avons employé une méthode consistant à l'utilisation des proportions pondérales obtenues par l'analyse chimique en les transformant en nombre d'atome-gramme d'oxygène. La méthode de Charles Mauguin repose sur l'analyse chimique de l'argile (exprimée en oxydes) suivie d'une série d'étapes pour convertir ces données en une formule structurale basée sur l'unité tétraédrique (souvent 22 oxygènes).

a- Argile naturelle acidifiée Ht :

1- Analyse chimique brute : On commence par l'analyse chimique de l'argile, exprimée en pourcentages massiques d'oxydes.

2- Conversion des oxydes en moles (ou équivalents cationiques) : On divise le pourcentage massique par la masse molaire pour obtenir les moles d'oxydes. Ensuite, on multiplie par le nombre de cation (s) dans l'oxyde pour obtenir les moles de cations.

3- Normalisation par rapport à un nombre fixe d'atomes d'oxygène : Comme la montmorillonite appartient au groupe des smectites, on va donc normaliser par rapport à 22 atomes d'oxygène.

4- Répartition des cations dans les sites structuraux : les sites tétraédriques contiennent les atomes Si parfois substitués par les atomes Al, tandis que les sites octaédriques contiennent les atomes Al, Fe, Mg, Ti...etc. Ainsi, les atomes K, Na, Ca...etc, se trouvent dans l'espace interfoliaire.

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III.2.a :

Tableau III- 2-a : Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de Ht

Oxydes	% massique des oxydes (Ht)	Masse molaire de l'oxyde (g/mol)	Nombre de mole de cations	Nombre de mole d'oxygène
SiO ₂	59,63	60,09	(59,63/60,09) × 1 = 0,993	(59,63/60,09) × 2 = 1,98
Al ₂ O ₃	18,33	101,96	(18,33/102) × 2 = 0,36	(18,33/102) × 3 = 0,53
Fe ₂ O ₃	1,56	159,7	0,019	0,029
MgO	3,48	40,3	0,086	0,086
CaO	0,08	56,08	0,001	0,001
Na ₂ O	-	61,98	/	-
K ₂ O	-	94,20	/	-
MnO	-	70,93	/	-
TiO ₂	0,31	79,86	0,003	0,006
CO ₂	16,46	44,00	/	/
Total	99,85		/	/

Sachant que : Moles de cations = $\frac{\% \text{ oxydes}}{\text{masse molaire de l'oxyde}} \times \text{Nb de cations}$ (Eq III-1)

Moles d'oxygènes = $\frac{\% \text{ oxydes}}{\text{masse molaire de l'oxyde}} \times \text{Nb d'oxygènes}$ (Eq III-2)

✓ Normalisation par rapport à Si :

Facteur de normalisation = $\frac{4}{0,993} \approx 4,03$

On multiplie les moles de chaque cation par ce facteur de normalisation (4,03)

Tableau III-2-b : Nombre de moles de cations normalisés

Oxydes	Nombre de mole de cations
SiO ₂	4,03 × 0,993 ≈ 4,0000
Al ₂ O ₃	4,03 × 0,36 ≈ 1,4500
Fe ₂ O ₃	4,03 × 0,019 ≈ 0,079
MgO	4,03 × 0,086 ≈ 0,3470
CaO	4,03 × 0,001 ≈ 0,0056
Na ₂ O	/
K ₂ O	/
MnO	/
TiO ₂	4,03 × 0,003 ≈ 0,0157
CO ₂	/

✓ Répartition dans les sites structuraux :

❖ Tétraédrique :

$\text{Si}^{4+} = 4$ (fixé pour les sites tétraédriques).

Le Al^{3+} peut remplacer le Si partiellement dans les sites tétraédriques. On suppose qu'environ 0,45 Al^{3+} entre dans les sites tétraédriques (substitution dans les tétraèdres).

❖ Octaédrique :

$\text{Al}^{3+}_{\text{restant}} = 1,45 - 0,45 = 1,000$

$\text{Fe}^{3+} = 0,079$

$\text{Mg}^{2+} = 0,347$

$\text{Ti}^{4+} = 0,0157$

Total pour les sites octaédriques = $1 + 0,079 + 0,347 + 0,0157 \approx 1,44$

❖ Espace interfoliaire :

La charge des cations interfoliaires peut être compensée par Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} . Dans ce cas, on suppose qu'il y'a peu de cations interfoliaires (suite à l'activation de la montmorillonite par acide où les cations interfoliaires ont été remplacés par les protons).

✓ Formule chimique structurale finale (approximative)



En examinant cette formule chimique, nous remarquons un excédent de charge négative de -0,45. Cette valeur représente la charge nette résultant de la substitution ionique de Si (ayant 4 charges positives) par Al (ayant seulement 3 charges positives). Cet excès de charge négative doit être neutralisé par les cations interfoliaires. Le calcium est un ion divalent, ce qui signifie qu'il peut compenser deux charges négatives par ion. Avec une quantité de calcium de 0,0056 mol, la charge positive totale fournie serait 0,0112, cependant, la charge négative à compenser est de -0,45, ce qui est nettement supérieur à la capacité de compensation du calcium disponible. Il est donc essentiel de considérer la présence et la quantité d'autres cations pour assurer l'équilibre des charges et la stabilité de la structure argileuse (une partie de charge est probablement compensée par des protons (H^+) non mesurés ici).

b- Argile commerciale K10 :

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III.3 :

Tableau III-3-a: Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de K10

Oxydes	% massique des oxydes (K10)	Masse molaire de l'oxyde (g/mol)	Nombre de mole		
			mole d'oxyde	mole de cation	mole d'oxygène
SiO ₂	69,30	60,09	1,1530	1,1530	2,3060
Al ₂ O ₃	15,60	101,96	0,1530	0,3060	0,4590
Fe ₂ O ₃	3,70	159,70	0,0232	0,0460	0,0690
MgO	1,80	40,30	0,0446	0,0446	0,0446
CaO	0,26	56,08	0,0046	0,0046	0,0046
Na ₂ O	0,30	61,98	0,0048	0,0096	0,0048
K ₂ O	1,20	94,20	0,0127	0,0255	0,0127
MnO	/	70,93	/	/	/
TiO ₂	0,47	79,86	0,0058	0,0058	0,0116
CO ₂	/	44,00	/		
Total	92,93				

Total (Oxygène) = 2,306+0,459+0,0696+0,0446+0,0046+0,0048+0,0127+0,0117= 2,913

On veut ramener le total à 22 oxygènes, donc : Facteur = $\frac{22}{2,913} = 7,552$

✓ Normalisation des cations :

Les calculs sont regroupés dans le tableau III-3-b

On multiplie les moles de chaque cation par 7,552 :

Tableau III-3-b : Nombre de moles de cations normalisé

Cation	Moles brutes	Moles normalisées
Si	1,153	1,153 x 7,552 = 8,71
Al (total)	0,306	0,306x 7,552 = 2,31
Fe ³⁺	0,0464	0,0464x 7,552 = 0,35
Mg ²⁺	0,0446	0,0446x 7,552 = 0,34
Ti ⁴⁺	0,0058	0,0058x 7,552 = 0,044
K ⁺	0,0255	0,0255x 7,552 = 0,19
Na ⁺	0,0096	0,0096x 7,552 = 0,073
Ca ²⁺	0,0046	0,0046x 7,552 = 0,035

✓ Répartition et formule finale (approchée)

❖ Tétraédrique :

Si = 8,71

❖ Octaédrique :

Al = 2,31 / Fe³⁺ = 0,35/Mg²⁺ = 0,34 / Ti = 0,04

❖ Espace interfoliaire :

$$K^+ = 0,19 / Na^+ = 0,073 / Ca^{2+} = 0,035$$

Dans une maille, il y'a environ 8 tétraèdres (comme dans les phyllosilicates), donc on ne peut pas avoir plus de 8 cations tétraédriques (idéalement). En effet, un transfert d'une partie de Si vers Al va avoir lieu :

$$Si = 8-x \text{ et que } Al_{\text{tétra}} = x$$

On fixe :

❖ Tétraédrique :

$$Si = 8 \text{ (fixe)} \quad / \quad Al \text{ (en tétra)} = 0,71$$

❖ Octaédrique :

$$Al = 2,31 - 0,71 = 1,6 \quad / \quad Fe^{3+} = 0,35 \quad / \quad Mg^{2+} = 0,34 \quad / \quad Ti = 0,04$$

$$\text{Total} = 1,60 + 0,35 + 0,34 + 0,04 = 2,33 \text{ cations octaédriques}$$

❖ Espace interfoliaire :

$$K^+ = 0,19 / Na^+ = 0,073 \quad / \quad Ca^{2+} = 0,035$$

Formule chimique de l'argile K10 :



Les substitutions responsables de la charge négative dans le cas de l'argile K10 sont la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique créant une charge négative de **-0,71** et la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} et Mg^{2+} puisqu'il s'agit d'une structure dioctaédrique. La substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} est neutre électriquement, tandis que la substitution par Mg^{2+} crée une charge négative de **-0,34**.

Total de charges négatives = **-1,05**.

Total de charges interfoliaires compensateurs = **+0,34** ($K^+/Na^+/Ca^{2+}$).

Nous remarquons qu'il reste une charge négative nette de **-0,71**, ce qui est cohérent avec une argile activée ou échangeable comme la K10 qui est une montmorillonite acidifiée. Cela signifie qu'une partie de la charge est compensée par les H^+ non mesurés ou qu'il a eu désorganisation interfoliaire partielle lors de l'activation par acide [221, 222].

$O_{10}(OH)_2.nH_2O$ est un standard structuro-chimique pour exprimer les formules des argiles, car dans une maille unitaire de base, il y a typiquement 10 atomes d'oxygène liés aux tétraèdres et aux octaèdres pour une structure complète. (Figure III-1).

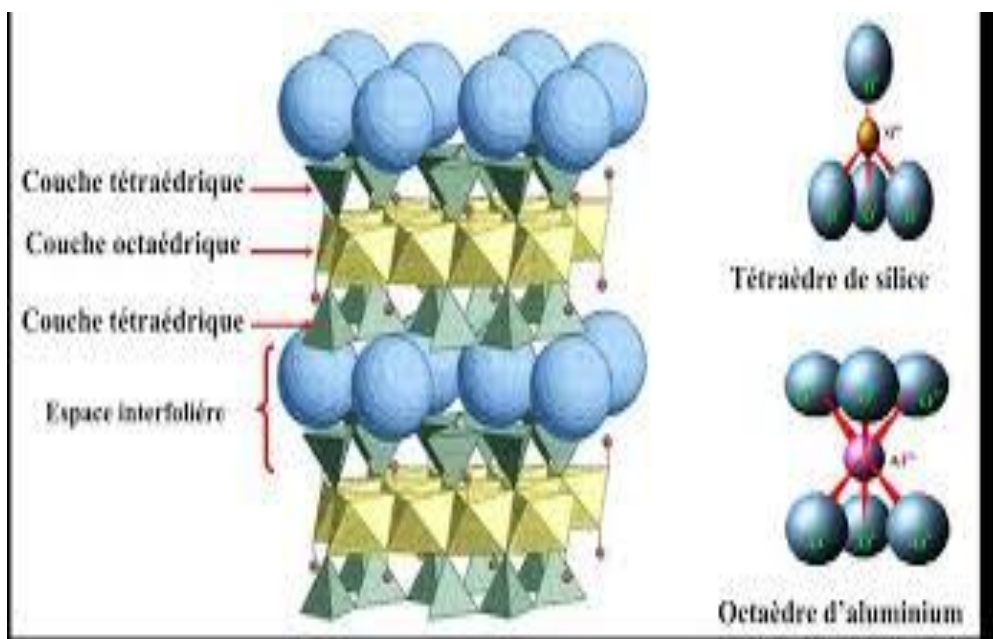


Figure III-1 : image représentative des tétraèdres et octaèdres formant la montmorillonite

Remarque :

Nous avons utilisé deux méthodes de normalisation différentes, pour la montmorillonite acidifiée, on a normalisé par rapport aux atomes de Si et non pas par rapport aux atomes d'oxygène (22 atomes) bien que c'est une argile de type smectite aussi mais pas une smectite complète puisqu'elle a subi le traitement par acide ce qui entraîne une légère modification de structure qui devient partiellement amorphe ou désorganisée. En revanche, la K10 n'ayant subi aucun traitement préalable, garde sa structure bien formée ce qui favorise la normalisation par rapport aux atomes d'oxygène (22 atomes)[223].

c- Argile acidifiée et intercalée au titane 10Ti-PLHt :

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau III-4-a

Tableau III-4-a : Calculs nécessaires pour la détermination de la structure de l’argile acidifiée et Intercalée au titane Ti-PLHt

Oxydes	% massique des oxydes (K10)	Masse molaire de l’oxyde (g/mol)	Nombre de mole		
			mole d’oxyde	mole de cation	mole d’oxygène
SiO ₂	37,38	60,09	0,622	0,622	1,244
Al ₂ O ₃	12,10	101,96	0,118	0,2373	0,356
Fe ₂ O ₃	1,126	159,70	0,007	0,0141	0,021
MgO	2,222	40,30	0,055	0,055	0,055
CaO	0,016	56,08	0,000	0,000	0,000
Na ₂ O	0,040	61,98	0,000	0,000	0,000
K ₂ O	0,158	94,20	0,001	0,002	0,001
MnO	0,007	70,93	0,000	0,000	0,000
TiO ₂	35,79	79,86	0,448	0,448	0,896
CO ₂	10,69	44,00	0,243	0,242	0,485
Total	99,53	/		1,383	3,058

Normalisation par rapport à Si =4 :

$$\text{Facteur} = \frac{4}{0,622} = 6,43$$

Tableau III-4-b: Nombre de mole d’oxygène et de cations normalisé

Cation	Moles normalisés de cations	Moles normalisés d’oxygènes
SiO ₂	4,000	7,998
Al ₂ O ₃	1,525	2,289
Fe ₂ O ₃	0,090	0,135
MgO	0,354	0,353
TiO ₂	2,880	5,761
K ₂ O	0,021	0,006
Na ₂ O	0,000	0,000
CaO	0,000	0,000
CO ₂	1,561	3,118
		Tot = 19,7<22 (car on a normalisé par rapport au Si)

Formule finale et répartition (approchée)

❖ Tétraédrique :

Si⁴⁺ = 4 (fixé pour les sites tétraédriques).

Le Al³⁺ peut remplacer le Si partiellement dans les sites tétraédriques. On suppose qu’environ 0,525 de Al³⁺ entre dans les sites tétraédriques (substitution dans les tétraèdres).

❖ Octaédrique :

$$Al^{3+}_{\text{restant}} = 1,525 - 0,525 = 1,000$$

$$\text{Fe}^{3+} = 0,09$$

$$\text{Mg}^{2+} = 0,35$$

$$\text{Ti}^{4+} = 2,88$$

$$\text{Total pour les sites octaédriques} = 1 + 0,09 + 0,35 + 2,88 \approx 4,32$$

Espace interfoliaire :

La charge des cations interfoliaires peut être compensée par Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} . Dans ce cas, on suppose qu'il y'a peu de cations interfoliaires (suite à l'activation de la montmorillonite par acide et l'intercalation au titane où les cations interfoliaires ont été remplacés par les protons et les ions de titane).

✓ Formule chimique structurale finale (approximative)



On remarque qu'il y'a pas de cations interfoliaires compensateurs, par conséquent, l'excès de charge négative créée par la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans les sites tétraédriques ainsi celle de Al par Mg dans les sites octaédriques ne peut pas être neutralisée. La présence d'autres cations compensateurs est nécessaire pour assurer la stabilité de notre support 10Ti-PLHt.

Comparaison des compositions élémentaires des matériaux analysés par FRX :

L'analyse FRX réalisée sur différents échantillons d'argiles (brute, purifiée, acidifiée) ainsi que sur l'argile K10 et le matériau catalytique 10 Ti-Pt-Ht révèle des variations significatives en termes de composition oxydique.

1. Évolution de la silice (SiO_2)

La teneur en silice augmente légèrement lors de la purification (61,83 %) puis reste stable après acidification (59,63 %). L'argile K10 présente la teneur la plus élevée (69,30 %), tandis que le matériau 10Ti-Pt-Ht est appauvri en silice (37,38 %), probablement en raison de l'introduction d'autres oxydes.

2. Alumine (Al_2O_3)

La teneur en alumine augmente après purification, mais diminue après acidification, atteignant 18,33 %. L'argile K10 (15,60 %) et surtout 10 Ti-Pt-Ht (11,10 %) présentent des teneurs plus faibles, indiquant une transformation structurelle.

3. Oxydes métalliques

Les teneurs en Fe_2O_3 , MgO et CaO varient modérément. On note une élimination quasi-totale du CaO après acidification et une forte réduction du MgO et Fe_2O_3 dans le matériau catalytique, indiquant une purification et modification chimique poussée.

4. Éléments alcalins (Na_2O , K_2O)

Présents dans l'argile brute et purifiée, ces oxydes sont éliminés par l'acidification. Ils réapparaissent en faibles quantités dans le matériau final, probablement introduits au cours de la synthèse catalytique.

5. Dioxyde de titane (TiO₂)

TiO₂ est presque absent l'argiles naturelle, mais atteint une teneur très élevée (35,80 %) dans 10Ti-Pt-Ht. Cela confirme son intercalation pour créer un matériau catalytique à base de titane.

6. CO₂ et H₂O

La teneur en CO₂ est maximale dans l'échantillon acidifié (16,46 %). En effet, le FRX mesure indirectement le dioxyde de carbone lors de la décomposition de la de la dolomite ((CaMg(CO₃)₂→CaCO₃+MgO+CO₂) et/ou celle de la calcite (deuxième étape de la décomposition de la dolomite) ((CaCO₃→CaO + CO₂)) qui se situent dans l'espace interfoliaire de l'argile [224].

L'eau et autres éléments sont présents en faibles quantités.

Conclusion

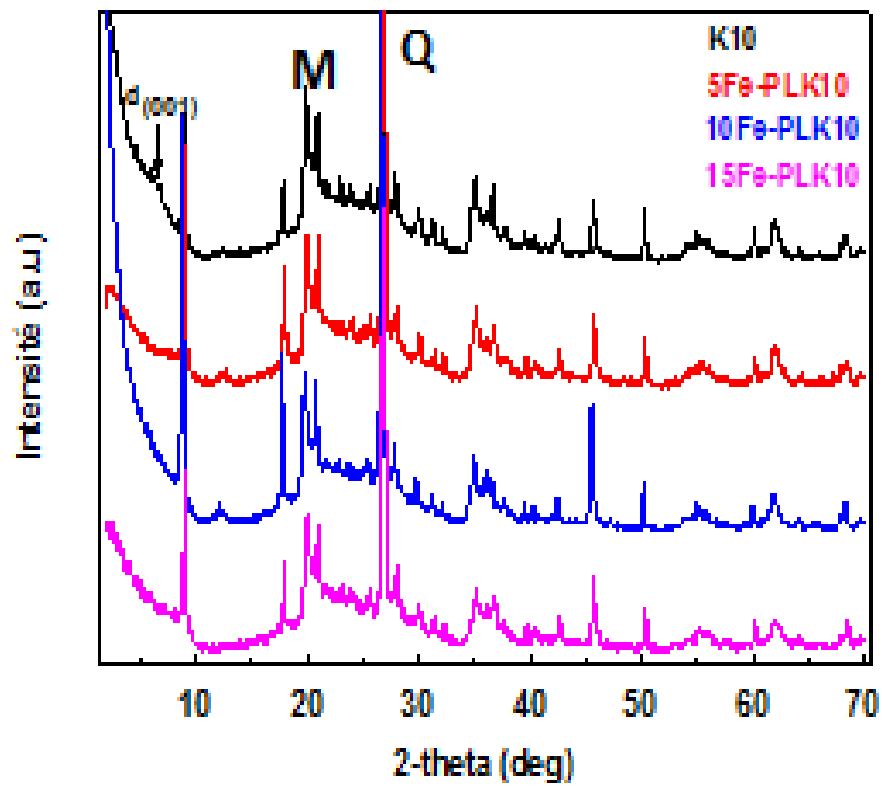
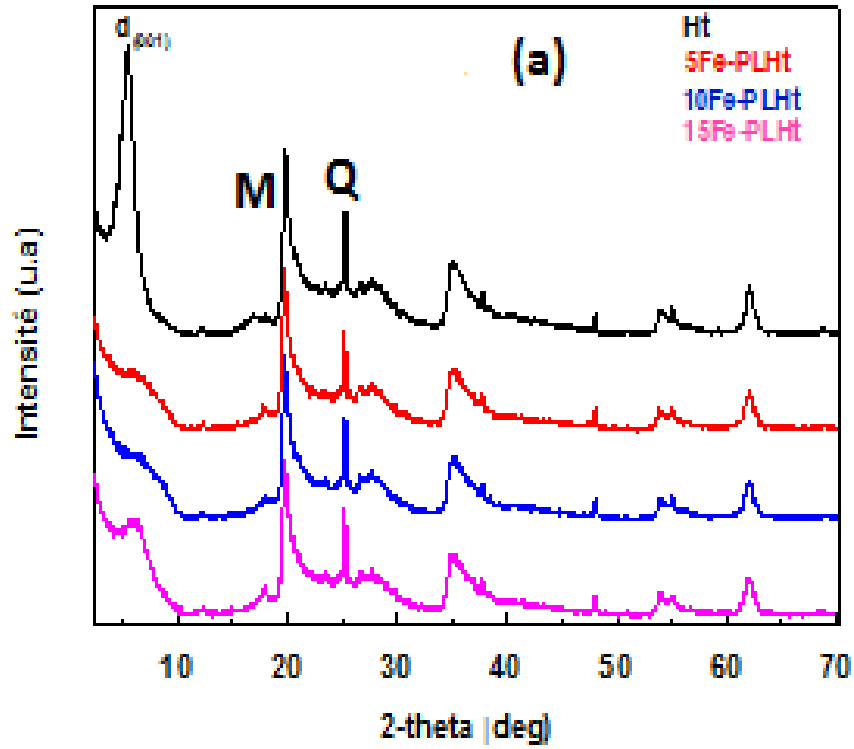
La purification et l'acidification modifient considérablement la composition chimique de l'argile, notamment en réduisant les impuretés et les oxydes métalliques. L'échantillon final 10Ti-PLHt présente une forte teneur en TiO₂, confirmant sa nature catalytique.

III-1-2-2. Diffraction des rayons x

Les Figures III-2 (a,b) montrent les diffractogrammes de nos catalyseurs. Les diffractions caractéristiques de l'argile montmorillonite K10 sont présentées à (20,20° ; 34,25° ; 54,08° ; 61,0°) ainsi que les phases mica et quartz apparaissent respectivement à et 19° et 26,0°[225-227]. Le pic à faible intensité observé à 2θ= 6,29 ° (d₀₀₁= 1,405 nm) (tableau III-5) est attribué au pic basal de l'argile K10.

Contrairement au support K10, le pic basal du 5 Fe-PLK10 est plus intense et s'est déplacé vers 2θ= 2,35 ° (d₀₀₁= 3,756 nm), cela indique que la structure ordonnée de l'argile a subi un élargissement de l'espace basal ce qui confirme l'intercalation du fer [228].

En ce qui concerne les diffractogrammes enregistrés pour 10 Fe-PLK10 et 15 Fe-PLK10, ils révèlent l'absence du pic basal, indiquant que l'intercalation des ions de fer dans l'espace intercalaire de K10, a généré une délamellation de la structure et a provoqué la perte de cristallinité pour les catalyseurs de teneurs élevées en fer (10 et 15 mmol) [229].



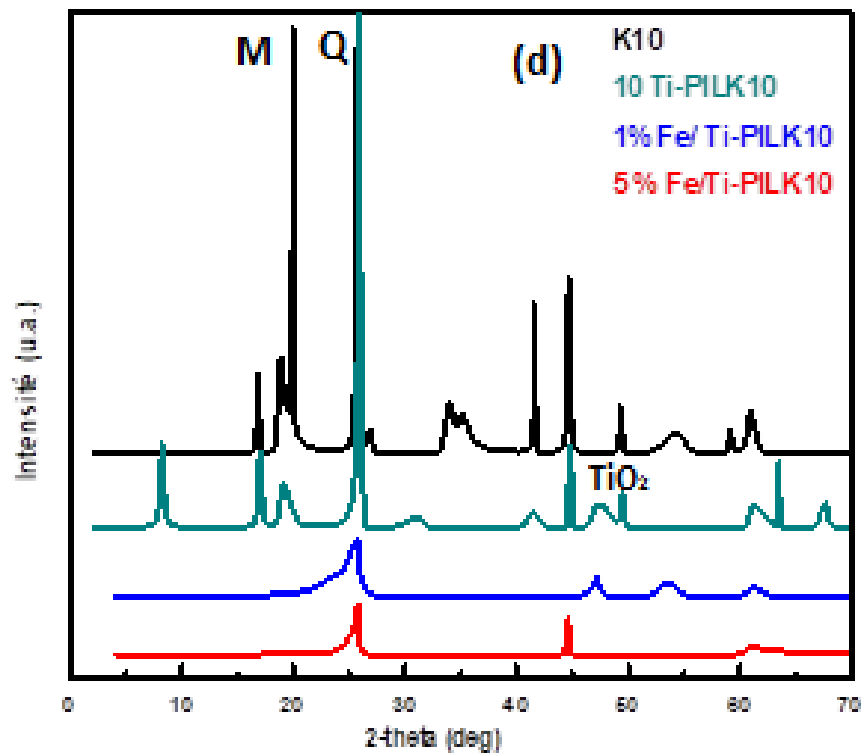
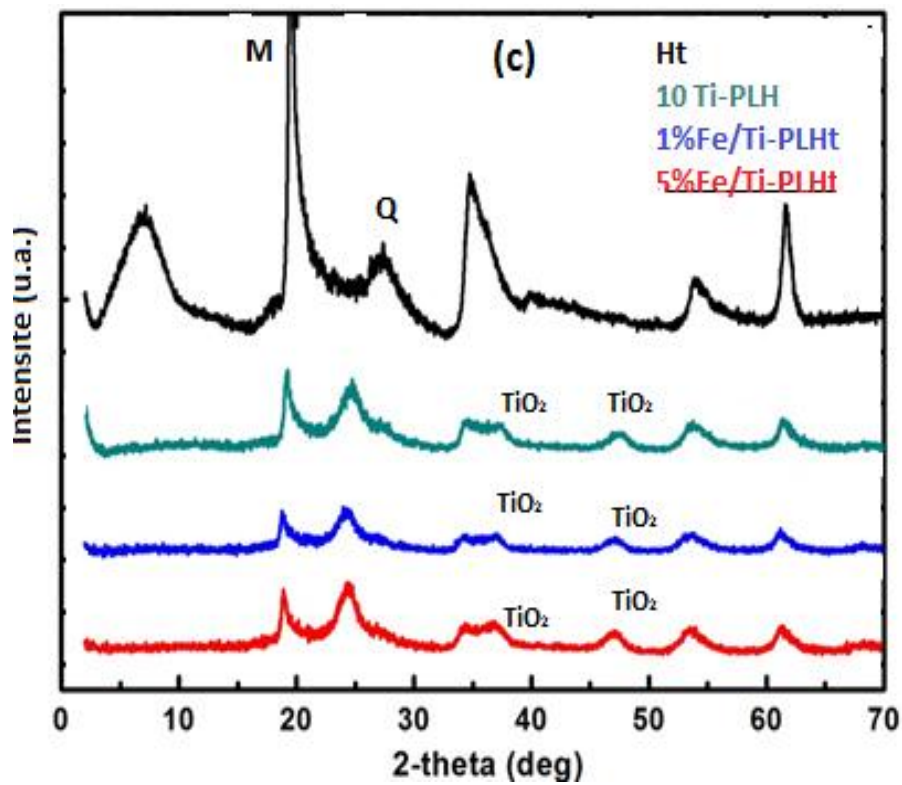


Figure III- 2: Diffractogramme RX des catalyseurs : xFe-PLHt (a), xFe-PLK10(b), x%Fe/PL-Ht (c) et x%Fe/PL-K10 (d), M= mica, Q= quartz

Sur la Figure III-2-a, nous avons constaté que l'espace basal (d_{001}) de Ht était de 1,61 nm. Après l'intercalation de fer, on a remarqué que le pic basal de tous les échantillons a été décalé vers les angles les plus élevés, ce qui signifie que l'espace basal d est devenu plus étroit comme l'indique le tableau III-5. Des résultats similaires ont été observés dans la littérature [230, 231], La diminution de d_{001} par ajout de Fe(III) a également été observée par exemple par Chen et *al.* [232], qui ont attribué cet effet à de fortes forces d'attraction entre le fer et les feuillets de silicate de montmorillonite. De plus, une diminution significative des intensités des pics basaux a été observée, ce qui indique que la structure ordonnée des matériaux Fe-PLHt a subi une certaine perturbation.

Ces résultats conduisent à la conclusion que l'espace basal de la montmorillonite change selon le processus d'intercalation par Fe et en fonction du type de support utilisé ; K10 ou Ht. Dans la bibliographie, les chercheurs expliquent cette légère augmentation de l'espace basal pour le 5 Fe-PLK10, par une probabilité de présence d'espèces de polymères de fer dans les espaces interfoliers de l'argile [233]. La disparition du pic basal d_{001} dans le cas des matériaux 10 et 15 Fe-PLK10, laisse supposer que ces derniers ont subi un effondrement de la structure. Cependant, dans le cas de Ht, le processus d'intercalation rétrécit l'espace basal. De plus, une diminution significative de l'intensité des pics basaux a été observée, ce qui indique que la structure a subi une perturbation qui a été aussi observé par l'analyse par fluorescence des rayons x.

Il convient de noter que tous les diffractogrammes des argiles intercalées au fer révèlent l'absence des pics caractéristiques du fer. Cela signifie que le fer existe sous forme de petits cristaux, qui forment une phase très dispersée à la surface des argiles K10 et Ht ou qu'il est en très faible quantité [5, 234], ce qui a été confirmé par la spectroscopie d'absorption atomique SAA où le pourcentage de fer réel contenu dans le catalyseur 5 mmol Fe-PLK10 est de 4,4 mmol de fer. Cette valeur ne peut pas être détectée par DRX.

Tableau III- 5: Espace basal des échantillons (loi de Bragg)

Echantillon	d (nm)
K10	1,405
5Fe-PLK10	3,756
10Fe-PLK10	/
15Fe-PLK10	/
Ht	1,607
5Fe-PLHt	1,405
10Fe-PLHt	1,460
15Fe-PLHt	1,505

Les diffractogrammes de rayons X (XRD) des matériaux à base des argiles Ht et K10 intercalées au titane et supportées au fer sont présentés dans les Figures (III-2-c et III-2-d). L'argile naturelle acidifiée Ht (Figure III-c) présente toujours les pics caractéristiques de la montmorillonite à 19,7°, 35,55°, 54,08° et 64°, avec un pic à 6,9°, correspondant à un espacement basal d_{001} de 16 Å [235]. Dans les diffractogrammes du matériau Ti-PLHt, l'intensité des pics caractéristiques de Ht diminue, tandis que de nouveaux pics apparaissent à $2\theta = 24,9^\circ, 37,2^\circ, 47,4^\circ$ et $53,6^\circ$ correspondant à la phase anatase ((JCPDS: 21-1272) [226] traduisant l'introduction des espèces de titane dans les espaces interfoliaires. L'absence du pic (001) indique une structure très désordonnée [236].

Pour les catalyseurs à base de K10 (Figure III-d), les pics de diffraction caractéristiques de la montmorillonite apparaissent à 20,2°, 34,25° et 61,0°, accompagnés de ceux du quartz (26,0°) et du groupe des micas (19°) [225, 226]. Dans l'argile intercalée au titane (10Ti-PLK10), les pics de l'anatase sont localisés à 25,9° et 47,4° (JCPDS: 21-1272) [192, 226]. Après imprégnation par Fe(III), la structure de Ti-PLK10 est conservée mais avec une intensité plus faible, traduisant une perte de cristallinité.

Aucun pic supplémentaire typique de Fe_2O_3 (à $2\theta = 33^\circ, 35^\circ, 49^\circ$) pour l'hématite, ni de Fe_3O_4 (à $2\theta = 30^\circ, 35^\circ$ et 43°) pour la magnétite n'apparaît dans les diagrammes des échantillons 1, 5 % Fe-PLK10 et 1, 5 % Fe-PLHt. Ceci est peut-être dû parce que le fer est sous forme amorphe, hautement dispersé aux faibles concentrations (1% et 5 % Fe) ou qu'il est en nanoparticules inférieures à 5 nm (invisibles en DRX classique) [237].

✚ Estimation de la taille cristalline des échantillons:

Afin de mieux comprendre l'influence des propriétés structurales des catalyseurs, il est essentiel d'évaluer la taille moyenne des cristallites. Cette taille joue un rôle clé dans la réactivité en surface, la mobilité des charges électroniques et, dans certains cas, l'énergie de gap. La taille cristalline a été estimée à partir des diffractogrammes de rayons X (DRX) en appliquant la relation de Scherrer. Cette méthode repose sur l'analyse de l'élargissement des pics de diffraction, principalement causé par la petite taille des particules cristallines. En considérant le pic le plus intense de chaque diffractogramme, la largeur à mi-hauteur (FWHM) a été utilisée pour calculer la taille moyenne des cristallites selon l'équation suivante :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Où:

D: Taille cristallite (en nm ou Å)

K: Constante de forme (~0,9 en général)

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (en nm ou Å)

β : FWHM = largeur à mi-hauteur du pic, en radians

θ : Angle de Bragg (position du pic), en radians.

Bien que les oxydes de fer intercalés n'aient pas été directement détectés par DRX suggérant soit une faible cristallinité soit une dispersion trop importante à l'échelle nanométrique, cette application de la loi de Scherrer a permis de suivre les modifications structurales induites par l'intercalation et l'imprégnation du fer dans la matrice argileuse. Le tableau III-6 présente les résultats obtenus :

Tableau III-6 : tailles cristallines des catalyseurs calculées par la loi de Scherrer

Echantillons	$k.\lambda$	β (rad)	θ (rad)	$\cos \theta$ (rad)	D (nm)	Type des particules
K10	0,9 x 0,154 = 0,1386	0,0058	0,225	0,97	24,64	nanoparticules
5 Fe-PLK10		0,0028	0,233	0,97	49,90	//
10 Fe-PLK10		0,0020	0,225	0,97	71,47	//
15 Fe-PLK10		0,0023	0,235	0,97	63,34	//
10 Ti-PLK10		0,0073	0,228	0,97	19,58	//
1 % Fe/10Ti-PLK10		0,0240	0,225	0,97	05,95	//
10 % Fe/10Ti-PLK10		0,0096	0,225	0,97	14,83	//
Ht		0,0138	0,169	0,98	10,25	//
10 Fe-PLHt		0,0143	0,167	0,986	09,82	//
15 Fe-PLHt		0,0143	0,167	0,986	09,83	//
1 % Fe/10Ti-PLHt		0,038	0,214	0,977	03,73	//
5 % Fe/10Ti-PLHt		0,037	0,215	0,976	03,82	//

Les résultats montrent que l'argile K10 non modifiée présente une taille cristalline de l'ordre de 24,64 nm. Après intercalation de fer, une augmentation significative de la taille cristalline est observée, atteignant 49,90 nm pour 5 % Fe-PLK10, puis 71,47 nm pour 10 % Fe-PLK10. Cette augmentation traduit probablement une agglomération des feuillets argileux, ou une réorganisation structurale induite par l'introduction des cations ferriques dans l'espace interfoliaire [238]. Ce phénomène peut également être lié à une réduction de la surface spécifique [239].

En revanche, l'introduction du titane (échantillon 10 Ti-PLK10) induit une diminution de la taille cristalline (19,58 nm), suggérant un effet délaminant ou dispersant du Ti au sein de la structure argileuse. Cet effet devient encore plus marqué dans l'échantillon imprégné de fer, 1 % Fe / 10 Ti-PLK10, où la taille cristalline chute à 5,95 nm. Ce résultat révèle une synergie entre la faible teneur en fer et l'effet

déstructurant du titane, conduisant à une dispersion poussée des domaines cristallins. L'augmentation de la teneur en fer à 10 % dans la même matrice Ti (10 % Fe / 10 Ti-PLK10) atténue légèrement cet effet, avec une taille remontant à 14,83 nm, traduisant une compétition entre les effets agglomérant du Fe et dispersant du Ti.

D'autre part, les tailles cristallines des catalyseurs à base de montmorillonite acidifiée (Ht), montrent que l'intercalation du fer à 10 et 15 mmol (10Fe-PLHt et 15Fe-PLHt) a modérément modifié la cristallinité du support, avec des tailles plus faibles atteignant 9,82 et 9,83 nm respectivement par rapport à celle du Ht brut (10,25 nm). Les mêmes résultats ont été trouvés par Huang et son équipe [240] qui ont trouvé que les tailles cristallines augmentent après intercalation avec l'augmentation de la teneur en fer (75, 90, 112 et 115 nm pour 0,3 Fe-MMT, 0,7 Fe-MMT, 1,1 Fe-MMT et 1,5 Fe-MMT respectivement). En revanche, l'introduction préalable de titane (10Ti-PLHt) suivie de la l'imprégnation du fer à 1 % et 5 % masse (1 % Fe/10Ti-PLHt et 5 % Fe/10Ti-PLHt) a induit une forte diminution des tailles cristallines (~3,8 nm), traduisant une dispersion accrue du fer sur une matrice titano-argileuse probablement amorphe ou nanostructurée.

Neren *et al.* [241] ont observé aussi que la taille cristalline du matériau à base de Fe/ TiO₂-MMT (5 % Fe/ TiO₂-MMT) diminue après imprégnation du fer.

III-1-3. Analyses texturales d'adsorption désorption :

Les Figures III-3 (a et b), illustrent les isothermes d'adsorption-désorption à 77 K, des matériaux préparés à base des argiles intercalées au fer. Elles montrent clairement que tous les matériaux présentent des isothermes de type IV selon la classification de l'IUPAC [242].

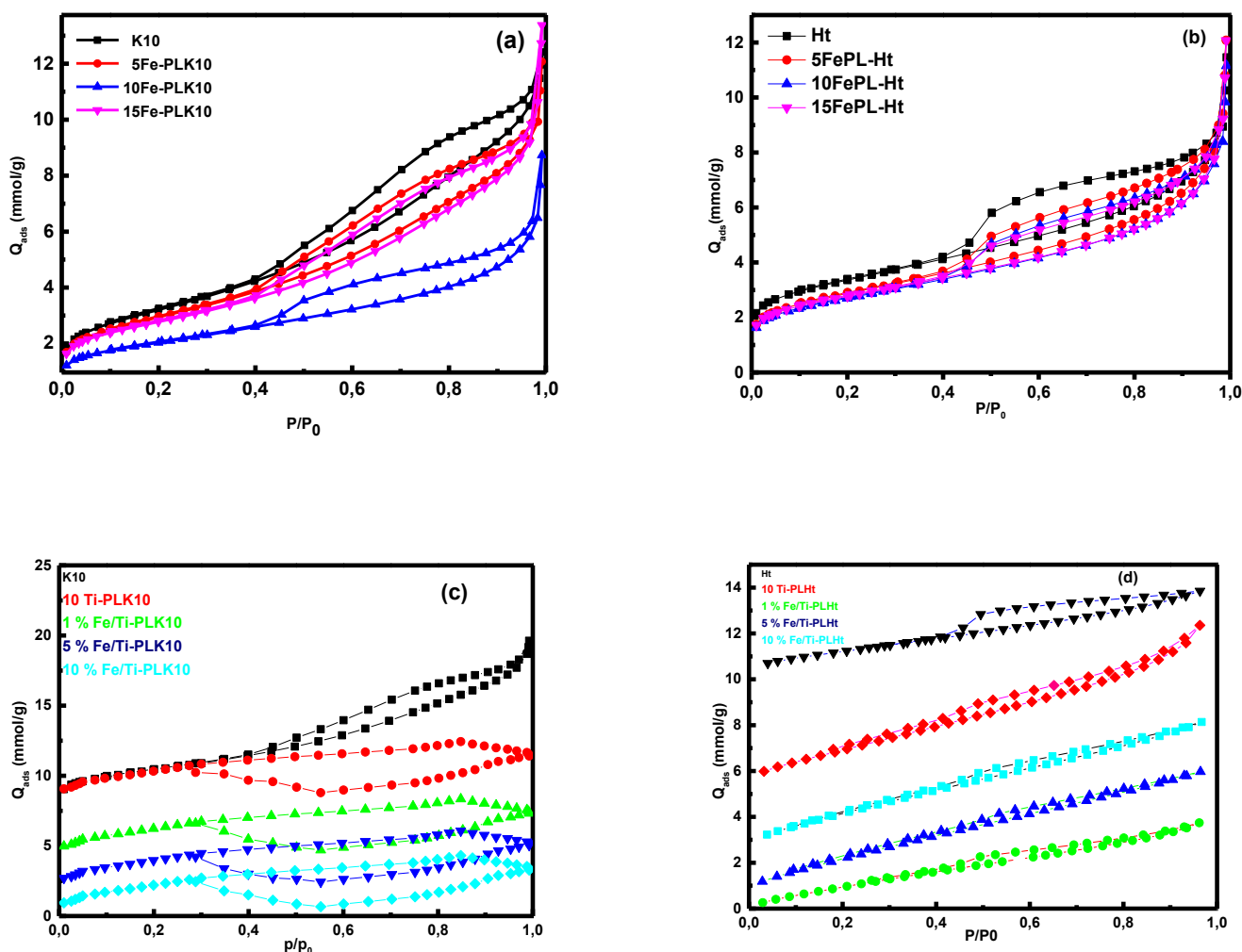


Figure III-3: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des catalyseurs xFe-PLK10 (a), xFe-PLHt(b), x%Fe/PL-K10 (c) et x%Fe/PL-K10 (d)

Cette isotherme est typique des matériaux microporeux incluant des mésopores [226]. De plus, ces isothermes présentent des boucles d'hystérésis associées au phénomène de condensation capillaire. Les échantillons à base de K10 (Figure III-a) présentent deux types d'hystérésis. Les matériaux K10, 5 et 15 Fe-PLK10 montrent une boucle d'hystérésis de type H3 caractéristique des matériaux ayant des pores en fentes désordonnées et interparticulaires ou agrégats de particules [243]. Le matériau 10 Fe-PLK10, quant à lui, présente une boucle d'hystérésis de type H4. L'augmentation significative du volume adsorbé aux basses pressions relatives ($p/p_0 < 0.01$) indique la présence des micropores, tandis que l'hystérésis observée dans la gamme des pressions relatives de (0,4-0,99) montre la présence des mésopores (cas de 10 Fe-PLK10).

Les matériaux à base d'argile naturelle acidifiée (Figure III-b) se distinguent tous par une boucle d'hystérésis de type H4 aussi. Le tableau III-7 résume les propriétés texturales des catalyseurs synthétisés.

Tableau III-7: Propriétés texturales des catalyseurs préparés

Matériau	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{tot} (mL.g ⁻¹)	D _{pores} (Å)
K10	259	0,42	68
5Fe-PLK10	236	0,40	74
10Fe-PLK10	161	0,28	88
15Fe-PLK10	221	0,45	89
Ht	259	0,35	79
5Fe-PLHt	226	0,39	90
10Fe-PLHt	211	0,36	89
15Fe-PLHt	216	0,38	98

Avec :

S_{BET}: surface spécifique BET ;

V_{tot}: volume total des pores ;

D: diamètre des pores.

On note une diminution de la surface spécifique de K10 après l'intercalation des différentes concentrations de fer, qui est passée de 259 à 216 m².g⁻¹. Ce phénomène s'explique par la présence de particules d'oxyde de fer qui bloquent certains pores, que ce soit à la surface, entre les feuillets ou à l'intérieur même de la structure de l'argile K10. Cependant, la diminution de surface du catalyseur 10 Fe-PLK10 est plus prononcée (259-161 m².g⁻¹). Ceci est probablement dû suite à la délamellation partielle de la structure de ce dernier comme a été confirmé par DRX (absence du pic d₀₀₁) Cette déstructuration peut favoriser l'effondrement partiel des pores interfoliaires et la formation de structure plus compacte, limitant ainsi la surface spécifique. Des observations similaires ont été rapportées par Yuan et *al.*[244] qui ont montré que la délamellation des argiles intercalées au fer pouvait altérer significativement la surface spécifique.

De même, l'argile naturelle activée par l'acide Ht avait une surface spécifique égale à 259 m².g⁻¹. Cette surface spécifique a diminué (259 à 211 m² g⁻¹) après l'intercalation des différentes concentrations de fer, ce qui indique aussi le blocage de certains pores par les particules d'oxyde de fer.

Les résultats rapportés dans le tableau III-7 montrent qu'il n'y a pas eu de changement considérable dans le volume total des pores après l'intercalation du fer, à l'exception du 10 Fe-PLK10 pour lequel il y a eu une diminution jusqu'à environ 0,28 mL.g⁻¹ expliquant la diminution drastique de sa surface puisque la méthode BET repose sur l'adsorption de N₂ à 77 K pour l'estimation des surfaces spécifiques. Cependant, il a été noté que le diamètre des pores a augmenté après l'intercalation du fer, pour tous les échantillons synthétisés. Les particules de fer surtout à des concentrations croissantes (5,

10 et 15 mmol Fe) peuvent former de petits agrégats ou réseaux poreux à l'intérieur de la matrice, ce qui contribue à la création de mésopores secondaires ou à l'élargissement des mésopores existants. Ainsi, le séchage (ou la calcination) peut parfois affecter la structure de l'argile qui se réorganise partiellement autour des cations de fer, donnant des pores plus larges [245].

Les isothermes d'adsorption du N₂ des matériaux intercalés au titane (Ti-PILHt et Ti-PLK10) ainsi que ceux des matériaux supportés (x % Fe/Ti-PLHt et x % Fe/Ti-PLK10), sont présentés sur la figure III (c et d). Tous les échantillons présentent une isotherme de type IV (lors du phénomène de l'adsorption seulement,) selon la classification de l'IUPAC, contenant une boucle d'hystérésis de type H4. Ces résultats témoignent de la présence de micropores et mésopores, typiques des matériaux à structure lamellaire. L'intercalation de K10 avec 10 mmol de titane n'a provoqué aucun changement de surface spécifique. En supportant Ti-PLK10 avec différentes concentrations de fer, la surface spécifique a diminué progressivement, ceci est probablement dû au blocage des pores par les particules de fer. Le volume poreux, quant à lui a augmenté après l'imprégnation de fer. De même pour le diamètre des pores [207, 246] (tableau III-8)

Tableau III-8 : Propriétés texturales des catalyseurs x%Fe/10Ti-PLK10 et x%Fe/10Ti-PLHt

Samples	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{tot} (mL.g ⁻¹)	D _{pores} (Å)
K10	259	0,42	63
10Ti-PLK10	257	0,35	72
1%Fe/10Ti-PLK10	272	0,37	65
5%Fe/10Ti-PLK10	269	0,39	62
10%Fe/10Ti-PLK10	245	0,34	63
Ht	259	0,35	70
10Ti-PLHt	281	0,36	68
1%Fe/10Ti-PLHt	266	0,35	65
5%Fe/10Ti-PLHt	315	0,40	60
10%Fe/10Ti-PLHt	312	0,41	59

Un comportement inverse est noté pour les matériaux à base d'argile naturelle acidifiée, où une augmentation de la surface spécifique est remarquée (259 à 281 m²/g). Ceci peut être attribué à la formation de structure mésoporeuse et à la formation de piliers métalliques de fer dans l'espace interfoliaire et donc le succès de l'intercalation des espèces TiO₂ entre les feuillets silicatés [247].

Concernant le volume poreux, on remarque qu'il évolue peu, par contre, le diamètre des pores diminue progressivement en raison de l'obstruction partielle ou du dépôt des particules métalliques dans les pores existants. Les pores étroits limitent la diffusion des espèces ferriques conduisant à une répartition hétérogène en surface et une diminution de la porosité accessible comme le rapportent Fan et al. [248].

4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :

On a réalisé le spectre infrarouge sur un intervalle de nombre d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} , nos échantillons étaient sous forme de poudres.

4-1- Catalyseurs x mmol Fe-PLK10

Les spectres infrarouges des catalyseurs préparés à base de K10 intercalée par différentes teneurs en fer (5,10 et 15mmol) sont présentés dans la Figure ci-dessous.

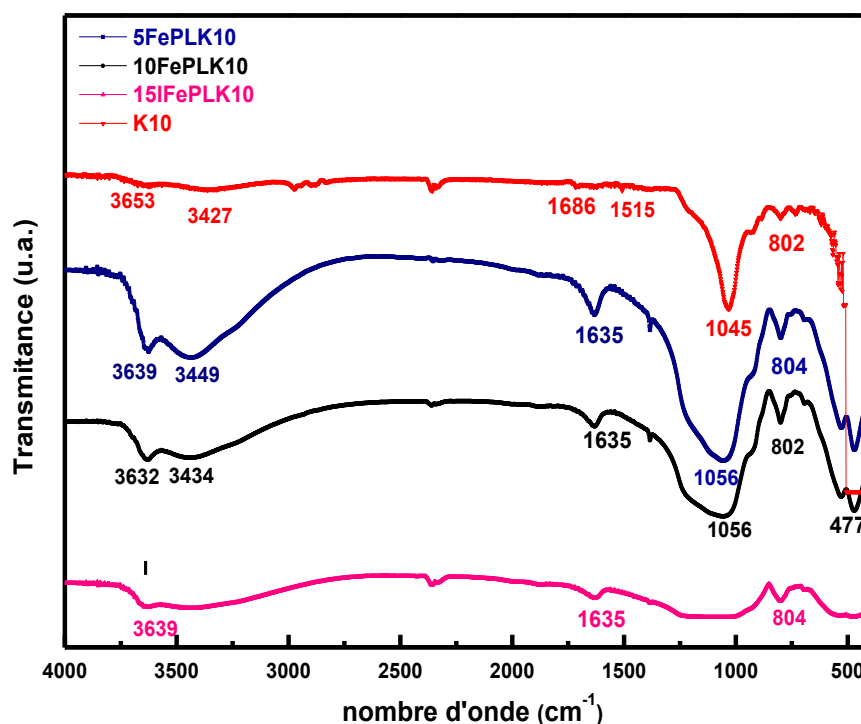


Figure III-4: Spectre IR des catalyseurs synthétisés à base de K10

L'analyse des spectres révèle des bandes caractéristiques des smectites dioctaédriques à $3600\text{-}3660\text{ cm}^{-1}$ (élongation des OH en $[\text{Al}_2\text{OH}]$) et 910 cm^{-1} (déformation des OH en $[\text{Al}_2\text{OH}]$) [249]. Il est intéressant de noter que la bande à 910 cm^{-1} n'est pas observée pour le matériau 15Fe-PLK10. Les vibrations de déformation des molécules d'eau se situent dans la région $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$. Une bande supplémentaire à 810 cm^{-1} pourrait être indicative de la présence de groupements $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ [249, 250]. La présence d'une bande Si-O à $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ suggère que les ions Fe^{3+} occupent préférentiellement les sites octaédriques, conformément à Goodman et *al.* [251], qui ont montré un déplacement de cette bande vers 1001 cm^{-1} avec l'augmentation du Fe^{3+} en sites tétraédriques. La présence d'eau physisorbée pour tous les catalyseurs à l'exception du support K10 est confirmée par une bande de déformation à 1630 cm^{-1} et par

les bandes d'élongation correspondantes entre 3300 et 3580 cm^{-1} . Une bande à 2357 cm^{-1} (vibration antisymétrique CO_2 atmosphérique, absente pour 5Fe-PLK10) est également observée. Enfin, les bandes Si-O- M^{VI} ($\text{M}^{\text{VI}} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}$ octaédriques) apparaissent à 460 et 532 cm^{-1} pour 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLK10 [252]. L'analyse comparative des spectres montre que l'introduction progressive du fer (de 5 à 15 mmol) ne modifie pas la position des bandes principales, ce qui confirme la stabilité de la structure montmorillonitique de la K10. Cependant, on observe quelques différences significatives en termes d'intensité et de forme des bandes, notamment :

- Une légère diminution de l'intensité de la bande autour de 1050 cm^{-1} après l'intercalation au fer, qui pourrait refléter une modification de l'environnement chimique des liaisons Si-O sous l'effet de la dispersion du fer.
- Les bandes OH (3400–3600 cm^{-1}) deviennent plus larges en augmentant la concentration du fer, indiquant une probable interaction des groupes hydroxyles avec les ions Fe^{3+} .
- À 15 mmol en fer, la majorité des bandes devient plus larges, ce qui peut traduire une augmentation de la désorganisation de la structure de l'argile.

Ces variations suggèrent que l'augmentation de la teneur en fer entraîne une interaction plus marquée entre les espèces métalliques et les feuillets d'argile. Enfin, aucune nouvelle bande significative n'est apparue, suggérant que la structure de base de l'argile est globalement conservée après l'introduction du fer malgré quelques modifications d'intensité.

En résumé, les échantillons à base d'argile K10 intercalée au fer possèdent les mêmes bandes d'absorption que le support, sauf que certaines bandes figurant sur l'intervalle 1000-3500 cm^{-1} sont plus larges, ceci peut être attribué suite aux interactions entre les groupements hydroxyles OH^- de l'argile et les polycations de fer [14].

4-2- Catalyseurs x %Fe/10Ti-PLK10

La deuxième série des matériaux préparés concerne les catalyseurs à base de K10 intercalée au titane (10 Ti-PLK10) et supportée au fer (1 et 5 %Fe/10Ti-PLK10). La Figure III-6 représente leurs spectres IRTF.

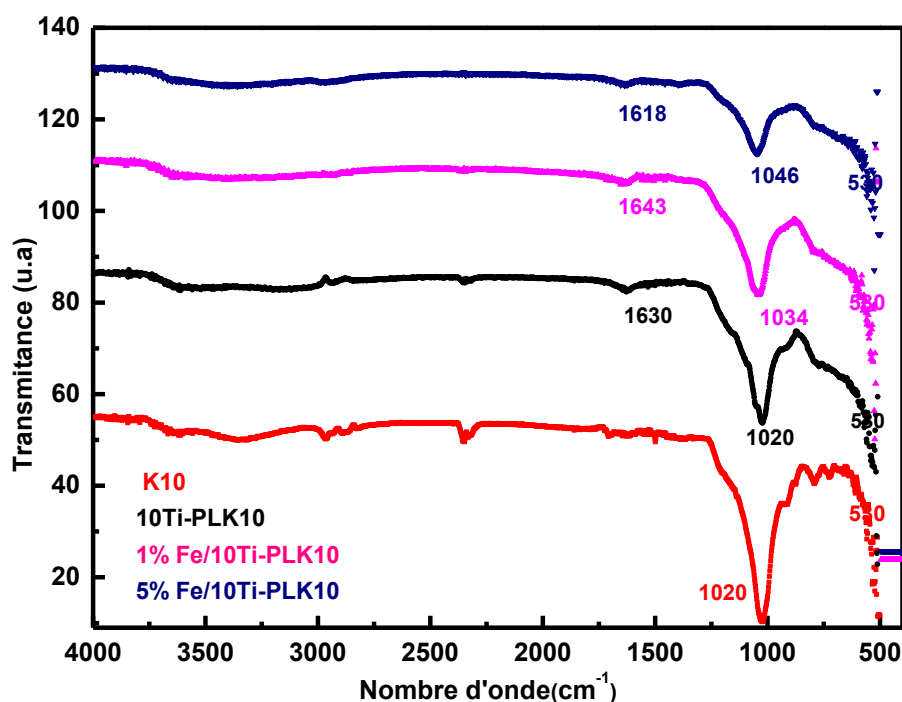


Figure III-5 : Spectre IR des catalyseurs à base de K10 intercalée au titane et supportée au fer (x% Fe/10Ti-PLK10)

La bande Si–O initialement observée à 1020 cm^{-1} dans la K10 est successivement déplacée à 1034 cm^{-1} et 1046 cm^{-1} après incorporation du fer (1 % et 5 %Fe respectivement).

Ces déplacements indiquent une modification progressive du réseau silicaté en fonction de la teneur en fer et suggèrent la formation de liaisons Ti–O–Si et Fe–O–Si, témoignant de l'interaction des métaux avec la structure de l'argile.

Ainsi, l'évolution des bandes spectrales montre clairement l'impact du titane qui introduit de nouveaux groupes (Ti-O-Si) aux environs de 530 cm^{-1} et celui du fer qui accentue l'hydratation de surface (groupes OH) (ce qui peut être crucial pour nos réactions d'oxydation [253]).

4-3- Catalyseurs x%Fe/10Ti-PLHt

Les spectres infrarouges des catalyseurs préparés à base de l'argile naturelle acidifiée Ht (Ht, 10 Ti-PLHt et 5 % Fe/10Ti-PLHt) sont présentés dans la Figure ci-dessous :

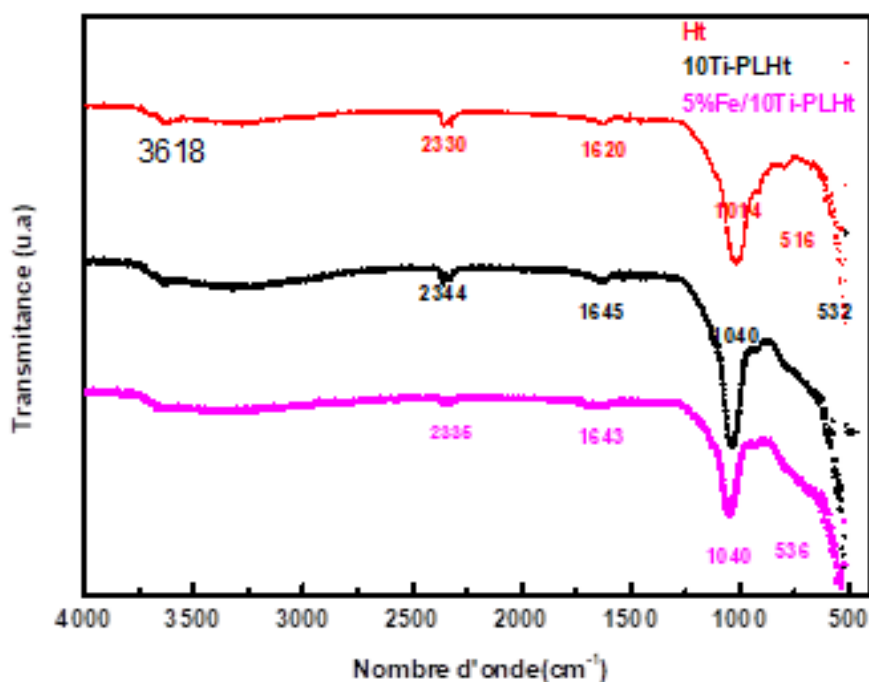


Figure III-6: Spectre IR des catalyseurs à base de Ht intercalée au titane et supportée de fer (5 % Fe/10Ti-PLHt)

Les spectres infrarouges des échantillons Ht, 10 TiPLHt et 5 % Fe/10TiPLHt présentent plusieurs bandes caractéristiques. Des bandes caractéristiques des smectites dioctaédriques apparaissent à 3618cm^{-1} (élongation des OH en $[\text{Al}_2\text{OH}]$ et $[\text{TiOH}]$) pour les trois matériaux et à 914cm^{-1} pour le support Ht, à 924cm^{-1} pour les deux matériaux 10 Ti-PLHt et 5 % Fe/10 TiPLHt respectivement (déformation des OH en $[\text{Al}_2\text{OH}]$ et $[\text{TiOH}]$) [249]. La présence d'eau physisorbée pour tous les catalyseurs y compris le support Ht est confirmée par une bande de déformation à 1630cm^{-1} et par les bandes d'élongation correspondantes à 3620cm^{-1} . Ainsi, une bande à environ 2335cm^{-1} est observée dans les trois échantillons. Elle est attribuée à l'absorption du CO_2 atmosphérique, souvent piégé pendant la préparation ou l'analyse. Nous avons noté aussi l'apparition d'une bande vers 1040cm^{-1} , attribuée aux vibrations Ti-O (dans 10TiPLHt) et Ti-O / Fe-O (dans 5 % Fe/10TiPLHt) suivie d'une bande autour de 536cm^{-1} commune aux trois échantillons liée aux vibrations M-O (M = Mg, Al, Ti, Fe) [252, 254].

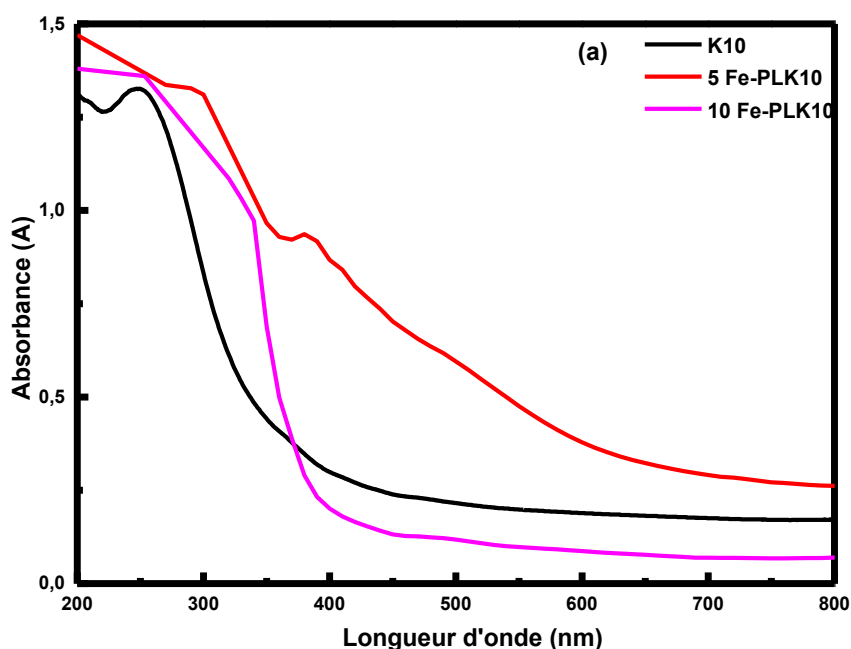
5. Analyse par spectroscopie UV-RD :

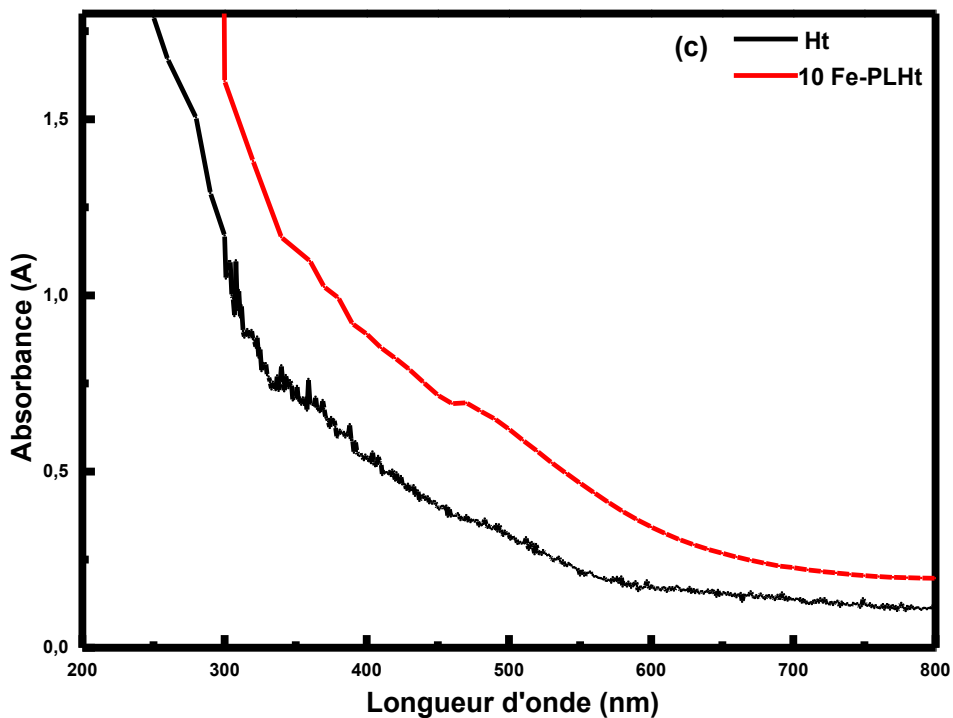
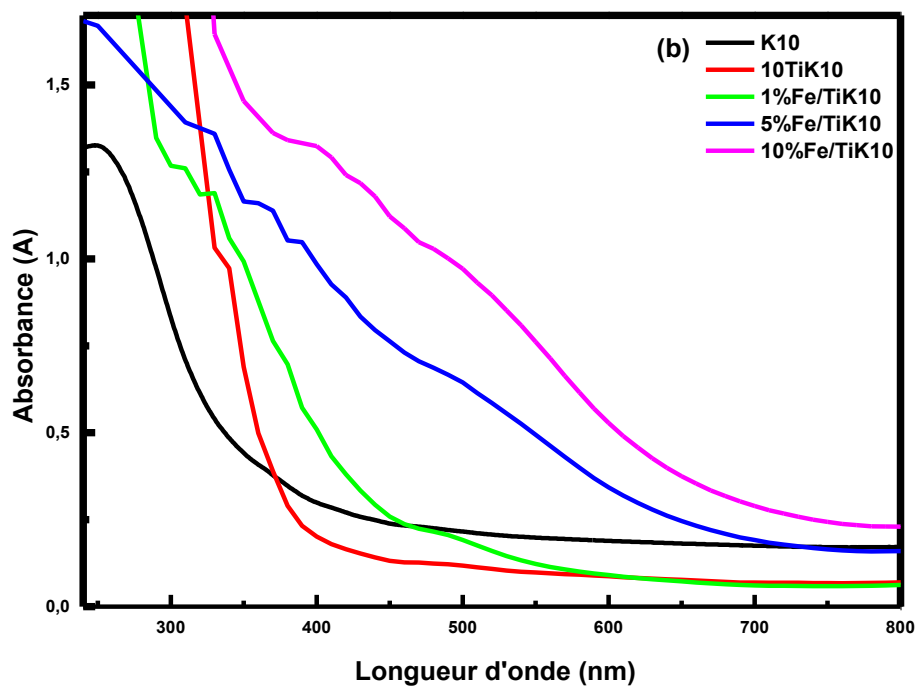
Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques de nos catalyseurs, l'analyse UV-Vis des solides a été réalisée afin d'évaluer leur capacité d'absorption lumineuse et d'estimer leurs énergies de bande interdite

(band gap). Ces paramètres sont essentiels pour comprendre et corrélérer l'activité photocatalytique des matériaux obtenus. En effet, la position et l'intensité des bandes d'absorption dans le domaine UV et visible permettent d'identifier l'effet des modifications apportées aux supports argileux (K10 et montmorillonite acidifiée) par intercalation et / ou imprégnation de cations métalliques (Fe^{3+} et/ou Ti^{4+}). Cette analyse constitue ainsi un outil complémentaire aux autres techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, permettant de mieux comprendre l'impact structural des modifications sur le comportement photocatalytique des solides étudiés.

5. 1. Spectres d'absorption UV-Vis des solides :

Dans cette étude, les spectres d'absorption UV-Vis des supports et des catalyseurs ont été réalisés dans le but de caractériser leur capacité à absorber le rayonnement UV et visible. Bien que les tests photocatalytiques aient été exclusivement effectués sous irradiation UV à 254 nm, l'analyse du spectre complet (200–800 nm) permet de mieux comprendre l'effet des modifications métalliques et d'anticiper leur potentiel pour des applications sous d'autres sources lumineuses (UV-A, visible, lumière naturelle). Les échantillons suivants ont été analysés et leurs spectres d'absorption sont présentés dans la Figure III-7 : (K10, 5 Fe-PLK10, 10 Fe-PLK10 ; 10 Ti-PLK10 ; 1 % Fe/10Ti-PLK10, 5 % Fe/10Ti-PLK10, 10 % Fe/10Ti-PLK10 ; Ht, 10 Fe-PLHt ; 1% Fe/10Ti-PLHt, 5 % Fe/10Ti-PL Ht, 10 % Fe/10Ti-PLHt).





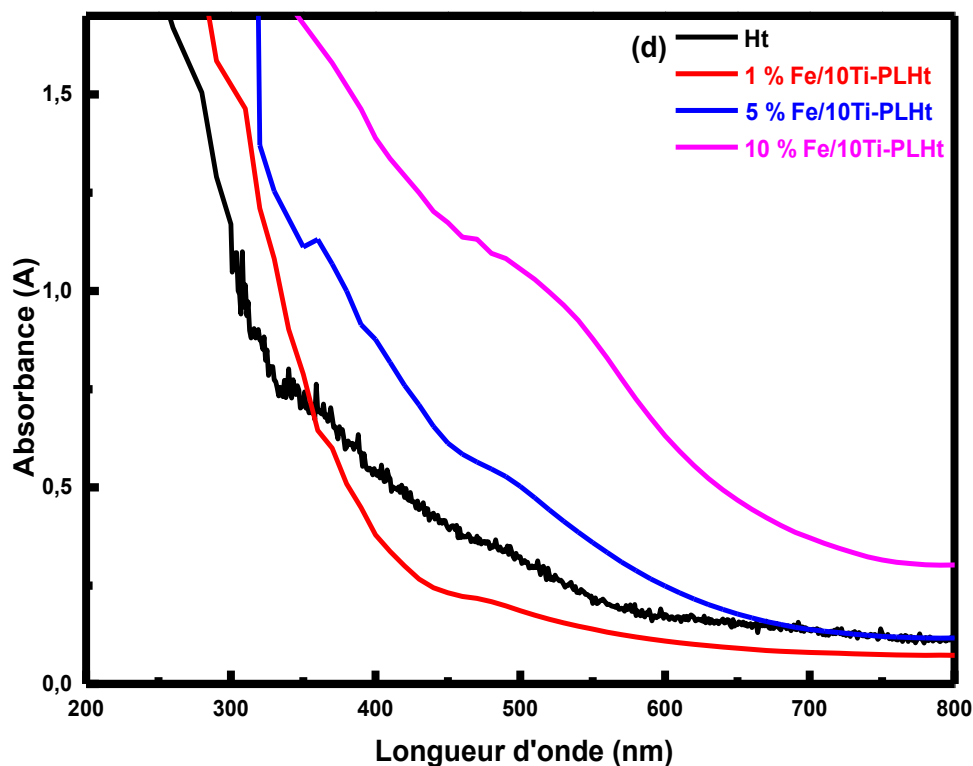


Figure III- 7: Spectres UV-RD : (a et b) catalyseurs à base de K10, (c et d) catalyseurs à base de Ht.

Série des catalyseurs Fe-PLK10 (Figure III-8-a) :

Le support K10 brut présente une absorption faible dans le visible et un seuil d'absorption vers 380 nm. Elle présente une bande caractéristique centrée autour de 250 nm, attribuée à une bande de transfert de charge ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, OH^- ou OH_2) liée au fer structural présent dans la couche octaédrique du minéral argileux. Après intercalation de fer, une augmentation nette de l'absorbance est observée dans la région 350–600 nm. Cependant, il est important de noter que c'est le catalyseur 5 Fe-PLK10 qui présente la meilleure absorbance dans cette région, supérieure à celle du 10 Fe-PLK10. Cette différence pourrait être attribuée à une surcharge en fer à 10 mmol, limitant la transparence optique du matériau et entraînant un phénomène d'agglomération des espèces Fe^{3+} , réduisant ainsi leur capacité d'interaction photonique efficace.

Série des catalyseurs x % Fe/10Ti-PL K10 (Figure III-8-b) :

Le catalyseur 10 Ti-PLK10 montre un léger décalage du seuil d'absorption vers 390 nm, mais conserve un faible pouvoir absorbant dans le visible. L'introduction du fer permet d'étendre significativement l'absorption vers les longues longueurs d'onde. La courbe du 10 % Fe/10 Ti-PLK10 présente une absorption jusqu'à 720 nm, avec une intensité croissante avec la teneur en fer. Ce

comportement traduit l'effet cumulatif du fer et du titane dans la création de niveaux intermédiaires dans la bande interdite.

Série des catalyseurs x Fe-PLHt (Figure III-8-c) :

Le support Ht montre une absorption modérée dans l'UV avec un seuil à 360 nm. Après intercalation de 10 mmol de Fe^{3+} , l'absorbance augmente nettement dans le domaine 350–600 nm, confirmant l'effet bénéfique de l'intercalation métallique sur les propriétés optiques du matériau.

Série des catalyseurs x % Fe/10Ti-PLHt (Figure III-8-d) :

Nous avons fait des observations similaires à celles faites pour les catalyseurs à base d'argile K10 intercalée avec du titane et supportée par du fer. L'intercalation de titane, suivie d'une imprégnation avec des teneurs croissantes en fer, a entraîné une absorption de la lumière accrue pour la plupart des catalyseurs. Cependant, le catalyseur 1% Fe/10Ti-PLHt a montré un comportement presque identique à celui du support brut Ht dans l'ultraviolet (UV). Son absorbance était même inférieure à celle du support Ht dans la plage de 360-800 nm, bien qu'il ait présenté une absorbance plus importante que Ht dans le visible.

En revanche, les catalyseurs 5 % Fe/10Ti-PLHt et 10 % Fe/10Ti-PLHt ont affiché des absorbances nettement supérieures à celles du support Ht sur toute la plage de 200-800 nm. Cela indique que ces derniers possèdent des absorbances satisfaisantes dans le visible, ce qui est un résultat prometteur.

5- 2.Energies de gap correspondantes :

Les énergies de bande interdite (E_g) des matériaux ont été déterminées par la méthode de Tauc, en exploitant les spectres UV-Vis des solides. Les graphes de Tauc ont été obtenus en reportant $(A h \lambda)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h \lambda$, calculée à partir de la longueur d'onde d'absorption. La portion linéaire de chaque courbe a été identifiée dans la région d'absorption significative, puis extrapolée jusqu'à l'axe des abscisses. L'intersection avec cet axe fournit la valeur numérique de (E_g), exprimée en électronvolts (eV). Cette approche permet de caractériser la réponse optique des catalyseurs et de relier l'évolution des gaps optiques aux modifications structurales induites par l'intercalation métallique.

L'argile commerciale K10, présente une énergie de gap de $E_g = 3,86$ eV, tandis que l'argile naturelle acidifiée Ht possède une énergie de gap égale à 3,89 eV ce qui est en accord avec la bibliographie [252].

Série de catalyseurs x Fe-PLK10/ x Fe-PLHt (Figure III-9-a,b,c) :

Le support K10 présente une E_g de 3,86 eV. L'introduction de fer diminue cette valeur : 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLK10 atteignent 2,18 eV et à 2,28 eV respectivement. Cette diminution s'explique par la création de niveaux d'énergie intermédiaires au sein de la bande interdite du solide. Notons que 5 Fe-PLK10 offre la valeur de E_g la plus basse, traduisant une meilleure capacité d'absorption photonique dans la région étudiée, corrélée à son spectre UV-Vis.

De même, pour l'argile naturelle acidifiée Ht (3,89 eV), après l'intercalation de 10 mmol de Fer, l'énergie de gap diminue à 2,46 eV.

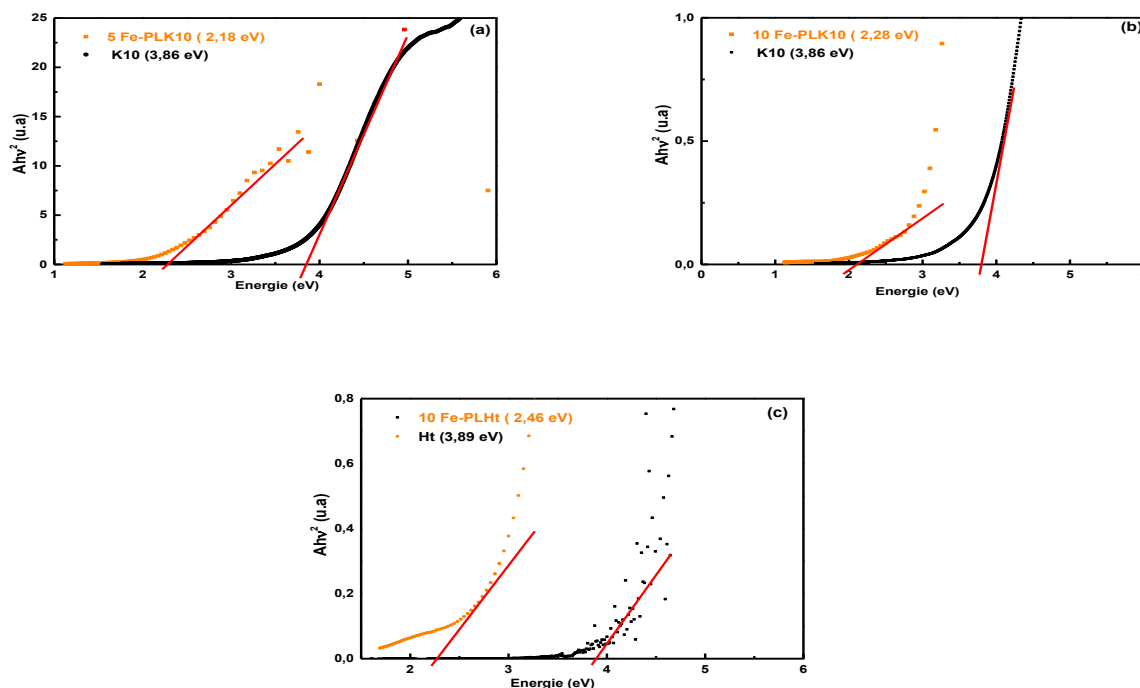


Figure III-8 : Tracés directs de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV); des matériaux à base des argiles intercalées au fer

Série à base de catalyseurs x % Fe/10Ti-PLK10/ x % Fe/10Ti-PLHt (Figure III-9-a, b, c, d, e, f, g) :

Le catalyseur 10 Ti-PLK10 présente une E_g de 1,94 eV inférieure à celle de la K10 ($E_{gK10} = 3,86$ eV), ceci met en évidence le rôle positif de l'intercalation avec les espèces de titane (Figure III-9-a). L'introduction successive de fer abaisse progressivement cette valeur : 1 % Fe/Ti-PLK10 à 1,92 eV, 5 % Fe/Ti-PLK10 à 1,54 eV et 10 % Fe/Ti-PLK10 à 2,00 eV (Figure III-9-b,c, d). Ce comportement confirme le rôle majeur du fer dans la réduction de la bande interdite, favorisant une meilleure activation sous UV.

Pour les systèmes x % Fe/Ti-PLHt (Figure III-9-e, f, g), l'énergie de gap passe de 2,03 eV (1% Fe/Ti-PLHt) à 1,72 eV (5 % Fe/Ti-PLHt) puis 1,95 eV (10 % Fe/Ti-PLHt), confirmant l'effet combiné du fer et du titane sur la réduction de la bande interdite.

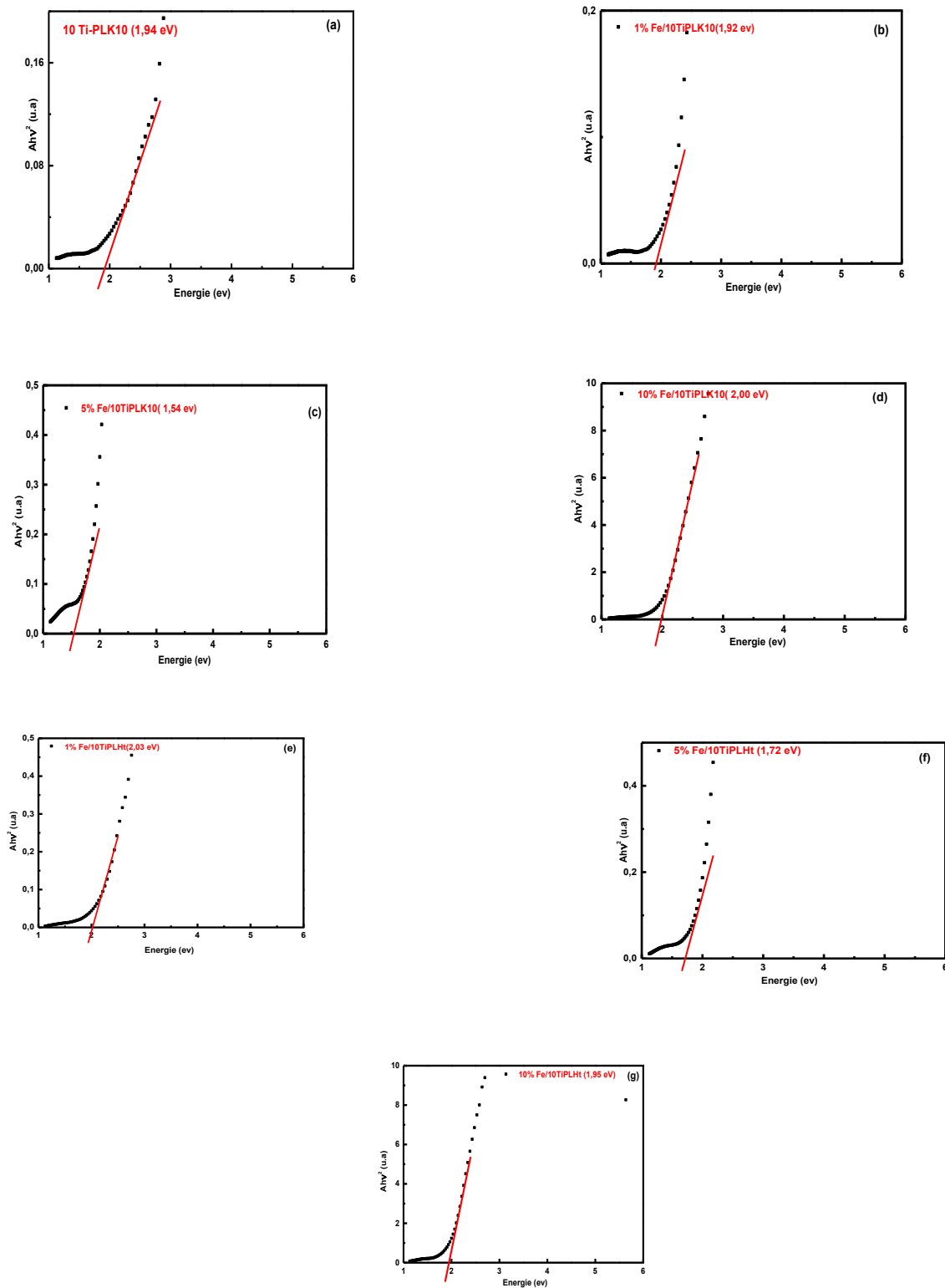


Figure III-9 : Tracés directs de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV); des matériaux y % Fe/10 Ti6PLK10 et leur support (a, b, c, d) et des matériaux à base d'argile Ht intercalée au titane et supportée de fer (e, f,g)

Le tableau III-9 récapitule les valeurs d'énergie de gap obtenues :

Tableau III-9: Energies de gap des catalyseurs

Catalyseurs	Energie de gap (eV)
K10	3,86
5 Fe-PLK10	2,18
10 Fe-PLK10	2,28
10 Ti-PLK10	1,94
1 % Fe/10 Ti-PLK10	1,92
5 % Fe/10 Ti-PLK10	1,54
10 % Fe/10 Ti-PLK10	2,00
Ht	3,89
10 Fe-PLHt	2,46
1 % Fe/10 Ti-PLHt	2,03
5 % Fe/10 Ti-PLHt	1,72
10 % Fe/10 Ti-PLHt	1,95

5- 3. Energie des bandes de valence et de conductance :

La détermination de l'énergie de gap (E_g) d'un matériau semi-conducteur constitue une première étape très importante dans le domaine de la photocatalyse et par conséquent dans la réaction photo-Fenton. Elle sert à évaluer sa capacité d'absorption des rayonnements électromagnétiques en particulier dans le domaine UV-visible. Par contre la seule valeur de E_g ne permet pas de prédire avec précision l'activité photocatalytique réelle d'un échantillon. En effet, au-delà de l'absorption optique, les positions absolues des bandes de valence (EVB) et de conductance (EVC) par rapport au niveau du vide joue un rôle déterminant dans la capacité d'oxydation et de réduction des porteurs de charge photo-induits.

Ainsi, dans cette partie, nous avons, en plus des énergies de gap, calculé les énergies de bord de bandes, en vue de mieux comprendre leur comportement photo-actif vis-à-vis de la dégradation du RC.

Pour une meilleure activité photocatalytique, les échantillons doivent satisfaire aux critères suivants :

1- Le niveau de conductance (ECB) :

Il doit être plus négatif (énergétiquement plus haut) que le potentiel de réduction des espèces cible (ex : $O_2 \rightarrow O_2^-$ à -0,33 eV vs NHE). Le cas échéant, les électrons photogénérés ne pourront pas réduire l'oxygène, et donc ne généreront pas de radicaux oxydants.

2- Le niveau de valence (EVB)

Il doit être plus positif que le potentiel d'oxydation de l'eau ou des molécules organiques , (ex : $H_2O \rightarrow HO_2$ à 2,4 eV vs NHE). Si ce n'est pas le cas, les trous (h^+) ne pourront pas initier l'oxydation. C'est pourquoi l'étude combinée de E_g , EVB et EVC est indispensable pour expliquer et prévoir la photoactivité réelle d'un photocatalyseur.

Les énergies des bandes (EVB) et (ECB) ont été calculées par les équations d'électronégativité de Mulliken (par rapport au vide). Les équations sont les suivantes :

$$E_{CB} = \chi - E_e - 0.5 E_g \quad (\text{Eq III-3})$$

$$E_{VB} = \chi - E_e + 0.5 E_g \quad (\text{Eq III-4})$$

Avec :

E_{CB} : énergie de la bande de conductance (eV)

E_{VB} : énergie de la bande de valence (eV)

X : électronégativité moyenne de Mulliken du matériau (eV)

E_e : énergie libre de l'électron (par rapport au vide) = 4,5 eV

E_g : bande interdite (gap optique) du matériau (eV).

Les échantillons dont les (ECB)s et (EVB)s ont été calculés sont : l'argile K10 / 5Fe-PLK10 ; l'argile Ht / 10 Fe-PLHt. Le calcul de leurs électronégativités, et par suite leurs (ECB)s et (EVB)s a été fait selon les étapes détaillées en dessous :

Pour les supports K10 et Ht, dont les proportions massiques des oxydes contenus sont disponibles, le calcul de χ_a été fait en multipliant l'électronégativité de chaque oxydes par sa fraction molaire. Ainsi, la somme des χ_i est prise comme χ_{argile} . L'application des équations de Mulliken nous a donné, par la suite, les (ECB) et (EVB) (tableau III-11)

Le tableau III-10, illustre les résultats obtenus :

Tableau III-10 : Electronégativités des supports K10 et Ht

Oxydes		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂
Masse molaires (g/mol)		60.08	101.96	159.69	40.30	56.08	61.98	94.2	70.94	79.87
Electronégativités de Mulliken (eV)		7,1	6,6	7,45	5,6	5,35	4,15	4,1	5,8	6,7
Argile acidifiée (Ht)	% massique	59,63	18,33	1,56	3,48	0,08	/	/	/	0,31
	% molaire (total =1,36)	0,993	0,18	0,095	0,086	0,001	/	/	/	0,003
	Fraction molaire (y_i)	0,73	0,13	0,07	0,06	/	/	/	/	/
	χ_i (eV)	0,73*7,1=5,18	0,86	0,52	0,34	/	/	/	/	/
	$\chi_{moyenne} = (\sum \chi_i)$	6,90 eV								
	% massique	69.30	15.60	3.70	1.80	0.26	0.30	1.20	/	0.47
	% molaire	1,15	0,15	0,023	0,044	0,004	0,004	0,012	/	0,006

Argile K10	(total = 1,39)									
	Fraction molaire	0,83	0,11	0,02	0,03	/	/	0,01	/	/
	χ_i (eV)	5,89	0,73	0,15	0,17	/	/	0,041	/	/
	$\chi_{moyenne} = (\sum \chi_i)$	6,98 eV								

Comme on se dispose pas d'une analyse FRX pour les catalyseurs 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLHt, le calcul des électronégativités a été fait en utilisant les pourcentages d'oxydes contenus dans les supports (tableau III-9), en tenant compte de la modification de la teneur en fer après son intercalation dans l'argile en utilisant le précurseur $FeC_{13}.6H_2O$.

- 5 Fe-PLK10 :

Supposons que Fe est fixé sous forme de Fe_2O_3 :

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mol de } Fe_2O_3 \rightarrow 2 \text{ mol de Fe} \\
 x \quad \quad \quad \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol (donné par SAA)}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1 \text{ mol de } Fe_2O_3 \rightarrow 2 \text{ mol de Fe} \\ x \quad \quad \quad \rightarrow 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol (donné par SAA)} \end{array}} \right\} x = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Donc : $m(Fe_2O_3) = 2,2 \cdot 10^{-3} \times 159,7 = 0,351 \text{ g}$. ($MM_{Fe_2O_3} = 159,7 \text{ g/mol}$).

Or, le support K10 contient déjà 0,037 g de Fe (3,7 % (tableau III-9)), et donc :

$$m_{totale}(Fe_2O_3) = 0,037 + 0,351 = 0,388 \text{ g. (qui fait en pourcentage massique 38,8 \%)}.$$

Les mêmes étapes ont été suivies pour le calcul du vrai pourcentage massique du fer incorporé dans le 10 Fe-PLHt. Le tableau III-11 présente les résultats obtenus :

Tableau III-11: Electronégativités des supports 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLHt

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	
Masse molaires (g/mol)	60.08	101.96	159.69	40.30	56.08	61.98	94.2	70.94	79.87	
Electronégativités de Muliken (eV)	7,1	6,6	7,45	5,6	5,35	4,15	4,1	5,8	6,7	
10FePLHt	% massique	59,63	18,33	81,4	3,48	0,08	/	/	/	0,31
	% molaire (total =1,77)	0,993	0,18	0,51	0,086	0,001	/	/	/	0,003
	Fraction molaire (y _i)	0,56	0,1	0,3	0,05	/	/	/	/	/
	χ_i (eV)	5,18	0,86	2,24	0,34	/	/	/	/	/
	$\chi_{moyenne} = (\sum \chi_i)$	8,62								
5FePL-K10	% massique	69.30	15.60	38,8	1.80	0.26	0.30	1.20	/	0.47
	% molaire	1,15	0,15	0,24	0,044	0,004	0,004	0,012	/	0,006
	(total = 1,6)									

	Fraction molaire	0,72	0,09	0,15	0,03	/	/	0,01	/	/
	χ_i (eV)	5,11	0,59	1,12	0,17	/	/	0,041	/	/
	$\chi_{moyenne} = (\sum \chi_i)$	7,03								

Tableau III-12: Energies des bandes ECB / ECV des supports K10 et Ht et leurs catalyseurs

Echantillon	χ	Eg	Ee	Ev	Ec	Echantillon	χ	Eg	Ee	Ev	Ec
ECB / ECV vs le vide (eV)											
Ht	6,90	3,89	4,5	4,35	0,45	10Fe-PLHt	8,62	2,28	4,5	5,26	2,98
K10	6,98	3,86	4,5	4,41	0,55	5Fe-PLK10	7,03	2,18	4,5	3,62	1,44
ECB / ECV vs NHE (eV)											
Ht	6,90	3,89	4,5	-0,09	-3,99	10Fe-PLHt	8,62	2,28	4,5	0,82	-1,46
K10	6,98	3,86	4,5	-0,03	-3,89	5Fe-PLK10	7,03	2,18	4,5	-0,82	-3,00

D'après ce tableau, on remarque que :

ECB (10 Fe-PLHt) = -1,46 eV :

Cette valeur est :

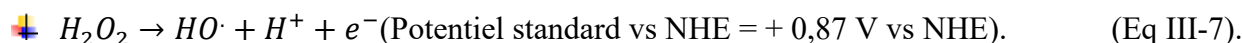
plus négative que - 0,33 V, donc favorable à la génération de O_2^- .



Plus négative que + 0,38 eV, donc optimale pour la réduction de H_2O_2 pour générer $HO\cdot$.



EVB (10 Fe-PLHt) = + 0,82 eV est moins négatif que + 0,87 eV, juste en dessous, donc limite l'oxydation directe de H_2O_2 , mais pas impossible si les conditions expérimentales favorisent le transfert.



ECB (5 Fe-PLHt) = -3,00 eV encore plus favorable à la réduction de O_2 et de H_2O_2 (Eq III-5/6)

EVB (5 Fe-PLHt) = - 0,82 eV valeur négative, donc aucune capacité oxydante des trous.

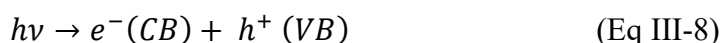
Les deux catalyseurs présentent des bandes de conductance suffisamment négatives pour permettre la réduction de l'oxygène en radicaux superoxydes et la réduction de H_2O_2 pour générer $HO\cdot$ très réactifs. En revanche, seul un photocatalyseur dont la bande de valence dépasse + 0,87 V est capable d'oxyder H_2O_2 . Dans notre cas, uniquement le catalyseur 10 Fe-PLHt s'en approche légèrement, ce qui limite cette voie oxydante.

Conclusion :

L'intégration de cations métalliques, en particulier le Fe^{3+} , induit une diminution de l'énergie de la bande interdite (E_g), ce qui se traduit par une optimisation de l'absorption photonique et une amplification de la réactivité photocatalytique sous irradiation UV à 254 nm.

Cette étude nous a aussi permis de mettre en évidence l'effet positif de l'intercalation du fer dans les matrices argileuses, car elle introduit des orbitales 3d du fer dans la structure électronique des matériaux. Ces niveaux situés à l'intérieur du gap énergétique, entre la bande de valence et la bande de conductance, agissent comme des niveaux intermédiaires pour recevoir les électrons excités facilitant ainsi leurs transitions et améliorant la séparation des charges photoinduites et par conséquent favorisant leur participation dans les réactions redox, comme la réduction de l'oxygène ou la décomposition du peroxyde d'hydrogène, comme le montrent les réactions en dessous (Eq III-8 /9).

- Sans intercalation :



- Après intercalation du Fe:

L'électron excité peut être capté temporairement par une orbite 3d du Fe^{3+} , selon cette réaction en dessous, laissant plus de temps pour que l'électron et le trou participent aux réactions (réduction de O_2 , oxydation de H_2O_2 ... etc.) [255].



L'analyse des potentiels des bords des bandes de valence (EVB) et de conduction (ECB), rapportés à l'électrode normale à hydrogène (NHE), a démontré que l'ensemble des matériaux étudiés possède un ECB dont le potentiel est suffisamment négatif (inférieur à -0,33 V vs NHE). Cette caractéristique est cruciale pour initier la réduction de l'oxygène moléculaire (O_2) ainsi que de l'eau oxygénée (H_2O_2), utilisée comme agent oxydant dans nos expérimentations.

Cependant, les potentiels des EVB ne se sont pas avérés suffisamment oxydants pour permettre une oxydation efficace de l'eau oxygénée. Donc, on peut conclure que le mécanisme du procédé photocatalytique ainsi que celui de la réaction photo-Fenton en présence du 5 Fe-PLK10 et du 10 Fe-PLHt seront principalement dominés par les électrons excités et à la réduction de l'oxygène en synergie avec l'eau oxygénée (cas de photo-Fenton).

Chapitre IV

*Adsorption Du Rouge-Congo Sur 5 Fe-
PLK10*

Afin de définir les conditions optimales de la dégradation du RC par les trois procédés déjà cités, et pour s'assurer que la décoloration se fait suite à une oxydation du colorant et non pas seulement à une adsorption du polluant sur la surface de notre catalyseur, il a été nécessaire d'étudier le phénomène d'adsorption du RC sur le catalyseur étudié : 5 Fe-PLK10. Cette étude a été consacrée pour :

- La détermination du temps de contact optimale pour que l'équilibre adsorption / désorption du RC soit atteint.
- La détermination de l'ordre cinétique de rétention du RC avec le catalyseur, ainsi que la constante de vitesse correspondante, à travers l'étude cinétique de l'adsorption.
- La détermination de la capacité maximale d'adsorption à partir des isothermes d'adsorption.
- L'influence du pH sur l'adsorption du RC par le catalyseur.

I. Adsorption du Rouge Congo sur le catalyseur 5Fe-PLK10

Dans cette partie, nous allons présenter les différentes caractéristiques du Rouge Congo, le colorant azoïque étudié.

I.1. Caractéristiques du colorant Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant anionique, c'est-à-dire ayant tendance à se fixer préférentiellement sur des sites positifs.

Dans l'eau, il est présent sous forme de sel de sodium ($C_{32}H_{22}N_6(SO_3^-)/2Na^+$), le rendant très soluble dans les milieux aquatiques. Le RC est considéré très toxique à cause de la fonction azoïque présente dans sa structure, qui, par réduction, libère des amines aromatiques provoquant des tumeurs chez l'homme [256].

I.1.1. Spectre d'absorption du RC en fonction du pH

La structure chimique du Rouge Congo se compose d'un groupement chromophore azo ($-N=N-$) et un groupement acide auxochrome ($-SO_3H$) associé à la structure benzénique. Pour une solution aqueuse de concentration $3,5 \cdot 10^{-5}$ mol / L, les spectres d'absorption de ce colorant dans la région UV-visible à plusieurs valeurs de pH sont représentés sur la Figure IV-1. Le RC présente une bande principale à 497 nm, attribuée à la bande d'absorption du monomère anionique (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupes azo et des cycles aromatiques conjugués), elle est responsable à la couleur rouge du RC, associée à une bande d'absorption dans la région UV à $\lambda = 347$ nm, attribuée au groupement naphthalène (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des groupes azo et des cycles naphthaléniques présents dans la structure du colorant.) [257]. Pour un milieu acide à $pH \leq 5$, la couleur rouge de la solution du RC change vers le bleu, ainsi la bande principale du RC à $\lambda = 497$ nm se déplace progressivement aux longueurs d'onde les plus élevées, atteignant 570 nm à pH 3. Le RC devient, par conséquent, bleu. Aux pHs acides, les molécules du RC ont tendance à former un état de tautomérie, en fait, les colorants azoïques subissent un processus de protonation dans les solutions acides [258]. Vu que le RC possède quatre atomes d'azotes ($N=N$) présentant quatre sites de

protonation, il existe donc plusieurs types de molécules de colorant protonées. La protonation du RC pourrait se produire au niveau des azotes amino ou azoïques (voir Figure IV-2, structuresII et III). Les structures III et IV représentent deux structures de résonance distinctes. En fait, il a été rapporté [14] que dans les composés azoïques protonés ayant des groupes amino, il existe un mélange d'équilibre de deux tautomères, à savoir les ions ammonium et azonium (Figure IV-2). Dans les sites amino liés aux cycles naphthyle, la protonation modifie probablement la distribution électronique du cycle aromatique, conduisant ainsi à une forme de type quinoïde (structure IV).

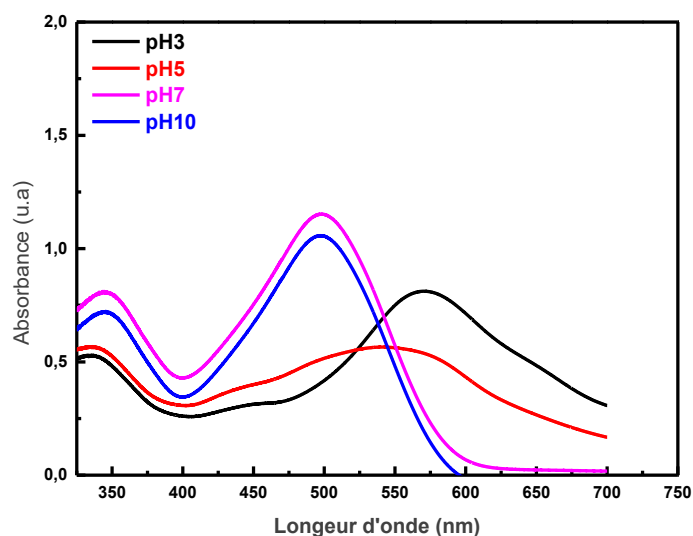


Figure IV- 1 : Spectre d'absorption UV-visible du Rouge Congo dans l'eau ($C_0 = 3,5.10^{-5}M$) à différentes valeurs de pH.

Tableau IV-1 : λ_{\max} du RC en fonction du pH

pH	λ_{\max} (nm)	Couleur du RC	Observations
3	570	bleu	Protonation des groupes azo et amino, ce qui modifie la distribution électronique dans les cycles et déplace la bande d'absorption.
5	540	Violet-rouge	Il prend une teinte violacée
7	497	Rouge	Il est rouge vif
10	497	Rouge orangé	Il peut virer vers des tons plus clairs selon la concentration

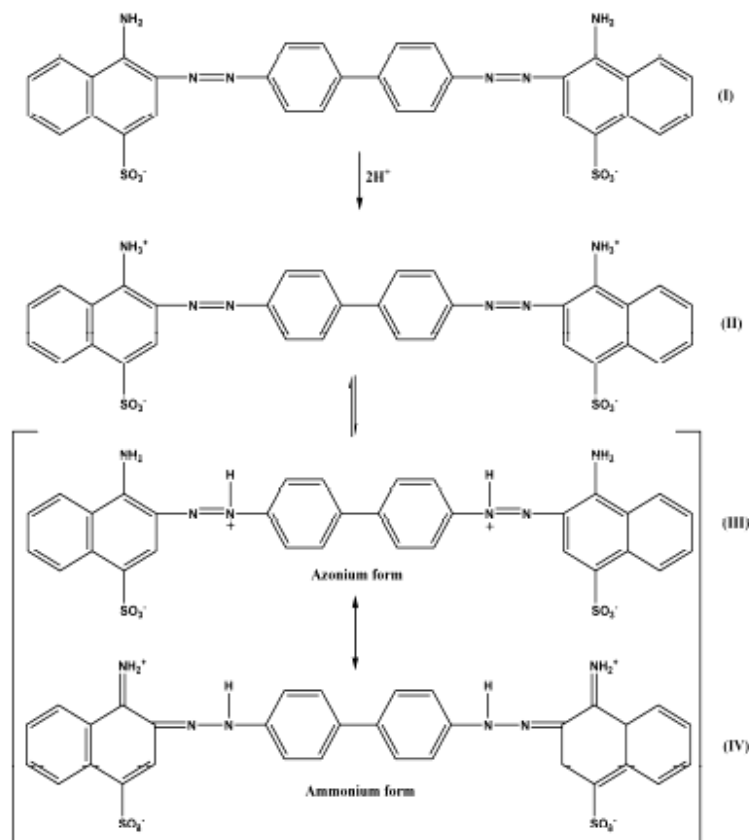


Figure IV-2 : Mécanisme de protonation du Rouge Congo en milieu aqueux.

I.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Une analyse par spectroscopie infrarouge a été réalisée pour bien identifier les groupes fonctionnels constituant la molécule du RC. Les différentes bandes trouvées ainsi que leurs modes de vibration sont représentés sur la Figure IV-3.

Le spectre infrarouge obtenu pour le colorant RC (Figure IV-3), présente plusieurs bandes caractéristiques. On observe tout d'abord une large bande autour de 3460 cm^{-1} qui peut être attribuée aux vibrations d'élongation O-H des traces d'humidité résiduelle ou aux vibrations N-H des groupements amines présents dans la molécule du RC. Ensuite une bande située à 2922 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C-H des cycles aromatiques. Une bande forte est également visible aux environ de 1600 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation des doubles liaisons C=C des noyaux aromatiques et des liaisons N=N (azo) qui constituent la fonction chromophore principale de colorant et aussi les vibrations de déformation de H_2O . Vers 1580 cm^{-1} , on remarque une bande qui peut être attribuée aux vibrations couplées des doubles liaisons C=C et des liaisons C-N aromatiques. Dans la région de 1200 à 1300 cm^{-1} , des bandes d'absorption sont associées aux vibrations d'élongation C-N et

C-O. La bande intense à 1063 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations S=O des groupements sulfonates ($-\text{SO}_3\text{H}$), caractéristiques des colorants sulfonés comme le RC.

Enfin, en dessous de 1000 cm^{-1} , on observe plusieurs bandes correspondantes aux déformations hors plan des liaisons C-H aromatiques et aux vibrations du squelette aromatique.

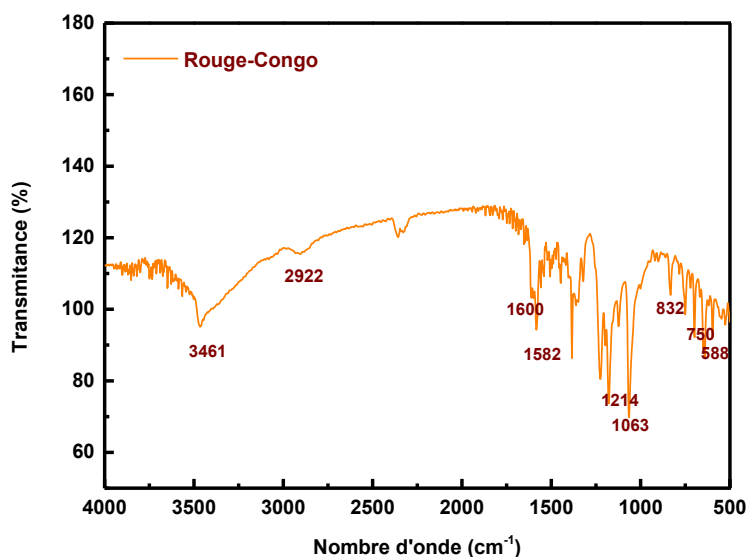


Figure IV-3 : Spectre infrarouge du Rouge Congo

I.3. Spectroscopie UV-Visible

Une solution du RC de $3,5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ et de pH 6,84 a été analysée par spectroscopie UV-Visible pour déterminer à quelle longueur d'onde notre colorant s'absorbe le mieux. Le spectre est représenté sur la Figure IV-4.

On observe clairement deux bandes d'absorption (pics) distinctes :

- 1- Un premier pic moins intense situé autour de 344 nm.
- 2- Un deuxième pic beaucoup plus intense situé environ 499 nm.

Nous avons, au cours de tout notre travail, utilisé les valeurs d'absorbance donnée aux environs de 499 nm.

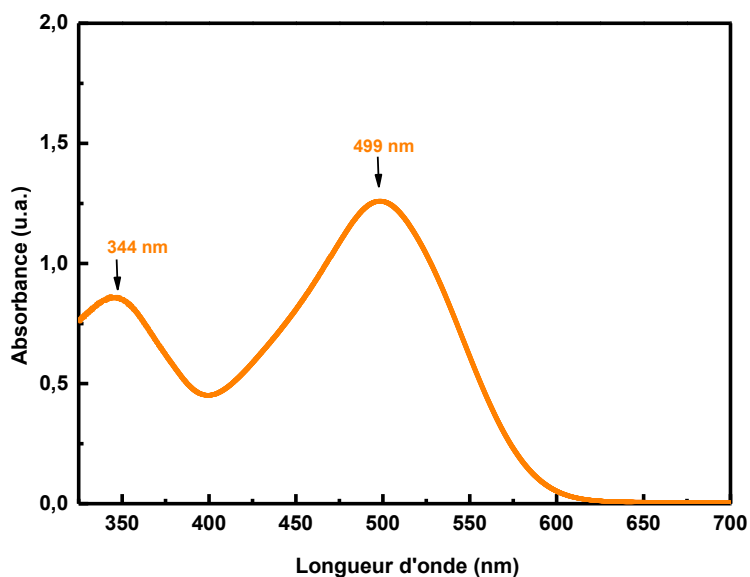


Figure IV-4 : Spectre UV-Visible du RC

[RC] = $3,5 \cdot 10^{-5}$ M et de pH 6,84

I.4. Etude de l'adsorption du Rouge Congo sur 5 Fe-PLK10

L'adsorption est une étape clé dans les procédés d'oxydation avancée car elle facilite la dégradation des polluants en les rapprochant des espèces oxydantes générées[259].

Ci-dessous, la Figure IV-5 représente la courbe d'étalonnage du RC, cette dernière permet de calculer les concentrations (et par conséquent les quantités adsorbées Q_{ads}) à partir des absorbances fournies par la spectroscopie UV-Visible en utilisant la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (\text{Eq IV-1})$$

Avec :

A : Absorbance

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (chromophore)

l : Epaisseur de la cellule optique

C : Concentration du soluté

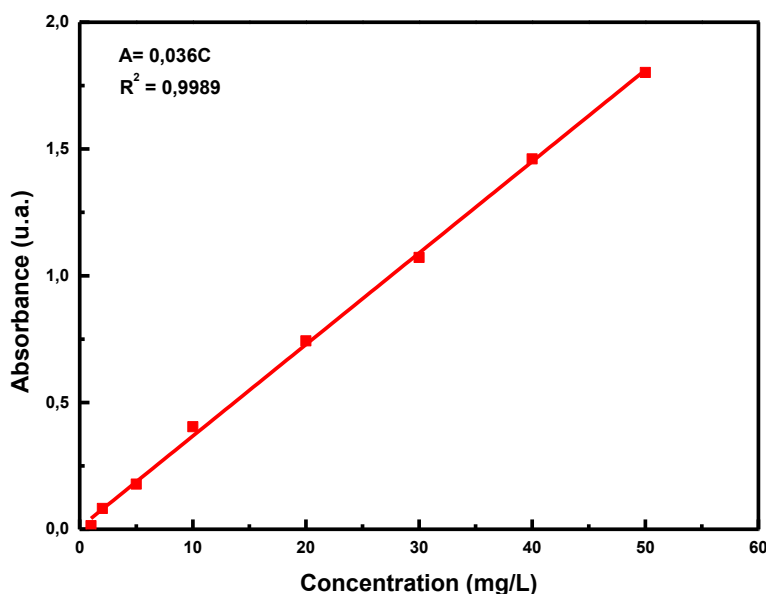


Figure IV-5 : Courbe d'étalonnage du RC

$$V_{\text{sol}} = 50 \text{ mg/L}, m_{\text{cata}} = 0,033 \text{ g}, \text{pH neutre}, \varepsilon = 0,036 \text{ L.mg}^{-1}$$

L'évolution de la concentration du Rouge Congo a été déterminée par la courbe d'étalonnage représentée sur la Figure IV-5.

Le pourcentage de décoloration du colorant RC est calculé en utilisant l'équation :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq IV-2})$$

C_0 : Concentration du colorant initial.

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre.

I.3.1. Cinétique d'adsorption du Rouge Congo

Afin de déterminer le temps nécessaire pour la saturation du catalyseur, c'est-à-dire le temps qu'il faut pour que l'équilibre adsorption/désorption s'établisse, une étude cinétique de l'adsorption du RC a eu lieu. Cette dernière a été réalisée sur le matériau 5 Fe-PLK10. Pour se faire, une masse de 0,033 g du catalyseur est introduite dans 50 mL de solution colorée de concentration $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (25ppm). Le mélange possédait un pH_i neutre (7,18). L'ensemble a été porté sous agitation pendant 90 min à $T_{\text{amb}} = 24^\circ\text{C}$. D'après la bibliographie, l'équilibre adsorption-désorption s'établit après 60 min pour les substances argileuses [260]. Les prélèvements ont été effectués dans des intervalles de temps réguliers afin de déterminer, à l'aide d'une analyse UV-visible, la quantité du RC adsorbée à chaque instant t à $\lambda_{\text{max}} 499 \text{ nm}$ en appliquant l'équation IV-2. La Figure IV-6, présente la quantité du RC adsorbée par gramme de catalyseur en fonction du temps.

$$Q_{ads} = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} \quad (\text{Eq IV-3})$$

Où:

C_0 : Concentration du colorant initiale (mg/L).

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L)

L'étude révèle une adsorption rapide du Rouge Congo par le matériau 5 Fe-PLK10, atteignant

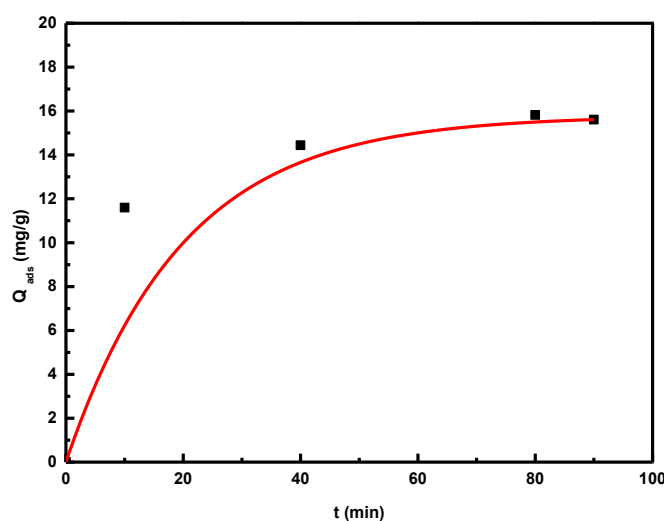


Figure IV- 6: Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur 5 Fe-PLK0

$$([\text{RC}] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M, } m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g, } T = 26 \text{ }^\circ \text{ C, pH} = 7,2)$$

l'équilibre en 30 minutes. Le processus se déroule en deux phases : une première rapide suivie d'une seconde plus lente. Durant les 30 premières minutes, 14,5 mg/g de colorant sont adsorbés pour une concentration initiale de 25 mg/L. Au-delà, la vitesse d'adsorption diminue jusqu'à l'établissement d'un équilibre adsorption-désorption, vraisemblablement en raison de la saturation des sites actifs. Ainsi, un temps d'équilibre de 30 minutes a été retenu pour la suite des expériences. L'efficacité de l'adsorption du Rouge Congo est attribuée aux caractéristiques texturales et structurales du catalyseur argileux modifié par l'intercalation de fer, qui augmente l'espacement basal et favorise l'adsorption.

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption du RC par le 5 Fe-PLK10, une modélisation cinétique a été faite. Les modèles pris en considération sont le pseudo ordre zéro, le pseudo premier ordre et le pseudo deuxième ordre. Les Figures IV-7 et IV-8 représentent les résultats obtenus par la modélisation cinétique de l'adsorption du RC sur le catalyseur. Les paramètres cinétiques calculés ainsi que les coefficients de corrélation sont regroupés dans le tableau IV-2.

-Pseudo ordre zéro :

L'équation cinétique correspondante est :

$$Q_t = -K_0 * t + Q_0 \quad (\text{Eq IV - 4})$$

On trace Q_t en fonction du temps (t), pour obtenir une courbe décroissante dont la pente correspond à la constante K_0 .

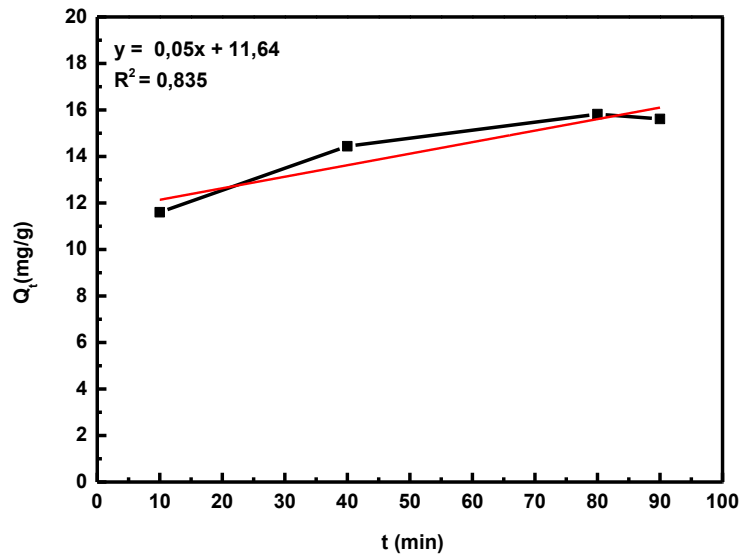


Figure IV- 7: Modèle du pseudo ordre zéro pour la cinétique d’adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10

$[RC]_0 = 1-100 \text{ mg/L}$, $m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g}$, $\text{pH}_i = 7,2$, $T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$

- Détermination de K_0 :

La pente de la droite : $K_0 = 0,05 \text{ mg/g.min}$

- Estimation de Q_0 :

L’ordonnée à l’origine de la droite est $Q_0 = 11,64 \text{ mg/g}$

-Pseudo premier ordre :

Hypothèse : l’adsorption est un processus réversible, contrôlé par diffusion physique ou interaction de surface.

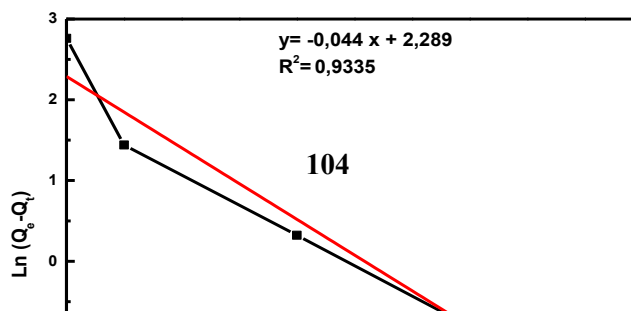


Figure IV- 8: Modèle du pseudo premier ordre pour la cinétique d’adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10

$[RC]_0 = 1-100 \text{ mg/L}$, $m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g}$, $pHi = 7,2$, $T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$

Equation : $\ln(Qe - Qt) = \ln(Qe) - K_1 \times t$ dont $R^2=0,9335$ (Eq IV-5)

- On a tracé $\ln(Qe - Qt)$ en fonction du temps t.
- Détermination de K_1 :

La pente de la droite = $K_1 = 0,044$ donc $K_1 = 0,044 \text{ min}^{-1}$

- Estimation de Q_e :

L’ordonnée à l’origine de la droite est : $b = \ln Q_e$ donc $Q_e = e^b = e^{2,289} = 9,871 \text{ mg.g}^{-1}$.

Q_e (expérimentale) = $Q_{\text{ads}} (\text{max}) = 15,61 \text{ mg.g}^{-1}$. (Voir tableau IV-2) d’où :

Q_e (expérimentale) \gg Q_e (théorique) ($15,61 \gg 9,871$).

-Pseudo deuxième ordre :

Hypothèse : l’adsorption est une cinétique chimique (échange d’électrons, liaisons chimiques).

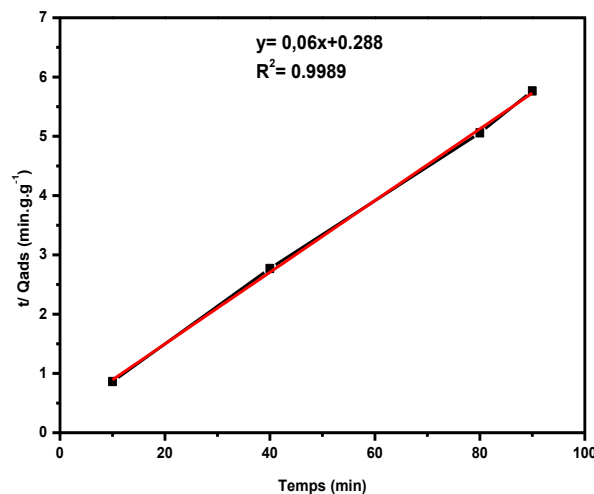


Figure IV-9: Modèle du pseudo second ordre pour la cinétique d’adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10

$[RC]_0 = 1-100 \text{ mg/L}$, $m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g}$, $pHi = 7,2$, $T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$

Equation : $\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 \times Qe^2} + \left(\frac{1}{Qe}\right) \times t$ dont $R^2 = 0,998$ (Eq IV-6)

- On a tracé t/Q_t en fonction du temps t .
- Estimation de Q_e :
La pente = $1/Q_e = 0,06 \rightarrow Q_e = 16,55 \text{ mg.g}^{-1}$.
- Détermination de K_2 :

L'ordonnée à l'origine de la droite est $1/K_2 \times Q_e^2$ donc $K_2 = \frac{1}{0,288 \times 16,55^2}$

$\rightarrow K_2 = 0,0126 \text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Les graphiques des représentations linéaires du modèle pseudo premier ordre ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), et pseudo second ordre ($t / Q_t = f(t)$) pour l'adsorption du RC ont permis de calculer les constantes de vitesse (K_1) et (K_2), ainsi que les coefficients de corrélation R_1^2 et R_2^2 (tableau IV-2). Les valeurs de K_1 , K_2 , Q_{e1} et Q_{e2} ont été déterminées respectivement.

Tableau IV-2: Paramètres des modèles cinétiques pour la modélisation des résultats expérimentaux

catalyseur	Pseudo ordre 0			Pseudo 1er ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
	Q_0 (mg/g)	K_0 (mg/g.mi n)	R_0^2	Q_{e1} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R_1^2	Q_{e2} (mg/g)	K_2 (g/mg.mi n)	R_2^2
5 Fe- PLK10	11,64	0,05	0,835	9,871	0,044	0,933	16,556	0,013	0,998

Habituellement, le choix du meilleur modèle qui décrit la cinétique d'adsorption se fait selon la valeur du coefficient de corrélation R^2 , c'est-à-dire, le modèle qui présente un R^2 de valeur proche de l'unité est pris comme meilleur modèle. Le tableau IV-2 indique que la cinétique d'adsorption du Rouge Congo reproduit le modèle cinétique de second-ordre avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ($R_2^2 = 0,998$). Ce modèle est bien le plus adéquat car il renferme une valeur de Q_{e2} (16,556mg/g) théorique proche à celle expérimentale (15.610 mg/g) (obtenue à partir de l'isotherme représentée sur la FigureIV-6). Ceci suggère que le mécanisme d'adsorption est une physisorption qui dépend à la fois de l'adsorbat et de l'adsorbant [261, 262]. Chen et al. [263], Zenasni et al.[264] et Mekidiche et al.[18] ont reporté les mêmes résultats dans le cas de l'adsorption du RC. Ils ont prouvé que le pseudo second- ordre est le modèle le plus approprié.

I.3.2. Isotherme d'adsorption du Rouge Congo

L'isotherme d'adsorption du RC sur le 5 Fe-PLK10 a été établie dans le but de déterminer la capacité maximale d'adsorption de notre catalyseur. L'isotherme d'adsorption qui se définit par la quantité adsorbé du RC (Q_{ads}) en fonction de sa concentration à l'équilibre (C_e), a été obtenue à température ambiante (25 °C), pour des solutions de RC de concentrations allant de 1 mg / L jusqu'à

200 mg / L, en suspension avec 0,033 g de 5 Fe-PLK10, l'ensemble a été mené sous agitation pendant 90 min. La Figure IV-10 montre l'isotherme obtenue.

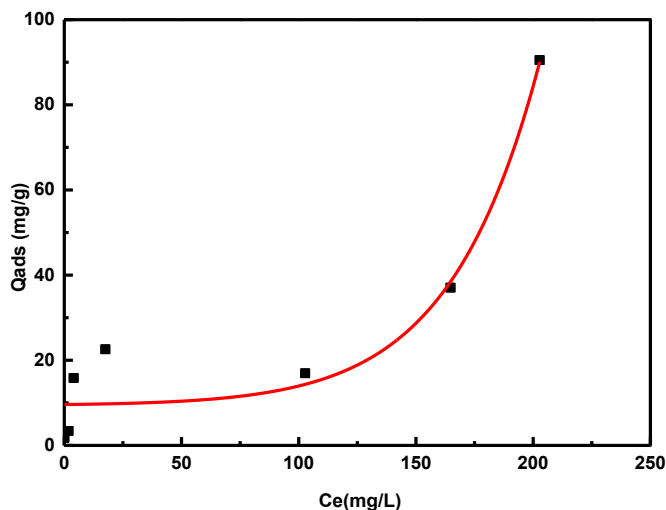


Figure IV-10: Isotherme d'adsorption du RC sur 5 Fe-PLK10

$[RC]_0 = 1-100$ mg/L, $m_{\text{catalyseur}} = 0,033$ g, $pHi = 7,2$, $T_{\text{amb}} = 26$ °C

D'après la classification de Giles et *al.*[265], L'isotherme semble être de type S. Ce type d'isotherme indique que les molécules se positionnent verticalement sur la surface de l'adsorbant. Ce type de comportement est typique lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles et que l'adsorption se fait de manière coopérative, influencée par les interactions soluté-soluté et soluté-solvant. L'équation de Freundlich est descriptive de ce type d'isotherme [266].

On peut caractériser notre échantillon et définir le mécanisme de son adsorption en faisant appel aux modèles classiques de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R).

La modélisation des résultats selon ces trois modèles est représentée sur les Figures IV-11, IV-12 et IV-13.

- Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est basée sur l'hypothèse que la sorption se produit équitablement en une seule couche. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, et tous les sites de sorption sont similaires, une fois qu'une molécule de colorant occupe un site particulier, aucune autre adsorbant ne s'y produit. L'équation du modèle est donnée ci-dessous :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \text{ (Eq IV-7)}$$

Après linéarisation, on obtient :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} \frac{1}{C_e} \quad (\text{Eq IV-8})$$

où :

C_e et Q_e sont la concentration du colorant à l'équilibre en mg/L et Q_{max} sa capacité d'adsorption en mg/g, respectivement.

K_L est la constante d'adsorption de Langmuir, en L/mg. Les constantes de Langmuir K_L et Q_{max} peuvent être évaluées à partir de la représentation linéaire de $(1/Q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$.

De plus, la favorabilité de l'adsorption du RC sur le catalyseur 5 Fe-PLK10 a été évaluée à l'aide du coefficient adimensionnel R_L nommé aussi facteur de séparation ou paramètre d'équilibre en utilisant l'équation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{Eq IV-9})$$

Où :

C_0 en mg/L est la concentration initiale du colorant.

Les valeurs de R_L indiquent si l'adsorption est irréversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L=1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

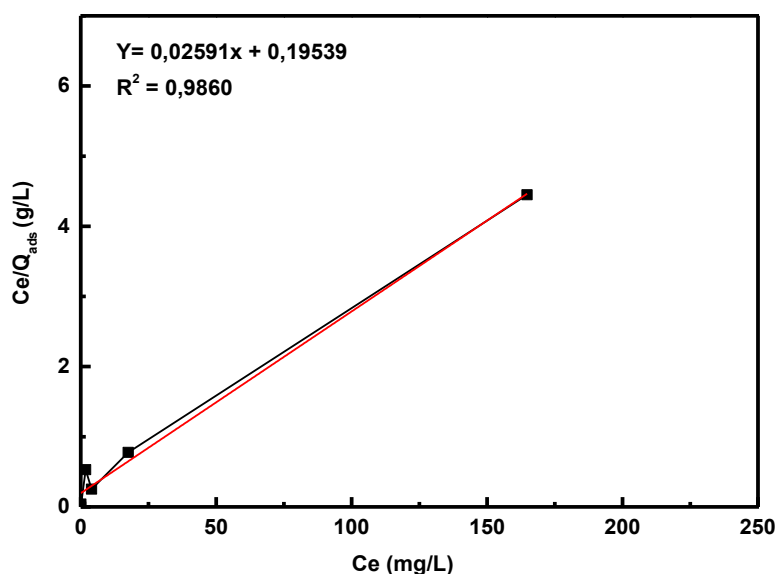


Figure IV- 11: Modèle de Langmuir pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10

$$[\text{RC}]_0 = 1-100 \text{ mg/L}, m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g}, \text{pHi} = 7,2, T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Les valeurs des paramètres de l'équation de Langmuir sont calculées à partir de la pente et l'origine de la droite observées sur le graphe et représentées dans le tableau IV-3.

Tableau IV-3: Valeurs des constantes de Langmuir

5 Fe-PLK10				
Q max (théo) (mg / g)	Q max (exp) (mg / g)	R ²	K _L (L.mg ⁻¹)	R _L
38,600	15,820	0,986	0,132	0,232

Les résultats montrent que la quantité théorique maximale adsorbée est nettement supérieure à la quantité expérimentale. La valeur de K_L obtenue est 0,132 L/mg, et celle du facteur R_L est 0,232, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, nous permet de conclure que l'adsorption du CR sur le matériau 5 Fe-PLK10 est favorable [267].

- Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est utilisé pour décrire l'adsorption en multicouches sur une surface adsorbante hétérogène. L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Eq IV-10})$$

La forme linéarisée de Freundlich peut être exprimée comme;

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} (\ln C_e) \quad (\text{Eq IV-11})$$

Où

Q_e : est la quantité d'ions métalliques adsorbée au moment de l'équilibre (mg/g)

C_e : est la concentration d'équilibre du colorant en solution (mg/L)

K_f : est la capacité de l'adsorbant.

n : est la constante de l'intensité de l'adsorption pour Freundlich.

Les paramètres K_f et n sont obtenus respectivement de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la représentation graphique de ln(Q_e) en fonction de ln(C_e) (Figure IV-12).

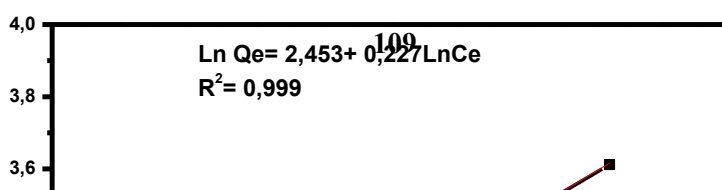


Figure IV- 12: Modèle de Freundlich pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10

$$[\text{RC}]_0 = 1-100 \text{ mg/L}, m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g}, \text{pHi} = 7,2, T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Après linéarisation, on obtient :

$$\text{Ln}(Q_e) = \text{Ln}(K_f) + 1/n \cdot \text{Ln}(C_e) \text{ sous forme de } y = ax + b$$

$$a = 1/n \rightarrow n = 1/a = 1/0,227 = 4,405$$

$$b = \text{Ln}(K_f) \rightarrow K_f = e^b = e^{2,453} = 6,667$$

Tableau IV- 4: Valeurs des constantes de modèle de Freundlich

5 Fe-PLK10			
n	1 / n	$K_f (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n})$	R^2
4,405	0,227	6,667	0.999

D'après les résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, nous constatons que la valeur de $1/n_f$ qui représente le facteur d'hétérogénéité est inférieur à 1 ($1/n_f < 1$) ce qui veut dire que le processus d'adsorption du RC sur notre catalyseur est favorable. Ce facteur détermine l'intensité de l'interaction adsorbant-adsorbat. Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable ; lorsque $1/n > 1$, elle est défavorable ; et lorsque $1/n = 1$, l'adsorption est homogène [268]. À propos de la valeur de K_f on remarque qu'elle est importante ce qui suggère que l'adsorbant a une bonne capacité d'adsorption. On remarque aussi que la valeur du coefficient R^2 est proche de 1. Les résultats trouvés montrent que l'adsorption de RC sur le 5 Fe-PLK10, vérifie le modèle de Freundlich qui pourrait expliquer une distribution continue des sites d'adsorption et une adsorption en multicouches [269, 270].

En conclusion, la valeur de R^2 pour le modèle de Langmuir est inférieure (0,986) à celle de l'isotherme de Freundlich (0,999), elle reste supérieure à 0,9, suggérant que les informations à partir du modèle de Langmuir (K_L et R_L) restent crédibles.

-Modèle de Dubinin Radushkivich (D-R)

L'équation linéaire du modèle de Dubinin-Radushkevich s'écrit :

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad \ln Q_e = \ln Q_{max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{Eq IV-12})$$

Où :

- Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
- Q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)
- β : constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2)
- ε : potentiel de Polanyi défini par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{Eq IV-13})$$

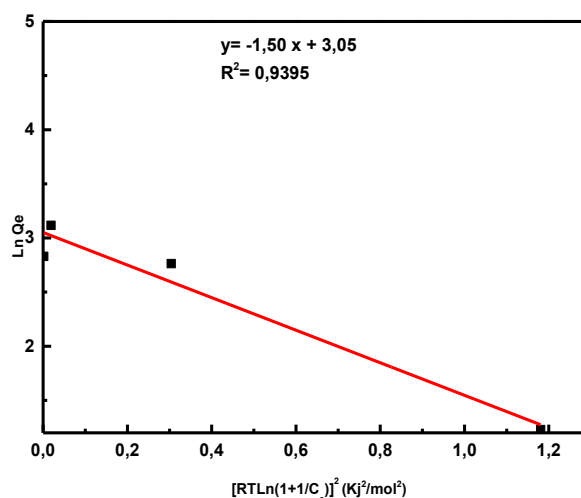


Figure IV-13: Modèle de Dubinin Radushkivich pour l'adsorption du RC par 5 Fe-PLK10

$$[\text{RC}]_0 = 1-100 \text{ mg/L, } m_{\text{catalyseur}} = 0,033 \text{ g, } \text{pHi} = 7,2, T_{\text{amb}} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

D'après la droite obtenue :

$$\text{Équation : } \ln Q_e = -1,50 \varepsilon^2 + 3,050$$

$$\text{Donc : } \ln Q_{max} = 3,05 \rightarrow Q_{max} = e^{3,05} \approx 21,17 \text{ mg/g}$$

$$\beta = 1,50 \text{ KJ}^2/\text{mol}^2$$

*Calcul de l'énergie moyenne d'adsorption E :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0,577 \text{ KJ/ mol}$$

Tableau IV- 5: Valeurs des constantes de modèle de D-R

5 Fe-PLK10				
$Q_{\max}(\text{exp})$ (mg/g)	Q_{\max} (théo) (mg/g)	β (mol ² /kJ ²)	E (kJ/mol)	R ²
15,820	21,170	1,500	0,577	0,9395

Les résultats (tableau IV-5) montrent que la quantité théorique maximale adsorbée est nettement supérieure à la quantité expérimentale. Ainsi, la faible valeur de l'énergie moyenne d'adsorption $E < 8$ KJ/mol suggère que le mécanisme est essentiellement de type physisorption traduisant des interactions faibles de Van Der Waals, car généralement :

Si $E < 8$ KJ/mol : physisorption.

Si $E > 8$ KJ/mol : chimisorption.

Les mêmes résultats ont été trouvés par Mikideche et *al.* [18].

I.3.3. DRX du catalyseur 5 Fe-PLK10 après adsorption du RC :

Pour mieux comprendre l'étape de l'adsorption du RC par le 5Fe-PLK10, nous avons effectué une analyse structurale de notre catalyseur 5Fe-PLK10 avant et après adsorption pour comprendre le mécanisme d'adsorption, vérifier la stabilité structurale du catalyseur et détecter les interactions entre le colorant et la surface du catalyseur. Les diffractogrammes de rayons X obtenus sont représentés sur la figure IV-14 dont les changements de pics sont rassemblés dans le tableau IV-6.

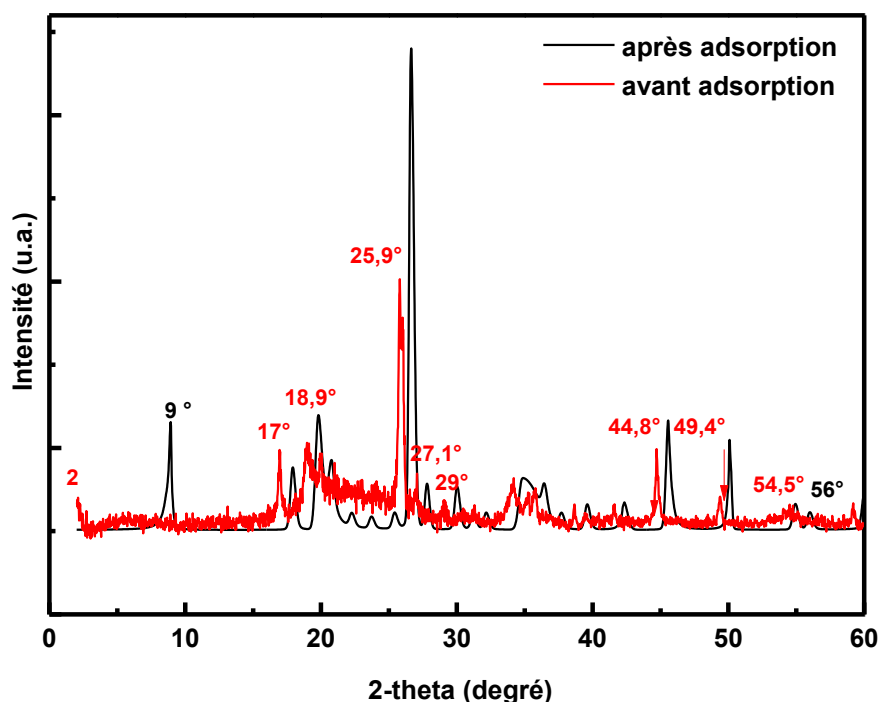


Figure IV-14 : Diffractogramme du matériau 5 Fe-PLK10 avant et après adsorption du RC

L'analyse comparative des données DRX avant et après l'adsorption du colorant Rouge Congo par le matériau 5 Fe-PLK10 a révélé certaines modifications, notamment un léger décalage des pics vers les 2θ élevés et des variations dans leur intensité, suggérant l'adsorption du colorant. De plus, deux nouveaux pics apparaissent après adsorption à $2\theta = 9^\circ$ et 56° . Les résultats obtenus après adsorption ont confirmé la fixation réussie des molécules de Rouge Congo à la surface du matériau utilisé. Des résultats similaires ont été obtenus par Hajra et *al.* [270], lors de l'adsorption du Rouge Congo sur des matériaux à base de Fe_3O_4 .

Le tableau IV-6 résume les différents changements obtenus :

Tableau IV-6: Pics avant et après adsorption du RC

Position 2θ ($^\circ$) Avant adsorption (Rouge)	Position 2θ ($^\circ$) Après adsorption (Noir)	$\Delta\theta$ ($^\circ$)	Observations
2°	---	---	Pic faible disparu (bruit amorphe probable)
---	9°	---	Pic conservé
17°	---	---	Pic absorbé ou superposé
$18,9^\circ$	$18,0^\circ$	-0,9	Léger déplacement
$19,8^\circ$	$19,8^\circ$	0	Conservé
$25,9^\circ$	$26,8^\circ$	+ 0,9	Pic principal renforcé
$27,1^\circ$	$27,9^\circ$	+0,8	Déplacement

29,0°	30,0°	+1,0	Déplacement
44,8°	45,6°	+0,8	Déplacement
49,4°	50,1°	+0,7	Déplacement
54,5°	54,9°	+0,4	Léger déplacement
---	56,0°	---	Nouveau pic faible

I.3.4. Influence du pH sur l'adsorption du RC par le 5 Fe-PLK10

Le pH est également connu pour affecter la stabilité structurale du RC et, donc, sa couleur (du bleu au rouge) [271, 272]. Par conséquent, l'effet du pH initial a été étudié. Cinq solutions de RC (100 mL) de valeurs différentes de pH ($3 < \text{pH} < 12$) et de concentration $3,5 \cdot 10^{-5}$ M (0,025 g/L) ont été mises en suspension avec 0,066 g de catalyseur. L'ensemble a été mené sous agitation à température ambiante (23 °C). Le pH des solutions a été ajusté par des solutions de HCl (1 N) et de NaOH (1N). La cinétique d'adsorption a été suivie en effectuant des prélèvements dans des intervalles de temps bien définis, suivis de l'analyse par spectroscopie UV-visible.

L'étude du mécanisme d'adsorption nécessite la détermination du point de charge nulle (PCN) de l'argile adsorbante (5 Fe-PLK10), déterminé à 8,08 en traçant ΔpH en fonction du pH_i initial (Figure IV-15). En dessous de ce PCN, la surface de l'argile est positive, favorisant l'adsorption des anions comme le Rouge Congo, un colorant diazoïque qui devient anionique en solution aqueuse ($-\text{SO}_3^-/\text{Na}^+$).

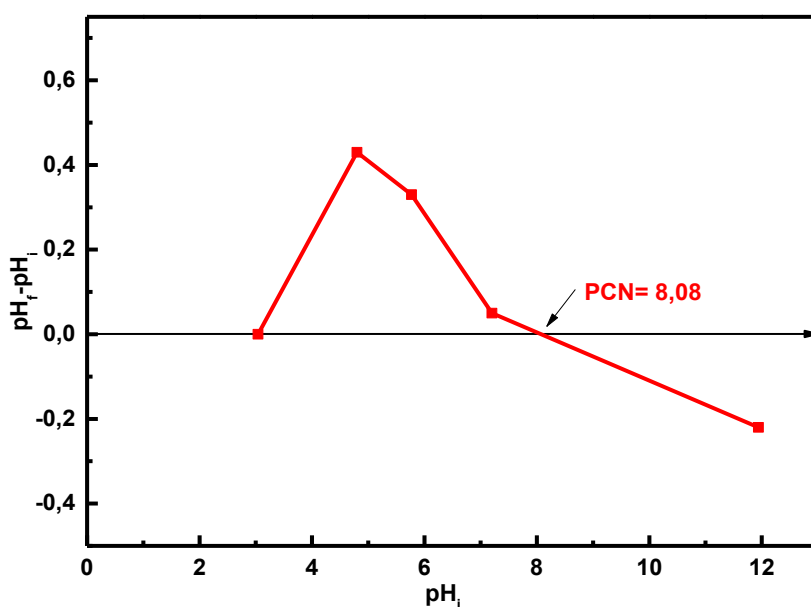


Figure IV-15: PCN du 5 Fe-PLK10

La Figure IV-16 montre que l'adsorption du RC sur l'argile intercalée au fer diminue de 46,8 (12,35 %) à 4,4 mg/g (1,16 %) lorsque le pH augmente de 3 à 12. À pH acide (inférieur au PCN), la forte

concentration d'ions H^+ attire les molécules de RC chargées négativement (point isoélectrique à 3), résultant en une adsorption élevée. Ce phénomène est cohérent avec le comportement des principaux composants de la bentonite (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) dont les PCNs varient (2,2, 8,3, 11), où l'acidité favorise l'adsorption anionique en neutralisant les charges négatives de la silice et en maintenant les charges positives de l'alumine et de la calcite.

Inversement, à pH basique (supérieur au PCN), la surface négative de l'argile repousse le RC anionique, et la compétition avec les ions OH^- pour les sites d'adsorption réduit l'efficacité. Ces observations sont similaires à celles rapportées dans la littérature [273-275]. Litefti et *al.* ont trouvé que l'adsorption maximale du RC sur l'écorce de pin est observée à pH 2, avec une capacité d'adsorption de 0,47 mg/g, cette efficacité diminue à pH 9 en raison de la répulsion électrostatique accrue [276]. De même, Ali et *al.* ont remarqué que l'efficacité d'élimination du RC par la zéolithe diminue de 97,68 % à pH 3 à 5,22 % à pH 5, indiquant que des conditions acides améliorent l'adsorption [277]. Contrairement à nos résultats, LiwENZE et *al.* ont révélé que l'adsorption du RC par un biochar de boue augmente avec le pH jusqu'à 7, puis diminue à des pH plus élevés en raison de la charge négative accrue dans la surface de l'adsorbant, entraînant une répulsion avec le RC anionique [278].

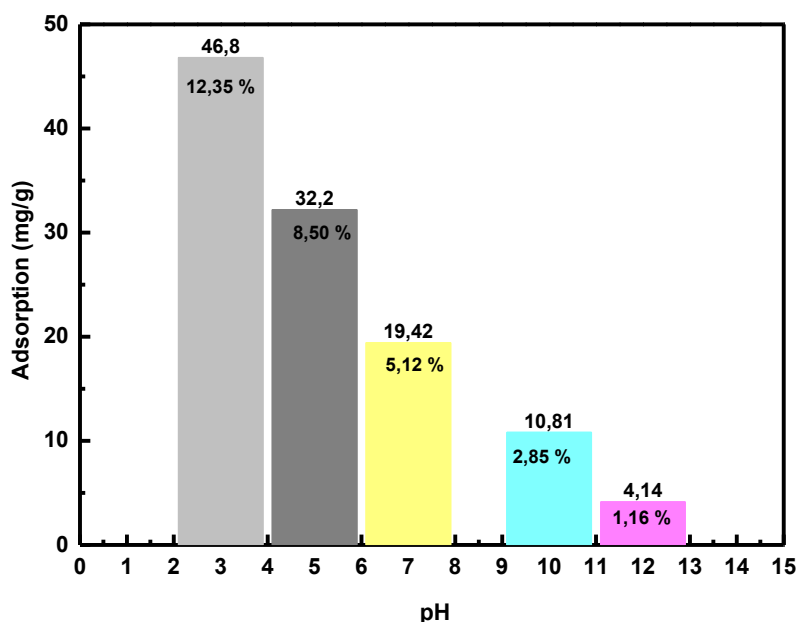


Figure IV-16: Influence du pH sur l'adsorption du RC par le 5 Fe-PLK10

$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ M, $V_{H_2O_2} = 0,052$ mL, $m_{catalyseur} = 0,066$ g, pH : 3-12

Chapitre V

*Oxydation Du Rouge Congo Par Les Réactions
De Fenton, Photocatalyse Et Photo Fenton En
Phase Hétérogène*

La dépollution des eaux usées est devenue actuellement un enjeu majeur pour la communauté humaine appartenant aux secteurs scientifiques. Pour cela, plusieurs traitements ont vu le jour ces dernières années, où la pollution des milieux aquatiques a atteint son summum. Parmi ces traitements, nous nous sommes intéressés aux procédés d'oxydation avancée (POAs) en milieu hétérogène. Pour améliorer l'efficacité des POAs choisis, nous avons pensé au couplage de deux procédés qui sont le Fenton-like et la photocatalyse pour mettre en œuvre un effet de synergie qui devrait aboutir à une meilleure dégradation du Rouge Congo par ce procédé hybride s'appelant ainsi : photo-Fenton.

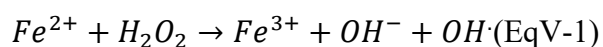
Les catalyseurs choisis ont été testés dans les trois procédés cités ci-dessus dans le but d'opter pour le meilleur catalyseur à utiliser et le meilleur procédé à appliquer par la suite dans ce travail. Dans cette partie de la thèse, nous allons étudier :

- L'efficacité de chaque catalyseur dans chaque procédé d'oxydation avancée, sous les mêmes conditions opératoires.
- Opter pour le meilleur catalyseur et le meilleur procédé.
- Optimiser les conditions opératoires à l'aide d'un plan d'expériences.
- Etablir un mécanisme réactionnel selon les résultats obtenus.

I. Oxydation du Rouge Congo par photolyse et photochimie

Afin d'évaluer l'impact de l'oxydant H_2O_2 sur la dégradation du colorant Rouge Congo sous irradiation UV, deux procédés ont été comparés : la photolyse (RC + UV) et la photochimie (RC+ UV+ H_2O_2). L'objectif est de mettre en évidence le rôle du peroxyde d'hydrogène dans la génération des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$), agents oxydants responsables d'une dégradation plus rapide et plus efficace des molécules organiques en solution. Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure V-1.

D'après la Figure V-1, la 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 de la molécule organique et les rayonnements UV montre bien que le procédé photochimique (73 %) est meilleur que le procédé photolytique (44 %). La diminution de la concentration du RC est plus importante dans le cas de la photochimie, ceci indique clairement que l'ajout de l'oxydant H_2O_2 sous irradiations UV améliore significativement l'efficacité de la dégradation du colorant. L'augmentation significative du rendement de dégradation en présence de l'oxydant suggère que ce composé joue un rôle clé dans le processus photochimique. Il peut agir comme accepteur d'électrons (comme dans la réaction Fenton) :



Ou se décomposer pour former des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) (EqV-2), espèces oxydantes puissantes capables de dégrader les molécules organiques comme le Rouge Congo.

Ainsi, la combinaison H₂O₂/UV améliore d'avantage ce processus où le rendement de dégradation du RC passe de 43 % à 73 %. [279].

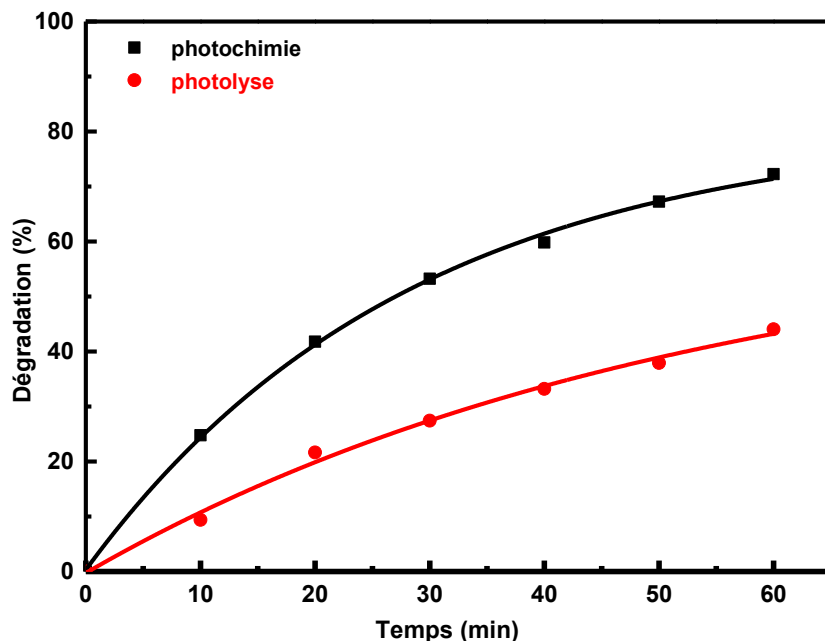


Figure V- 1: Dégradation du Rouge Congo par photolyse et photochimie

[RC]₀ = 3,5.10⁻⁵ M, V_{H₂O₂} = 0,052 mL, pH : neutre

Réactions de formation de radicaux hydroxyles (·OH), à partir de H₂O₂ sous irradiations UV :

La principale voie de formation de radicaux hydroxyles est la photolyse du peroxyde d'hydrogène par les photons UV :

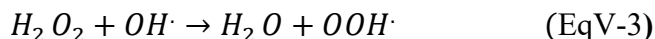
1- Photolyse de H₂O₂ :



Où $h\nu$ représente l'énergie du photon UV. Cette réaction est efficace dans la gamme des longueurs d'onde UV-C (200-280 nm) et UV-B (280-320 nm), où H₂O₂ absorbe fortement la lumière [280].

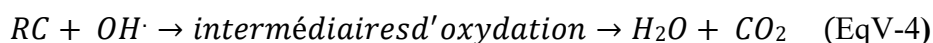
Autres réactions secondaires possibles impliquant H₂O₂ et les radicaux :

2- Réaction de H₂O₂ avec les radicaux hydroxyles (moins favorables à pH acide) :



Le radical perhydroxyle (OOH·) est moins réactif par rapport au radical hydroxyl pour l'oxydation des polluants organiques [33].

Les radicaux hydroxyles réagissent rapidement avec le RC, en initiant une série de réactions d'oxydation qui conduisent à la décomposition du colorant en des produits plus simples (souvent H₂O, CO₂ et ions inorganiques).



II. Oxydation du Rouge Congo par les procédés d'oxydation avancée

II.1. Réactions Fenton, photocatalyse et photo Fenton sur les différents catalyseurs

Dans cette partie, la concentration du RC a été fixée à $3,5 \cdot 10^{-5}$ M. Toutes les expériences ont été menées sous agitation, à température ambiante. Pour toutes les réactions, des ballons de 100 mL ont été utilisés et la lampe utilisée lors des réactions de photocatalyse et photo-Fenton possède une longueur d'onde de 254 nm et une puissance de 10 W. Ainsi, le tableau V-I, regroupe les conditions opératoires sous les quelles les différents procédés ont été menés.

Tableau V-1 : Conditions opératoires des procédés utilisés

	pH	[RC] (mol/L)	V _{H₂O₂} (mL)	Masse du catalyseur (g)	Temps d'adsorption (min)	Temps de dégradation (min)	V solution (mL)	Lampe
Fenton hétérogène	7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,052	0,067	30	90-120	100	/
Photocatalyse	7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	/	0,067	30	60-90	100	254 nm, 10 W
Photo-Fenton	7	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0,052	0,067	30	60-90	100	254 nm, 10 W

Sous les conditions opératoires citées ci-dessus, les trois procédés POAs ont été testés en présence des différents catalyseurs synthétisés.

1- Catalyseurs à base d'argile commerciale K10 :

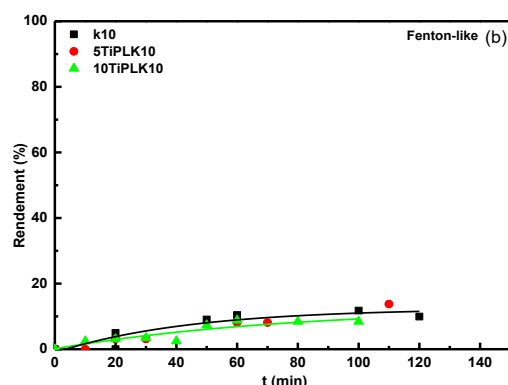
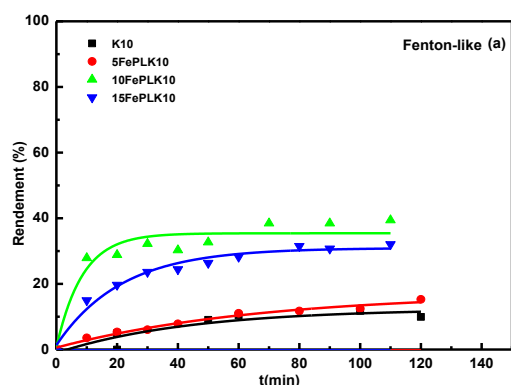
-Procédé fenton-like

L'évolution du rendement de dégradation du RC par le procédé Fenton-like en fonction du temps est représentée sur la figure V-2

L'argile K10 et le 5 Fe-PLK10 (Figure V- 2- a) évoluent de la même manière avec des rendements presque identiques (10 % et 8 % respectivement), ceci est probablement dû à la faible teneur en fer dans l'échantillon 5 Fe-PLK10. Les matériaux 10 Fe-PLK10 et 15 Fe-PLK10 montrent des taux de dégradation du Rouge Congo plus élevés atteignant 30 % et 24 % respectivement. Ceci est dû à l'élévation de la teneur en ion de fer qui permet de créer un plus grand nombre de sites actifs pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène et donc une bonne production des radicaux hydroxyles [281, 282].

En intercalant l'argile K10 avec le titane (Figure V-2-b), nous remarquons que les rendements en dégradation du RC par les catalyseurs 5 Ti-PLK10 et 10 Ti-PLK10 (8 % et 2 %) étaient faibles aussi. L'intercalation au titane, contrairement à l'intercalation au fer n'est pas productive dans le procédé Fenton-like connu par la présence des ions ferreux ou ferriques car le titane n'est pas un centre actif du Fenton traditionnel, d'ailleurs, sans lumière UV, les catalyseurs à base de titane ne peuvent pas produire efficacement des radicaux hydroxyles. Sriprom et *al.* [283] ont trouvé que la dégradation du méthyle orange (MO) par Fe/TiO₂ dans un procédé photo-Fenton dépend fortement de la lumière UV.

En supportant le 10 Ti-PLK10 presque inactif dans le procédé Fenton (2 %) avec différentes teneurs (1, 5 et 10 %) en fer (Figure V-2-c), nous notons que le rendement s'est modérément augmenté seulement pour le 5 % Fe/10 Ti-PLK10 et le 5 % Fe/10 Ti-PLK10 et a atteint 17 % et 4 % respectivement, tandis qu'il a diminué dans le cas du 1 % Fe/10 Ti-PLK10 (1 %). Cela peut s'expliquer par la compétition entre Ti et Fe pour les sites actifs et leur interaction Ti-Fe stabilise les espèces Fe³⁺, rendant plus difficile leur réduction en Fe²⁺, l'espèce active en Fenton [64]. Kim et *al.* [284] ont étudié la dégradation du colorant Rouge Congo par un matériau réactif à base de fer (poussières de fonderie usagées (WFD)) à travers le procédé Fenton, et ont expliqué les faibles rendements obtenus par la passivation de la surface de leur catalyseur (en raison de la formation de couche bloquant ainsi l'interaction Fe_{surface}-RC) et les complexes de fer (le fer peut se lier à des molécules organiques ou des ions présentes dans l'eau, formant des complexes) ayant interrompu la libération des oxydants réactifs, ce qui a entraîné une diminution de la dégradation du CR. Une autre étude a expliqué les faibles rendements notés suite à l'utilisation des catalyseurs à base d'argile modifiée au titane et au fer par la recombinaison électron-trou au niveau des défauts de joints de grains, formés par le dépôt d'oxyde de fer sur les particules d'anatase, ce qui nuit à l'efficacité du semi-conducteur irradié [285].



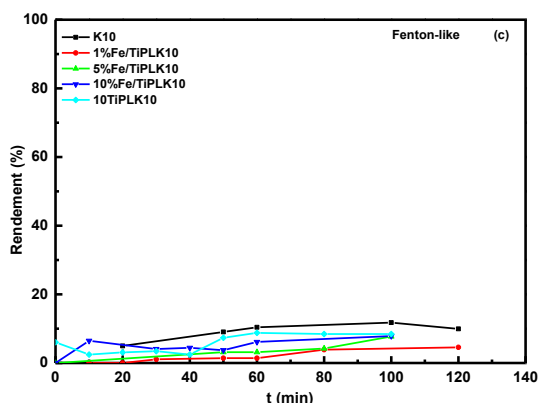


Figure V-2: Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile K10 par le procédé Fenton

$$[\text{RC}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : 6-8$$

-Procédé photocatalytique :

L'évolution du rendement de dégradation du RC par le procédé photocatalytique avec les matériaux synthétisés en fonction du temps est représentée sur la figure V-3.

Pour les catalyseurs à base d'argile K10 intercalée au fer (x Fe-PLK10), nous remarquons une amélioration notable des rendements de dégradation du RC en fonction de l'augmentation de la teneur en fer (Figure V-3-a). Le support K10 pris tout seul donne un rendement faible (39 %), tandis que le 5 Fe-PLK10 et le 15 Fe-PLK10 donnent des rendements élevés atteignant 83 % et 84 % respectivement car l'augmentation de la teneur en fer dans l'argile K10 intercalée améliore probablement la production de radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{HOO}\cdot$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$. En ce qui concerne le 10 Fe-PLK10, le taux de dégradation du RC était faible par rapport à ceux obtenus par le 5 Fe-PLK10 et le 15 Fe-PLK10 et n'a pas dépassé 47 %. Ceci peut être expliqué par sa faible surface spécifique ($161 \text{ m}^2/\text{g}$) comparée aux surfaces spécifiques des deux autres catalyseurs 5 Fe-PLK10 et le 15 Fe-PLK10 (236 et $221 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement), Il a été estimé aussi que son énergie de gap ($2,28 \text{ eV}$) est plus haute par rapport à celle du 5 Fe-PLK10 ($2,18 \text{ eV}$). Par ailleurs, l'intercalation de fer a eu un effet significatif sur l'énergie de bande interdite (E_g) du support brut (tableau V-3). La meilleure performance obtenue en présence du 15 Fe-PLK10 peut être attribuée à la combinaison d'un plus grand nombre de sites actifs de fer et une meilleure production de radicaux, ce qui accélère la dégradation du polluant. Des résultats similaires ont été trouvés par Daniela et *al.* lors de l'utilisation des catalyseurs à base de fer pour la photodégradation du Rouge Congo [286].

Pour la performance des catalyseurs à base d'argile K10 intercalée au titane (5 Ti-PLK10 et 10 Ti-PLK10), on remarque qu'ils sont plus efficaces en photocatalyse que le support K10 pris tout seul (39 %) (Figure V-3-b), avec des rendements proches, de l'ordre de 53 % et 48 % respectivement. L'augmentation de la teneur en titane de 5 à 10 mmol a entraîné une légère baisse du rendement de dégradation du Rouge Congo de 5 %. Cette diminution pourrait être attribuée à une saturation des sites catalytiques actifs. En termes des énergies de gap, le 10 Ti-PLK10 présente une E_g inférieure à celle du support (1,94 eV vs 3,86 eV respectivement) ce qui explique l'augmentation du rendement de dégradation du RC par photocatalyse (39 % à 48 %). La contribution des espèces de titane dans ce procédé par rapport au procédé Fenton-like est remarquable. Une étude publiée en 2022 [287] a démontré que la montmorillonite intercalée au titane présente une efficacité maximale de dégradation de méthylène bleu à une teneur de 30 % en TiO_2 , au-delà de cette concentration, l'efficacité diminuait à cause de l'agrégation des particules de TiO_2 . Ainsi, une étude faite par Behilil et al. [288] a démontré que le 5 % et le 15 % (wt) TiO_2 -Bentonite ont donné le même rendement en photodégradation du bleu de méthylène.

Après l'imprégnation du fer sur le 10 Ti-PLK10 (x % Fe/ 10 Ti-PLK10), nous avons constaté que les rendements en dégradation du RC par la photocatalyse ont augmenté par rapport au rendement donné par le support seul (39 %), mais sont restés toujours moyens (Figure V-3-c). Ils augmentent avec la concentration en Fe : 53 % (1 % Fe/10 Ti-PLK10), 55 % (5 % Fe/10 Ti-PLK10) et 57 % (10 % Fe/10 Ti-PLK10). La progression modérée des rendements observée est probablement due à un effet synergique entre les espèces de titane et de fer, ce qui favorise la formation de radicaux actifs [289]. De plus, la diminution de l'énergie de bande interdite (gap) après la modification du support est un facteur déterminant dans l'amélioration des performances photocatalytiques de nos échantillons. Les résultats obtenus sont d'ailleurs présentés dans le tableau V-2.

Ces observations sont cohérentes avec des études antérieures. Carriazo et al. ont étudié la photodégradation du phénol en utilisant des matériaux catalytiques à base d'argile. Ils ont noté une activité photocatalytique supérieure pour les catalyseurs de type Fe-Ti-PILC par rapport aux catalyseurs Ti-PILC, soulignant ainsi l'effet bénéfique de l'incorporation simultanée de fer et de titane dans la structure minérale de l'argile. Ceci pourrait s'expliquer par une substitution isomorphe du Fe^{3+} dans la structure de l'anatase [290]. L'augmentation de l'activité photocatalytique dans le cas d'une substitution isomorphe du fer au sein de la structure de l'anatase (système Fe-Ti-PILC) entraîne un déplacement de la bande interdite de l'anatase vers la région visible du spectre électromagnétique. Ce phénomène permet une absorption plus importante du rayonnement UV émis par la lampe. En effet, pour modifier la bande interdite du semi-conducteur anatase, l'incorporation du fer dans sa structure est essentielle. Le décalage

du seuil d'absorption vers la lumière visible pour le dioxyde de titane substitué au fer [245] peut être attribué à l'excitation des électrons 'd' du Fe^{3+} vers la bande de conduction du TiO_2 .

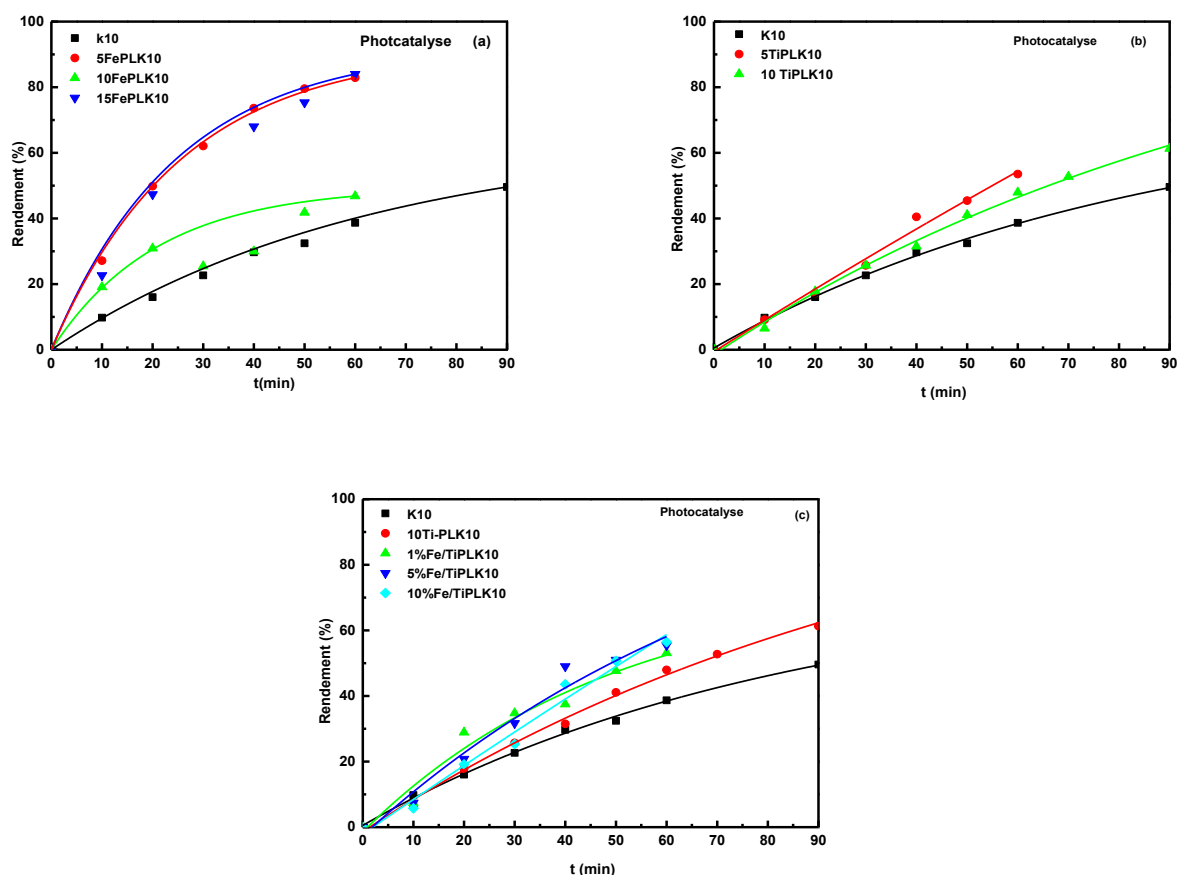


Figure V-3: Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile K10 par photocatalyse

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : 6-8$$

-Procédé photo-Fenton (hybride)

La figure V-4 illustre l'évolution temporelle de l'efficacité de dégradation du Rouge Congo (RC) par le procédé photo-Fenton, en présence des matériaux que nous avons synthétisés.

Nous remarquons que l'argile K10 non modifiée présente une activité catalytique intéressante par rapport aux procédés Fenton-like et photocatalyse, avec un rendement de dégradation de 86 % (Figure V-4-a). L'ajout de 5mmol de fer (5 Fe-PLK10) améliore le rendement qui atteint 94 %, grâce à la génération accrue des radicaux actifs et à sa surface spécifique élevée ($236 \text{ m}^2/\text{g}$) ainsi qu'à son énergie de gap convenable (2,18 eV). En revanche la teneur en fer de 10mmol (10Fe-PLK10), entraîne une baisse de rendement à 87 %, corrélée à une réduction drastique de la surface spécifique ($161 \text{ m}^2/\text{g}$)

accompagnée d'une augmentation de sa taille cristalline (71,47 nm) ainsi d'une élévation de sa valeur de gap (2,28 eV). A 15mmol de fer (15 Fe-PLK10), le rendement redevient 93 %, sachant que ce catalyseur dispose d'une surface spécifique de 221 m²/g. Ces observations mettent en évidence l'impact des propriétés structurales sur l'activité catalytique vue que le rendement a diminué avec l'augmentation de la taille cristalline des catalyseurs x Fe-PLK10 (Tableau III-6) traduisant probablement une agglomération des feuilletts argileux, ou une réorganisation structurale induite par l'introduction des cations ferriques dans l'espace interfoliaire. Une recherche a montré que des échantillons de TiO₂ dopés au fer présentaient des structures mésoporeuses avec des surfaces spécifiques élevées favorisant la dégradation du tartrate de métoprolol [289].

La figure V-4-b, révèle que les catalyseurs à base de l'argile K10 intercalée au titane montrent un comportement optimal en photo-Fenton hétérogène par rapport aux procédés de Fenton et photocatalyse. Le 5 Ti-PLK10 présente un rendement de 71 % plus faible que celui donné par le support tout seul (K10), ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de TiO₂ soit trop faible pour capter efficacement les rayons UV et produire suffisamment de radicaux. Dans ce cas, le TiO₂ ne fait qu'occuper et bloquer quelques sites actifs du support en diminuant ainsi son activité catalytique. En revanche, avec 10mmol de titane (10 TiPLK10), le rendement était meilleur et passe de 86 % à 90 %, cette teneur optimale de TiO₂ permet une bonne absorption des UV et donc une production maximale des radicaux (3,86 eV (K10) → 1,92 eV (10 Ti-PLK10)) en plus de sa petite taille cristalline qui est estimée être de l'ordre de 20 nm, suggérant un effet délamellant ou dispersant du Ti au sein de la structure argileuse ($D_{K10} = 24,64$ nm). A 15 mmol (15 TiPLK10), une surcharge en TiO₂ a probablement conduit à l'agrégation des particules de titane et donc réduire la surface poreuse disponible pour l'adsorption du RC.

Pour les catalyseurs à base d'argile K10 intercalée au titane et supportée de fer (x % Fe/Ti-PLK10) (Figure V-4-c), nous avons constaté que le support 10 Ti-PLK0 utilisé seul dans le procédé photo-Fenton a permis d'obtenir un rendement élevé de dégradation du RC atteignant 90 %. Son imprégnation avec différentes teneurs en fer (1 %, 5 % et 10 %) a permis les observations suivantes : 1 % Fe/10 Ti-PLK10 et 5 % Fe/10 Ti-PLK10 ont donné des rendements presque identiques ; de 89 % et 91 %, tandis qu'une légère baisse à 84 % a été observée pour 10 % Fe/10 Ti-PLK10 (tableau V- 2). Ces résultats s'expliquent bien par le passage des énergies de gap de 1,92 eV et 1,54 eV (1 % Fe/10 Ti-PLK10 et 5 % Fe/10 Ti-PLK10) à 2,0 eV (10 % Fe/10 Ti-PLK10), confirmant aussi qu'un excès en teneur de fer peut être contre-productif [7], ainsi qu'à la différence de taille cristalline entre le 1 % Fe/10 Fe-PLK10 et le 10 % Fe/10 Fe-PLK10 (5,95 nm vs 14,83 nm respectivement).

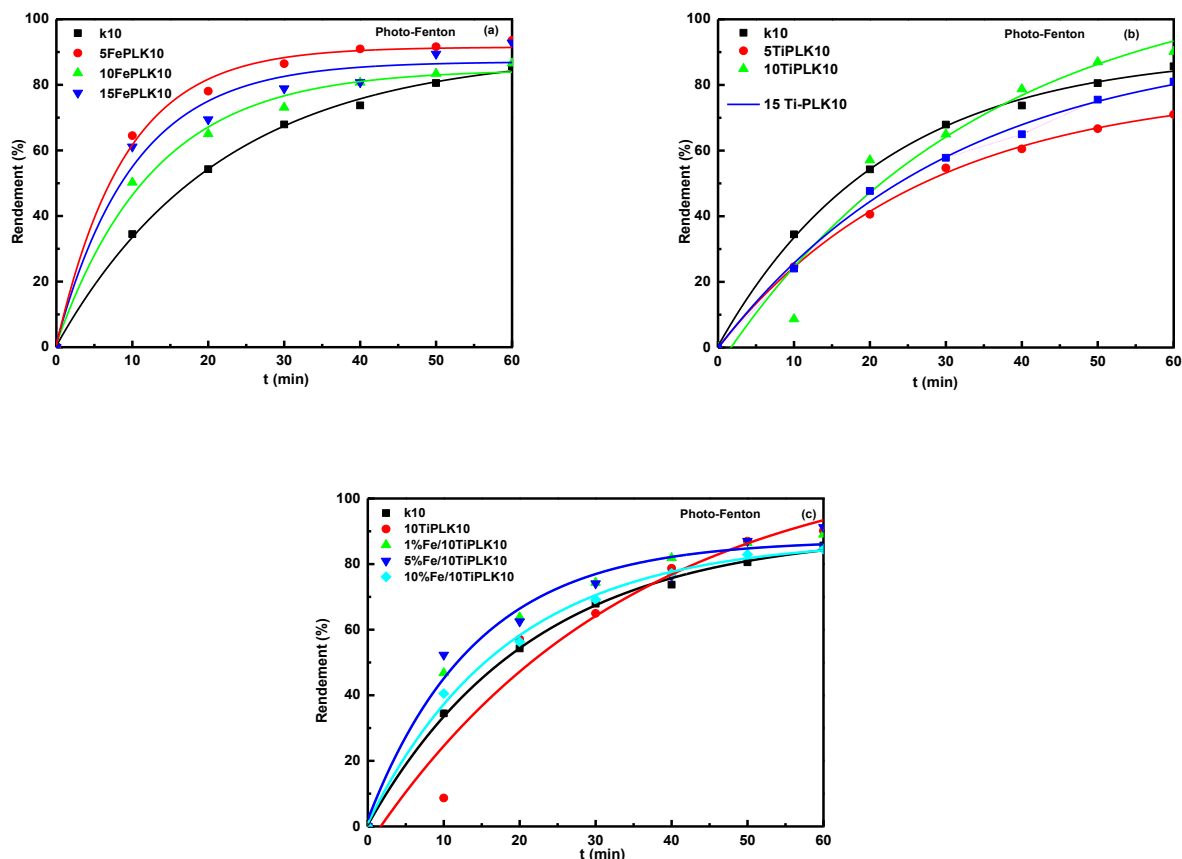


Figure V-4: Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile k10 par photo-Fenton

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066, \text{pH} : 6-8$$

2-Catalyseurs à base d'argile naturelle acidifiée Ht :

-Procédé Fenton-like :

Le rendement de dégradation du RC par le procédé Fenton-like en fonction du temps est représenté sur la figure V-5.

Dans ce procédé, tous les catalyseurs n'ont pas fait preuve d'une grande efficacité (voir Figure V-5 a,b,c). Le 5 Fe-PLHt a donné le meilleur taux de dégradation, mais il n'a pas dépassé les 30 %.

Les catalyseurs à base d'argile naturelle intercalée au fer (x Fe-PLHt) ont montré les meilleurs rendements en les comparant aux autres catalyseurs. Ces rendements variaient entre 8 et 30 %. Cela pourrait s'expliquer par l'action combinée des ions de fer intercalés dans l'argile et de l'oxydant dans la réaction de Fenton.

Cependant, les matériaux à base d'argile naturelle intercalée au titane ont montré des rendements quasiment nuls (entre 0 et 4 %) (Figure V-5 b). Ces mêmes résultats ont été observés pour les catalyseurs à base d'argile commerciale K10 (x Ti-PLK10).

De plus, les échantillons à base d'argile naturelle intercalée au titane et imprégnée de fer (x % Fe/10Ti-PLHt) ont été totalement inefficaces dans le procédé Fenton-like (Figure V-5 c).

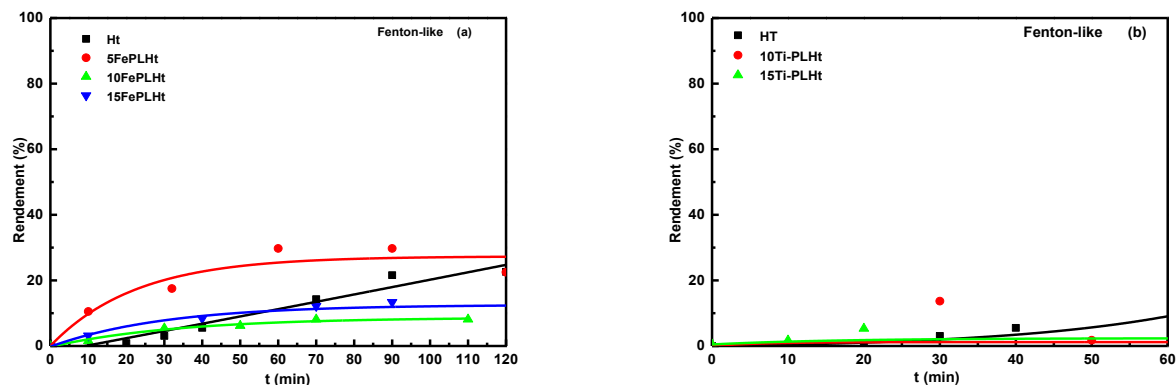


Figure V-5 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par le procédé Fenton

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : 6-8$$

-Procédé photocatalytique :

Dans la Figure V-6, on peut observer la progression temporelle de la dégradation du RC par photocatalyse, en employant les matériaux synthétisés. Pource procédé, les rendements de dégradation du Rouge Congo (RC) n'étaient, eux aussi, pas très élevés.

La figure V-6-a illustre les taux de dégradation obtenus par les catalyseurs x Fe-PLHt. Nous avons observé une augmentation significative du rendement du support seul après l'intercalation de fer. Le rendement est passé de 27 % pour le support brut à 43 % avec le catalyseur 10 Fe-PLHt.

En se basant sur les données des bandes interdites de nos échantillons (présentées dans le tableau V-3), nous pouvons attribuer cette amélioration du rendement à la réduction de l'énergie de bande interdite (gap), qui passe de 3,89 eV pour la Ht brute à (2,46) eV pour la Ht intercalée au fer (10 Fe-PLHt). En intercalant l'argile naturelle acidifiée avec du titane, le rendement par photocatalyse est monté jusqu'à 43 % en présence du 15 Ti-PLHt. Ceci s'explique par la contribution des ions titane et des rayonnements UV dans le processus photocatalytique.

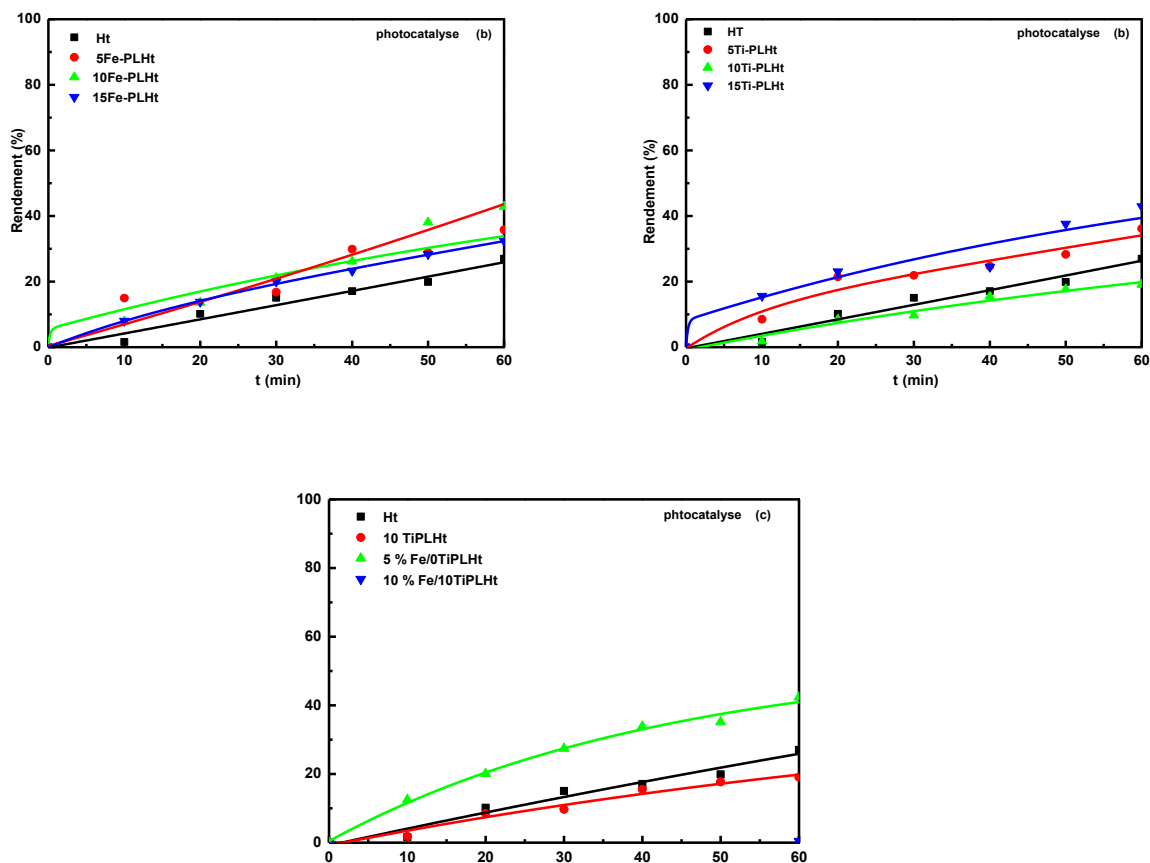


Figure V-6 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par photocatalyse

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : 6-8$$

Cependant, l'imprégnation du fer sur le 10 Ti-PLHt (Figure V-6-c) a entraîné une baisse significative du rendement. Le catalyseur 10 % Fe/10Ti-PLHt a montré un rendement très faible (1 %). À l'inverse, le rendement a bondi à 42 % dans le cas du 5 % Fe/10Ti-PLHt et du 1 % Fe/10Ti-PLHt. Cette amélioration du rendement peut être expliquée par la faible énergie de gap que renferment ces matériaux (1,72 eV). En fait, une surface spécifique plus grande procure davantage de sites actifs. Cela facilite la séparation des paires électron-trou (générées par la lumière) et leur transfert vers la surface du catalyseur, réduisant ainsi leur recombinaison et augmentant l'efficacité photocatalytique globale.

Il est important de noter que, pour le procédé photocatalytique, les catalyseurs à base d'argile commerciale se sont avérés plus efficaces que ceux à base d'argile naturelle.

-Procédé photo-Fenton :

L'évolution du rendement de dégradation du RC par le procédé photo-Fenton, en utilisant les matériaux synthésés, est illustrée par la figure V-7.

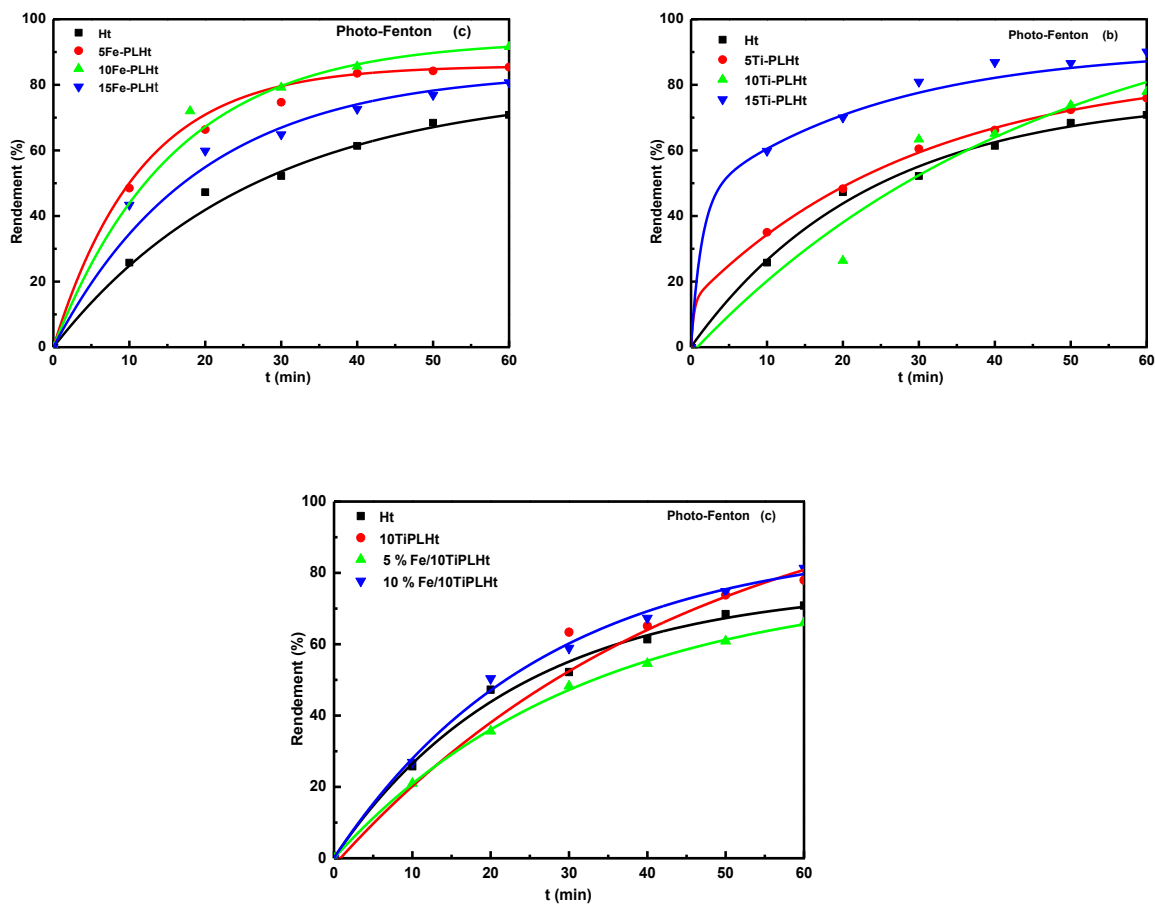


Figure V-7 : Cinétique de dégradation du RC sur les différents catalyseurs à base d'argile naturelle par le procédé photo-Fenton

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : 6-8$$

Contrairement aux autres procédés déjà cités, le photo-Fenton a révélé des rendements meilleurs en dégradation du RC pour la plupart des catalyseurs, et ceci grâce à la présence simultanée de ces matériaux, des rayonnements UV et de l'oxydant, ce qui accélère et accrut la génération des radicaux actifs et donc améliore le rendement de dégradation du RC par ce procédé.

Le taux de dégradation du support (Ht) s'est amélioré et a atteint 71 %. Les matériaux à base d'argile naturelle intercalée au fer (Figure V-7-a), présentaient les meilleurs rendements (81 % à 92 %) grâce à la grande surface spécifique qu'ils impliquent et à la réduction à la fois de leurs bandes interdites ($E_{g\text{Ht}} = 3,89 \text{ eV} / E_{g10\text{FePLHt}} = 2,46 \text{ eV}$) favorisant ainsi l'excitation des électrons de la bande de valence et donc la contribution dans la production des radicaux et de leurs tailles cristallines (9,82 nm) ce qui suggère qu'une délamellation probable a eu lieu.

Pour les catalyseurs à base d'argile naturelle intercalée au titane, nous remarquons qu'ils sont les plus efficaces dans ce procédé en donnant des rendements croissants (Figure V-7-b) en dégradation du colorant Rouge Congo. L'augmentation de la teneur en titane a entraîné une augmentation parallèle des rendements en dégradation du RC.

Concernant les catalyseurs à base d'argile Ht intercalée au titane et imprégnée de fer (figure V-7-c), nous avons noté des résultats variés pour la dégradation du RC. Le catalyseur 5% Fe/10Ti-PLHt a montré un rendement plus faible (66 %) que l'argile Ht seule (71 %). Cependant, le catalyseur 10 %Fe/10Ti-PLHt a surpassé l'argile brute avec un rendement de 81 %. Ceci peut être expliqué par son énergie de gap étroite (1,95 eV) et sa surface spécifique considérable (312 m²/g), favorisant une meilleure adsorption du RC, une génération efficace de porteurs de charge et une diminution de leur recombinaison augmentant ainsi l'efficacité globale.

Le tableau V-2, présente les résultats en rendement de dégradation du RC par chaque procédé POA ainsi que les énergies des bandes interdites.

Tableau V-2: Rendements en dégradation du RC obtenus avec les différents catalyseurs

Catalyseurs	Rendement (%)			Eg (eV)
	Fenton	Photo-catalyse	Hybride	
Catalyseurs à base de K10				
Argile K10	10	39	86	3,86
5Fe-PLK10	8	83	94	2,18
10Fe-PLK10	30	47	87	2,28
15Fe-PLK10	24	84	93	/
5Ti-PLK10	8	53	71	/
10Ti PLK10	2	48	90	1,94
15Ti PLK10	×	×	81	/
1% Fe/10 Ti-PLK10	01	53	89	1,92
5% Fe/10 Ti-PLK10	17	55	91	1,54
10% Fe/10 Ti-PLK10	04	57	84	2,00
Catalyseurs à base de Ht				
Ht	11	27	71	3,89
5Fe-PLHt	30	36	85	/
10Fe-PLHt	8	43	92	2,46
15Fe-PLHt	10	32	81	/
5Ti-PLHt	0	36	76	/
10Ti-PLHt	1	19	78	/
15Ti-PLHt	4	43	90	/
1% Fe/Ti-PLHt	0	42	00	2,03
5% Fe/Ti-PLHt	0	42	66	1,72
10% Fe/Ti-PLHt	0	01	81	1,95

En conclusion, on peut dire que le meilleur procédé dans le cas de tous nos catalyseurs est le procédé hybride (photo-Fenton), ceci est obtenu grâce à l'effet de synergie que présente ce dernier en

combinant entre tous les paramètres des deux autres procédés qui sont, le photocatalyseur, l'oxydant H_2O_2 et les rayonnements UV. Dans le cas des catalyseurs à base d'argile naturelle, le 10Fe-PLHt (dégradation = 92 %) se révélait être le meilleur, de même, pour les catalyseurs à base d'argile commerciale K10, le 5Fe-PLK10 (dégradation = 94 %) est le plus performant.

Donc les catalyseurs à base de l'argile intercalée au fer sont les plus efficaces en dégradation du RC par la réaction photo Fenton, ceci peut être attribué aux grandes surfaces spécifiques qu'ils renferment par rapport aux autres catalyseurs ($259 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le 10Fe-PLHt et $236 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le 5 Fe-PLK10). Ces catalyseurs à base des argiles intercalées au fer possèdent des diamètres de l'ordre de 90 \AA , qui facilitent la diffusion des molécules de colorant et des radicaux à l'intérieur des matériaux. Ceci peut être un paramètre avantageux si les surfaces spécifiques sont élevées, ce qui est le cas pour les matériaux x Fe-PLK10. Tandis que les pores de petite taille, peuvent bloquer l'accès aux sites actifs [291]. Les catalyseurs à base des argiles intercalées au titane, ont donné les rendements les plus faibles.

L'étude spectrale de la décoloration du RC par les deux meilleurs catalyseurs qui sont le 10 Fe-PLHt et 5 Fe-PLK10, est représentée sur les Figures ci-dessous :

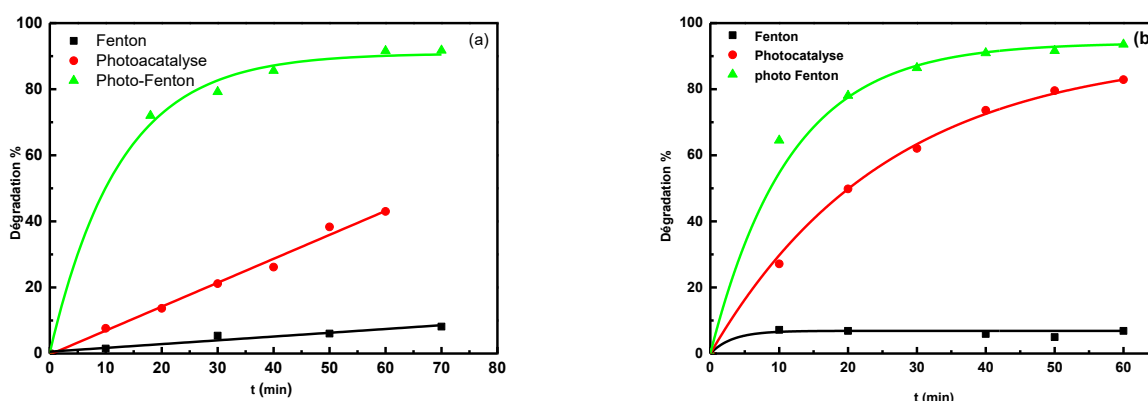


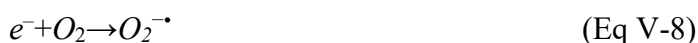
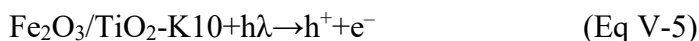
Figure V- 8: Dégradation du Rouge Congo par le 10 Fe-PLHt (a), 5 Fe-PLK10 (b) par les trois procédés catalytiques

$$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : \text{neutre}$$

La figure V-8 montre que le procédé hybride (photo Fenton) semble être le plus performant en dégradation du RC. Les rendements obtenus par les catalyseurs à base d'argile naturelle modifiée Ht, et à base de l'argile commerciale K10 (10Fe-PLHt et 5Fe-PLK10) sont 92 % et 94 % respectivement. Pour le procédé Fenton, nous remarquons qu'il reste toujours 92 % du RC dans le milieu réactionnel, alors que dans le cas du procédé photocatalytique, les quantités de RC non dégradées sont 57 % et 26 %.

Çağlaet *al.*[292], Hassanshahi et *al.*[293] ont trouvé les mêmes résultats en comparant les deux procédés Fenton et Photo-Fenton.

Le procédé photo-Fenton surpasse les procédés Fenton classique et photocatalyse, suite à l'interaction simultanée de la lumière UV, du fer et du peroxyde d'hydrogène, ce qui renforce considérablement l'activité oxydante en régénérant plus rapidement le fer (II) à partir du fer (III), donc une production prolongée et plus intense de radicaux actifs (équations V-5-équation V-14)[64].



-Etude de la stabilité du 5 Fe-PLK10 et 10 Fe-PLHt :

L'étude de la stabilité des catalyseurs 10Fe-PLHt et 5Fe-PLK10 dans le procédé photo-Fenton a été suivie par l'analyse SAA. Des conditions extrêmes (pH= 3 et 10) ont été adoptées pour bien étudier l'effet de lixiviation de nos matériaux (tableau V-3).

Tableau V-3 : Résultats de l'analyse par absorption atomique (SAA)

Catalyseur	pH	[RC] (M)	V _{oxydant} (μL)	Masse catalyseur (g)	Temps (min)	Fe lixivié (%)
5 Fe-PLK10	3	3,5.10 ⁻⁵	87	0,099	50	12
	10	3,5.10 ⁻⁵	87	0,099	50	3
10 Fe-PLHt	3	3,5.10 ⁻⁵	87	0,099	50	5
	10	3,5.10 ⁻⁵	87	0,099	50	0,7

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau V-4. Le catalyseur à base d'argile naturelle acidifiée 10 Fe-PLHt montre une lixiviation de 0,7 % (pH= 10) et 5 % (pH= 3) dans les conditions extrêmes. Par contre pour celui à base de K10, une lixiviation de 3 % (pH= 10) et 12 % (pH= 3) est notée. Ceci démontre que les deux échantillons sont stables et le système est hétérogène.

II.2. Optimisation de la dégradation du RC par un plan factoriel fractionnaire

II.2.1. Plan factoriel fractionnaire 2⁶⁻¹

Après avoir ciblé les deux meilleurs catalyseurs ainsi que le meilleur procédé, nous avons essayé d'optimiser ce dernier en adoptant la méthodologie des plans d'expériences moyennant les plans factoriels afin de trouver les meilleures conditions aboutissant aux meilleurs rendements en dégradation du RC par photo-Fenton. Cette étude nous conduit à estimer l'influence des facteurs mis en jeu ainsi que l'influence des interactions pouvant se produire entre ces facteurs. Pour ceci, six facteurs ont été choisis pour construire un plan factoriel fractionnaire à deux niveaux noté 2⁶⁻¹ (32 expériences). Cinq facteurs sont quantitatifs : pH, concentration du Rouge Congo [RC], masse du catalyseur, volume de l'oxydant H₂O₂, temps de réaction et un seul facteur est qualitatif : la nature du catalyseur (soit à base d'argile naturelle acidifiée Ht soit à base de l'argile commerciale K10). Le tableau V-4 présente le domaine expérimental retenu pour cette étude :

Tableau V-4: Facteurs quantitatifs et domaine d'étude

Variables	Facteurs	Niveaux		
		Bas (-1)	Centre(0)	Haut (+1)
A	pH	3,0	6,5	10,0
B	[RC] (mol/L)	3,5.10 ⁻⁶	1,93.10 ⁻⁶	3,5.10 ⁻⁵
C	V _{H2O2} (mL)	0,017	0,052	0,087
D	Masse _{catalyseur} (g)	0,033	0,066	0,099
E	Temps (min)	10	30	50

La fonction $f(x)$ est approximée par une fonction polynomiale et représente une bonne description de la relation entre les variables expérimentales et les réponses dans un domaine expérimental limité.

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + \text{résidu} \quad (\text{Eq V-15})$$

Les résultats du plan d'expériences sont représentés dans le tableau en dessous :

Tableau V-5: Plan factoriel fractionnaire 2⁶⁻¹ du 5Fe-PLK10 et 10Fe PLHt

Run	pH		concentration du CR		volume de H ₂ O ₂		Masse du catalyseur		Temps de réaction		Type du catalyseur		R
	A	/	B	mol L ⁻¹ (x 10 ⁻⁵)	C	µL	D	G	E	min	F =ABCDE	/	%
1	-1	3	-1	3,5	-1	17	-1	0,033	-1	10	-1	Ht	63
2	1	10	-1	3,5	-1	17	-1	0,033	-1	10	1	K10	80
3	-1	3	1	35	-1	17	-1	0,033	-1	10	1	K10	0
4	1	10	1	35	-1	17	-1	0,033	-1	10	-1	Ht	22
5	-1	3	-1	3,5	1	87	-1	0,033	-1	10	1	K10	50
6	1	10	-1	3,5	1	87	-1	0,033	-1	10	-1	Ht	88
7	-1	3	1	35	1	87	-1	0,033	-1	10	-1	Ht	24
8	1	10	1	35	1	87	-1	0,033	-1	10	1	K10	15
9	-1	3	-1	3,5	-1	17	1	0,099	-1	10	1	K10	54
10	1	10	-1	3,5	-1	17	1	0,099	-1	10	-1	Ht	77
11	-1	3	1	35	-1	17	1	0,099	-1	10	-1	Ht	18
12	1	10	1	35	-1	17	1	0,099	-1	10	1	K10	18
13	-1	3	-1	3,5	1	87	1	0,099	-1	10	-1	Ht	0
14	1	10	-1	3,5	1	87	1	0,099	-1	10	1	K10	77
15	-1	3	1	35	1	87	1	0,099	-1	10	1	K10	6
16	1	10	1	35	1	87	1	0,099	-1	10	-1	Ht	41
17	-1	3	-1	3,5	-1	17	-1	0,033	1	50	1	K10	78
18	1	10	-1	3,5	-1	17	-1	0,033	1	50	-1	Ht	91
19	-1	3	1	35	-1	17	-1	0,033	1	50	-1	Ht	14
20	1	10	1	35	-1	17	-1	0,033	1	50	1	K10	57
21	-1	3	-1	3,5	1	87	-1	0,033	1	50	-1	Ht	52
22	1	10	-1	3,5	1	87	-1	0,033	1	50	1	K10	97
23	-1	3	1	35	1	87	-1	0,033	1	50	1	K10	48
24	1	10	1	35	1	87	-1	0,033	1	50	-1	Ht	80
25	-1	3	-1	3,5	-1	17	1	0,099	1	50	-1	Ht	57
26	1	10	-1	3,5	-1	17	1	0,099	1	50	1	K10	95
27	-1	3	1	35	-1	17	1	0,099	1	50	1	K10	45
28	1	10	1	35	-1	17	1	0,099	1	50	-1	Ht	75
29	-1	3	-1	3,5	1	87	1	0,099	1	50	1	K10	84
30	1	10	-1	3,5	1	87	1	0,099	1	50	-1	Ht	89
31	-1	3	1	35	1	87	1	0,099	1	50	-1	Ht	45
32	1	10	1	35	1	87	1	0,099	1	50	1	K10	77

A l'issus de ces résultats, l'effet moyen ainsi que les effets d'interaction principaux des paramètres ont été déterminés à l'aide du logiciel Design Expert, pour les deux catalyseurs étudiés : l'argile naturelle acidifiée Ht et l'argile K10. L'analyse de la variance (ANOVA) a montré que le modèle proposé est globalement significatif, avec une valeur de $F = 13,61$, ce qui indique qu'il y a seulement 0,01 % de probabilité qu'un tel résultat soit dû au bruit aléatoire. Les valeurs de "Prob > F" inférieures à 0,05 montrent que les termes correspondants sont significatifs au niveau de confiance de 95 %. Cela signifie que les effets de ces facteurs ou interactions influencent de manière significative la réponse du système. Dans notre cas, les facteurs principaux A (pH), B (concentration en RC), E (temps), ainsi que les interactions AF, BC, BE, BF et ABE sont significatifs. Les valeurs de "Prob > F" comprises entre 0,05 et 0,10 indiquent une signification modérée, tandis que les valeurs supérieures à 0,10 correspondent à des termes non significatifs. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau V-6 :

Tableau V-6: Analyses de variance (ANOVA).

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F Value	p-value Prob> F	Conclusion
Modèle	26561,00	16	1660,06	13,61	< 0,0001	Significatif
A (pH)	6077,53	1	6077,53	49,81	< 0,0001	Significatif
B ([CR])	9350,28	1	9350,28	76,63	< 0,0001	Significatif
C (V-H ₂ O ₂)	26,28	1	26,28	0,22	0,6492	Non significatif
D (m _{cat})	0,031	1	0,031	2,561E-4	0,9874	Non significatif
E (time)	6356,28	1	6356,28	52,09	< 0,0001	Significatif
F(type de catalyseur)	63,28	1	63,28	0,52	0,4825	Non significatif
AB	157,53	1	157,53	1,29	0,2737	Non significatif
AE	38,28	1	38,28	0,31	0,5837	Non significatif
AF	603,78	1	603,78	4,95	0,0419	Significatif
BC	657,03	1	657,03	5,38	0,0348	Significatif
BD	536,28	1	536,28	4,40	0,0534	Significatif
BE	639,03	1	639,03	5,24	0,0370	Significatif
BF	712,53	1	712,53	5,84	0,0289	Significatif
DE	318,78	1	318,78	2,61	0,1268	Non significatif
EF	385,03	1	385,03	3,16	0,0959	Non significatif
ABE	639,03	1	639,03	5,24	0,0370	Significatif
Résidu	1830,22	15	122,01			
Total	28391,22	31				

Le modèle présente un coefficient de détermination suffisamment élevé ($R^2 = 0,93$), ce qui signifie que 93 % de la variabilité des réponses peut être expliquée par le modèle proposé. De plus, le R^2 prédictif de 0,70 correspond raisonnablement au R^2 ajusté de 0,86 ; ce qui indique également une bonne capacité prédictive du modèle. La précision adéquate mesure le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Le rapport obtenu est d'environ 12,13 ; ce qui indique un signal adéquat. Ces résultats impliquent que le modèle établi dans cette étude est acceptable et validé. L'analyse des données a permis d'obtenir une des facteurs :

$$\text{Dégradation (\%)} = 53,66 + 13,78 A - 17,09 B + 0,91 C - 0,031D + 14,09E + 1,41 F - 2,22 AB + 1,09 AE - 4,34 AF + 4,53 BC + 4,09 BD + 4,47 BE - 4,72 BF + 3,16 DE + 3,47 EF + 4,47 ABE \quad (\text{Eq V-16})$$

Cette expression mathématique (Équation V-16) représente le facteur de réponse, défini par le pourcentage d'efficacité de décoloration du Rouge Congo, obtenu à partir de la diminution de sa concentration après la réaction photocatalytique. Ce modèle explique parfaitement le domaine expérimental étudié, comme le montre la comparaison entre la représentation graphique des valeurs réelles et des valeurs prédites représentée sur la figure V-9. La bonne répartition des points autour de la droite de régression montre que le modèle présente une excellente capacité prédictive. La majorité des points étant proches de la droite, cela indique une faible erreur de prédiction. De plus, la variation des couleurs des points, probablement associée au rendement ou à un facteur expérimental, confirme que les valeurs élevées sont bien prédites. Cette observation est en accord avec la valeur élevée du coefficient de détermination ($R^2 = 0,93$), traduisant une forte corrélation entre les valeurs réelles et prédites et validant ainsi la performance du modèle.

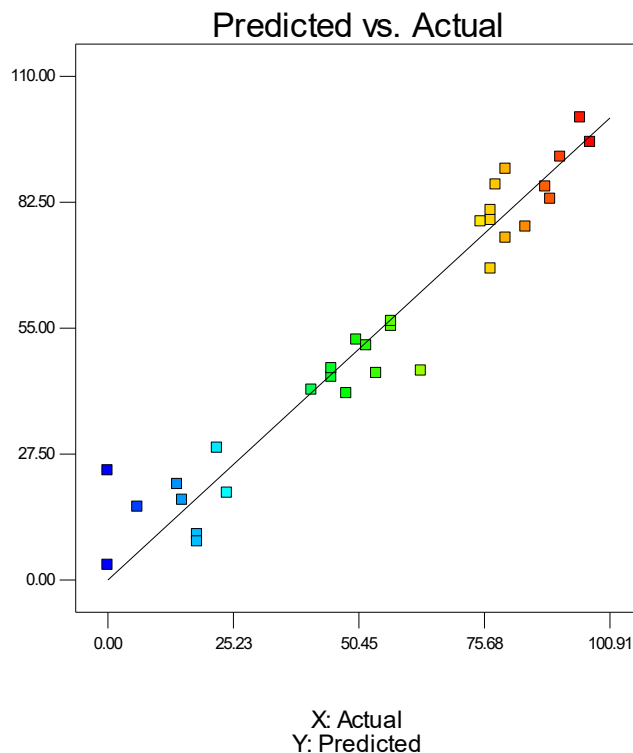


Figure V- 9: Plot des valeurs réelles vs valeurs prédites

Selon l'équation (V-16), la concentration en RC a un effet significatif sur la dégradation du colorant, cet effet est négatif ($-17,09$). Cela signifie que l'efficacité de la dégradation du RC est inversement affectée par la concentration initiale du colorant. Ce résultat s'explique par le fait qu'à mesure que la concentration du colorant augmente, le taux de formation des radicaux n'augmente pas de manière proportionnelle [294]. De plus, à faible concentration en colorant, les sites actifs à la surface du catalyseur sont plus accessibles, et la pénétration des photons lumineux actifs dans le mélange devient plus facile. Il convient également de souligner qu'à des concentrations plus élevées du colorant, d'autres phénomènes, tels que sa dimérisation et la formation de complexes, peuvent compliquer davantage le mécanisme de réaction. Le temps, qui est le deuxième facteur le plus important, a un effet positif ($+14,09$). Cela indique que des temps d'exposition plus longs conduisent à une meilleure efficacité de dégradation. En effet, l'augmentation du temps d'exposition entraîne la dégradation d'un plus grand nombre de molécules de colorant RC. De même, la valeur du pH a un effet significatif sur l'efficacité de la réaction; son effet est positif ($+13,78$).

Il a été révélé que les conditions alcalines sont plus favorables que les conditions acides pour la dégradation du colorant RC. Cela est probablement dû à l'auto-association partielle des monomères CR en dimères anioniques en arrangement face à face qui minimise leur interaction hydrophobe avec l'eau, ce phénomène est plus fréquent à des valeurs de pH acides [129]. En outre, l'hydrophilie et la solubilité du RC augmentent toutes les deux dans la plage de pH entre 6 et 10. Il est donc possible d'affirmer que

l'efficacité de la décoloration du RC est meilleure à pH neutre et alcalin [295]. Il a également été constaté que le type de catalyseur (F), le volume de l'oxydant (C) et la masse du catalyseur (D) ne sont pas influents (voir tableau V-6), ce qui nous laisse dire que notre argile naturelle acidifiée Ht est très comparable en terme d'efficacité à l'argile K10. Cependant, ils peuvent être considérés comme modérément importants lorsqu'ils sont combinés à la concentration en RC (B). En réalité, l'interaction la plus importante à mentionner est celle entre la concentration en RC et le type de catalyseur (BF) ; elle est négative (-4,72). La deuxième interaction la plus importante est celle entre la concentration en RC et le volume d'oxydant (BC) ; elle est positive (+4,53). La troisième interaction est celle entre la concentration en RC et le temps (BE) ; elle est positive (+4,47). L'interaction entre la concentration en RC et la masse du catalyseur (BD) est également positive (+4,09). Une autre interaction significative est celle entre la valeur du pH et le type de catalyseur (AF) (-4,34). Cependant, les facteurs F, C et D, ainsi que les interactions EF, DE, AB et AE, sont tous non significatifs. Sur la base des résultats obtenus dans le tableau V-6

L'équation (V-16) devient alors :

$$\text{Dégradation (\%)} = 53,66 + 13,78 A - 17,09 B + 14,09 E - 4,34 AF + 4,53 BC + 4,09 BD + 4,47 BE - 4,72 BF + 4,47 ABE \quad (\text{Eq V-17})$$

La figure V-10 donne une représentation graphique en trois dimensions (3D) de l'effet des interactions significatives entre deux facteurs sur la décoloration du colorant Rouge Congo (RC).

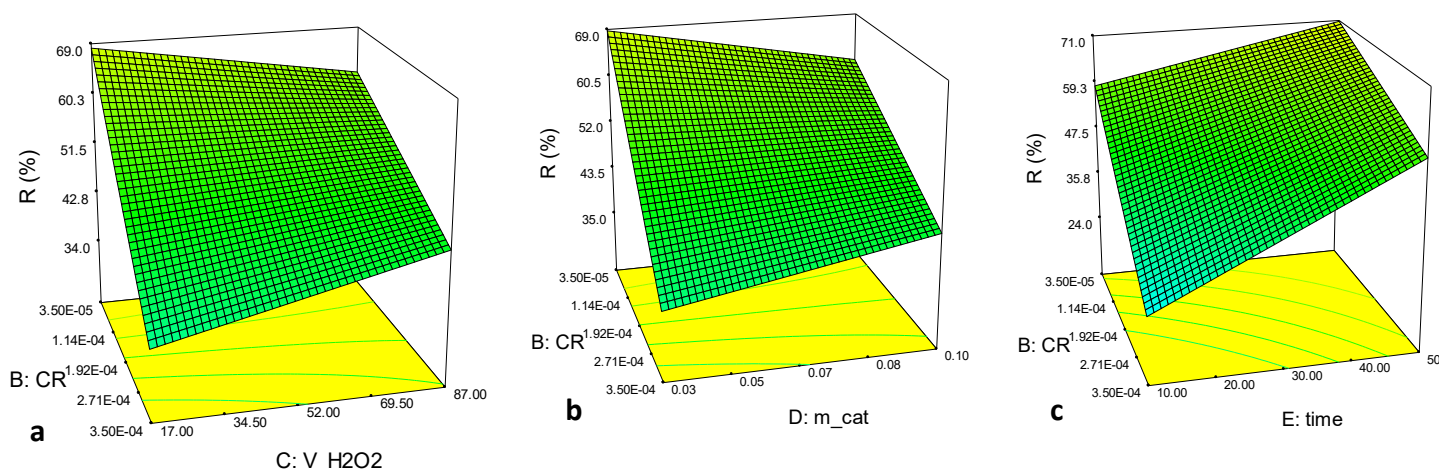
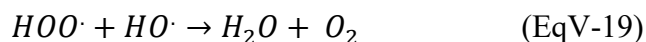
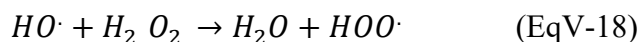


Figure V-10: Surface de réponse des interactions significatives donnée par Expert Design

La figure V-10 (a) illustre la variation de l'efficacité de la décoloration en fonction des changements de concentration du RC et du volume de H₂O₂. Comme déjà mentionné, la concentration en RC a un effet négatif sur la dégradation du colorant. Pour de faibles concentrations en RC, l'efficacité de la décoloration (R) augmentait lorsque le volume de H₂O₂ diminuait. Ceci peut s'expliquer comme suit :

pour la photodégradation de fortes concentrations du colorant RC, la réaction nécessite une grande quantité de H₂O₂, ce qui justifie l'augmentation du rendement avec l'augmentation de H₂O₂. En revanche, pour de faibles concentrations du colorant, la réaction photo-Fenton nécessite une plus petite quantité, car une concentration excessive en peroxyde d'hydrogène peut agir comme un piègeur de radicaux hydroxyles et entraîner leur recombinaison, comme l'expriment les équations (EqV1) et (EqV2) [296] :



Il est important de noter que l'évolution du rendement (R) avec la variation de la masse du catalyseur et la concentration en RC (FigureV-10 (b)) est similaire à celle observée avec la variation du volume de H₂O₂ et la concentration en RC. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation est élevée, lorsque la concentration en RC et la masse du catalyseur sont faibles. Cela peut être dû au fait qu'une concentration élevée du catalyseur peut réduire la pénétration des rayons UV dans la solution [297]. Vu que le facteur temps (E) possède la valeur codée (+1), le rendement est optimisé à 50 min (**tableau V-3**). Ainsi, l'interaction BE (FigureV- 10(c)) démontre que le meilleur rendement, de dégradation du RC est obtenu lorsque la concentration en RC est faible ($3,5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et le temps est maximale (50 min).

D'autre part, la figureV-11 présente les interactions BF (concentration du RC-type de catalyseur) et AF (pH- type de catalyseur). Dans l'interaction BF (FigureV-11-a), les deux catalyseurs montrent des rendements élevés pour des concentrations en RC faibles. Le rendement obtenu en présence du catalyseur 5Fe-PLK10 est plus élevée (81,6 %) que celui noté en présence du 10 Fe-PLHt (62,3 %). Cependant, à partir des concentrations supérieures à $2,8.10^{-4} \text{ M}$, le catalyseur 10 Fe-PLHt donne un rendement meilleur (40,03 % vs 47,7 %).

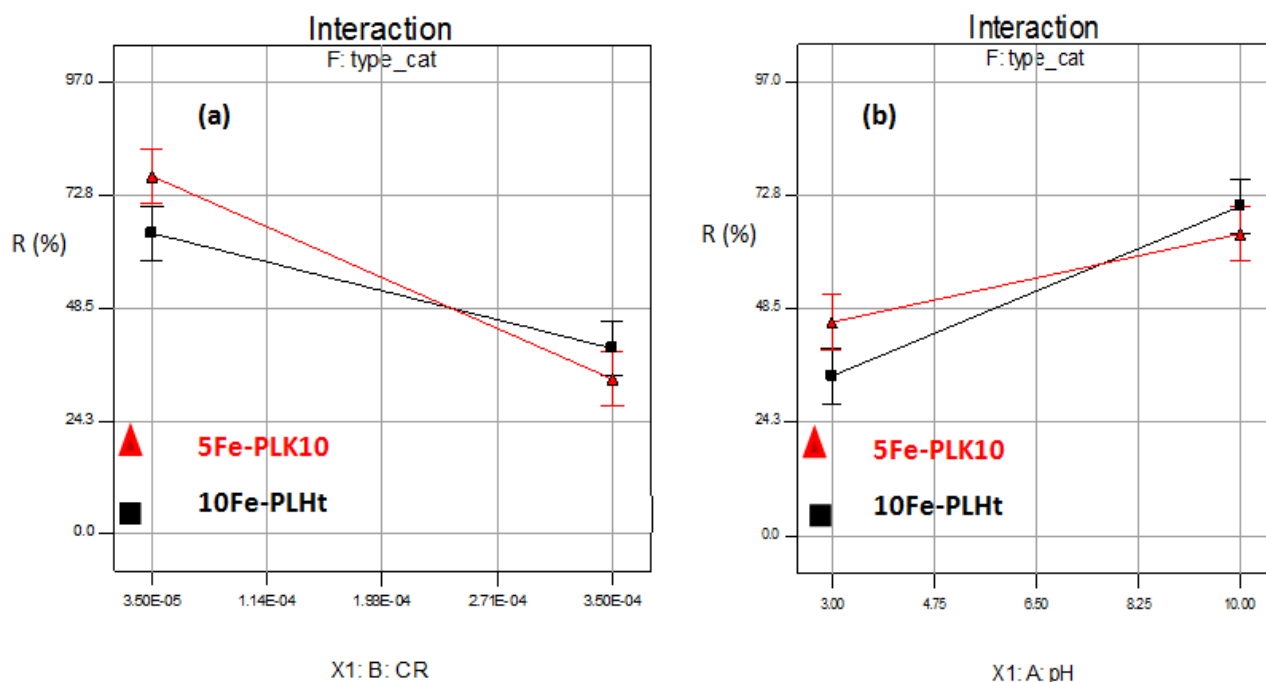


Figure V-11 : Surface de réponse en 2D pour les interactions significantes BF(a) et AF(b)

La charge de surface du catalyseur, qui varie avec le pH, joue un rôle important dans le processus d'adsorption-désorption précédant la dégradation du colorant RC qui commence principalement à partir des molécules adsorbées, car elles sont plus accessibles aux radicaux produits. La figure (V-11-b), qui illustre l'interaction AF (pH- type de catalyseur), montre que les deux catalyseurs présentent un rendement élevé pour des pH alcalins. Bien que 5Fe-PLK10 soit plus efficace pour la décoloration à faible pH (46,2 % vs 35,4 %), 10Fe-PLHt montre une meilleure performance (64,7 % vs 70,8 %) à pH élevé.

La technique d'optimisation numérique a été appliquée pour déterminer les conditions optimales de la photodégradation du colorant RC. Le tableau V-7 présente les conditions optimales données par le logiciel Design-Expert 7.0.0 :

Tableau V-7 : Conditions opératoires optimales

	pH	[CR] (mol L ⁻¹)	V _{H2O2} (μL)	m _{Catalyseur} (g)	t (min)	Type du catalyseur	R (%)
Solution 3	10	3,50×10 ⁻⁵	21,55	0,03	43,2	5Fe-PLK10	100
Solution 23	9,98	3,50×10 ⁻⁵	17,00	0,03	24,53	10Fe-PLHt	92,6

Nous avons sélectionné les solutions offrant les meilleurs taux de dégradation (FigureV-12) et dont les facteurs sont les plus proches possible.

Dans des conditions optimales, le catalyseur 5 Fe-PLK10 a atteint une efficacité de dégradation de 100 %. En comparaison, le 10 Fe-PLHt a montré une efficacité de 92,6 %. Les résultats théoriques confirment que ce rendement de 92,6 % est le maximum atteignable pour le catalyseur 10 Fe-PLHt. Les conditions optimales pour y parvenir sont très similaires à celles de l'essai 18 (Tableau V- 5), à la différence que le temps de réaction était de 50 minutes pour l'essai 18, contre 24,53 minutes pour la solution 23.

La courbe cinétique expérimentale de l'essai 18 (FigureV-13) indique une efficacité de dégradation d'environ 91 % à 25 minutes (palier), ce qui est en excellent accord avec la valeur de 92,3 % prédite par le plan factoriel fractionnaire.

Ainsi, les conditions optimales pour obtenir le rendement de 100 % avec le 5Fe-PLK10 sont très comparables à celles de l'essai 22 (Tableau V- 5). La principale différence réside dans le volume de l'oxydant : 87 µL pour l'essai 22 contre 22 µL pour la solution 3.

En résumé, la concordance des résultats pour les deux matériaux valide la précision de notre modèle prédictif.

Bien que l'efficacité optimale du 5 Fe-PLK10 (100 %) soit légèrement supérieure (environ 7 %) à celle du 10 Fe-PLHt (92,6 %), ce dernier est plus économique en termes de volume d'oxydant (17 µL Vs 21,55 µL) et de temps de réaction (24,53 min Vs 43,20 min) (Figure V-12). En conclusion, le **catalyseur 10Fe-PLHt est aussi efficace que le 5Fe-PLK10.**

Number	pH	CR	V_H2O2	m_cat	time	type_cat	R (%)	Desirability	
1	10.00	4.48E-05	18.60	0.05	49.89	K10	100.8	1.000	Selected
2	10.00	3.60E-05	25.04	0.10	49.95	K10	100.0	1.000	
3	10.00	3.50E-05	21.55	0.03	43.20	K10	100.1	1.000	
4	9.42	3.87E-05	17.16	0.06	49.88	K10	100.1	1.000	
5	9.97	3.62E-05	36.78	0.04	49.57	K10	100.3	1.000	
6	9.35	3.52E-05	17.43	0.07	49.99	K10	100.0	1.000	
7	9.98	4.24E-05	20.62	0.09	49.95	K10	100.1	1.000	
8	9.44	3.50E-05	17.02	0.08	49.99	K10	100.0	1.000	
9	10.00	3.77E-05	19.81	0.04	44.44	K10	100.1	1.000	
10	9.55	3.66E-05	17.12	0.08	49.97	K10	100.2	1.000	
11	10.00	3.75E-05	17.00	0.08	46.90	K10	99.4	0.994	
12	9.24	3.51E-05	17.00	0.03	45.13	K10	99.3	0.993	
13	10.00	3.50E-05	53.36	0.07	50.00	K10	98.0	0.980	
14	8.26	3.50E-05	30.89	0.03	50.00	K10	97.3	0.973	
15	10.00	3.50E-05	64.35	0.07	50.00	K10	96.9	0.969	
16	10.00	3.51E-05	67.13	0.03	47.64	K10	96.9	0.969	
17	10.00	3.50E-05	64.24	0.08	50.00	K10	96.7	0.967	
18	10.00	3.50E-05	74.39	0.05	50.00	K10	96.5	0.965	
19	10.00	3.50E-05	66.20	0.08	50.00	K10	96.2	0.962	
20	10.00	3.59E-05	73.33	0.09	49.92	K10	95.1	0.951	
21	6.75	3.50E-05	17.00	0.06	50.00	K10	94.4	0.944	
22	7.09	4.68E-05	17.00	0.04	50.00	K10	93.9	0.939	
23	9.98	3.50E-05	17.00	0.03	24.53	H-mont	92.6	0.926	

Figure V-12 : Les 23 premières solutions pour 2 combinaisons de niveaux de facteurs catégoriels données par le logiciel Design-Expert 7.0.0

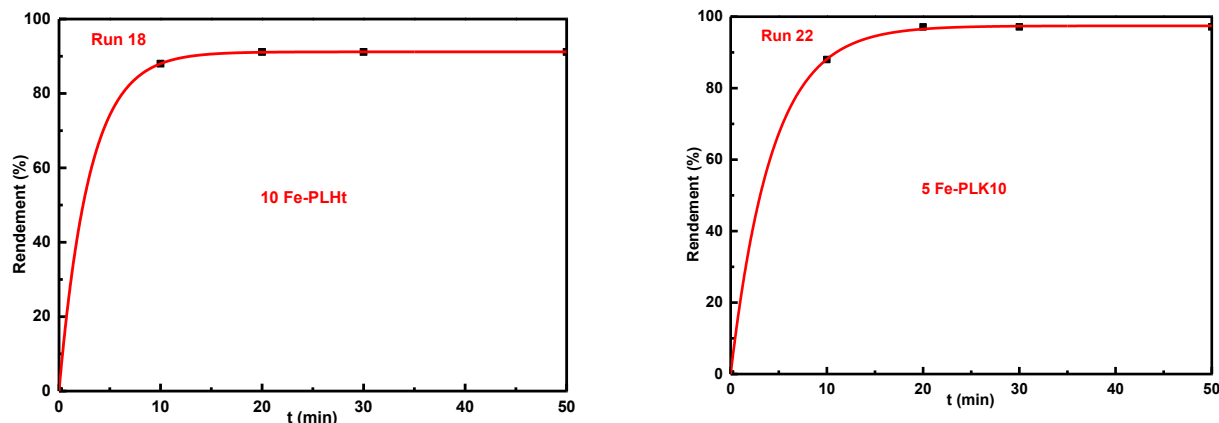


Figure V-13 : Présentation des courbes cinétiques (Run 18/22) du tableau V-5

A la lumière des résultats obtenus par le plan d'expériences, nous avons choisis le catalyseur à base d'argile commerciale 5Fe-PLK10 pour terminer notre étude.

II-3. Etude analytique

II-3-1. Stabilité catalytique et recyclage

L'étude de stabilité du catalyseur 5Fe-PLK10 est réalisée comme suite : 0,066 g de catalyseur est ajouté à 100 mL d'une solution de RC ($3,5 \cdot 10^{-5}$ M). L'ensemble est porté sous agitation pendant 30 min pour établir l'équilibre d'adsorption. Après 30 min, 0,052 mL de H_2O_2 est ajouté au mélange et les irradiations UV sont lancées. Le temps de la réaction photo-Fenton a été fixé à 30 min. A la fin du cycle 1, la solution colorée est filtrée et le catalyseur a été réutilisé de nouveau avec une solution fraîche de RC. Ainsi, selon le même protocole et sous les mêmes conditions, trois autres cycles ont été réalisés. Des prélèvements sont faits puis dosés par spectroscopie UV-visible dont les échantillons de t_f ont été également passés en analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Nous avons analysé aussi le catalyseur 5 Fe-PLK10 pour déterminer la quantité de fer intercalée dans le support K10. L'analyse a révélé que 88 % de fer a été réellement intercalé ce qui vaut 4,4 mmol. Ainsi, le taux de fer lixivié après chaque cycle a été identifié. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau V-8.

Le tableau V-8 et la figure V-14 montrent que le catalyseur 5 Fe-PLK10 présente une bonne stabilité sur 4 cycles. La concentration en ions de fer n'a que très peu diminué dans la solution (passant de 1,34 ppm à 0,1 ppm entre le premier et le quatrième cycle), ce qui suggère que le catalyseur est resté majoritairement solide et que le système est resté hétérogène. Le rendement de dégradation, initialement égale à 96 %, a diminué à 83 % au quatrième cycle. Cette diminution peut être attribuée à une perte de masse du catalyseur lors des étapes de filtration entre les cycles successifs. Cette perte de matière active réduit la quantité de sites catalytiques disponibles, contribuant ainsi à la baisse de l'efficacité photocatalytiques.

Tableau V-8: Stabilité du catalyseur aux différents cycles

Catalyseur	Concentration du Fe (mmol)	Pourcentage en Fe (%)	
5 mmol Fe-PLK10	4,4	88	
Cycle	% dégradation	[Fe ³⁺] (mg/L)	Fe ³⁺ (%)
1	96	1,34	0,54
2	96	0,99	0,40
3	91	0,27	0,11
4	83	0,10	0,04

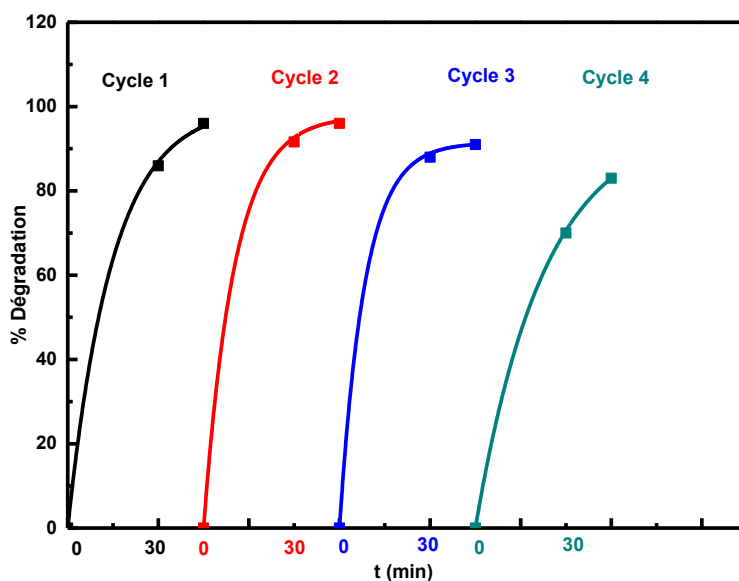


Figure V-14 : Photo dégradation cyclique du RC : évolution du pourcentage de dégradation de RC en fonction du temps durant 4 cycles. ($T_{\text{amb}} = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 7$)

II-3-2. Influence de la calcination sur la dégradation du RC par 5Fe-PLK10

Dans cette section, nous allons étudier l'effet de calcination du catalyseur 5 Fe-PLK10 sur la dégradation du RC par réaction photo Fenton en milieu hétérogène. Pour ce faire, ce matériau a été utilisé dans le procédé photo-Fenton décrit précédemment, en étant non calciné (séché seulement à $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$), (l'échantillon a été symbolisé 5 Fe-PLK10-C0). Puis, le catalyseur a été calciné une fois après son séchage, à $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un palier de 2h et un pas de $2 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (5Fe-PLK10-C1). Ensuite, le 5Fe-PLK10-C1 a été re-calciné sous les mêmes conditions et utilisé dans la réaction (5Fe-PLK10-C2). De la même manière, le catalyseur a été calciné pour la 3^{ème} fois sous les mêmes conditions (5 Fe-PLK10-C3). La figure V-14 présente les rendements obtenus en dégradation du RC.

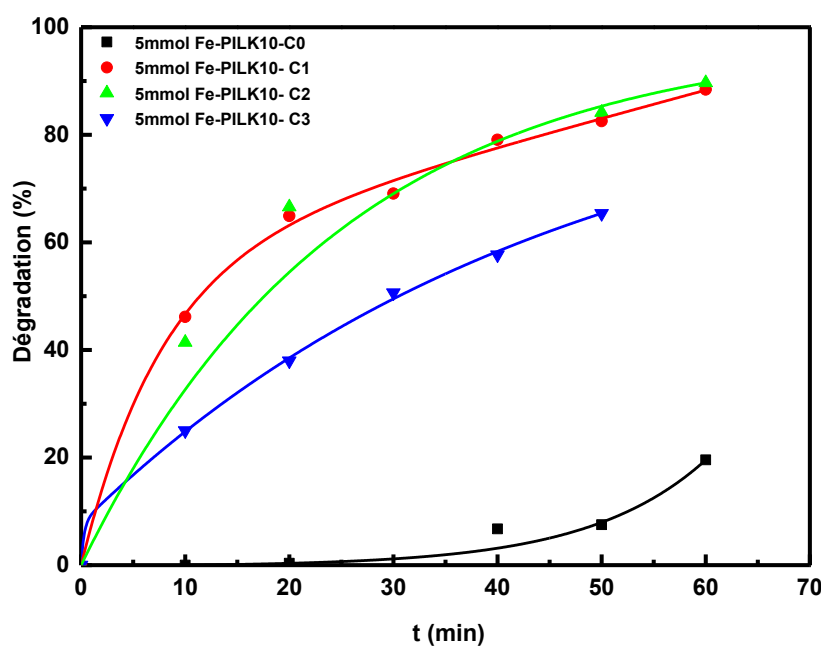


Figure V- 15: Influence de la calcination du 5 Fe-PLK10 sur le taux de dégradation du RC par photo-Fenton hétérogène

$$[\text{RC}]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}, V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,052 \text{ mL}, m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}, \text{pH} : \text{normal}$$

D'après la figure V-15, nous remarquons que le catalyseur non calciné 5 Fe-PLK10-C0 a conduit à 20 % en dégradation du RC. Tandis que les matériaux 5 Fe-PLK10-C1 et du 5 Fe-PLK10-C2 ont dégradé le RC avec des rendements proches de 88 % et 90 % respectivement. Les résultats obtenus montrent

bien le rôle de la calcination du catalyseur dans la dégradation du RC par photo-Fenton [298]. Par contre, l'échantillon 5 Fe-PLK10-C3 n'a abouti qu'à un taux de 65 %.

L'analyse DRX de l'échantillon non calciné 5 Fe-PLK10-C0 révèle la présence du quartz de la K10 à $2\theta = 8,13^\circ$; $17,16^\circ$; $27,16^\circ$; $41,8^\circ$ et $49,6^\circ$, ce qui a conduit à la faible dégradation du RC. Par contre les diffractogrammes des échantillons 5 Fe-PLK10-C1 et 5 Fe-PLK10-C2 montrent la disparition du pic du quartz à $2\theta = 17,16^\circ$. Par conséquent, ces derniers ont montré les meilleurs rendements. Le diffractogramme du matériau 5Fe-PLK10-C3 quant à lui, conserve ce pic du quartz à $2\theta = 17,16^\circ$, ce qui peut expliquer la baisse du rendement de dégradation du RC.

Cette étude a révélé que la double calcination permet d'optimiser l'efficacité de dégradation du RC.

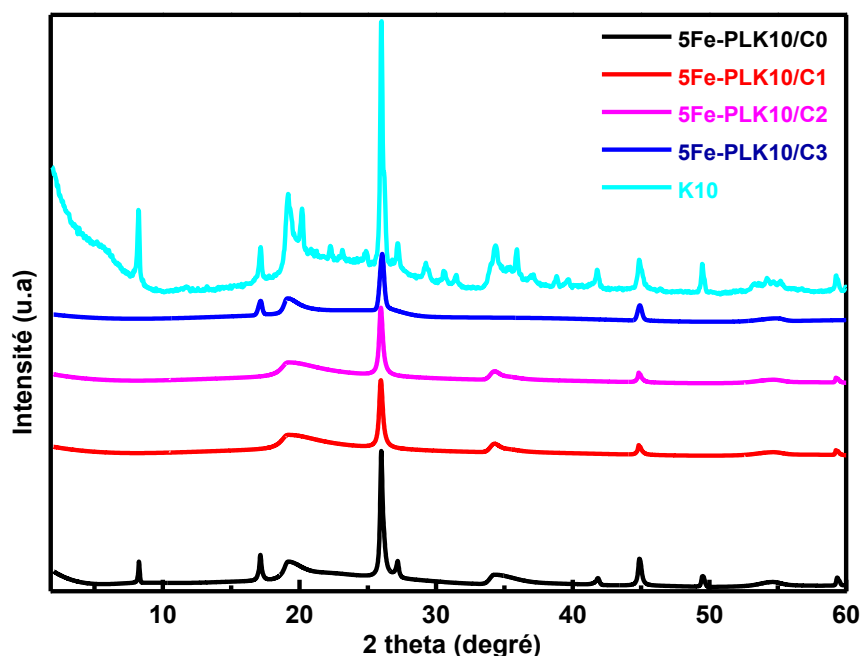


Figure V- 16: Diffractogramme RX des catalyseurs 5 Fe-PLK10Cx/non calciné C0/calciné une fois C1/calciné deux fois C2/calciné trois fois C3

$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ M, $V_{H_2O_2} = 0,052$ mL, $m_{catalyseur} = 0,066$ g, pH : normal

II-3-3. Influence de l'intensité des irradiations UV sur la dégradation du RC

Comme nous l'avons déjà présenté dans le chapitre II, les études de dégradation du RC par le procédé photo-Fenton 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. Un rayonnement monochromatique de 254 nm est émis avec un flux photonique de puissance de 10 wat.

Pour évaluer l'impact de l'intensité des UV sur la dégradation du RC, nous avons utilisé deux longueurs d'onde (254 nm et 365 nm) pour irradier la réaction photo-Fenton catalysée par le 5 Fe-PLK10. Les expériences ont été menées selon un protocole et des conditions identiques. La figure V-17 illustre les résultats obtenus.

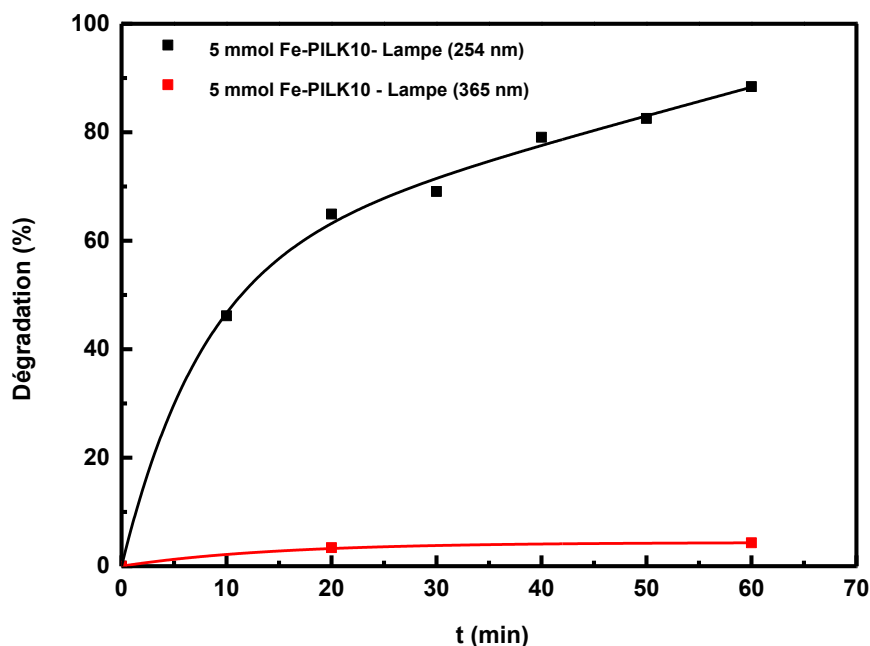


Figure V-17: Influence de l'intensité de la lumière UV sur la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton

$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5}$ M, $V_{H_2O_2} = 0,052$ mL, $m_{catalyseur} = 0,066$ g, pH : neutre

La figure V-17 montre que la dégradation du RC par la réaction photo-Fenton est meilleure en utilisant la lampe à $\lambda = 254$ nm (10 W) par rapport à la lampe à $\lambda = 365$ nm (10 W). Les taux de dégradation sont respectivement 88 % et 4 %. le catalyseur 5-Fe-PLK10 présente une absorption nettement plus marquée dans l'ultraviolet, notamment à 254 nm, comparativement à 365 nm (Figure III-7). En effet, la forte absorbance observée à 254 nm indique que les photons émis par cette lampe possèdent une énergie suffisante pour dépasser la bande interdite (E_g (5 Fe-PLK10) $\approx 2,18$ eV/ tableau III-9) du catalyseur. Rappelons que l'énergie d'un photon est donnée par la relation :

$$E = hc/\lambda \quad (\text{Eq V-20})$$

Où :

E : est l'énergie d'un photon (j) ;

h : est la constante de plank ($6,63 \cdot 10^{-34}$ j.s)

c : est la célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s).

λ : est la longueur d'onde (nm)

Pour une longueur d'onde de 254 nm, l'énergie des photons est d'environ 4,88 eV, valeur largement supérieure à l'énergie de gap du catalyseur. Cette correspondance explique le rendement élevé de dégradation obtenu ($\approx 88\%$), puisque les photons sont capables de générer efficacement les paires électron-trou responsables des réactions photo-Fenton. En revanche, pour une irradiation à 365 nm (UVA : 315 – 400 nm), l'énergie photonique ($\sim 3,40$ eV) reste certes supérieure au gap mais beaucoup plus proche de sa valeur. L'efficacité d'excitation électronique est donc réduite, ce qui se traduit par une absorbance plus faible et, en conséquence, une activité photocatalytique moindre. Ainsi, l'absorption accrue du catalyseur à 254 nm est directement corrélée à une meilleure performance photocatalytique, confirmant l'importance du choix de la longueur d'onde de la source lumineuse dans le procédé de dégradation du colorant.

Une étude sur la dégradation de composés perturbateurs endocriniens a montré que la photolyse sous UVA entraînait une dégradation beaucoup plus faible (environ 28 %) par rapport à la photolyse sous UVC (100 – 280 nm) (jusqu'à 89 %)[299].

II-4. Etude qualitative de la minéralisation du Rouge Congo :

La minéralisation de notre colorant consiste en sa conversion en dioxyde de carbone (CO_2), eau (H_2O), et ions minéraux comme les nitrates (NO_3^-) et les sulfates (SO_4^{2-}), issus de sa structure d'origine. La chromatographie ionique réalisée après traitement photo-Fenton du colorant en présence des deux catalyseurs, 5 Fe-PL-K10 et 10 Fe-PL-HT, a permis de suivre la formation des anions minéralisés (chlorures, nitrates et sulfates). Les chromatogrammes obtenus sont illustrés dans la figure V- 18

Pour le catalyseur 5 Fe-PL-K10, les résultats révèlent :

- Un pic de chlorure très important ($54,337 \mu\text{S/cm}$), indiquant une forte libération de chlorures lors de la dégradation du colorant.
- Une concentration très faible en nitrates ($0,654 \mu\text{S/cm}$), traduisant une oxydation limitée des groupements azotés.
- Une formation modérée de sulfates ($7,501 \mu\text{S/cm}$), témoignant d'une certaine minéralisation des groupements soufrés du colorant.

En comparaison, le catalyseur 10 Fe-PL-HT présente :

- Un pic de chlorure nettement moins intense ($20,227 \mu\text{S/cm}$), suggérant un dégagement plus faible de chlorures.
- Une concentration légèrement supérieure en nitrates ($1,546 \mu\text{S/cm}$), ce qui pourrait refléter une oxydation plus efficace des groupements azotés.

- Un pic de sulfate légèrement plus élevé (8,272 $\mu\text{S}/\text{cm}$) que celui observé pour le 5 Fe-PL-K10, traduisant une meilleure capacité de ce catalyseur à oxyder les groupements soufrés.

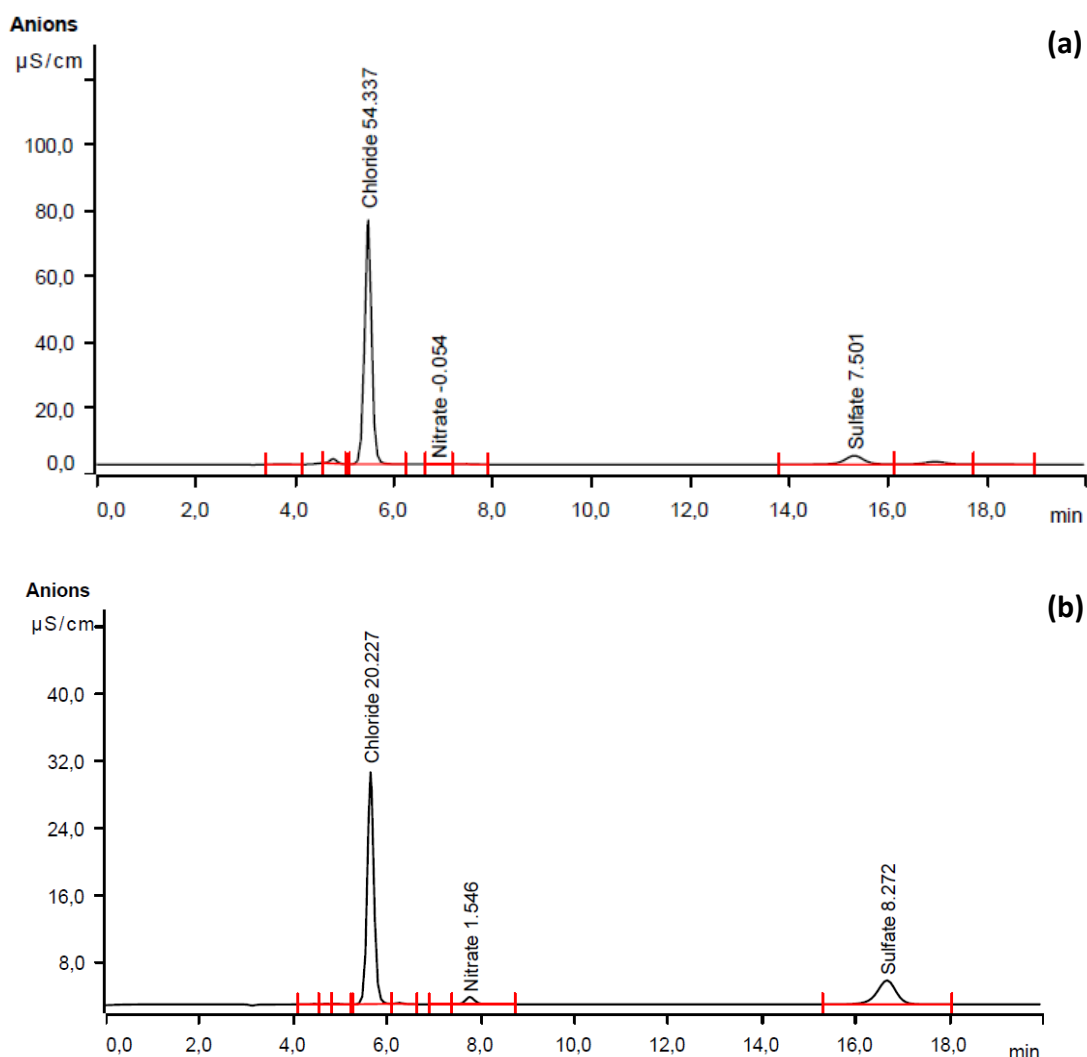


Figure V- 18:Chromatogrammes : (a) du 5 Fe-PLK10, (b) 10 Fe-PLHt lors de la réaction photo-Fenton.

$\text{pH} = 6,5$; $[\text{CR}] = 1,93 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,052 \text{ mL}$; $m_{\text{catalyseur}} = 0,066 \text{ g}$; $t = 8 \text{ h}$

Conclusion :

- ✓ Les deux catalyseurs conduisent à la formation d'ions SO_4^{2-} , preuve de la dégradation des groupements sulfonates du Rouge Congo.
- ✓ 10 Fe-PLHt se distingue par une meilleure transformation de l'azote organique en nitrates, montrant une dégradation plus avancée de la partie azoïque du colorant.
- ✓ En revanche, 5 Fe-PLK10 libère beaucoup plus de Cl^- , probablement lié à une lixiviation plus importante des espèces chlorées du catalyseur ou à une interaction plus forte avec HCl.

✓ Globalement, les résultats suggèrent que le 10 Fe-PLHt présente une meilleure performance catalytique en termes de minéralisation de l'azote, tandis que 5 Fe-PLK10 semble moins efficace pour la rupture des liaisons azo.

✓ Il convient de souligner que la molécule du Rouge Congo ne contient pas d'atome de chlore dans sa structure initiale. Par conséquent, les ions chlorures (Cl^-) éventuellement détectés au cours ou à la fin du procédé photo-Fenton ne proviennent pas du colorant lui-même, mais des conditions expérimentales (HCl et FeCl_3). En effet, l'acidification du milieu par l'acide chlorhydrique (HCl) ainsi que l'utilisation de sels de fer tels que FeCl_3 comme source catalytique introduisent des ions Cl^- dans la solution. Ces derniers peuvent ensuite interagir avec les radicaux hydroxyles générés, sans pour autant être liés à la décomposition intrinsèque.

Remarque méthodologique

Il est important de signaler que les résultats obtenus en chromatographie ionique sont exprimés en conductivité spécifique ($\mu\text{S}/\text{cm}$). Cependant, aucune courbe d'étalonnage n'a été disponible ou réalisée pour cette série d'analyses. De ce fait, il n'a pas été possible de convertir ces valeurs en concentrations (mg/L) ni de calculer le pourcentage de minéralisation des anions libérés.

Par conséquent, l'exploitation des résultats s'est limitée à une analyse qualitative et comparative des intensités de pics entre les deux catalyseurs testés. Cette limitation sera à corriger dans de futurs travaux par l'établissement rigoureux de courbes d'étalonnage pour chaque anion suivi.

II-5. Cinétique de la réaction photo-Fenton

Le suivi cinétique d'une réaction peut se faire qualitativement par l'examen visuel de la coloration du mélange réactionnel ou quantitativement par spectrophotométrie.

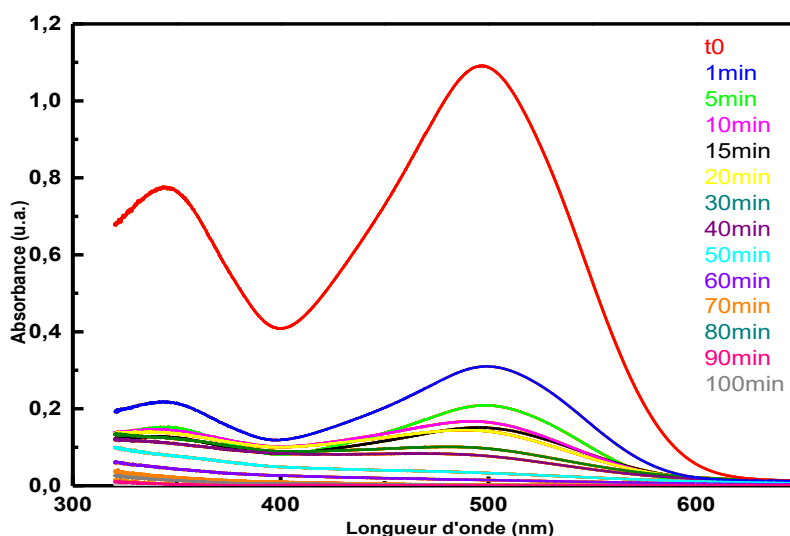


Figure V- 19: Spectre UV-visible du RC lors du traitement par photo-Fenton

$[RC]_0 = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}$, $T_{amb} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_i = 7$, $m_{catalyseur} = 0,066 \text{ g}$, $V_{solution RC} = 100 \text{ mL}$

La figure V-19 montre que la disparition du RC par l'oxydation photo-Fenton est très rapide. Le pic d'absorbance à 497 nm diminue progressivement puis disparaît définitivement après 50 min de réaction. L'évolution en fonction de temps de l'oxydation du RC par le procédé photo-Fenton est présentée sur la figure V-20.

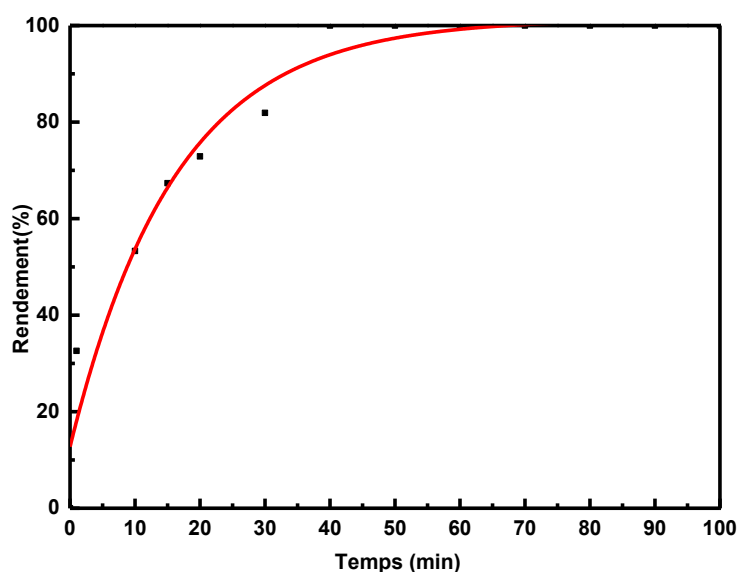


Figure V- 20: Cinétique de disparition du RC par le procédé photo-Fenton hétérogène

$[RC] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $m_{catalyseur} = 0,066 \text{ g}$, $V_{H_2O_2} = 0,052 \text{ mL}$, $T_{amb} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH_i = 7$, $pH_f = 5,32$, $V_{solution RC} = 100 \text{ mL}$

Nous remarquons qu'au cours des 20 premières minutes, la courbe révèle une augmentation très rapide du pourcentage de dégradation, atteignant environ **76 %**. Cette cinétique accélérée en début de réaction s'explique probablement par la production intense de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), générés par la réaction de Fenton activée par la lumière.

Entre 20 et 60 minutes, la dégradation se poursuit progressivement, pour atteindre environ **90 à 99 %**. Cela suggère que la majeure quantité du colorant a déjà été éliminée.

Après 60 minutes, la courbe se stabilise et atteint un plateau proche de **99,32 %**, indiquant que la quasi-totalité du Rouge Congo a été dégradée et que la réaction est parvenue à son terme. A 70 min, la dégradation totale du Rouge Congo est obtenue (100 %).

En conclusion, ce graphe démontre que le procédé photo-Fenton permet une **dégradation rapide et efficace du Rouge Congo**. La cinétique rapide observée en début de réaction, suivie d'une stabilisation, est un comportement typique des réactions d'oxydation avancée. Cela confirme l'intérêt de ce procédé pour le traitement des eaux contaminées par des colorants organiques tels que le Rouge Congo.

L'étude cinétique de la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton en présence du 5 Fe-PLK10 a conduit à la détermination de la vitesse de réaction en définissant l'ordre et la constante de vitesse de notre réaction.

1- Pseudo ordre- zéro :

La cinétique d'ordre pseudo-zéro est caractérisée par une vitesse de réaction indépendante de la concentration du réactif, cela signifie que la dégradation de notre colorant se fait à une vitesse constante au cours du temps si elle admettra un pseudo ordre zéro.

L'équation cinétique correspondante est :

$$A_t = -K_0 * t + A_0 \quad \rightarrow \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{A_0}{2K_0} \quad (Eq V - 21)$$

On trace A_t en fonction du temps (t), pour obtenir une courbe décroissante dont la pente correspond à la constante K_0 .

2- Pseudo premier ordre :

$$V = -\frac{d[\text{colorant}]}{dt} = K_{ads(\text{colorant})}[\text{colorant}][OH^{\bullet}] = K_{app(\text{colorant})}[\text{colorant}] \quad (Eq V - 22)$$

Avec : $K_{app(\text{colorant})} = K_{ads(\text{colorant})} \times [^{\bullet}OH]$

L'intégration de (EqV-22) donne :

$$\ln \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{Colorant}]_t} = K_{app(\text{colorant})} \times t \quad (EqV - 23)$$

Ainsi, le graphe $\ln \frac{[\text{colorant}]_0}{[\text{Colorant}]_t} = f(t)$ permet de calculer la constante de vitesse apparente K_{1app} de la réaction d'oxydation du RC par le procédé photo-Fenton hétérogène.

Si le tracé de $\ln(C_0/C_t) = \ln(A_0/A_t)$ en fonction du temps est une droite, la réaction photo-Fenton obéira à une cinétique de pseudo ordre 1.

En absorbance (EqV-23) devient :

$$\ln \frac{A_0}{A_t} = K_1 t \quad \rightarrow \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (EqV - 24)$$

3- Pseudo deuxième ordre :

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + K_{2app} \cdot t \rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{A_0 K_2} \quad (EqV-25)$$

Pour la modélisation cinétique selon le pseudo deuxième ordre, le graphe $1/A_t = f(t)$ est tracé où la pente de la droite exprime la valeur de la constante apparente K_{2app} .

Les graphes représentatifs des trois modèles cinétiques sont donnés par la figureV-21(a : pseudo-ordre 0- b : pseudo-ordre 1c :pseudo-ordre 2) :

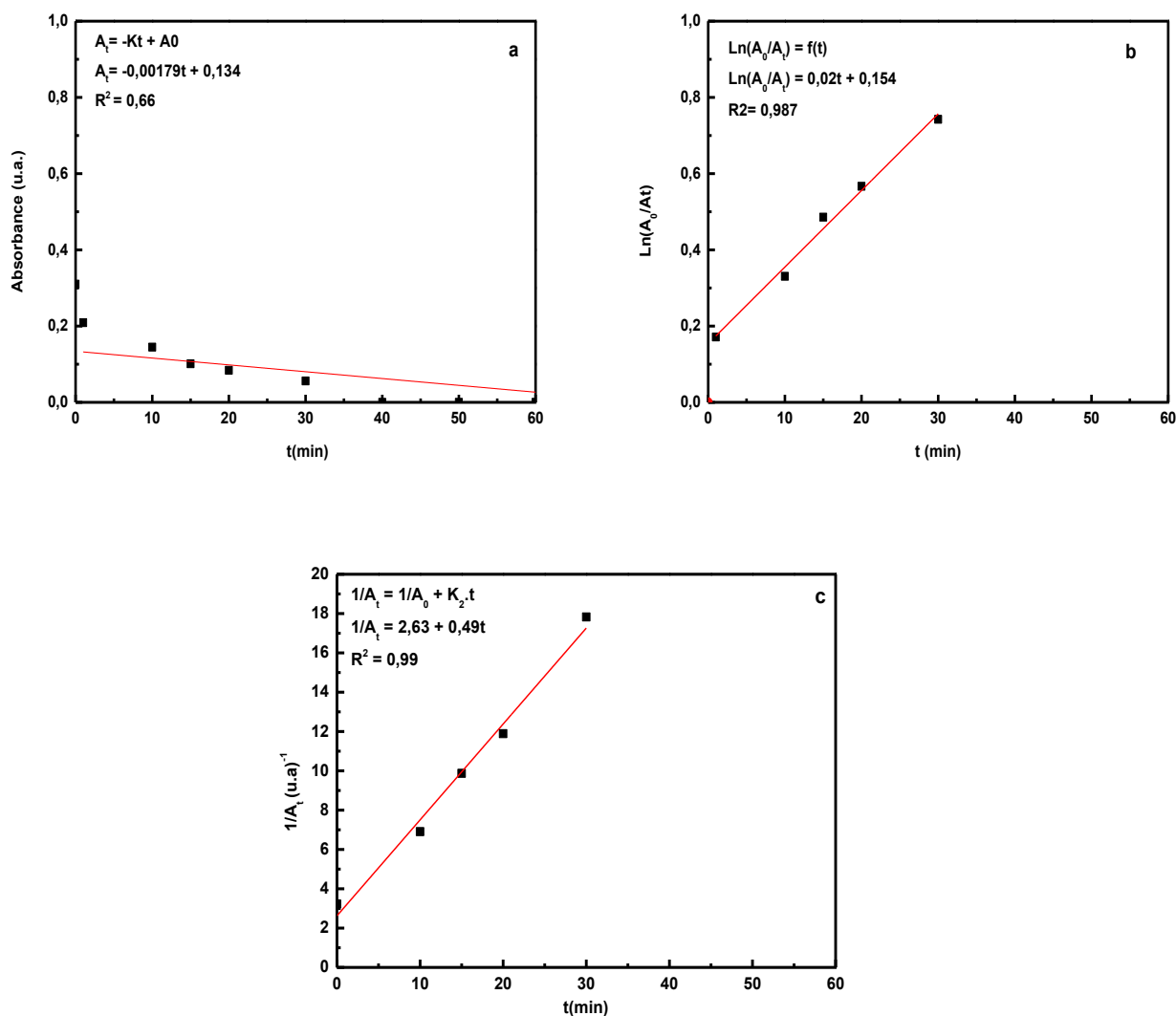


Figure V-21: Modélisation cinétique de la dégradation du RC par la réaction photo-Fenton selon :(a)pseudo-ordre zéro/ (b) pseudo premier -ordre, (c) pseudo deuxième- ordre.

Les graphes donnent les valeurs de l'absorbance initiale $A_{0(0,1,2)}$, et des constantes de vitesse

$K_{(0,1,2)}$. Les valeurs tirées des équations linéarisée sont regroupées dans le tableau V-9 accompagnées des valeurs expérimentales.

Tableau V-9: paramètres des modèles cinétiques de la dégradation du RC par le 5 Fe-PLK10

Photo-Fenton	Echantillon	ordre	K	A_0 (théo)	A_0 (éxp)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
		0	0,00179 mol.L ⁻¹ .min ⁻¹	0,134		0,3101	37,43
1	0,02 min ⁻¹	/	34,65	0,98			
2	0,49L.mol ⁻¹ .min ⁻¹	0,38	05,37	0,99			

Pseudo-ordre zéro :

* Constante de vitesse apparente (k_0) : $0,00179 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Cette valeur représente la vitesse de disparition du réactif au cours du temps.

* A_0 (théorique) : 0,134, c'est l'ordonnée à l'origine de la droite, A_0 (expérimental) : 0,3101. On observe une différence notable entre la valeur théorique obtenue par la régression linéaire et la valeur expérimentale initiale de l'absorbance.

* Temps de demi-vie $t_{1/2}$: 37,43 min. Pour une cinétique d'ordre zéro, le temps de demi-vie est donné par l'équation $t_{\frac{1}{2}} = \frac{A_0}{2K_0}$. En utilisant la valeur expérimentale de A_0 , on aurait :

$t_{1/2} = 0,3101 / (2 \times 0,00179) \approx 86,6 \text{ min}$, ce qui diffère de la valeur reportée calculée avec le A_0 théorique.

Dans ce modèle :

L'écart significatif entre l'absorbance initiale A_0 théorique et expérimentale est un point faible pour ce modèle. Idéalement, l'ordonnée à l'origine de la droite de régression devrait correspondre à la valeur initiale de la grandeur mesurée.

- Le coefficient de détermination ($R^2 = 0,66$) était le plus faible des trois modèles, indiquant un faible ajustement aux données expérimentales.

-Pseudo-ordre 1 :

* Constante de vitesse (k_1) : $0,02\text{min}^{-1}$.

* A_0 (théorique) : comme l'équation donnée par le graphe n'est pas compatible à une équation d'une fonction linéaire qui passe par l'origine, on ne peut rien en tirer.

* Temps de demi-vie $t_{1/2}$: 34,65 min. Pour une cinétique d'ordre 1, le temps de demi-vie est constant et donné par $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{Ln}2}{K_1} = 0,693 / 0,02 \approx 34,65 \text{ min}$.

Dans ce modèle :

- Bien que le R^2 de la droite soit élevé (0,987), cette dernière ne passe pas par l'origine traduisant ainsi que la cinétique de notre réaction n'est pas du pseudo-ordre 1.

Pseudo-ordre 2 :

* Constante de vitesse apparente (k_2) : $0,49 \text{ L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Pour une cinétique d'ordre 2, cette valeur correspond à la pente de la droite.

* A_0 (théorique) : Dédit de l'ordonnée à l'origine de la droite $1/A_t = 2,63 + 0,49.t$, donc $1/A_0 = 2,63$, ce qui donne $A_0 = 1 / 2,63 \approx 0,3802$.

* A_0 (expérimental) : 0,3101. L'accord entre la valeur théorique et expérimentale de A_0 est meilleur ici qu'avec le pseudo-ordre 1.

* Temps de demi-vie $t_{1/2}$: 5,35 min. Pour une cinétique d'ordre 2, le temps de demi-vie est donné par $t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{A_0 K_2}$. En utilisant les valeurs théoriques, $t_{1/2} = 1 / (0,49000 \times 0,3802) \approx 5,35$ min.

En se basant sur la valeur de A_0 expérimentale, $t_{1/2} = 1 / (0,49000 \times 0,3101) \approx 6,59$ min. La valeur rapportée semble cohérente avec l'utilisation des paramètres obtenus par la régression.

- Le coefficient de détermination ($R^2 = 0,99$) est le plus élevé des trois modèles, suggérant le meilleur ajustement aux données expérimentales.

Dans ce modèle :

- Les valeurs théoriques et expérimentales de l'absorbance initiale s'accordent remarquablement bien
- Le temps de demi-vie pour une réaction d'ordre 2 est inversement proportionnel à la concentration initiale.

En se basant sur les coefficients de détermination et l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales de A_0 , le modèle de pseudo-ordre 2 semble être le mieux à décrire la cinétique de la dégradation du RC par 5FePL-K10 dans les conditions étudiées. Le mécanisme réactionnel proposé est un mécanisme bimoléculaire impliquant une interaction entre le RC et une espèce dérivée du catalyseur pourrait justifier une cinétique d'ordre 2 [300].

En conclusion, la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton en présence de 5 Fe-PLK10 suit une cinétique de **pseudo-second ordre**. Ce modèle est fortement soutenu par un coefficient de détermination (R^2) de 0,999, indiquant un excellent ajustement aux données expérimentales. De plus, les valeurs de l'absorbance initiale (A_0) obtenues à partir du modèle de pseudo-second ordre sont très similaires à celles expérimentales. Hassanshahi et *al.* ont trouvé des résultats similaires en étudiant le traitement de l'eau grise par le procédé photo-Fenton [293].

II-6. Mécanisme de la dégradation du RC par la réaction photo-Fenton en présence du 5 Fe-PLK10 ou du 10 Fe-PLHt

Le mécanisme selon lequel la réaction de photodégradation du rouge Congo peut avoir lieu théoriquement et expérimentalement est le suivant [14] :

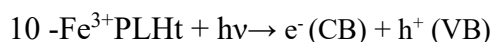
- **En présence du catalyseur 10 Fe-PLHt :**

La position de la bande de conductance (ECB) à -1,46 eV est nettement plus négative que les potentiels standards de réduction de l'oxygène moléculaire ($O_2/\cdot O_2^-$, $\approx -0,33$ eV) et du peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2/\cdot OH \approx +0,38$ eV). La réduction des deux espèces oxydantes est donc permise.

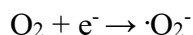
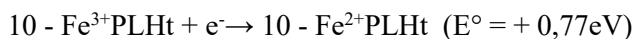
La bande de valence (EVB) à +0,82 eV est également suffisamment positive pour oxyder H_2O_2 en $\cdot OH$ ($H_2O_2/\cdot OH$, $\approx +0,38$ eV) bien que trop faible pour l'oxydation directe de H_2O ($H_2O/\cdot OH \approx +2,27$ eV). Le mécanisme suggéré est illustré par la figure V-22-a.

Mécanisme proposé :

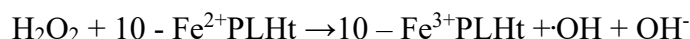
- ✚ Activation photonique du catalyseur:



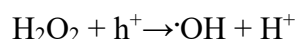
- ✚ Réduction du Fe^{3+} photo-assistée / réduction probable de l'oxygène



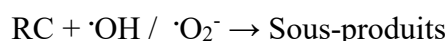
- ✚ Réaction photo-Fenton



- ✚ Oxydation du H_2O_2 (via h^+) :



- ✚ Attaque oxydative du polluant Rouge Congo :



La génération de Fe^{2+} par les électrons photogénérés, combinés à l'activation du H_2O_2 par les trous h^+ , garantie une production continue de radicaux $\cdot\text{OH} / \cdot\text{O}_2^-$ assurant une dégradation efficace du colorant.

- **En présence du catalyseur 5 Fe-PLK10 :**

Ce catalyseur présente une énergie de gap plus faible ($E_g = 2,18 \text{ eV}$), avec :

$\text{ECB} = -3,00 \text{ eV} / \text{EVB} = -0,82 \text{ eV}$. La position du niveau de la bande de valence n'est pas

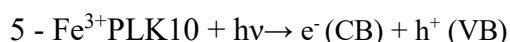
suffisamment positive pour oxyder directement l'agent oxydant H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 / \cdot\text{OH}, \approx +0,38 \text{ eV}$ vs

NHE). Par conséquent, la génération de $\cdot\text{OH}$ ne peut se faire que par voie photo-Fenton indirecte via

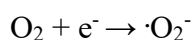
Fe^{3+} . Le mécanisme proposé est présenté sur la figure V-22-b.

Mécanisme proposé :

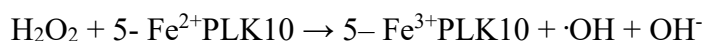
- ✚ Activation photonique du catalyseur:



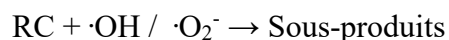
- ✚ Réduction du Fe^{3+} photo-assistée / réduction probable de l'oxygène



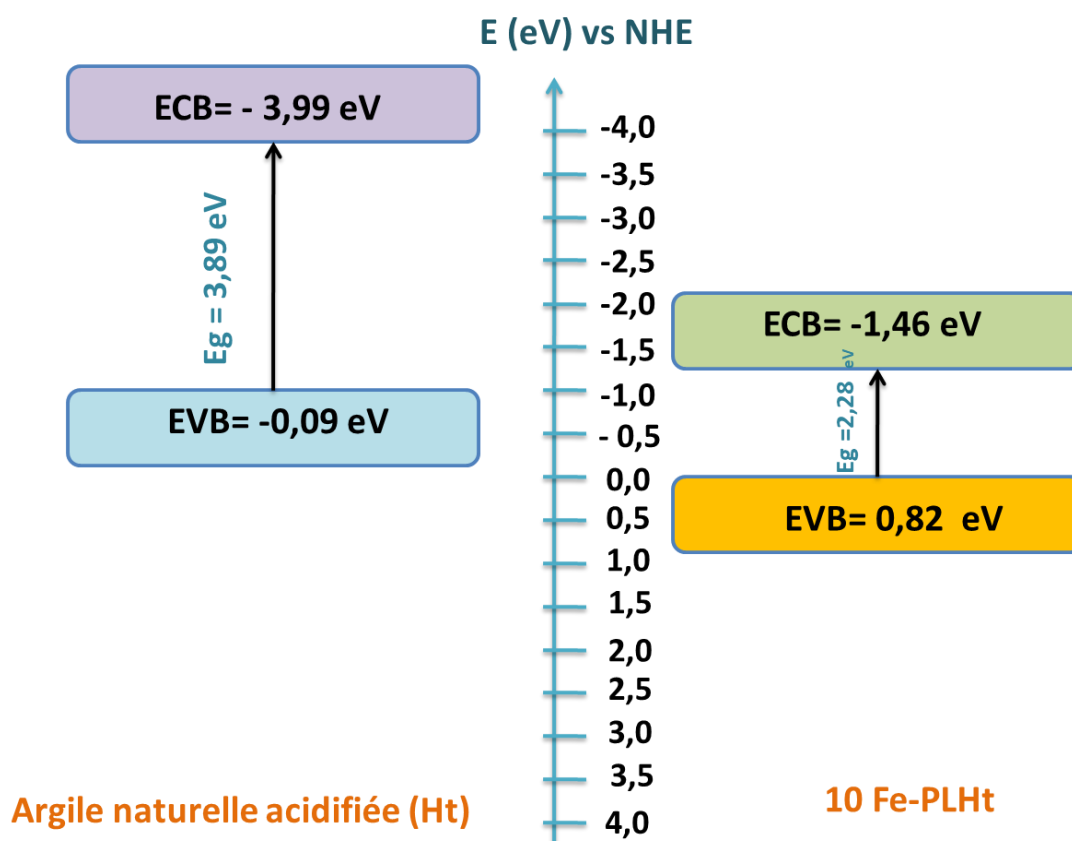
- ✚ Réaction photo-Fenton



✚ Attaque oxydative du polluant Rouge Congo :



L'efficacité de la réaction photo-Fenton en présence du 5 Fe-PLK10 dépend donc essentiellement de la régénération du cycle $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ par les photons photogénérés, contrairement au système à base de 10 Fe-PLHt qui offre une double voie de production de $\cdot\text{OH}$ (via 10 Fe-PLHt et via h^+), assurant une plus grande efficacité photocatalytique.



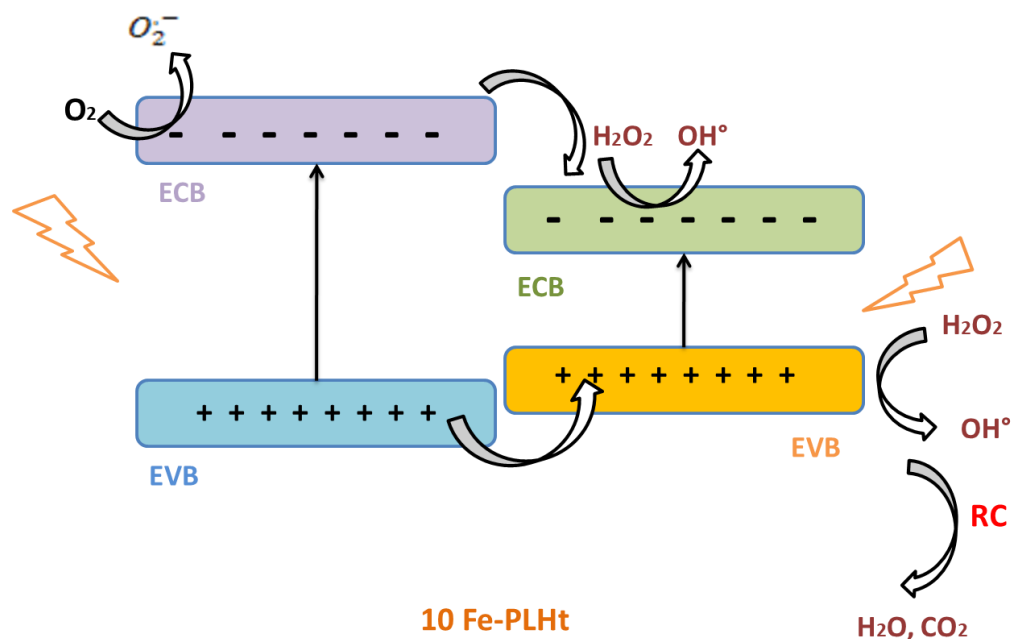
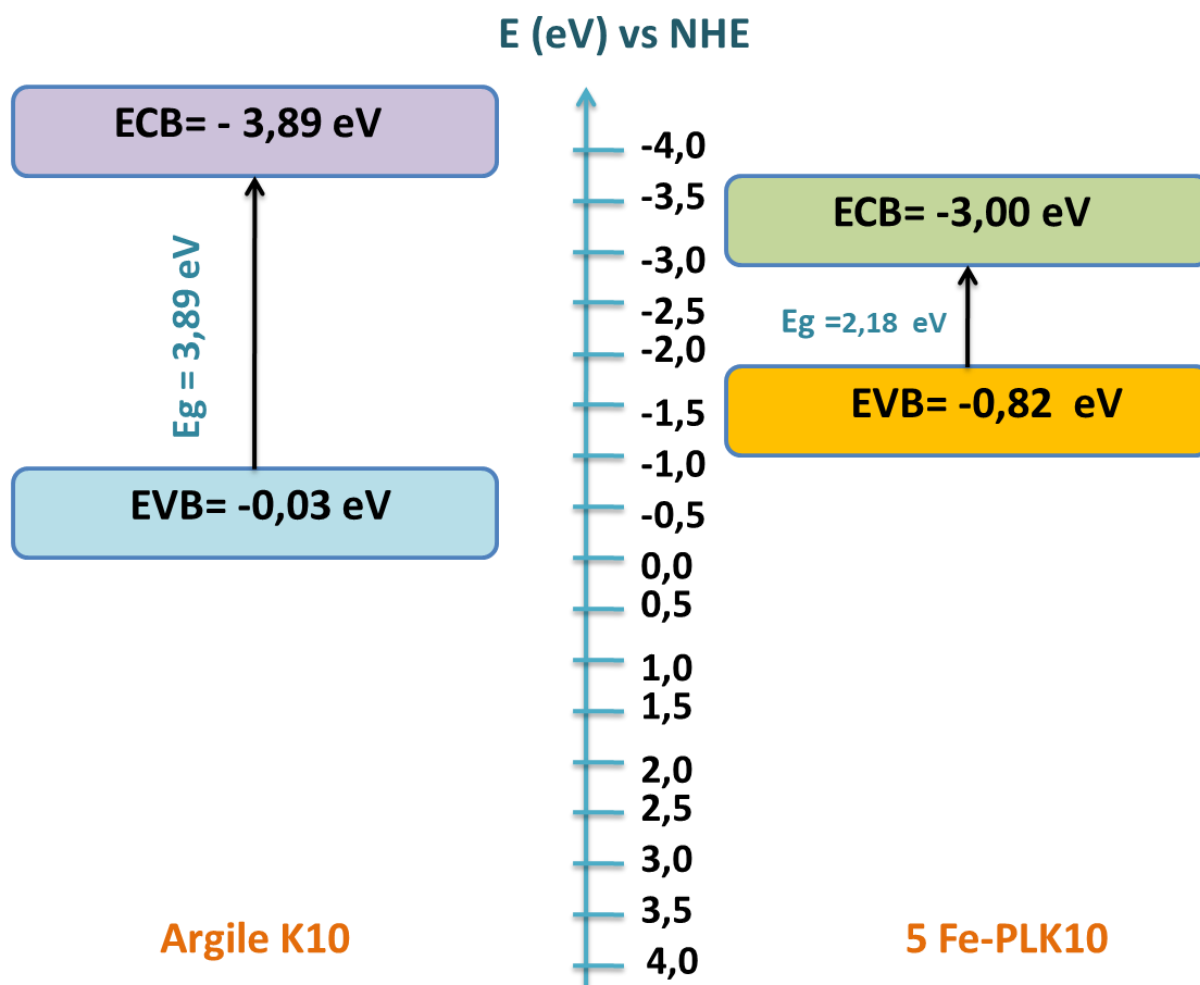


Figure V-22-a : Alignement des bandes et mécanisme probable de transfert de charge des échantillons Ht/ 10 Fe-PLHt



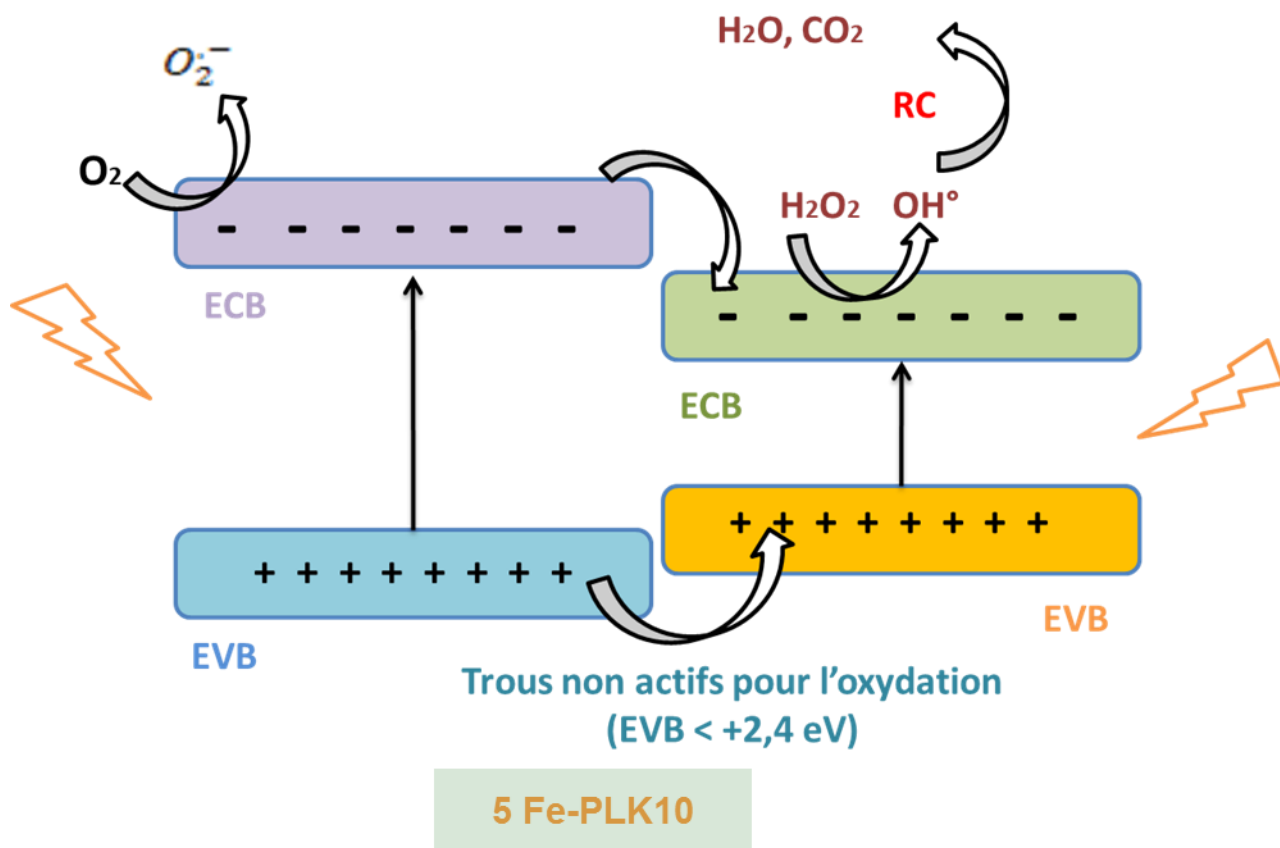


Figure V-22-b : Alignement des bandes et mécanisme probable de transfert de charge des échantillons K10/5Fe-PLK10

Conclusion Générale

Le présent travail a été accompli au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) pour valoriser notre argile naturelle issue des gisements de Maghnia (wilaya de Tlemcen en Algérie).

Le premier objectif de notre recherche était d'évaluer les performances catalytiques de l'argile naturelle acidifiée (Ht) et de la comparer à l'argile commerciale K10 dans le traitement des eaux usées par les industries textiles teinturières. Les deux types d'argile ont servi comme supports à trois séries de catalyseurs hétérogènes (catalyseurs à base d'argile intercalée au titane (x Ti-PLK10/x Ti-PLHt) catalyseurs à base d'argile intercalée au fer (x Fe-PLK10/ x Fe-PLHt) catalyseurs à base d'argile intercalée au titane et supportée au fer (x% Fe/10 Ti-PLK10/ x% Fe/10 Ti-PLHt). Ces catalyseurs ont été synthétisés pour être utilisés dans la dégradation du Rouge Congo par les réactions d'oxydation avancée, à citerle procédé Fenton, le procédé photocatalytique et le procédé photo-Fenton.

Après leur synthèse, les catalyseurs ont été caractérisés par différentes méthodes.

- ❖ L'analyse par fluorescence des rayons x nous a donné les pourcentages des différents oxydes formant nos supports (K10, Ht et 10 Ti-PLK10).
- ❖ L'analyse texturale adsorption /désorption de N₂ a montré que les surfaces spécifiques des deux argiles (naturelle et synthétique) sont identiques (259 m²/g). Après le processus d'intercalation au fer, les surfaces spécifiques ont diminué comparativement aux supports à cause du blocage des pores par les polycations de fer qui sont restés sur la surface des argiles. En revanche, l'intercalation de 10 mmol de titane (10 Ti-PLK10 et 10 Ti-PLHt qui ont servis de supports par la suite), a amélioré les surfaces spécifiques (257, 281m².g⁻¹ respectivement).

Ainsi, l'imprégnation de fer a entraîné elle-même une optimisation de la surface.

- ❖ L'analyse par les rayons X a montré que l'espace basal s'est élargi dans le cas du 5Fe-PLK10, ce qui n'a pas eu lieu dans le cas des catalyseurs à base d'argile Ht.
- ❖ La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a révélé que les catalyseurs possèdent les mêmes bandes d'absorption que les supports avec un aspect plus large à cause des interactions entre les groupements hydroxyles OH⁻ de l'argile et les polycations de fer/ titane.
- ❖ La spectroscopie UV-vis à réflexion diffuse nous a permis de calculer les énergies de gap de nos catalyseurs et a montré que ces résultats peuvent expliquer les rendements trouvés par les différents échantillons.

Dans le but de mieux comprendre les performances photocatalytiques des matériaux développés, nous avons estimé les énergies de gap (E_g) des différents catalyseurs en utilisant l'équation de Tauc, à partir des résultats UV-visible. Ces valeurs nous ont permis d'identifier la capacité des matériaux à être activés par la lumière et de comparer leur efficacité dans la photodégradation du rouge Congo. Par ailleurs, les équations d'électronégativité de Mulliken ont été appliquées pour déterminer les niveaux d'énergie de

la bande de conduction (ECB) et de la bande de valence (EVB), à partir de l'électronégativité moyenne des constituants des catalyseurs. Ces données électroniques ont servi à proposer un mécanisme réactionnel plausible, mettant en évidence le rôle des différentes espèces actives formées au cours du processus photocatalytique.

En parallèle, la taille cristalline des matériaux a été évaluée par l'équation de Scherrer, avant et après intercalation des métaux (fer et titane), afin d'étudier l'effet structural de ces modifications. L'intercalation du fer, ainsi que la double intercalation fer/titane, a montré une influence notable sur la cristallinité et la structure lamellaire des argiles pillared, influençant directement leur activité catalytique. Enfin, pour les catalyseurs les plus performants, des mécanismes réactionnels ont été proposés, tenant compte de l'ensemble des résultats structuraux, optiques et électroniques obtenus au cours de ce travail.

Les résultats d'étude de l'adsorption du RC sur le 5Fe-PLK10 montrent que l'adsorption de RC, vérifie l'hypothèse de Freundlich qui pourrait expliquer une distribution continue des sites d'adsorption et une physisorption en multicouches.

Pour les tests catalytiques, les résultats des trois procédés d'oxydation avancée POAs, ont montré que le procédé photo-Fenton en phase hétérogène est le meilleur grâce à l'effet de synergie.

Les deux meilleurs catalyseurs sont : 5Fe-PLK10 et 10Fe-PLHt donnant lieu à des rendements élevés de 94 % et 92 % respectivement.

La dégradation du RC est effectuée par l'action oxydante de différents radicaux produits dans le milieu réactionnel.

Pour une étude plus profonde de la dégradation du RC par les catalyseurs à base d'argile intercalée au fer selon le procédé photo-Fenton un plan factoriel fractionnaire a été étudié afin de trouver les conditions optimales. Six facteurs ont été examinés dans le but de construire un plan à deux niveaux noté 2^{6-1} , à savoir le pH (A), la concentration en RC (B), le volume de H_2O_2 (C), la masse du catalyseur (D), le temps (E) et le support du catalyseur (F). Le facteur de corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites par l'expression polynomiale pour la dégradation du RC est supérieur à 93%. Finalement, on peut dire que l'argile naturelle est aussi efficace que l'argile commerciale K10, le facteur F, qui se réfère à la nature des supports, n'était pas significatif. On peut donc affirmer que la valorisation de l'argile naturelle algérienne de la ville de Maghnia (Tlemcen, Algérie) est bien établie. Cette étude a permis d'identifier et de proposer des conditions expérimentales optimisées afin d'augmenter l'efficacité de la réaction hétérogène de photo-Fenton.

Références Bibliographiques

1. Routoula, E. and S.V. Patwardhan, *Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with Industrial Potential*. Environmental Science & Technology, 2020. 54(2): p. 647-664.
2. Rabah, H., et al. *Comparative Study of Natural and Synthetic Clays Used as Supported Catalysts in Dyes Degradation by Advanced Oxidation Processes*. in *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration*. 2017. Springer.
3. Choumane, R. and S. Peulon. *Développement d'un procédé électrochimique innovant pour la dépollution d'eaux chargées en métaux lourds*. in *25 eme édition des Journées Information Eaux JIE 2022*. 2022.
4. CHETTIBI Abir, G., et al., *Optimisation du processus biofloculation-biocoagulation pour le traitement physico chimique de l'eau usees et de la boue*. Mémoire de master, université salah bounnider, constantine 03, 2024.
5. Rabah, H., et al., *Effect of the Catalyst Support on Dye Degradation Using Advanced Oxidation Processes Treatment: Application of the Fractional Factorial Design*. Water, Air, & Soil Pollution, 2023. 234(5): p. 329.
6. Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments* 2003: John Wiley & Sons.
7. Thomas, N., D.D. Dionysiou, and S.C. Pillai, *Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances*. Journal of Hazardous Materials, 2021. 404: p. 124082.
8. Elhalil, A., et al., *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(Supplement C): p. 41-48.
9. Mehdizadeh, P., et al., *Rapid microwave fabrication of new nanocomposites based on Tb-Co-O nanostructures and their application as photocatalysts under UV/Visible light for removal of organic pollutants in water*. Arabian Journal of Chemistry, 2023. 16(4): p. 104579.
10. Andreozzi, R., A. D'Apuzzo, and R. Marotta, *Oxidation of aromatic substrates in water/goethite slurry by means of hydrogen peroxide*. Water Research, 2002. 36(19): p. 4691-4698.
11. Hammami, S., *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*. Thèse doctorat, Université Paris- Est et Tunis El Manar en cotutelle avec l' Institut Francilien des Sciences Appliquées, Paris-Est. , 2008.
12. Zille, A., *Laccase reactions for textile applications*. Thèse doctorat, Université de Minho, Portugal., 2005.
13. Zhenwang, L., C. ZhenLu, and L. Jianyan. *The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism*. in *15th World Conference on Non-Destructive Testing*. 2000.
14. K, S., *Valorisation des performances catalytiques de matériaux naturels : bentonite et minerai de fer. Application des processus Fenton et Photo-Fenton pour la dégradation d'un colorant utilisé dans les industries textiles teinturières*. Thèse doctorat, Université de Carthage., 2018.
15. Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*. Thèse doctorat, Université de Marne-la-Vallée (1991-2019), 2004.
16. Christie, R., *Colour chemistry*. 2014.
17. Ahmed, S., et al., *Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: a review*. Water, Air, & Soil Pollution, 2011. 215(1-4): p. 3-29.
18. Mekidiche, B., et al., *Congo red dye removal from aqueous solution using Algerian clay: adsorption isotherms, thermodynamics, and kinetics*. Journal of the Iranian Chemical Society, 2024. 22.
19. McCurdy, M.W., *Chemical reduction and oxidation combined with biodegradation for the treatment of a textile dye wastewater*, 1991, Virginia Tech.
20. Ollgaard, H., et al., *Survey of azo-colorants in Denmark*, 1999, Miljøprojekt. p. 147-346.
21. Zee, F., *Anaerobic azo dye reduction*. Netherlands: Wageningen University, 2002.
22. Nigam, P., et al., *Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues*. Bioresource Technology, 2000. 72(3): p. 219-226.
23. Giusti, F., et al., *Hand dermatitis as an unsuspected presentation of textile dye contact sensitivity*. Contact Dermatitis, 2002. 47(2): p. 91-95.

24. Weisburger, J.H., *Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health*. Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 2002. 506-507: p. 9-20.
25. Pinheiro, H.M., E. Touraud, and O. Thomas, *Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters*. Dyes and Pigments, 2004. 61(2): p. 121-139.
26. Chung, K.-T. and C.E. Cerniglia, *Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships*. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 1992. 277(3): p. 201-220.
27. Xiao, X., et al., *Advanced treatment of actual textile dye wastewater by Fenton-flocculation process*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017. 95(7): p. 1245-1252.
28. Bouchikhi, N., et al., *The influence of the incorporation method and mass ratio of copper on the antibacterial activity of MCM-41*. Silicon, 2021. 13: p. 4473-4480.
29. Teng, X., et al., *Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process*. RSC advances, 2020. 10(41): p. 24712-24720.
30. Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004. 8(3): p. 501-551.
31. Acharya, R., B. Naik, and K. Parida, *Visible-Light-Induced Photocatalytic Degradation of Textile Dyes over Plasmonic Silver-Modified TiO₂*. Advanced textile engineering materials, 2018: p. 389-418.
32. Sultana, B., *Degradation of dyes used in textile Industries by bacteria isolated from local textile effluents*. Thèse, université de BRAC, Bangladesh, 2017.
33. Andreozzi, R., et al., *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Catalysis Today, 1999. 53(1): p. 51-59.
34. Oturan, M.A., et al., *Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2011. 171(1): p. 127-135.
35. Borràs, N., et al., *Mineralization of desmetryne by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode and an oxygen-diffusion cathode*. Chemosphere, 2011. 85(7): p. 1167-1175.
36. Rey, A., et al., *Improved mineralization by combined advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2011. 174(1): p. 134-142.
37. Biard, P.-F., et al., *Intensification of volatile organic compounds mass transfer in a compact scrubber using the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process: Kinetic study and hydroxyl radical tracking*. Chemosphere, 2011. 85(7): p. 1122-1129.
38. Bouafia-Chergui, S., et al., *Parametric study on the effect of the ratios [H₂O₂]/[Fe³⁺] and [H₂O₂]/[substrate] on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2010. 45(5): p. 622-629.
39. Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.
40. Almeida, L.C., et al., *Solar photoelectro-Fenton degradation of paracetamol using a flow plant with a Pt/air-diffusion cell coupled with a compound parabolic collector: Process optimization by response surface methodology*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. 103(1): p. 21-30.
41. Von Sonntag, C., *Advanced oxidation processes: mechanistic aspects*. Water Science and Technology, 2008. 58(5): p. 1015-1021.
42. Buxton, G.V., et al., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution)*. Journal of physical and chemical reference data, 1988. 17(2): p. 513-886.
43. Pletcher, D., *Indirect oxidations using electrogenerated hydrogen peroxide*. Acta Chemica Scandinavica, 1999. 53: p. 745-750.
44. Thénard, L.J., *Observations sur des nouvelles combinaisons entre l'oxygène et divers acides*. Ann Chim Phys, 1818. 8: p. 306-312 cité par Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.

45. Foller, P. and R. Bombard, *Processes for the production of mixtures of caustic soda and hydrogen peroxide via the reduction of oxygen*. Journal of applied electrochemistry, 1995. 25(7): p. 613-627.
46. Campos-Martin, J.M., G. Blanco-Brieva, and J.L. Fierro, *Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. 45(42): p. 6962-6984.
47. Plant, L. and M. Jeff, *Hydrogen peroxide: a potent force to destroy organics in wastewater*. chemical engineering, 1994: p. EE16. Cité par Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.
48. Ikehata, K. and M.G. El-Din, *Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2006. 5(2): p. 81-135.
49. Merli, C., et al., *Fenton-type treatment: state of the art*. Annali di chimica, 2003. 93(9-10): p. 761-770.
50. Bautista, P., et al., *An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2008. 83(10): p. 1323-1338.
51. Fenton, H., *On a new reaction of tartaric acid*. Chem. News, 1876. 33: p. 190. Cité par Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.
52. Fenton, H., *LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron*. Journal of the Chemical Society, Transactions, 1894. 65: p. 899-910.
53. Haber, F. and J. Weiss, *Über die katalyse des hydroperoxydes*. Naturwissenschaften, 1932. 20(51): p. 948-950. Cité par Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.
54. Haber, F. and J. Weiss, *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1934. 147(861): p. 332-351. Cité Brillas, E., I. Sirés, and M.A. Oturan, *Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry*. Chemical Reviews, 2009. 109(12): p. 6570-6631.
55. Merz, J. and W.A. Waters, A.—*Electron-transfer reactions. The mechanism of oxidation of alcohols with Fenton's reagent*. Discussions of the Faraday Society, 1947. 2: p. 179-188.
56. Barb, W., et al., *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—The ferrous ion reaction*. Transactions of the Faraday Society, 1951. 47: p. 462-500.
57. Walling, C. and R.A. Johnson, *Fenton's reagent. V. Hydroxylation and side-chain cleavage of aromatics*. Journal of the American Chemical Society, 1975. 97(2): p. 363-367.
58. Prousek, J., *Fenton reaction after a century*. Chemické listy, 1995. 89(1): p. 11-21.
59. Brown, R.F., et al., *The Reaction of Fenton's Reagent with Phenoxyacetic Acid and Some Halogen-Substituted Phenoxyacetic Acids*¹. The Journal of Organic Chemistry, 1964. 29(1): p. 146-153.
60. Neyens, E. and J. Baeyens, *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal of Hazardous Materials, 2003. 98(1): p. 33-50.
61. Walling, C.F., *s Reagent Revisited*. Acc. Chem. Res, 1975. 8(4): p. 125-131. Cité par Oturan, M.A., et al., *Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2011. 171(1): p. 127-135.
62. Yu, G.-H. and Y. Kuzyakov, *Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling*. Earth-Science Reviews, 2021. 214: p. 103525.
63. Walling, C. and A. Goosen, *Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates*. Journal of the American Chemical Society, 1973. 95(9): p. 2987-2991.
64. Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *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): p. 1-84.

65. Zepp, R.G., B.C. Faust, and J. Hoigne, *Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction*. Environmental Science & Technology, 1992. 26(2): p. 313-319.
66. Crittenden, J.C., et al., *Photocatalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in water*. Water Research, 1997. 31(3): p. 429-438.
67. Pera-Titus, M., et al., *Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. 47(4): p. 219-256.
68. Brillas, E., et al., *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. 16(1): p. 31-42.
69. Boye, B., M. Morième Dieng, and E. Brillas, *Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. 557: p. 135-146.
70. Sun, Y. and J.J. Pignatello, *Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by iron(3+)/hydrogen peroxide/UV*. Environmental Science & Technology, 1993. 27(2): p. 304-310.
71. Boye, B., M.M. Dieng, and E. Brillas, *Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods*. Environmental Science & Technology, 2002. 36(13): p. 3030-3035.
72. Brillas, E., R. Saulea, and J. Casado, *Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes*. Journal of the Electrochemical Society, 1998. 145(3): p. 759.
73. Brillas, E., et al., *Electrochemical degradation of chlorophenoxy and chlorobenzoic herbicides in acidic aqueous medium by the peroxi-coagulation method*. Chemosphere, 2003. 51(4): p. 227-235.
74. Oturan, N. and M.A. Oturan, *Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent*. Agronomy for Sustainable Development, 2005. 25(2): p. 267-270.
75. Abdessalem, A.K., et al., *Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 78(3): p. 334-341.
76. Oturan, M.A., et al., *Sonoelectro-Fenton process: a novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 624(1-2): p. 329-332.
77. Özcan, A., et al., *Propham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: Influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency*. Water Research, 2008. 42(12): p. 2889-2898.
78. Zhou, M., et al., *Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system*. Separation and Purification Technology, 2007. 57(2): p. 380-387.
79. Özcan, A., et al., *Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 616(1): p. 71-78.
80. Sirés, I., et al., *Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode*. Chemosphere, 2008. 72(4): p. 592-600.
81. Panizza, M. and G. Cerisola, *Electro-Fenton degradation of synthetic dyes*. Water Research, 2009. 43(2): p. 339-344.
82. Pimentel, M., et al., *Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 83(1): p. 140-149.
83. Daneshvar, N., et al., *Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. 615(2): p. 165-174.
84. Oturan, M.A., et al., *Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992. 334(1): p. 103-109.
85. Sirés, I., et al., *Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide*. Journal of the Electrochemical Society, 2006. 153(1): p. D1-D9.
86. Sirés, I., et al., *Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban*. Electrochimica Acta, 2007. 52(17): p. 5493-5503.
87. Bellakhal, N., et al., *Olive oil mill wastewater treatment by the electro-Fenton process*. Environmental Chemistry, 2006. 3(5): p. 345-349.

88. Wang, C.-T., et al., *Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 152(2): p. 601-606.
89. Dulay, M.A.F.a.M.T., *Heterogeneous Photocatalysis*). Chemical Reviews, 1993. 93: p. 341.
90. Legrini, O., E. Oliveros, and A.M. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chemical Reviews, 1993. 93(2): p. 671-698.
91. Hoffmann, M.R., et al., *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews, 1995. 95(1): p. 69-96.
92. Bhatkhande, D.S., V.G. Pangarkar, and A.A.C.M. Beenackers, *Photocatalytic degradation for environmental applications—a review*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2002. 77(1): p. 102-116.
93. Quintanilla-Villanueva, G.E., et al., *Recent Advances in Congo Red Degradation by TiO₂-Based Photocatalysts Under Visible Light*. Catalysts, 2025. 15(1): p. 84.
94. Marinho, B.A., et al., *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: p. 76-88.
95. Bubacz, K., et al., *Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase TiO₂*. Polish Journal of Environmental Studies, 2010. 19(4): p. 685-691.
96. Yu, J.C., J. Yu, and J. Zhao, *Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment*. Applied Catalysis B-Environmental, 2002. 36(1): p. 31-44.
97. Hufschmidt, D., et al., *Enhancement of the photocatalytic activity of various TiO₂ materials by platinisation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2002. 148(1): p. 223-231.
98. Venkatadri, R. and R.W. Peters, *Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis*. Hazardous waste and hazardous materials, 1993. 10(2): p. 107-149.
99. Kormann, C., D.W. Bahnemann, and M.R. Hoffmann, *Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand*. Environmental Science & Technology, 1988. 22(7): p. 798-806.
100. Wang, S., F. Shiraishi, and K. Nakano, *A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2002. 87(2): p. 261-271.
101. Saggiaro, E.M., et al., *Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes*. Molecules, 2011. 16(12): p. 10370-10386.
102. Saquib, M., et al., *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide*. Desalination, 2008. 219(1): p. 301-311.
103. Pelizzetti, E., et al., *Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on TiO₂ of 2-chlorophenol, 2, 7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species*. New journal of chemistry (1987), 1991. 15(5): p. 351-359. Cité par Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. Applied Water Science, 2017. 7(4): p. 1569-1578.
104. Mahmoodi, N.M., et al., *Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. 295(1): p. 159-164.
105. So, C.M., et al., *Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation*. Chemosphere, 2002. 46(6): p. 905-912.
106. Coleman, H.M., et al., *Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 146(3): p. 496-501.
107. Dixit, A., A. Mungray, and M. Chakraborty. *Photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process: a kinetic study*. in *2010 2nd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*. 2010. IEEE.
108. Yang, C., et al., *Preparation and Photocatalysis of CuO/Bentonite Based on Adsorption and Photocatalytic Activity*. Materials, 2021. 14(19): p. 5803.
109. Tang, W.Z., et al., *TiO₂/UV Photodegradation of Azo Dyes in Aqueous Solutions*. Environmental Technology, 1997. 18(1): p. 1-12.

110. Poullos, I., et al., *Photocatalytic oxidation of Auramine O in the presence of semiconducting oxides*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 2000. 75(3): p. 205-212.
111. Ling, C.M., A.R. Mohamed, and S. Bhatia, *Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream*. Chemosphere, 2004. 57(7): p. 547-554.
112. S, S., et al., *Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution*. Dyes and Pigments, 2006. 69(1): p. 22-30.
113. Neppolian, B., et al., *Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4*. Chemosphere, 2002. 46(8): p. 1173-1181.
114. Rys, P. and H. Zollinger, *Fundamentals of the chemistry and application of dyes* 1972, London; New York: Wiley-Interscience. Cité par Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. Applied Water Science, 2017. 7(4): p. 1569-1578.
115. Tsui, S.M. and W. Chu, *Quantum yield study of the photodegradation of hydrophobic dyes in the presence of acetone sensitizer*. Chemosphere, 2001. 44(1): p. 17-22.
116. Ong, C.B., et al., *Solar photocatalytic degradation of hazardous Congo red using low-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles*. Process Safety and Environmental Protection, 2016. 104: p. 549-557.
117. Baran, W., A. Makowski, and W. Wardas, *The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂*. Dyes and Pigments, 2008. 76(1): p. 226-230.
118. Kansal, S.K., N. Kaur, and S. Singh, *Photocatalytic degradation of two commercial reactive dyes in aqueous phase using nanophotocatalysts*. Nanoscale research letters, 2009. 4(7): p. 709.
119. Tanaka, K., K. Padermpole, and T. Hisanaga, *Photocatalytic degradation of commercial azo dyes*. Water Research, 2000. 34(1): p. 327-333.
120. Lachheb, H., et al., *Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. 39(1): p. 75-90.
121. Gul, T., et al., *Efficient photodegradation of methyl red dye by kaolin clay supported zinc oxide nanoparticles with their antibacterial and antioxidant activities*. Heliyon, 2023. 9(6).
122. Kiriakidou, F., D.I. Kondarides, and X.E. Verykios, *The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes*. Catalysis Today, 1999. 54(1): p. 119-130.
123. Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review*. Applied Water Science, 2017. 7(4): p. 1569-1578.
124. Saquib, M. and M. Muneer, *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*. Dyes and Pigments, 2003. 56(1): p. 37-49.
125. Sivalingam, G., et al., *Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. 45(1): p. 23-38.
126. Neppolian, B., et al., *Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes*. Journal of Hazardous Materials, 2002. 89(2): p. 303-317.
127. Zhang, T., et al., *Photocatalyzed N-demethylation and degradation of methylene blue in titania dispersions exposed to concentrated sunlight*. Solar energy materials and solar cells, 2002. 73(3): p. 287-303.
128. Daneshvar, N., D. Salari, and A.R. Khataee, *Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. 157(1): p. 111-116.
129. Zheng, Y., et al., *Sulfur-doped g-C₃N₄/rGO porous nanosheets for highly efficient photocatalytic degradation of refractory contaminants*. Journal of Materials Science & Technology, 2020. 41: p. 117-126.
130. Wei, T.Y. and C.C. Wan, *Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991. 30(6): p. 1293-1300.

131. Qamar, M., M. Saquib, and M. Muneer, *Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide*. *Dyes and Pigments*, 2005. 65(1): p. 1-9.
132. Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems*. *Catalysis Today*, 1995. 24(1): p. 157-164.
133. Kaneco, S., et al., *Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004. 163(3): p. 419-424.
134. Herrmann, J.-M., *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. *Catalysis Today*, 1999. 53(1): p. 115-129.
135. Modi, S., et al., *Photocatalytic Degradation of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Using Nano-ZnO/Kaolin-Clay-Based Nanocomposite*. *Water*, 2023. 15(22): p. 3915.
136. Tanaka, K., M.F. Capule, and T. Hisanaga, *Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action*. *Chemical Physics Letters*, 1991. 187(1-2): p. 73-76.
137. Baraton, M.-I. and L. Merhari, *Surface chemistry of TiO₂ nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. 24(6): p. 1399-1404.
138. Muggli, D.S. and L. Ding, *Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001. 32(3): p. 181-194.
139. Rachel, A., et al., *Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 37(4): p. 293-300.
140. Lindner, M., et al., *Solar Water Detoxification: Novel TiO₂ Powders as Highly Active Photocatalysts*. *Journal of Solar Energy Engineering*, 1997. 119(2): p. 120-125.
141. Lu, A., et al., *Photocatalytic oxidation of methyl orange by natural V-bearing rutile under visible light*. *Solar energy materials and solar cells*, 2007. 91(19): p. 1849-1855.
142. Khataee, A.R., M.N. Pons, and O. Zahraa, *Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 168(1): p. 451-457.
143. Alinsafi, A., et al., *Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis*. *Dyes and Pigments*, 2007. 74(2): p. 439-445.
144. Wang, Z., B. Zhang, and F. Li, *A simple and cheap method for preparation of coupled ZrO₂/ZnO with high photocatalytic activities*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2007. 1(4): p. 454-458.
145. Sobana, N. and M. Swaminathan, *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO*. *Separation and Purification Technology*, 2007. 56(1): p. 101-107.
146. Zhang, M., et al., *Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO₂ coupled oxide*. *Applied Catalysis A: General*, 2004. 260(2): p. 215-222.
147. Cun, W., et al., *Preparation, characterization and photocatalytic activity of nano-sized ZnO/SnO₂ coupled photocatalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. 39(3): p. 269-279.
148. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, *TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004. 49(1): p. 1-14.
149. Ollis, D.F., E. Pelizzetti, and N. Serpone, *Photocatalyzed destruction of water contaminants*. *Environmental Science & Technology*, 1991. 25(9): p. 1522-1529.
150. Chanathaworn, J., et al., *Photocatalytic decolorization of basic dye by TiO₂ nanoparticle in photoreactor*. *Songklanakarin Journal of Science & Technology*, 2012. 34(2): p. 203-210.
151. Liu, C.-C., et al., *Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process*. *Dyes and Pigments*, 2006. 68(2): p. 191-195.
152. Nguyen, V.-H., et al., *Artificial sunlight and ultraviolet light induced photo-epoxidation of propylene over V-Ti/MCM-41 photocatalyst*. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2014. 5(1): p. 566-576.
153. Mozia, S., et al., *Application of anatase-phase TiO₂ for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor*. *Desalination*, 2009. 241(1): p. 97-105.
154. Mehrotra, K., G.S. Yablonsky, and A.K. Ray, *Macro kinetic studies for photocatalytic degradation of benzoic acid in immobilized systems*. *Chemosphere*, 2005. 60(10): p. 1427-1436.

155. Soares, E.T., M.A. Lansarin, and C.C. Moro, *A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2007. 24(1): p. 29-36.
156. Zhou, S. and A.K. Ray, *Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Eosin B on a Thin Film of Titanium Dioxide*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. 42(24): p. 6020-6033.
157. Zhang, T., et al., *Preparation of a Heterogeneous Catalyst CuO-Fe₂O₃/CTS-ATP and Degradation of Methylene Blue and Ciprofloxacin*. Coatings, 2022. 12(5): p. 559.
158. Allen, S. and B. Koumanova, *Decolourisation of water/wastewater using adsorption*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2005. 40(3): p. 175-192.
159. Dąbrowski, A., *Adsorption — from theory to practice*. Advances in Colloid and Interface Science, 2001. 93(1): p. 135-224.
160. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. 209: p. 172-184.
161. Öztürk, A. and E. Malkoc, *Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile*. Applied Surface Science, 2014. 299: p. 105-115.
162. Ellass, K., et al., *Removal of methyl violet from aqueous solution using a stevensite-rich clay from Morocco*. Applied Clay Science, 2011. 54(1): p. 90-96.
163. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical Society, 1918. 40(9): p. 1361-1403.
164. Nandi, B.K., A. Goswami, and M.K. Purkait, *Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies*. Applied Clay Science, 2009. 42(3): p. 583-590.
165. Weber, W.J. and J.C. Morris, *Kinetics of adsorption on carbon from solution*. Journal of the sanitary engineering division, 1963. 89(2): p. 31-60.
166. Freundlich, H., *Over the adsorption in solution*. J. Phys. Chem, 1906. 57(385471): p. 1100-1107. Cité par Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. 209: p. 172-184.
167. Dada, A., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk*. IOSR Journal of applied chemistry, 2012. 3(1): p. 38-45.
168. Murray, H.H., *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*2006: Elsevier.
169. Zhou, C.H., *An overview on strategies towards clay-based designer catalysts for green and sustainable catalysis*. Applied Clay Science, 2011. 53(2): p. 87-96.
170. Sainz-Diaz, C.I., et al., *Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet*. American Mineralogist, 2000. 85(7-8): p. 1038-1045.
171. Jozja, N., *Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne*, 2003, Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
172. Bouras, O., *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation* 2003, Thèse de doctorat, Université de Limoges. p. 162.
173. Elmoubarki, R., et al., *Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics*. Water Resources and Industry, 2015. 9: p. 16-29.
174. Ngulube, T., et al., *An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review*. Journal of Environmental Management, 2017. 191: p. 35-57.
175. Hajjaji, W., et al., *Aqueous Acid Orange 7 dye removal by clay and red mud mixes*. Applied Clay Science, 2016. 126: p. 197-206.
176. Yu, X., C. Wei, and H. Wu, *Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite*. Separation and Purification Technology, 2015. 156: p. 489-495.
177. Santos, S.C.R. and R.A.R. Boaventura, *Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: Equilibrium and kinetic studies in batch mode*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. 4(2): p. 1473-1483.
178. Rehman, M.S.U., et al., *Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay*. Chemical Engineering Journal, 2013. 228: p. 54-62.

179. Fosso-Kankeu, E., F. Waanders, and C. Fraser, *Bentonitic clay adsorption affinity for anionic and cationic dyes*. 2014.
180. Vimonses, V., et al., *Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials*. Chemical Engineering Journal, 2009. 148(2-3): p. 354-364.
181. Errais, E., et al., *Anionic RR120 dye adsorption onto raw clay: Surface properties and adsorption mechanism*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012. 403: p. 69-78.
182. Kausar, A., et al., *Dyes adsorption using clay and modified clay: A review*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 256: p. 395-407.
183. Sharma, P., et al., *Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism*. Desalination and Water Treatment, 2016. 57(18): p. 8372-8388.
184. Chaari, I., et al., *Adsorption of a textile dye "Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)" from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock*. Journal of Hazardous Materials, 2009. 172(2): p. 1623-1628.
185. Herney-Ramirez, J., M.A. Vicente, and L.M. Madeira, *Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2010. 98(1): p. 10-26.
186. Timofeeva, M.N., et al., *Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe-polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. 88(1): p. 127-134.
187. Carriazo, J.G., et al., *Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Al-Cu or Al-Fe modified clays*. Applied Clay Science, 2003. 22(6): p. 303-308.
188. Sanchis, R., et al., *Porous clays heterostructures as supports of iron oxide for environmental catalysis*. Chemical Engineering Journal, 2018. 334: p. 1159-1168.
189. Zhang, F., et al., *Selective oxidation of H₂S over Fe supported on Zr-intercalated Laponite clay mesoporous composite catalysts at low temperature*. Catalysis Today, 2020. 355: p. 366-374.
190. Tarekegn, M.M., et al., *Nano-Clay and Iron Impregnated Clay Nanocomposite for Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions Removal from Aqueous Solutions*. Air, Soil and Water Research, 2022. 15: p. 11786221221094037.
191. Ding, Z., et al., *Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalysts. Part 2: A Review of the Catalytic and Molecular Sieve Applications*. Journal of Porous Materials, 2001. 8(4): p. 273-293.
192. Romero, A., et al., *Ti-pillared clays: synthesis and general characterization*. Clays and Clay Minerals, 2006. 54(6): p. 737-747.
193. Boudali, L.K., et al., *Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites*. Microporous Materials, 1994. 2(6): p. 525-535.
194. Nabivanets, B. and L. Kudritskaya, *A study on the polymerization of titanium (IV) in hydrochloric acid solutions*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 1967. 12(5): p. 616. Cité par Romero, A., et al., Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. Clays and Clay Minerals, 2006. 54(6): p. 737-747.
195. Yamanaka, S., et al., *Preparation and properties of titania-pillared clay*. Mathematics. Chemistry and Physics, 1987. 17. Cité par Romero, A., et al., Ti-pillared clays: synthesis and general characterization. Clays and Clay Minerals, 2006. 54(6): p. 737-747.
196. Kiss, E.E., M.M. Lazic, and G.C. Boskovic, *AlFe-pillared clay catalyst for phenol oxidation in water solution*. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2004. 83(2): p. 221-227.
197. Feng, J., X. Hu, and P.L. Yue, *Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Water Research, 2006. 40(4): p. 641-646.
198. De León, M.A., et al., *Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process*. Catalysis Today, 2008. 133-135: p. 600-605.
199. Feng, J., et al., *Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction*. Water Research, 2003. 37(15): p. 3776-3784.
200. Zhao, B.X., et al. *Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst and photocatalytic degradation of methyl orange*. in *Applied Mechanics and Materials*. 2012. Trans Tech Publ.
201. Damardji, B., et al., *Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo dye*. Applied Clay Science, 2009. 45(1): p. 98-104.

202. Huang, M., et al., *Removal of Disperse Dyes from Wastewater by Nano-iron Modified Goldmine Waste-solid Assisted AOPs*. Procedia Engineering, 2011. 18: p. 358-362.
203. Daud, N.K. and B.H. Hameed, *Fenton-like oxidation of reactive black 5 solution using iron-Montmorillonite K10 catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 176(1): p. 1118-1121.
204. Lundstedt, T., et al., *Experimental design and optimization*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1998. 42(1): p. 3-40.
205. Makhoukhi, B., *Modification de bentonite par divers sels organiques-applications à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Thèse de Doctorat, 2008, Tlemcen, Université Abou Bekr Belkaïd. Faculté des Science.*
206. Zatta, L., L.P. Ramos, and F. Wypych, *Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid*. Journal of Oleo Science, 2012. 61(9): p. 497-504.
207. Arfaoui, J., L. Boudali, and A. Ghorbel, *Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol*. Catalysis communications, 2006. 7: p. 86-90.
208. Trikitiwong, P., et al., *Iron oxide-pillared clay catalyzed the synthesis of acetanides from epoxides*. Catalysis Communications, 2014. 54: p. 104-107.
209. Arfaoui, J., L.K. Boudali, and A. Ghorbel, *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): p. 171-178.
210. Boudjema, S., *Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application de l'époxydation du cyclohexène*. Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application de l'époxydation du cyclohexène. Thèse doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2015.
211. Rekkab-Hammoumraoui, I., *Synthèse du mélange cyclohexanol-cyclohexanone par oxydation du cyclohexane par les hydroperoxydes en présence de métaux supportés sur oxydes métalliques.*, in *Département de chimie* 2010, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen.
212. Frédéric SERNA, J.L., Jean-Marc CARPENTIER, *La diffraction des rayons X : une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques*. Diffraction des rayons X et Catalyse: p. 12.
213. Hakkoum, A., *Dépôt de particules d'or sur argiles Préparation, caractérisation et application catalytique*. Magister, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, 2010.
214. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. 60(2): p. 309-319.
215. Zhang, Z., et al., *Investigation on the rapid degradation of congo red catalyzed by activated carbon powder under microwave irradiation*. Journal of Hazardous Materials, 2007. 147(1): p. 325-333.
216. Martins, R.C., et al. *Synergistic Action of Montmorillonite with an Intumescent Formulation: The Impact of the Nature and the Strength of Acidic Sites on the Flame-Retardant Properties of Polypropylene Composites*. Polymers, 2020. 12, DOI: 10.3390/polym12122781.
217. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, and Prabir K. Dutta, *Hand book of layerd materials*. Vol. 23. 2004, USA.
218. Khaldi, K., et al., *Dégradation Photo-Fenton hétérogène du colorant Congo Red sur catalyseur à base d'argile modifiée*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology 2017. 3(3-A): p. 485-491.
219. HIDALGO, C., et al., *Caractérisation minéralogique des argiles des sols volcaniques indurés (tepetates) de la Vallée de Mexico. Minéralogy of the clays in hardened volcanic soils (tepetates) of the Mexico Valley*.
220. Bentahar, Y., *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, 2016, Côte d'Azur.
221. Saha, R., et al., *Effect of montmorillonite K10 clay on RNA structure and function*. Biophysical Journal, 2024. 123(4): p. 451-463.
222. Taberero, V., et al., *Silicoaluminates as "Support Activator" Systems in Olefin Polymerization Processes*. Materials, 2010. 3(2): p. 1015-1030.
223. Pédro, G., *Structure et réactivité des argiles*. Bulletin du Groupe français des argiles, 1974. 26(1): p. 9-55.

224. Lee, A.-S., et al., *Quantifying calcium carbonate and organic carbon content in marine sediments from XRF-scanning spectra with a machine learning approach*. Scientific Reports, 2022. 12(1).
225. Mansour, H., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. Revue des sciences de l'eau, 2011. 24(3): p. 209-238.
226. Dali, A., et al., *Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay*. RSC advances, 2015. 5(37): p. 29167-29178.
227. Mekidiche, M., et al., *Organometallic modified montmorillonite application in the wastewater purification: pollutant photodegradation and antibacterial efficiencies*. Applied Surface Science, 2021: p. 151097.
228. Masih, D., et al., *Optimization of an iron intercalated montmorillonite preparation for the removal of arsenic at low concentrations*. Engineering in Life Sciences, 2007. 7(1): p. 52-60.
229. De León, M.A., et al., *Raw montmorillonite modified with iron for photo-Fenton processes: influence of iron content on textural, structural and catalytic properties*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017. 5(5): p. 4742-4750.
230. Tarablsi, B., et al., *Maghemite intercalated montmorillonite as new nanofillers for photopolymers*. Nanomaterials, 2012. 2(4): p. 413-427.
231. Borgnino, L., M. Avena, and C. De Pauli, *Synthesis and characterization of Fe (III)-montmorillonites for phosphate adsorption*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. 341(1-3): p. 46-52.
232. Chen, G., B. Han, and H. Yan, *Interaction of cationic surfactants with iron and sodium montmorillonite suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. 201(2): p. 158-163.
233. Chen, J., M. Hausladen, and R. Yang, *Delaminated Fe₂O₃-pillared clay: its preparation, characterization, and activities for selective catalytic reduction of NO by NH₃*. Journal of Catalysis, 1995. 151(1): p. 135-146.
234. Ramirez, J.H., et al., *Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 71(1-2): p. 44-56.
235. Zhao, Y.-H., et al., *Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt*. Fuel Processing Technology, 2015. 136: p. 87-95.
236. Boudali, L.K., et al., *Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ supported sulfated titanium-pillared clay catalysts: influence of V₂O₅ content*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. 59(1): p. 105-111.
237. Zhao, B., et al., *Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2010. 176(1): p. 569-574.
238. Khederlou, K., et al., *Oxygen Scavenging Hybrid Nanostructure: Localization of Different Iron Nanoparticles on Montmorillonite Clays Host*. ACS omega, 2022. 7(19): p. 16391-16401.
239. Fang, S., Y. Xiao, and H. Wang, *Adsorption Behaviour and Kinetics of Zearalenone on Hydroxyl-Fe-Al-Intercalated Montmorillonite*. Journal of Nanotechnology, 2020. 2020(1): p. 7680738.
240. Huang, G.-Q., et al., *Fe-pillared montmorillonite as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of methyl orange*. Journal of Chemical Sciences, 2020. 132(1): p. 116.
241. Ökte, A.N., et al., *Characteristics of iron-loaded TiO₂-supported montmorillonite catalysts: β -Naphthol degradation under UV-A irradiation*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014. 89(8): p. 1155-1167.
242. Thommes, M., et al., *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 2015. 87(9-10): p. 1051-1069.
243. Sing, K.S.W., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*, in *Pure and Applied Chemistry* 1985. p. 603.
244. Yuan, P., et al., *A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. 324(1): p. 142-149.
245. Madjid, A., *Argile intercallée et/ou échangée au fer. Application dans une réaction d'oxydation d'alcool en présence de TBHP*. Magister, Université Saad Dahleb de Blida, 2007.

246. Dali, A., et al., *Ruthenium-doped Titania-pillared Clay for The Selective Catalytic Oxidation of Cyclohexene: Influence of Ru Loading*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 2019: p. 11.
247. Bineesh, K.V., et al., *Vanadia-doped titania-pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S*. Catalysis Communications, 2008. 9(10): p. 2040-2043.
248. Fan, M., et al., *A critical textural evolution study of zerovalent iron/montmorillonite nanosized heterostructures under various iron loadings*. Clays and Clay Minerals, 2011. 59(5): p. 490-500.
249. Whittaker, E.J.W., (V. C.) Farmer, editor. *The Infrared Spectra of Minerals*. London (Mineralogical Society), 1974. x + 539 pp., 219 figs. Price £16. Mineralogical Magazine, 1975. 40(309): p. 104-104.
250. Russell, J., V. Farmer, and B. Velde, *Replacement of OH by OD in layer silicates, and identification of the vibrations of these groups in infra-red spectra*. Mineralogical Magazine, 1970. 37(292): p. 869-879.
251. Goodman, B., et al., *A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite*. Clays and Clay Minerals, 1976. 24: p. 53-59.
252. Bouras, O., *Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation*, 2003, Limoges.
253. Madejová, J., *FTIR techniques in clay mineral studies*. Vibrational Spectroscopy, 2003. 31(1): p. 1-10.
254. Rives, V., *Layered double hydroxides: present and future* 2001: Book.Nova Publishers.
255. Mukhlis, M.Z.B., et al., *Facile solid-state synthesis of heterojunction CeO₂/TiO₂ nanocomposite as an efficient photocatalyst for the degradation of organic pollutants*. Desalination and Water Treatment, 2021. 230: p. 169-183.
256. Meroufel, B., *Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes*, 2015.
257. Farzaneh, F. and S. Haghshenas, *Facile synthesis and characterization of nanoporous NiO with folic acid as photodegradation catalyst for congo red*. Materials Sciences and Applications, 2012. 3(10): p. 697-703.
258. Csillag, K., et al., *pH-dependent effect of Congo Red on the growth of Aspergillus nidulans and Aspergillus niger*. Fungal Biology, 2023. 127(7): p. 1180-1186.
259. Loukou, A., *Couplage adsorption-procédés d'oxydation avancée pour l'élimination de polluants biorécalcitrants en milieu aqueux*, 2019, Institut National Polytechnique de Toulouse-INPT; Institut National
260. Ayari, F., S. Khelifi, and M. Trabelsi-Ayadi, *Synthesized and characterization of organobentonites for anionic dye removal: application to real textile effluent*. Environmental Technology, 2019. 40(23): p. 2986-3002.
261. Kumar, P.S., et al., *Adsorption behavior of nickel(II) onto cashew nut shell: Equilibrium, thermodynamics, kinetics, mechanism and process design*. Chemical Engineering Journal, 2011. 167(1): p. 122-131. Cité par Meroufel, B., Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, 2015.
262. Ayari, F., et al., *Evaluation of adsorptive capacity of natural biosorbent for dye removal as a contribution to environmental protection: effect of various parameters*. Desalination and Water Treatment, 2018. 105: p. 332-342. Cité par KHELIFI, S., Valorisation des performances catalytiques de matériaux naturels : bentonite et minerai de fer. Application des processus Fenton et Photo-Fenton pour la dégradation d'un colorant utilisé dans les industries textiles teinturières, in Ecole doctorale. Science Vie et Matière 2018, Université de Carthage.
263. Chen, H. and J. Zhao, *Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgitite*. Adsorption, 2009. 15: p. 381-389.
264. Zenasni, M.A., et al., *Adsorption of Congo red from aqueous solution using CTAB-kaolin from Bechar Algeria*. Journal of surface engineered materials and advanced technology, 2014. 4(06): p. 332.
265. Giles, C.H., et al., *786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960(0): p. 3973-3993.
266. Hinz, C., *Description of sorption data with isotherm equations*. Geoderma, 2001. 99(3-4): p. 225-243.
267. Nga, N.K. and N.T.T. Nga, *Highly adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using TiO₂ doped with Fe³⁺ nanoparticles*. Colloid and Polymer Science, 2023. 301(5): p. 491-503.

268. Ali, H. and A.M. Ismail, *Developing montmorillonite/PVDF/PEO microporous membranes for removal of malachite green: adsorption, isotherms, and kinetics*. Journal of Polymer Research, 2021. 28(11): p. 429.
269. Amel, H., *Adsorption-de-RC-par-Bentonite de Maghnia*. Mémoire de master. Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj, 2023.
270. Harja, M., et al., *Studies on the Removal of Congo Red Dye by an Adsorbent Based on Fly-Ash@Fe₃O₄ Mixture*. Magnetochemistry, 2022. 8(10): p. 125.
271. Acemioğlu, B., *Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 274(2): p. 371-379.
272. Seki, Y. and K. Yurdakoç, *Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite*. Adsorption, 2006. 12(1): p. 89-100.
273. Qin, Z., et al., *Noval green sodium alginate/gellan gum aerogel with 3D hierarchical porous structure for highly efficient and selective removal of Congo red from water*. Bioresource Technology, 2023. 370: p. 128576.
274. Gamoudi, S. and E. Srasra, *Adsorption of organic dyes by HDPy+-modified clay: Effect of molecular structure on the adsorption*. Journal of Molecular Structure, 2019. 1193: p. 522-531.
275. Bulut, E., M. Özacar, and İ.A. Şengil, *Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite*. Journal of Hazardous Materials, 2008. 154(1): p. 613-622.
276. Litefti, K., et al., *Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark*. Scientific Reports, 2019. 9(1).
277. Imessaoudene, A., et al., *Adsorption Performance of Zeolite for the Removal of Congo Red Dye: Factorial Design Experiments, Kinetic, and Equilibrium Studies*. Separations, 2023. 10(1): p. 57.
278. He, L., et al., *Adsorption of Congo red and tetracycline onto water treatment sludge biochar: characterisation, kinetic, equilibrium and thermodynamic study*. Water Science and Technology, 2022. 85(6): p. 1936-1951.
279. Legrini, O., E. Oliveros, and A. Braun, *Photochemical processes for water treatment*. Chemical reviews, 1993. 93(2): p. 671-698.
280. Bolton James, R. and G. Linden Karl, *Standardization of Methods for Fluence (UV Dose) Determination in Bench-Scale UV Experiments*. Journal of Environmental Engineering, 2003. 129(3): p. 209-215.
281. Sun, Y., et al., *Critical Review on the Abatement Of Endocrine Disrupting Compounds In Iron-Based Materials Catalyzed Persulfate Systems: Reactive Species, Reaction Mechanisms, and Perspectives*. Reaction Mechanisms, and Perspectives.
282. Li, X., J. Xu, and Z. Yang, *Efficient catalytic degradation of alkanes in soil by a novel heterogeneous Fenton catalyst of functionalized magnetic biochar*. Chemosphere, 2022. 301: p. 134693.
283. Sriprom, P., W. Krobthong, and P. Assawasaengrat, *Investigation of important parameters for Photo-Fenton degradation of methyl orange over Fe/TiO₂ catalyst*. Energy Reports, 2020. 6: p. 731-736.
284. Kim, H., et al., *Congo red dye degradation using Fe-containing mineral as a reactive material derived from waste foundry dust*. Environ Sci Pollut Res Int, 2024. 31(19): p. 28443-28453.
285. J.G. Carriazo, M.M.-F., R.A. Molina, S. Moreno, *Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis*. Applied Clay Science, 2010. 50: p. 401-408.
286. Negoescu, D., et al., *Iron Promoted TiO₂-Activated Carbon Nanocomposites for Photocatalytic Degradation of Congo Red in Water*. Catalysts, 2024. 14(12): p. 844.
287. Zhang, Y., et al., *Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of TiO₂-Montmorillonite Composites*. Catalysts, 2022. 12(5): p. 486.
288. Behilil, A., et al., *Dégradation d'un colorant cationique par la photocatalyse-solaire à travers une argile Algérienne imprégnée avec TiO₂*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2020. 6(4).
289. Sadio, S., *Dégradation photocatalytique d'un produit pharmaceutique par des nanomatériaux à base de bentonite pontée par du fer et du TiO₂ sous irradiation artificielle et solaire*. Thèse de doctorat, Université des frères Mentouri Constantine, 2024.
290. Carriazo, J.G., et al., *Incorporation of titanium and titanium-iron species inside a smectite-type mineral for photocatalysis*. Applied Clay Science, 2010. 50(3): p. 401-408.
291. Satterfield, C.N., *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. (No Title), 1970.

292. Çalık, Ç. and D.İ. Çifçi, *Comparison of kinetics and costs of Fenton and photo-Fenton processes used for the treatment of a textile industry wastewater*. Journal of Environmental Management, 2022. 304: p. 114234.
293. Hassanshahi, N. and A. Karimi-Jashni, *Comparison of photo-Fenton, O₃/H₂O₂/UV and photocatalytic processes for the treatment of gray water*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018. 161: p. 683-690.
294. Nawaz, S., et al., *Ultrasound-assisted hydrogen peroxide and iron sulfate mediated Fenton process as an efficient advanced oxidation process for the removal of congo red dye*. Polish Journal of Environmental Studies, 2022. 31(3): p. 2749-2761.
295. Nadjia, L., E. Abdelkader, and B. Ahmed, *Photodegradation study of Congo Red in aqueous solution using ZnO/UV-A: Effect of pH and band gap of other semiconductor groups*. J. Chem. Eng. Process Technol, 2011. 2(1).
296. Hashemian, S., M. Tabatabaee, and M. Gafari, *Fenton oxidation of methyl violet in aqueous solution*. Journal of Chemistry, 2013. 2013(1): p. 509097.
297. Milidrag, G.P., et al., *Experimental design of photo-fenton process decolorization of Reactive Red 120 by using mathematical statistics models*. Journal of Graphic Engineering and Design, 2018. 9(2): p. 33-40.
298. Jamalluddin, N.A. and A.Z. Abdullah, *Reactive dye degradation by combined Fe(III)/TiO₂ catalyst and ultrasonic irradiation: Effect of Fe(III) loading and calcination temperature*. Ultrasonics Sonochemistry, 2011. 18(2): p. 669-678.
299. Saggiaro, E.M., et al., *Endocrine disruptor degradation by UV/chlorine and the impact of their removal on estrogenic activity and toxicity*. International Journal of Photoenergy, 2019. 2019(1): p. 7408763.
300. Christian, A.S.M.B., *Photocatalytic Degradation of Congo Red Using Ni-AlA Layered Double Hydroxide under UV Light Irradiation*. Applied Journal of Environmental Engineering Science, 2023. 9(N°3): p. 163-176.

الملخص:

تهدف الدراسة التي قمنا بها إلى تقييم الطين الطبيعي Ht المستخرج من مدينة مغنية بولاية تلمسان بعد تعريضه لعملية التحميص Ht و مقارنته مع الطين المعالج صناعيا K10 في عملية تحليل صبغ صناعي من فئة الصبغات النسيجية و المسمى Rouge Congo و ذلك باستخدام ثلاث أنواع من تفاعلات الأكسدة المتقدمة: أكسدة فانتون Fenton ، أكسدة التحفيز الضوئي Photocatalyse و أكسدة فانتون الضوئية photo-Fenton. لهذا الغرض، تم صنع 18 محفزا، أين تم في الأخير اختيار المحفزين الأكثر فعالية من أجل تطبيق تصميم التجارب الفصلي عليهما. تم اختبار كفاءة كل المحفزات المصنوعة سابقا تم عن طريق استخدام التقنيات الآتية: BET DRX, FRX, IR. وأوضحت التجارب التفاعلية أن المحفزين الكيميائيين 5Fe-PLK10 و PLHt10Fe أظهر أعلى كفاءة في تحليل الصبغ الصناعي باستخدام الفانتون الضوئي غير المتجانس و التي قدرت ب 94% و 92% على التوالي. لتحديد الشروط المثلى لتحلل الصبغ الكيميائي ، تم إقامة تصميم فصلي للمحفزين . يمكن القول أن الطين الطبيعي المحمص Ht يتمتع بنفس كفاءة و فعالية الطين المصنع K10.

Abstract:

The present study aims to assess the capacity of natural acidified clay (Ht) and commercial clay (K10) to be used as catalyst supports for the degradation of an azo dye, i.e., Congo Red (CR), using three types of advanced oxidation processes (AOPs), namely the heterogeneous Fenton process, the photocatalysis process, and the photo-Fenton process. The two supports were intercalated with iron species using different loadings. The two best catalysts were based on iron-intercalated clay namely 5Fe-PILK10 and 10 Fe-PLHt. The reaction efficiency for each step of the synthesis was confirmed using (BET), (XRD), (XRF). The results obtained from the catalytic tests indicated that both catalysts, i.e., 5FePL-K10 and 10FePL-Ht, showed the highest decolorization efficiencies, 94% and 92% respectively, when using the heterogeneous photo-Fenton process. A fractional factorial design was established. For this, six factors, namely pH (A), CR concentration (B), H₂O₂ volume (C), catalysts weight (D), time (E), and catalyst support (F), were chosen. The correlation factor between the experimental and predicted values by the polynomial expression for the CR degradation was greater than 93%. Finally, we can say that natural clay is as effective as the commercial clay K10. It can therefore be stated that the valorization of Algerian natural clay from the northwestern town of Maghnia (Tlemcen, Algeria) has been well established.

Résumé:

Notre recherche vise à valoriser l'argile de type montmorillonite naturelle acidifiée (Ht) à travers son utilisation dans la dégradation d'un colorant azoïque, à savoir le Rouge Congo (RC), et la comparer à la montmorillonite commerciale (K10). Pour cela, on a appliqué trois types de procédés d'oxydation avancée (POA). Les deux types d'argile ont servi de supports. Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par (DRX, BET, FRX et IR). Les résultats obtenus à partir des tests catalytiques ont indiqué que les deux catalyseurs, à savoir 5FePL-K10 et 10FePL-Ht se révélaient être les plus efficaces dans la dégradation du RC par photo-Fenton hétérogène, dont les rendements étaient de 94 % et 92 % respectivement. Un plan factoriel fractionnaire a été établi. Pour cela, six facteurs ont été choisis dans le but de construire un plan factoriel fractionnaire à deux niveaux noté 2⁶⁻¹, à savoir le pH (A), la concentration en RC (B), le volume de H₂O₂ (C), la masse du catalyseur (D), le temps (E) et le support du catalyseur (F). Le facteur de corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites par l'expression polynomiale pour la dégradation du RC était supérieur à 93%. Finalement, on peut dire que l'argile naturelle est aussi efficace que l'argile commerciale K10. On peut donc affirmer que la valorisation de l'argile naturelle Algérienne est bien établie. D'autre part, cette étude a permis d'identifier et de proposer des conditions expérimentales optimisées afin d'augmenter l'efficacité de la réaction hétérogène de photo-Fenton.