

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK BENYAHIA JIJEL

Faculté des sciences et de la technologie

Département de génie des procédés

N° :...../2022

MEMOIRE DE MASTER

FILIERE: Science et génie de l'environnement

SPECIALITE: génie des procédés de l'environnement

Thème

*Etude de la dégradation d'un polluant organique à l'aide
d'une argile modifiée*

Présenté Par : AMOURI Khadidja

Encadré Par : Dr. BOUKHEMKHEM. Ali

BECHTELLA Roumaïssa

Date de soutenance: 13/07/2022

Jury de Soutenance

Président : N. Sayoud

MCB Univ MSB jijel

Encadreur : A. Boukhemkhem

MCA Univ MSB jijel

Examinateur : K. Hedjazi

MCB Univ MSB jijel

Promotion : 2021 /2022



Remerciement

Avant tout, nous remercions le bon dieu de nous avoir donnée la force et la volonté pour réaliser ce travail.

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de génie des procédés de l'université Mohammed-Seddik Ben Yahia de Jijel sous la direction de **Dr. Ali Boukhemkhem**, enseignant au sein de la faculté des sciences et de la technologie.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à notre encadreur, **Dr. Ali Boukhemkhem** pour ses orientations, ses conseils avisés, à ses connaissances et nous le remercions aussi pour le temps qu'il nous a consacré.*

*Nous tenons à remercier **Dr. Hedjazi. K** et **Dr. Sayoud. N** enseignantes à l'université de Jijel pour avoir accepté de participer à nos jurys de ce travail.*

Nos remerciements fortement tous nos enseignants de département Génie des Procédés pour tout ce qu'ils ont partagé avec nous.

Nous voudrions aussi à remercier toute l'équipe et les ingénieurs du laboratoire du département du Génie des Procédés pour leurs conseils et leurs aides au cours de la réalisation de ce travail.

Et enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce travail.



Dédicace

A mes très chères parents, grâce à leur soutien, leur encouragements et leur sacrifices, je suis arrivé là où je suis maintenant. Je prie Dieu pour qu'ils aient une bonne santé et longue vie.

A mes chères sœurs et frères qui je partage avec eux les meilleurs moments

A mon fiancé

A la plus belle chose que j'ai rencontrée, mais belle amis filles : Nada, Warda, Meriem, Rokia et Mounira

A toute mes amis du classe et de laboratoire, surtout:
Asma, Khadidja, Yousra.

A toute ma famille et tous ceux qui me sont chers

Roumaïssa





Dédicace

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers :

Mes très chers parents qui m'encouragent toujours à atteindre mes rêves. Pour leurs sacrifices et patience, que Dieu me les garde en bonne santé et longue vie

A mes chères sœurs, frères, les maris et les enfants de mes sœurs, a toute ma famille Amouri et Boutabouna, mes grands-parents, mes tantes et cousines sans exception

À chaque enseignant et enseignante de l'école primaire jusqu'à maintenant pour leur grande grâce à atteindre ce que je suis aujourd'hui

A mes fidèles amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu en particulière : Imene, Rayene et Soumia

A tous mes amis de classe, surtout les merveilleuses Asma, Amira, Khayra, Yousra et mon binôme Roumaissa

Khadidja



Résumé

Dans cette étude, la bentonite de Maghnia a été soumise à un échange cationique suivi d'une calcination afin de l'utiliser comme catalyseur dans le procédé Fenton. La caractérisation de l'argile avant et après modifications a montré une amélioration des propriétés texturales avec une augmentation de la surface spécifique, qui possède de 50 m²/g à 80 m²/g, de plus la cristallinité a également diminué en raison du traitement thermique avec l'apparition de α Fe₂O₃ comme nouvelle phase. Le catalyseur a montré une activité élevée et l'efficacité de décoloration était de 100 % après seulement 5 minutes ($C_0 = 60$ mg/L, 1 g/L de catalyseur, $[n_{H_2O_2}] = 9.8$ mmol et $T = 65$ °C). Le catalyseur a montré une bonne activité après 8 cycles et la lixiviation du fer était inférieure à 2 mg/L à 65°C après 1h.

Mots clés : Procédé Fenton, Méthyle orange, Bentonite, Echange cationique

Abstract

In this study the Maghnia Bentonite was subjected to an cation exchange followed by calcinations in order to use it as catalyst in the Fenton like process. Characterization of the pristine clay before and after modification showed a significant increase in the textural proprieties with an increase of the S_{BET} from $50 \text{ m}^2/\text{g}$ to $80 \text{ m}^2/\text{g}$, in addition the crystallinity was also decreased due to the thermal treatment with the appearance of $\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$ as new phase. The catalyst showed a high activity and decolorization efficiency was 100 % after only 5min ($C_0 = 60 \text{ mg/L}$, 1 g/L of catalyst, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9.8 \text{ mmol}$ and $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$). The catalyst showed a good activity after 8 cycles and the iron leaching was less than 2 mg/L at 65°C after 1h.

Keywords: Fenton process, Methyl orange, Bentonite, cation exchange

المخلص

في هذا البحث ، تم تعريض طين مغنية للتبادل الأيون متبوعاً بمعالجة حرارية من أجل استخدامه كمحفز في تفاعل فنتون. أظهر توصيف الطين قبل التعديل وبعده زيادة معتبرة في الخصائص التركيبية مع زيادة مساحة السطح من $50 \text{ m}^2/\text{g}$ إلى $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ، علاوة على ذلك انخفض التبلور أيضاً بسبب المعالجة الحرارية مع ظهور $\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$ كمكون جديد. أظهر المحفز نشاطاً عالياً وكانت كفاءة إزالة اللون 100% بعد 5 دقائق فقط ($C_0 = 60 \text{ mg/L}$ ، $\text{محفز} = 1 \text{ mg/L}$ ، عند 65°C بعد ساعة واحدة من التفاعل. أظهر المحفز نشاطاً جيداً بعد 8 دورات وكان تحلل الحديد أقل من 2 mg/L عند $T = 65^\circ\text{C}$ ، $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9.8 \text{ mmol}$).

الكلمات المفتاحية: الأكسدة، عملية Fenton، الميثيل البرتقالي، التبادل الكاتيوني، الطين المعدل

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I: synthèse bibliographique

I.1. Procédés d'oxydation avancés.....4

I.1.1. Définition 4

I.1.2. Radicaux hydroxyles 5

I.1.3. Classification des procédés d'oxydations avancées..... 6

I.1.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène 6

I.1.3.2. Procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène 7

I.1.3.3. Procédés d'oxydation sono-chimique 9

I.1.3.4. Procédés électrochimique 9

I.1.4. Procédé de Fenton..... 10

I.1.5. Procédé Fenton en phase hétérogène 11

I.2. Les argiles.....12

I.2.1. Structure des argiles 12

a. La couche tétraédrique..... 13

b. La couche octaédrique 13

I.2.2. Classification des argiles..... 14

a. Minéraux de type 1 / 1 (feuillelet à deux couches ou séries T : O)..... 14

b. Minéraux de type 2 / 1 (feuillelet à trois couche ou série T : O)..... 14

c. Minéraux de type 2 / 1 / 1 (feuillelet à quatre couches ou série T : O : T : O)..... 14

d. Minéraux inter-stratifiés 14

I.2.3. Propriétés des argiles 15

a. Capacité d'échange cationique 15

b. Surface spécifique..... 15

c. Propriété de gonflement..... 15

I.2.4. La montmorillonite 16

a. Structure de la montmorillonite 17

b. Propriétés de la montmorillonite 17

c. Gisement de la montmorillonite 18

d. Utilisation de la montmorillonite 18

I.3. Utilisation de la bentonite dans la dégradation des colorantes par le procédé Fenton.....	19
---	-----------

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1. Réactifs et produits chimiques.....	21
II.1.1 Réactifs utilisés	21
II.1.2 Polluant étudié	22
II.2. Matériels utilisés.....	23
II.3. Modification de l'argile.....	25
II.4. Techniques de caractérisation.....	27
II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)	27
II.4.2.La spectroscopie infrarouge IRTF	28
II.4.3.Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)	29
II.4.4. Détermination des propriétés texturales.....	30
II.4.5. Fluorescence des rayons X (FRX).....	31
II.5. Montage expérimentale et tests catalytiques.....	31
II.6. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible.....	32
II.6.1. Dosage de MO	33
a. Préparation de la solution mère	33
b. Détermination des longueurs d'ondes maximales	33
c. Elaboration des courbes d'étalonnages.....	34
II.6.2. Dosage du fer dans le milieu réactionnel.....	35
a. Principe de la méthode.....	35
b. Préparation des réactifs	35
c. Prélèvement des échantillons.....	36
II.7. Etude de l'élimination du MO.....	36
II.7.1. Etude de l'élimination par adsorption	36
II.7.2. L'étude d'oxydation en présence de H ₂ O ₂ sans catalyseur.....	36
II.7.3. Etude de la dégradation du MO par le procédé Fenton	36
a. Effet de la température.....	37
b. Effet de la concentration initial du MO	37
c. Effet du pH de la solution.....	37
d. Effet de la quantité du catalyseur.....	37
e. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	37

f. Réutilisabilité du catalyseur.....	37
g. Dissolution du fer dans le milieu réactionnel	38

Chapitre III : Résultats & Discussions

III.1. Caractérisation de l'argile.....	40
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	40
III.1.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	41
III.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)	41
III.1.4. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)	43
III.1.5. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX)	45
III.2. Evaluation de l'activité catalytique.....	45
III.3. Etude paramétrique et cinétique.....	46
III.3.1. Effet de concentration du MO	46
III.3.2. Effet du pH.....	47
III.3.3. Effet de la température	48
III.3.4. Effet de la masse du catalyseur	50
III.3.5. Effet de la concentration de H ₂ O ₂	52
III.4. Réutilisabilité du catalyseur.....	53
III.5. Dosage de fer.....	54
Conclusion	53
Références bibliographiques	54

Liste des figures

Chapitre I: synthèse bibliographique

Figure I.1 : Structure des tétraèdres.....	13
Figure I.2 : Eléments structuraux des octaèdres.....	13
Figure I.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.....	16
Figure I.4 : Structure d'une particule de montmorillonite.....	17

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Figure II.1 : Protocole de modification de (Ma) par échange cationique.....	26
Figure II.2 : Diffractomètre de rayon X D8 ADVANCE- Bruker.....	28
Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge INVENIO R- Bruker.....	29
Figure II.4 : microscope électronique à balayage Thermo Fisher (EX FEI).....	29
Figure II.5 : Quantachrome Autosorb- iQ.....	30
Figure II.6 : Spectromètre S8 TIGER- Bruker.....	31
Figure II.7 : Montage expérimentale utilisé pour la dégradation de MO.....	32
Figure II.8 : Préparation de la solution mère du MO.....	33
Figure II.9 : Spectres d'absorptions UV-Visible du MO en fonction du pH.....	34
Figure II.10 : Les solutions de la courbe d'étalonnage.....	34
Figure II.11 : Les courbes d'étalonnages du MO.....	35
Figure II.12 : Formation du complexe pour le dosage du fer.....	36

Chapitre III : Résultats & Discussions

Figure III.1 : Diffractogrammes de Ma et Fe-Ma.....	40
Figure III.2 : Spectres FTIR de Ma et Fe-Ma.....	41
Figure III.3 : Images MEB.....	42
Figure III.4 : Spectre EDX de deux matériaux.....	42
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption - désorption de N ₂	43
Figure III.6 : Distribution de la taille des pores.....	44
Figure III.7 : Evaluation de l'activité catalytique de catalyseur préparé (C ₀ =60 mg/L, pH=3, T= 65°C, [H ₂ O ₂]=9.8×10 ⁻³ mM, m _{cat} =1g/L).....	45

Figure III.8 : Effet de concentration de MO sur la réaction Fenton (pH= 3, T= 65°C, [H ₂ O ₂]= 9.8×10 ⁻³ mM, m _{cat} = 1g/L).....	46
Figure III.9 : Effet de pH sur la réaction Fenton (C ₀ = 60 mg/L, T= 65°C, [H ₂ O ₂]= 9.8×10 ⁻³ mM, m _{cat} = 1g/L).....	47
Figure III.10 : Effet de température sur la réaction Fenton (C ₀ = 60 mg/L, pH= 3, [H ₂ O ₂] = 9.8×10 ⁻³ mM, m _{cat} = 1g/L).....	48
Figure III.11 : Détermination de l'énergie d'activation.....	50
Figure III.12 : Effet de la masse sur la réaction Fenton (C ₀ = 60 mg/L; T= 65°C; pH= 3; [H ₂ O ₂]= 9.8×10 ⁻³ mM).....	51
Figure III.13 Effet de concentration de H ₂ O ₂ sur la réaction Fenton (C ₀ = 60 mg/L; T= 65°C; pH= 3. m _{cat} = 1g/L).....	52
Figure III.14 : Les cycles de réutilisation du catalyseur dans la dégradation de MO.....	53
Figure III.15 : Dissolution du fer dans le milieu réactionnel. (T= 65°C, pH = 3).....	54

Liste des tableaux

Chapitre I: synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Potentiels d'oxydation standard contre l'électrode à hydrogène de certains oxydant chimique en milieu acide à 25°C.....	6
--	---

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau II.1 : Réactifs chimiques utilisés.....	21
Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du MO.....	22

Chapitre III : Résultats & Discussions

Tableau III.1 : Représentation de pourcentage en poids des éléments de Ma et Fe-Ma.....	42
Tableau III.2 : Propriétés texturale de l'argile avant et après modification.....	44
Tableau III.3 : Composition chimique de Ma et Fe-Ma.....	45
Tableau III.4 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initial...47	47
Tableau III.5 : Variation de la constante de vitesse en fonction de potentiel hydrogène.....	48
Tableau III.6 : Variation de la constante de vitesse en fonction de température.....	49
Tableau III.7 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la masse du catalyseur...51	51
Tableau III.8 : Variation de la constante de vitesse en fonction de concentration en H ₂ O ₂	53

Liste des symboles et abréviations

BET	Bruner, Emmett et Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
Bc	Bande de conduction
Bv	Bande de valence
CEC	Capacité d'échange cationique
Cr	Cristobalite
d₀₀₁	distance inter foliaire
DCO	Demande organique en carbone
DRX	Diffraction des rayons
Dp	Taille moyenne des pores
Ea	Energie d'activation
EDS	Analyse élémentaire
ENP	École Nationale Polytechnique de Constantine
FRX	Composition chimique par fluorescence des rayons
Fe-Ma	Argile traité
IRTF	Infra-Rouge a transformé de Fourier
I	Illite
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
M	Montmorillonite
Ma	Argile brute
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Méthyle orange
POA	Procédés d'oxydation avancés
PTAPC Biskra	Plateforme technique de Biskra
PTAPC Laghouat	Plateforme technique de Laghouat
Q	Quartz
RB4	Réactive Bleu 4
TOC	Carbone totale organique
x	Fe ₂ O ₃



Introduction générale



Introduction générale

L'eau est l'un des composants les plus importants sans lesquels la vie ne peut pas continuer. Les deux tiers de la surface de la terre sont occupés par l'eau, mais l'eau propre à la consommation représente une faible fraction de celle-ci. C'est ce qui nous impose de protéger et de préserver cette source pour assurer la continuité de la vie et des générations futures, y compris la vie végétale et animale.

La pollution est le problème le plus grave qui puisse arriver à l'eau, qui constitue une menace réelle pour la vie sur terre. Bien que nous soyons le principal facteur de sa pollution, à travers toutes les activités de notre société industrielle, nous sommes aussi ceux qui dépolluent selon des techniques.

Les colorants utilisés en industrie surtout dans l'industrie du textile, sont parmi les plus polluants de l'eau, même s'il s'agit de trace. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet, parce qu'il représente un grand danger pour l'environnement et la santé humaine.

Sur le plan industriel, de nombreuses techniques ont été utilisées pour éliminer ces contaminants des eaux usées, notamment l'adsorption, la coagulation-floculation, les traitements biologiques, les procédés membranaires et les procédés d'oxydation avancés (POA). Cependant, les méthodes physiques comme le procédé d'adsorption ont l'inconvénient d'être non destructifs et ils transfèrent ces contaminants d'une phase à l'autre.

Dans ce cadre, les POA ont attiré l'attention de nombreuses études en raison du potentiel d'oxydation élevé des radicaux hydroxyles et de leur capacité d'oxydation non sélective pour presque tous les composés organiques en CO_2 et H_2O . Parmi ces techniques, le procédé Fenton en phase homogène a été largement utilisé à l'échelle industrielle en raison la non toxicité et de la nature incolore au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 comme source de radicaux hydroxyles en présence de sels ferriques ou ferreux.

Néanmoins la tendance actuelle est de rendre ce procédé en phase hétérogène en supportant les différents oxydes de fer et d'autres éléments (éléments de transition) sur différents types de supports comme le charbon actif, les zéolites et l'alumine.

Dans ce contexte le travail présenté dans ce mémoire a pour objective d'étudier la dégradation du méthyle orange par le procédé Fenton à l'aide d'un catalyseur à base d'oxyde

Introduction générale

de fer supporté sur la bentonite de Maghnia, une matière première disponible et de faible cout, pour cela notre travail s'articule autour de trois chapitres.

Le premier chapitre porte une étude bibliographique sur les différents types des procédés d'oxydation avancés y compris le procédé Fenton, les structures et les propriétés des argiles en particulier la Bentonite. Ensuite on présente quelques études précédentes sur l'utilisation de la Bentonite comme catalyseur pour l'élimination de quelques colorants.

Dans le deuxième chapitre nous présentons le matériel, les méthodes expérimentales et les modes opératoires que nous avons utilisés, ainsi que les méthodes de caractérisations de l'argile avant et après modification.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus par les méthodes de caractérisation utilisées, ainsi que les résultats de l'étude paramétrique et cinétique de la réaction.

Nous terminons notre étude par une conclusion générale résumant les résultats obtenus de l'étude effectuée.



Chapitre I

Synthèse bibliographique



Ce chapitre est consacré à une synthèse bibliographique, pour cela il est divisée en trois parties, la première a pour but de mettre en évidence les différents types de procédés d'oxydation avancés y compris le procédé Fenton. Dans la deuxième partie nous présentons les structures, les propriétés et les utilisations des argiles en particulier la Bentonite. Enfin nous présentons quelques études précédentes sur l'utilisation de la Bentonite comme catalyseur dans le procédé Fenton pour l'élimination de quelques colorants.

I.1. Procédés d'oxydation avancés

Afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou de remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'élimination de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens, les scientifiques se sont intéressés aux POA qui ont vu le jour vers les années 1970. Actuellement, ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales. La plupart d'entre eux nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. [1]

I.1.1. Définition

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à température ambiante. Ces POA sont capables d'oxyder n'importe quel polluant organique et organométallique jusqu'à l'étape ultime d'oxydation, c'est-à-dire leur minéralisation totale (transformation en CO_2 , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ...). [2] Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection, au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur. [3]

Les POA présentent plusieurs avantages par rapport aux procédés classiques tels que : [4]

- La génération dans le milieu d'espèces très réactives et très oxydantes, telles que les radicaux hydroxyles OH° . Ces radicaux présentent l'avantage d'être peu sélectifs et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques
- La minéralisation totale du polluant organique en CO_2 , H_2O et ions inorganiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO ($\text{DCO} > 10 \text{ g/L}$) contrairement aux technologies conventionnelles
- Ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel
- Ils sont faciles à mettre en œuvre et moins coûteux
- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables, pouvant ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants toxiques comme le chlore

I.1.2. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle (OH°) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. [5]

Le radical OH° possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , H_2O_2 , ou O_3 (**Tableau I-1**). Il est d'autre part relativement non sélectif, et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques [6].

Tableau I-1 : Potentiels d'oxydation standard contre l'électrode à hydrogène de certains oxydants chimiques en milieu acide à 25 °C [7]

Oxydant	Potentielle standard E° (V)
Radical hydroxyle (OH°)	2,8
Dioxygène (O ₂)	2,42
Ozone (O ₃)	2,07
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	1,77
Permanganate de potassium (K ₂ MnO ₇)	1,67
Acide hypobromeux (HBrO)	1,59
Dioxyde de chlore (ClO ₂)	1,5
Acide hypochloreux (HClO)	1,49
Dichloro (Cl ₂)	1,36
Dibrome (Br ₂)	1,09

I.1.3. Classification des procédés d'oxydations avancées

Les POA peuvent être regroupés en quatre catégories :

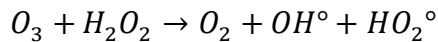
- ✓ Procédés d'oxydation chimique en phase homogène (H₂O₂/Fe⁺² et H₂O₂/O₃)
- ✓ Procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène (H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃ / H₂O₂ / UV, Fe⁺²/H₂O₂/UV et TiO₂/UV)
- ✓ Procédés d'oxydation sono-chimique
- ✓ Procédés électrochimique (Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte (Electro-Fenton) [8])

I.1.3.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

a. Peroxonation (H₂O₂/O₃)

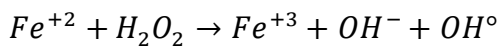
Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation d'avantage des radicaux hydroxyles. [9]

Les facteurs limitants de ce procédé est la faible solubilité d'O₃ et la forte consommation énergétique. [10]



b. Procédé Fenton (H₂O₂/Fe⁺²)

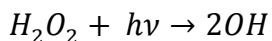
La réaction principale du procédé Fenton est basée sur la décomposition de l'eau oxygénée (H₂O₂) en présence de sels métalliques (en particulier le fer) pour générer des espèces radicalaires très réactives (radicaux hydroxyles) vis-à-vis des polluants organiques. [11]



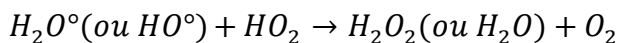
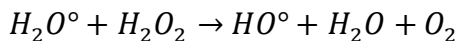
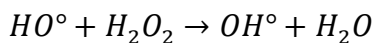
I.1.3.2. Procédés photo-catalytiques en phase homogène et/ou hétérogène

a. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂/UV)

L'irradiation ultraviolette provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui se résulte par la formation de deux radicaux HO°. [1]

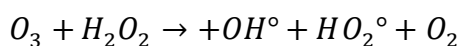
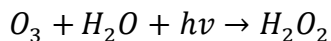


Le schéma de réaction basé sur la réaction Haber-Willstätter est le plus accepté. [1]



b. Photolyse de l'ozone (O₃/UV)

L'ozone absorbe les longueurs d'onde inférieure à 300 nm, sa photolyse en solution aqueuse génère H₂O₂, qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles lesquels sont moins sélectifs qu'O₃. Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux OH°. [12]

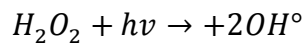
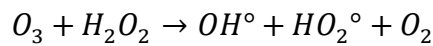
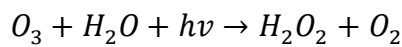


L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation, les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de

polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante. [13]

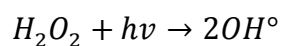
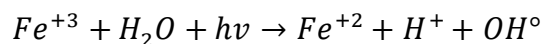
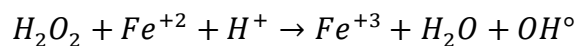
c. Photo-peroxénation ($O_3 / H_2O_2 / UV$)

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications [14]. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène et l'irradiation par UV en radicaux HO° : [15]



d. Procédé photo-Fenton ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$)

Le procédé photo-Fenton est un couplage entre l'irradiation UV-visible et la réaction Fenton. L'irradiation UV-visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH° par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique et photolyse du peroxyde d'hydrogène d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations. [16]



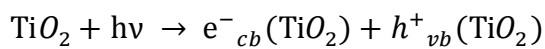
L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{+2} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{+2} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de OH° produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation du polluant est important. [16]

e. Photo-catalyse hétérogène (TiO_2 / UV)

La photo-catalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande, [17] tel que le dioxyde de titane (TiO_2).

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photo-catalyseur le plus utilisé dans le traitement de l'eau résiduaire industrielle, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{\text{act}} = 3,2 \text{ eV}$). Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs tels que ZnO , Fe_2O_3 , CdS ou ZnS . [2]

Les principes de base de la photo-catalyse hétérogène peuvent être résumés comme suit: La photo-catalyse sur un oxyde semi-conducteur tel que le TiO_2 est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur (environ 3.2 eV pour anatase), ce qui produit des paires électron-trou (e^-/h^+), selon l'équation [18].



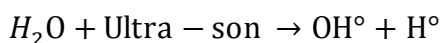
Où (cb) est la bande de conduction et (vb) est la bande de valence.

I.1.3.3. Procédés d'oxydation sono-chimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (OH° , HO_2° et O°) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. [8]

La dégradation des composés organiques par les ultrasons en solution aqueuse se fait principalement par deux réactions: [8]

- ✓ Pyrolyse dans les bulles de cavitation;
- ✓ Oxydation par les radicaux OH° formés lors de la sono-lyse de l'eau



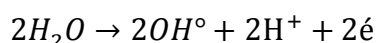
I.1.3.4. Procédés électrochimique

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés

réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte. [19]

➤ **Oxydation directe**

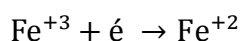
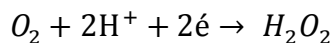
Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles OH° par oxydation de l'eau. [20]



➤ **Oxydations indirectes (procédé électro-fenton)**

Ce procédé est basé sur la génération de manière continue, du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , en milieu acide, via la réduction électrochimique de O_2 à la cathode.

Le peroxyde d'hydrogène ainsi généré, réagit avec les ions ferreux Fe^{+2} ajoutés dans la solution à traiter, pour produire les radicaux hydroxyles (OH°) et les ions ferriques Fe^{+3} via la réaction Fenton, qui est favorisée par l'action catalytique du système $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, principalement de la régénération de Fe^{+2} par réduction de Fe^{+3} à la cathode. [20]



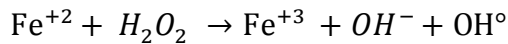
Dans notre étude nous avons choisi le procédé Fenton comme un procédé de traitement catalytique

I.1.4. Procédé de Fenton

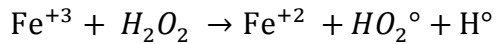
En 1876, H. J. H. Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Cette coloration était due à un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation. [21] Haber et Weiss (1934) ont établi que l'espèce oxydante à $\text{pH} < 3$ était le radical hydroxyle. [22]

Le procédé de Fenton c'est une décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (Fenton ou Fenton like). Elle conduit à la formation des radicaux hydroxyles très actifs. [23] Le rendement optimal de la réaction de Fenton est obtenu à pH acide ($\text{pH} = 3$). L'activité de fer décroît à pH élevé en raison de la présence des oxo hydroxydes de Fer

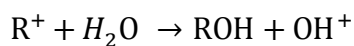
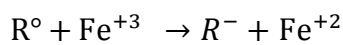
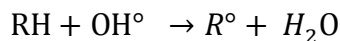
partiellement inactifs et la formation de précipité hydroxyde ferrique et par conséquent moins de radicaux. [23]



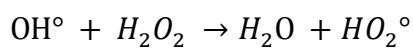
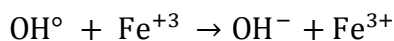
Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux : [24]



Les radicaux hydroxyles générés sont capables d'attaquer rapidement les substrats organiques (RH) et ainsi provoquer la décomposition chimique de ces composés par addition sur la liaison insaturée C = C. [25]



De nombreuses réactions concurrentes, peuvent être impliquées. Les radicaux hydroxyles peuvent être aussi consommés avec le Fe^{+2} ou le peroxyde d'hydrogène selon les réactions suivantes :



Le réactif de Fenton est particulièrement attractif en raison des faibles coûts, de l'absence de toxicité des réactifs (c'est-à-dire Fe^{2+} et H_2O_2), l'absence de transfert de masse limitation due à sa nature catalytique homogène et à la simplicité de la technologie. Cependant, il convient de souligner que le procédé Fenton homogène présente un inconvénient important. [26]

Les réactions catalysées de manière homogène nécessitent jusqu'à 50–80 ppm de Fe ions en solution, ce qui est bien au-dessus de la réglementation malaisienne d'Environmental Quality Act 1974 qui n'autorise qu'en dessous de 5ppm d'ions Fe dans l'eau traitée à déverser directement dans l'environnement. En outre, l'élimination/le traitement des boues contenant les ions Fe à la fin du traitement des eaux usées sont coûteux et nécessite une grande quantité de produits chimiques et de main-d'œuvre. [26]

I.1.5. Procédé Fenton en phase hétérogène

Plusieurs études se sont intéressées à la mise en œuvre de catalyseurs solides en procédé Fenton afin de pouvoir les recycler plus facilement et les appliquer dans un large domaine de pH. Dans ce cadre, le fer a été utilisé soit sous forme de minéraux, soit

immobilisé sur des supports poreux (alumine, silice, charbon actifs) ou encore sous forme de zéolites ou des argiles modifiés au fer. [27]

I.2. Les argiles

Le terme argile provient du mot grec argilos dérivé d'argos qui signifie blanc, et de sa traduction en latin : argilla. Ce nom donné par les anciens est apparemment dû à la couleur du matériau utilisé en céramique. [28]

Il n'existe pas de définition unique du terme (argile). Deux canotassions englobent le mot (argile), l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. Le géologue et le pédologue considèrent comme (argile) tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 μm . Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelle que soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage. [29]

Le terme "argile" se réfère au matériau naturel (la roche), qui comporte majoritairement des minéraux argileux associés à d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes...), et qui ne durcissent pas forcément au séchage et la cuisson. [30]

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par : [31]

- Leur abondance dans la nature
- L'importance des surfaces qu'elles développent
- La présence des charges électriques sur cette surface
- L'échangeable des cations inter-foliaires

I.2.1. Structure des argiles

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (Silice) et octaédriques (aluminium). [32]

Ces derniers sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire" qui peut être vide ou occupé par des cations anhydres ou hydratés. L'ensemble feuillet –espace interfoliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux. [33]

a. La couche tétraédrique

Est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{-2}) enserrant un ion de silicium (Si^{+4}), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène.

L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å. [34]

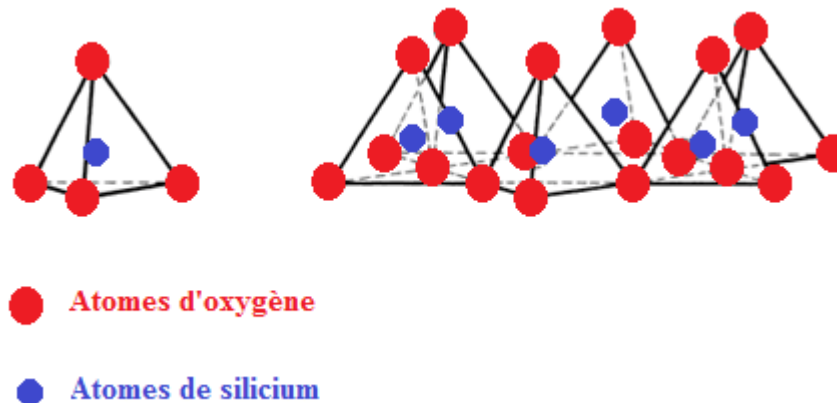


Figure I.1 : Structure des tétraèdres [35]

b. La couche octaédrique

Est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{+3}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couche octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes.

L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å. [34]

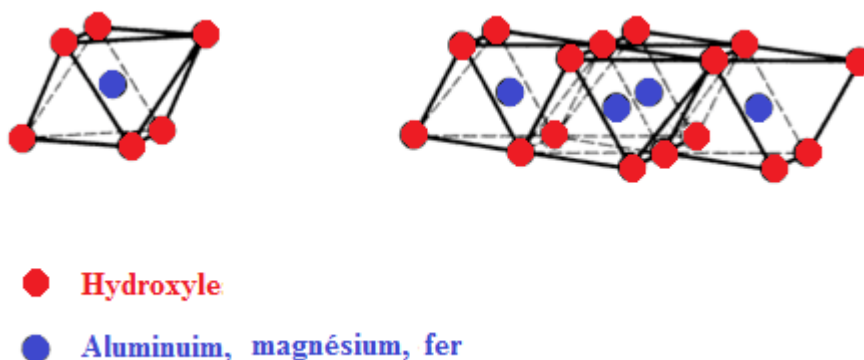


Figure I.2 : Éléments structuraux des octaèdres [35]

I.2.2. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...). [36]

a. Minéraux de type 1 / 1 (feuillelet à deux couches ou séries T : O)

De formule de base : $2\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2H}_2\text{O}$ à deux couches; dans le feuillelet élémentaire, une couche de Al (OH)^o octaédrique est disposée au-dessus de chaque couche de SiO₄ tétraédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond le groupe de la kaolinite-serpentine. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique dans ce groupe. [37]

b. Minéraux de type 2 / 1 (feuillelet à trois couche ou série T : O)

Ce sont des phyllo-silicates de formule de base : $4\text{SiO}_2 \text{ Al}_2\text{O}_3 \text{ 2H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite, correspondant à un feuillelet à 3 couches: tétraédrique octaédrique-tétraédrique (2:1) d'épaisseur est de 10 Å. [37] Ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas. [38]

c. Minéraux de type 2 / 1 / 1 (feuillelet à quatre couches ou série T : O : T : O)

Le feuillelet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite. [39]

d. Minéraux inter-stratifiés

Minéraux inter stratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Il est considéré comme irrégulier si l'empilement est aléatoire. [40] L'épaisseur du feuillelet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. [41]

I.2.3. Propriétés des argiles

pour définir les minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

a. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre 7. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (mékq/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. [42]

b. Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevé. [43]

c. Propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives: on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre. [43]

I.2.4. La montmorillonite

L'argile qui fait l'objet de notre travail est également connue sous le nom "Bentonite". L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. 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. Elle fait partie des smectites, de type 2:1 correspondant à un feuillet à 3 couches : tétraédrique-octaédrique-tétraédrique d'épaisseur 9.6 à 10 Å. [49] Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). [44]

La montmorillonite est formée d'un empilement régulier de feuillets de phyllosilicates (Figure I.4), dont la distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance inter foliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type du cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où elle se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals régies par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets. [45]

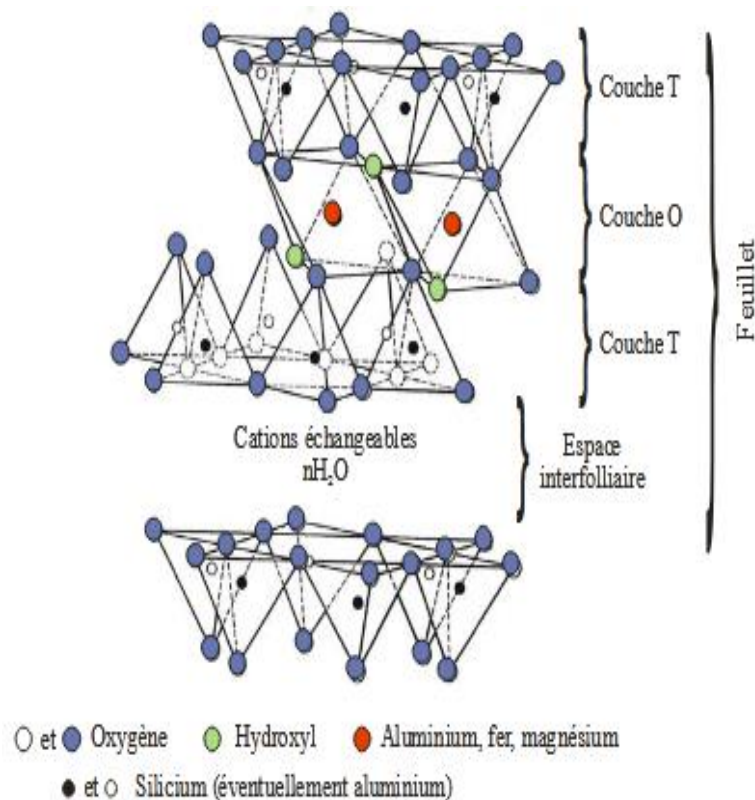
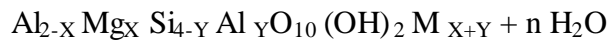


Figure 1.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [46]

a. Structure de la montmorillonite

La structure a été définie par HOFMAN, elle répond à la formule générale



M : cations échangeables

Sa formule simplifiée est: $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{HO}$

L'empilement tétraédrique correspond à un groupement (SiO_4) dont l'atome de silicium tétravalent occupe le centre d'un tétraèdre tandis que les atomes d'oxygène sont placés aux quatre sommets. L'empilement octaédrique est constitué par un atome trivalent ou bivalent Al^{+3} ou Mg^{+2} (du point de vue valence $2\text{Al}^{+3} = 3\text{Mg}^{+2}$), situé au centre d'une cavité octaédrique dont les six (06) sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes ou de groupement OH. La liaison couche octaédrique- couche tétraédrique se fait par l'intermédiaire des plans d'oxygène ou d'hydroxyles qui servent à la fois de bases aux tétraèdres et des sommets aux octaèdres, les charges sont déterminées par un ensemble de motifs en partant de quatre atomes de silicium. [10]

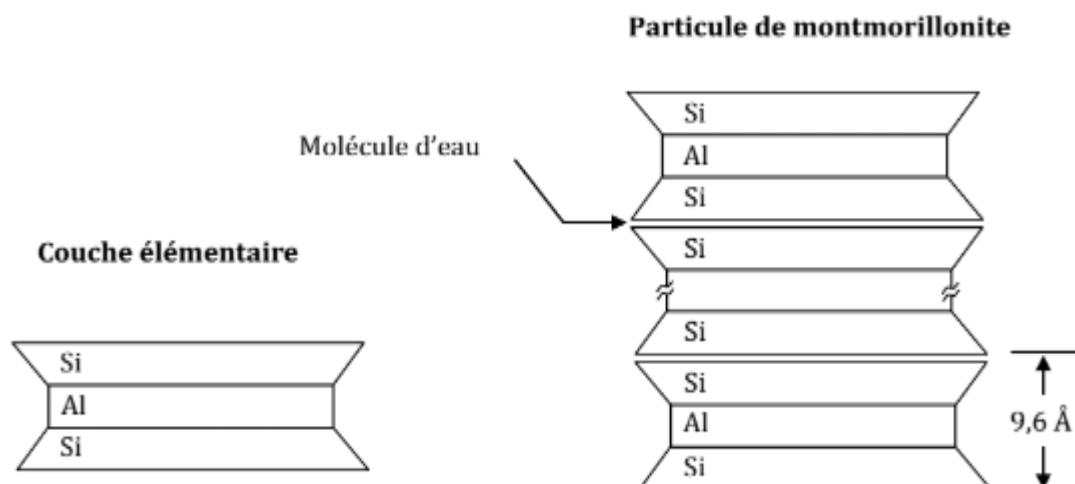


Figure I.4 : Structure d'une particule de montmorillonite [47]

b. Propriétés de la montmorillonite

La montmorillonite est une argile blanche, généralement sa densité est égale à 2,04. Elle est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique mais totalement détruite par l'acide sulfurique. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui varie selon le gisement, l'origine et la composition minéralogique

c. Gisement de la montmorillonite

Il existe un grand nombre de gisements de montmorillonite à la surface du globe, notamment aux Etats Unis, en Europe, en Afrique du Nord, au Japon ou en Chine. [48]

En Algérie, les gisements de la montmorillonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes. [49]

d. Utilisation de la montmorillonite

La montmorillonite a de nombreuses applications, parmi eux :

- ✓ Des applications de génie civil, est employée traditionnellement comme : agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs
- ✓ Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants
- ✓ Comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau et de pétrole
- ✓ En médecine, la bentonite est employée comme : antidote dans L'empoisonnement de métal lourd
- ✓ Les catalyseurs chimiques modifiés d'argile trouvent des applications dans diverse fonctions où la catalyse acide est un mécanisme principal. De plus et en particulier, ils sont utilisés dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant
- ✓ Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination
- ✓ Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante. [50]

I.3. Utilisation de la bentonite dans la dégradation des colorantes par le procédé Fenton

Hameed et al ont étudié l'oxydation de Réactive Blue 4 (RB4) en système batch à l'aide d'un catalyseur à base de Fe_2O_3 supporté sur une argile. Le pourcentage du fer est de 0.8% en poids. Le taux de decolorisation est de 99% après 140min. La réaction a été opérée à un $\text{pH} = 3$, $m_{\text{cat}} = 5\text{g/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 8\text{mM}$ une concentration égale 50 mg/L et une température égale à 30°C . [51]

Yuan et al ont préparé un catalyseur à base de Fe_3O_4 supporté sur une bentonite. La caractérisation du catalyseur montre une amélioration de surface spécifique avec une augmentation du pourcentage de fer. Les tests catalytiques montrent que le taux de decolorisation est de 90%. [52]

Galeanoa et al ont préparé des catalyseurs à base de bentonite pontée par différents éléments (Al, Fe et Cu). Tous les catalyseurs préparés ont montré un taux de decolorisation de 100% après 1h à 18°C , $\text{pH} = 4$, $C_0 = 100\text{mg/L}$. [53]

Hena-Aguire et al ont étudiée la dégradation (oxydation du colorant Ponceau 4R) en utilisant une Bentonite d'origine colombienne après pontage par l'aluminium et le fer. Le pontage a été effectué avec différent pourcentage de fer. L'optimisation des paramètres par la méthode des plans d'expériences montre qu'il est possible d'attendre un taux de decolorisation de 86.18% avec un d'abattement du carbone organique total (TOC) égale à 66.81% après 5h. La dissolution du fer dans le milieu réactionnel est trouvée inférieure à 0.1mg/L. [54]

Mudrinić et al ont étudiée la dégradation (oxydation) des Acide Yellow 99 par une Bentonite (Serbie) pontée par l'aluminium, le Fer et le Nickel. Tous les catalyseurs préparés montrent une très bonne activité car un decolorisation totale d'une solution à 50 mg/L à 60°C en utilisant un excès d' H_2O_2 . [55]

Thuan et al ont préparés des battons d'une bentonite pontée par l'aluminium et le fer. Ils ont étudié la dégradation du méthyle orange en utilisant par le procédé Fenton: ils ont trouvé que les propriétés texturales ont été considérablement de amélioration après pontage car la surface spécifique passe de $57\text{m}^2/\text{g}$ à $111\text{m}^2/\text{g}$. Les tests catalytiques montrent que le taux de décoloration atteint 88.68% avec un d'abattement de la DCO égale à 50.27%. La dissolution du fer est trouvée inférieure à 2ppm. [56]



Chapitre II

Matériels & Méthodes



Dans le présent chapitre, nous présentons les réactifs et les produits utilisés y compris le polluant étudié (méthyle orange), le matériel utilisé pour la préparation du catalyseur, ainsi que les méthodes de caractérisations de l'argile avant et après modification. Enfin nous exposons le protocole opératoire du procédé Fenton en phase hétérogène, avec la méthode pour laquelle nous avons déterminé l'évolution du taux de décoloration la concentration du colorant dans le milieu réactionnel

II.1. Réactifs et produits chimiques

II.1.1 Réactifs utilisés

Les principaux réactifs et produits chimiques utilisés dans cette étude sont présentés dans le **Tableau II.1** :

Tableau II.1 : Réactifs chimiques utilisés

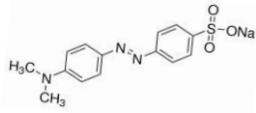
Réactifs	Formule	Pureté %	Masse molaire (g/mol)	Fabricant
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30	34.01	BIOCHEM Chemopharma
Acid Hydrochlorique	HCl	37	36.46	Honeywell Fluka
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	40	BIOCHEM Chemopharma
Nitrate de fer (III) nonahydraté	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	100	404	VWR PROLABO
Chlorhydrate d'hydroxylamine	NH ₂ OH.HCl	99	69.49	SIGMA- ALDRICH
1,10-phenanthroline monohydrate	C ₁₂ H ₈ N ₂ .H ₂ O	≥99	198.23	Fluka

II.1.2 Polluant étudié

Le polluant organique que nous avons étudié est le méthyl orange (MO); c'est un colorant anionique qui appartient à la famille des colorants azoïques. Ces derniers sont largement utilisés dans l'industrie du textile. [57] Il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé et il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé). [58]

Le **Tableau II.2** résume les caractéristiques physico-chimiques du MO.

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques du MO

Nom commercial	Méthyl orange
Nom IUPAC	Sodium 4-[(4-diméthylamino)phényldiazenyl] benzènesulfonique
État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. Inodore
Formule moléculaire	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Structure chimique	
Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	327.34
Masse volumique ($g \cdot cm^{-3}$)	1,28
Solubilité dans l'eau à 20°C° (g/L)	0.5
Point de fusion (C°)	>300
Fabricant	SIGMA- ALDRICH
Pureté (%)	99
pKa	3.4

II.2. Matériels utilisés

Au cours de notre étude nous avons utilisé plusieurs matériels et équipements :

- **Balance électronique** : les pesées ont été réalisées en utilisant une balance électronique de marque **KERN** (ALS 220.4N).



- **Plaque agitatrice digitale**: l'agitation est assurée par un agitateur digital de marque **DLAB** (MS-PA).



- **pH-mètre** : le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un pH mètre de marque **inolab** (pH 7110). Le pH est ajusté à différentes valeurs, en utilisant une solution 3N d'HCl pour le milieu acide et 3N NaOH pour le milieu basique.



- **Etuve** : Le séchage de l'argile après traitement est effectué à l'aide d'une étuve de marque **memmert**.



- **Mortier** : dans le but d'avoir une poudre fine de notre argile nous avons utilisé un mortier d'agate.



- **Four** : il est utilisé pour réaliser la calcination d'argile après séchage. Le four est de marque **Nabertherm Controller P 330**.



- **Bain thermostaté à circulation** : Afin de maintenir la température constante tout au long des réactions nous avons utilisé un bain thermostaté à circulation de marque **LAUDA 006T**.



- **Centrifugeuse** : pour séparer les parties solides de la phase aqueuse nous avons utilisé une centrifugeuse de marque **SIGMA (2-6E)**.



- **Le spectrophotomètre UV-Visible** : les mesures des absorbances ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque UV-1601 **SHIMADZU**.



- Nous avons également utilisées du matériels courant de laboratoire : fiole, bécher, erlenmeyer..., et micropipette (10-1000 μL) de type **Jonalab**.

II.3. Modification de l'argile

La méthode de modification de la Bentonite de Maghnia (Ma) est illustré sur la **Figure II.1**. Elle consiste à réaliser un simple échange cationique en présence d'une solution aqueuse des ions ferrique (Fe^{+3}). Pour cela nous mettons en contacte 16 g de (Ma) avec 800ml d'une solution de (Fe^{+3}) à une concentration de $2 \times 10^{-2} \text{M}$.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24h à température ambiante. Après, la suspension est laissée se décanter pendant 48h. Le précipité séparé de la phase aqueuse, est ensuite séché dans une étuve à 100°C , jusqu'à l'évaporation totale de l'eau. Le solide obtenu est broyé dans un mortier et transféré dans un creuset, afin de réaliser l'étape finale qui consiste à une calcination à 500°C pendant 2h.

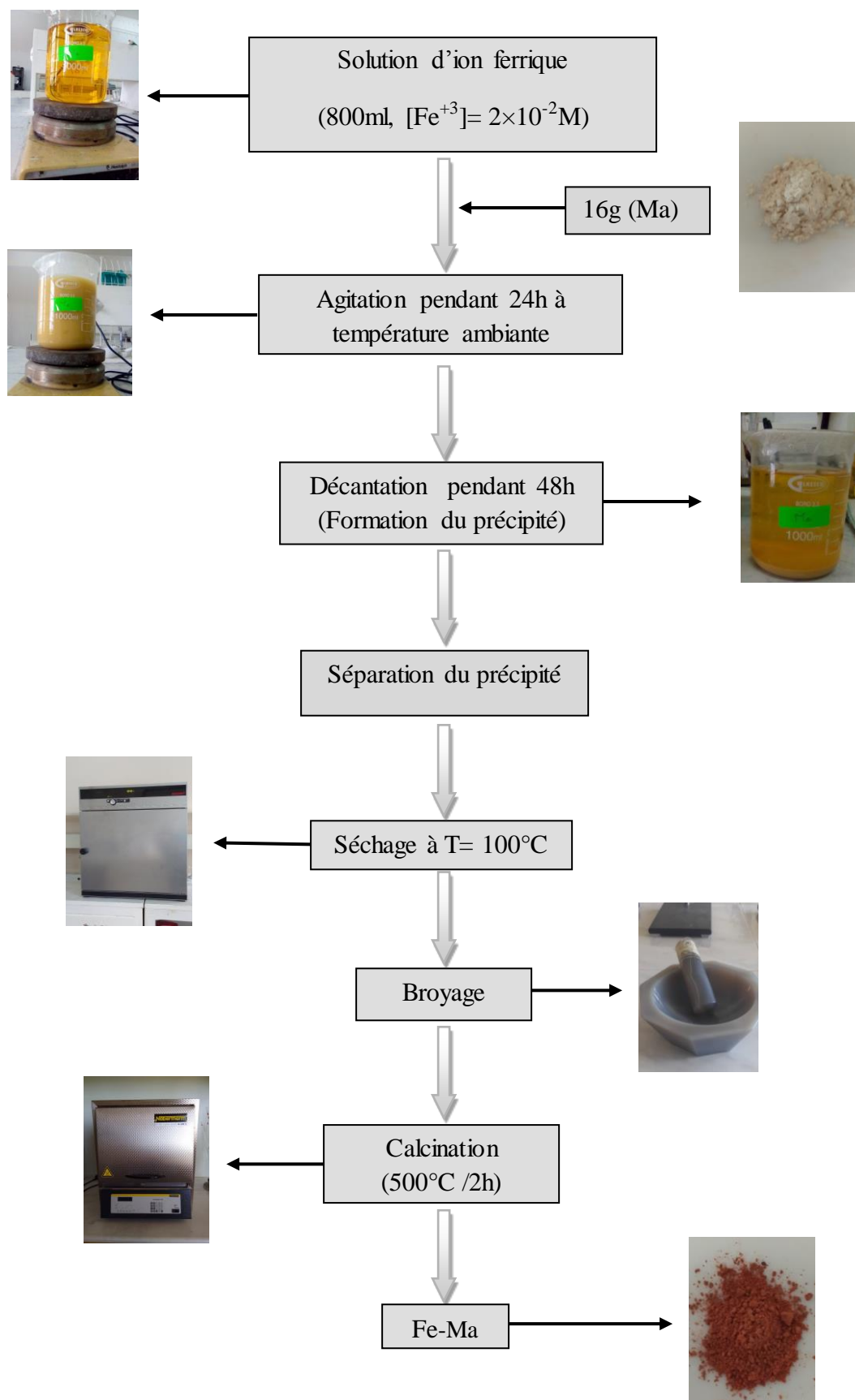


Figure II.1: Protocole de modification de (Ma) par échange cationique

II.4. Techniques de caractérisation

Afin d'évaluer l'influence des traitements effectués sur la composition chimique et les propriétés texturales et structurales de (Ma) après modification, nous avons utilisé les techniques suivantes :

- Diffraction des rayons X (DRX)
- Infra-Rouge a transformé de Fourier (IRTF)
- Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec l'analyse élémentaire (EDX)
- Evaluation des propriétés texturales par l'élaboration des isothermes d'adsorption-désorption d'azote.
- Composition chimique par fluorescence des rayons X (FRX)

II.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

- **Principe**

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, Cette méthode nous donne des informations sur des paramètres structurales comme ; la structure cristalline des matériaux, les paramètres de maille, groupe d'espace et la phase cristalline.

La DRX se basé sur la **loi de Bragg** qu'est mesurée par une variation de l'intensité en fonction de l'angle θ . Elle s'exprime selon la relation suivant :

$$2d_{hkl} = \lambda \sin 2\theta$$

λ : longueur d'onde des rayons X en Å

θ : Angle de diffraction en degré (°)

d : la distance entre deux plans cristallographiques en Å

- **Réalisation des mesures**

L'analyse a été effectuée au niveau de l'École Nationale Polytechnique de Constantine (ENP) sur un diffractomètre de marque **D8 ADVANCE- Bruker**. Les diagrammes de diffraction en poudre ont été enregistrés dans la plage de 2θ de 5 à 80° avec un pas de 0,017°. Le faisceau incident des rayons X provient d'une anticathode en cuivre $k_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1.56068$ Å).



Figure II-2 : Diffractomètre de rayon X **D8 ADVANCE- Bruker**

II.4.2. La spectroscopie infrarouge IRTF

- **Principe**

La spectroscopie infrarouge consiste à mesurer l'absorption de rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. L'absorption de rayonnement se traduit par la présence de bandes d'absorption caractéristiques de certaines liaisons. L'identification de ces liaisons permet de déterminer les groupes caractéristiques présents dans la molécule et ainsi déterminer la famille à laquelle elle appartient. [59]

- **Réalisation des mesures**

L'analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge a été réalisée au laboratoire de l'École Nationale Polytechnique de Constantine (**ENP**). Les spectres FTIR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre **INVENIO R- Bruker** sur une gamme de 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons ont été mis sous forme de pastille de KBr en raison de $1/200$ en poids.



Figure II.3 : Spectroscopie infrarouge **INVENIO R- Bruker**

II.4.3. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB)

- **Principe**

La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons matière, qui permet d'avoir des images topographiques de la surface des échantillons. [60] Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à utiliser un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point et ligne par ligne la surface de l'échantillon. [61]

- **Réalisation des mesures**

La morphologie et la composition chimique des échantillons ont été obtenues en utilisant un microscope électronique à balayage de marque Thermo Fisher (EX FEI) Prisma EX, couplé avec l'analyse par Energie Dispersive a rayon X(EDX), avec une tension d'accélération de 10kV. Les échantillons ne sont pas métallisés. Les mesures ont été réalisées au niveau de la plateforme technique de Biskra (PTAPC-Biskra).



Figure II.4 : microscope électronique à balayage **Thermo Fisher (EX FEI)**

II.4.4. Détermination des propriétés texturales

- **Principe**

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET, est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau. La surface spécifique et la distribution de la taille des pores. [62] Le principe de cette technique repose sur l'adsorption de l'azote en isotherme en augmentant progressivement la pression de l'adsorbat jusqu'à ce que la pression de vapeur saturante soit atteinte, suivie par une désorption. Cette isotherme d'adsorption en fonction de la pression d'azote permet d'accéder à la valeur du volume de la monocouche d'azote adsorbé, [63] suivant la méthode de BET :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec : P est la pression à l'équilibre, P₀ est la pression de saturation, V est la quantité du gaz adsorbée en (m³), V_m la quantité du gaz correspondante à la monocouche recouvrant toute le solide et C la constante de BET. La surface des micropores et la surface interne ont été déterminées par la méthode du t-Plot. La taille moyenne des pores a été également déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

- **Réalisation des mesures**

Les propriétés texturales ont été déterminées par adsorption-désorption d'azote à -196°C, sur un appareil de marque Quantachrome **Autosorb-iQ** au niveau de la plateforme technique de Laghouat (PTAPC Laghouat). Les échantillons ont été dégazés à 200 °C pendant 3h sous vide.



Figure II.5 : Quantachrome Autosorb-iQ

II.4.5. Fluorescence des rayons X (FRX)

- **Principe**

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toute sorte de mélange. [62] Lorsqu'un échantillon est bombardé par un rayonnement primaire émis par une source d'excitation énergétique, un ou plusieurs électrons peuvent être éjectés de leurs orbitales atomiques (ou couches électroniques). Ainsi, un électron d'une couche électronique supérieure vient remplacer l'électron éjecté et libère à son tour de l'énergie sous forme de rayons X. Ce rayonnement secondaire constitue le phénomène de « **Fluorescence** ». [64]

- **Réalisation des mesures**

L'analyse élémentaire des catalyseurs préparés a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X à réflexion totale avec un spectromètre S8 TIGER- Bruker, au niveau de la plateforme technique de Laghouat (PTAPC Laghouat).



Figure II.6. Spectromètre S8 TIGER- Bruker

II.5. Montage expérimentale et tests catalytiques

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de dégradation du MO par le procédé Fenton est représenté sur la **Figure II. 7**.

Le montage est composé d'un bain thermostaté à circulation liée à un réacteur à double paroi d'un volume de 150 ml. L'agitation est maintenue constant à 600tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique digitale, le pH de milieu réactionnel est contrôlé à l'aide du pH mètre. Toutes les expériences ont été menées à l'obscurité.

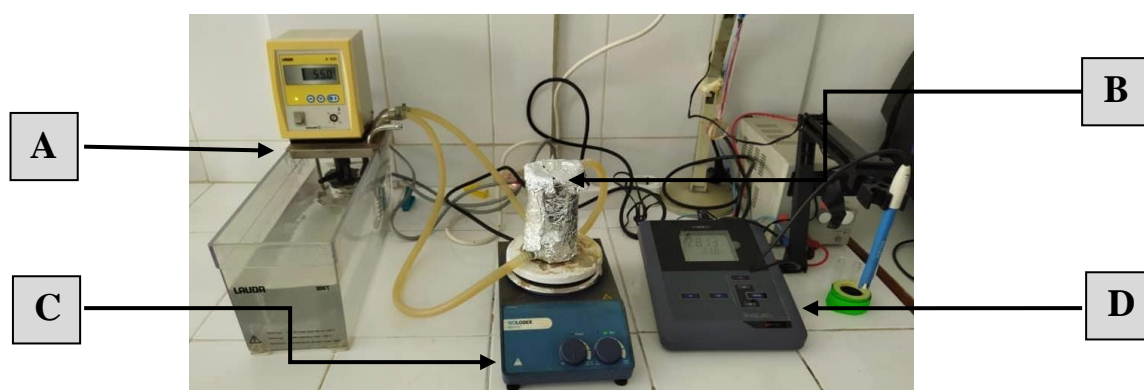


Figure II.7. Montage expérimental utilisé pour la dégradation de MO

A- Bain thermostaté

B- Réacteur à double paroi

C- Agitateur magnétique

D- pH mètre

II.6. Dosage par spectrophotomètre UV-Visible

Cette technique est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Une cuve contenant le colorant est placée sur le trajet entre la source de lumière optique et un détecteur. Le spectromètre va mesurer l'intensité de la lumière transmise et affichée une valeur qui sera l'absorbance à la longueur d'onde étudiée, selon la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de la cuve. La spectrophotométrie UV-visible peut être donc utilisée pour déterminer cette concentration, cette détermination se fait dans la pratique à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration [65].

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

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon \cdot C \cdot L$$

Avec:

A : absorbance

ϵ : coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

L : épaisseur de la cellule optique (cm)

C : concentration du soluté ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

II.6.1. Dosage de MO

a. Préparation de la solution mère

La solution mère du colorant de concentration 1000 mg/L a été préparée, en mettant une quantité de 1g de MO dans 250 ml d'eau distillée sous agitation jusqu'à la dissolution totale du colorant. Ensuite on complète le volume jusqu'à 1L dans une fiole jaugée.



Figure II.8 : Préparation de la solution mère du MO

b. Détermination des longueurs d'ondes maximales

Sachant que le pKa du MO est égale à 3,4, il est nécessaire de réaliser deux courbes d'étalonnages une à $\text{pH} < 3,4$. La valeur à laquelle nous avons conduit nos expériences, et un $\text{pH} > 3,4$.

Alors, les longueurs d'ondes maximales doivent être déterminées. Pour cela nous avons préparé une solution du MO à une concentration de 40mg/l, en ajustant son pH à 3 et ensuite à 6. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues par balayage entre 200 et 800 nm. Les résultats sont montrés sur la figure suivant :

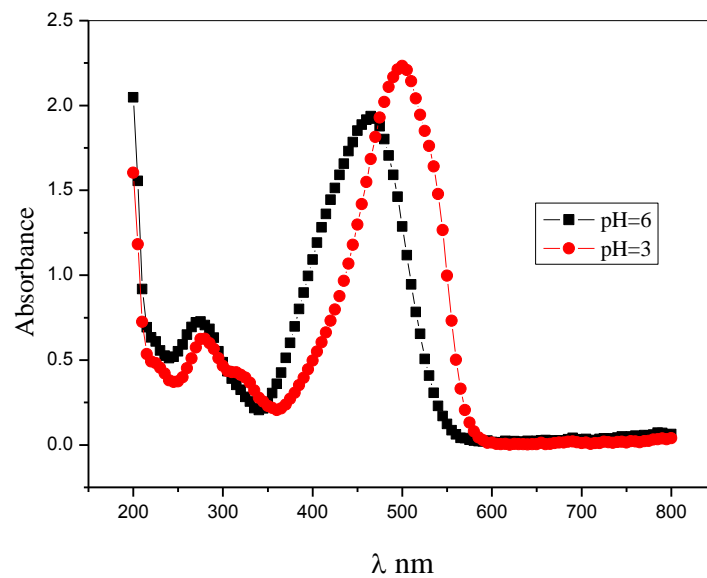


Figure II.9: Spectres d'absorption UV-Visible du MO en fonction du pH

D'après la **Figure II.9** on peut dire que le MO possède deux longueurs d'onde dans laquelle l'absorbance est maximale ; une à 465nm pour des valeurs de pH supérieur 3,4 et l'autre à 506nm pour des valeurs de pH inférieur à 3,4.

c. Elaboration des courbes d'étalonnages

Nous avons pris à l'établissement des courbes d'étalonnages. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution (1 à 30 mg/L) à partir de la solution mère.

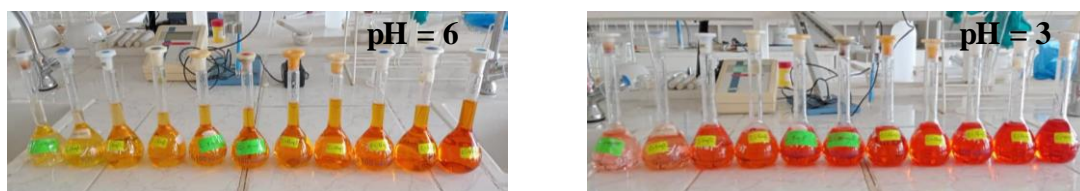


Figure II.10 : Les solutions de la courbe d'étalonnage

Les absorbances sont mesurées à deux longueurs d'ondes que sont ($\lambda_{\max} = 465$ nm et $\lambda_{\max} = 506$ nm). Les courbes obtenues sont représentées sur la **Figure II.11**.

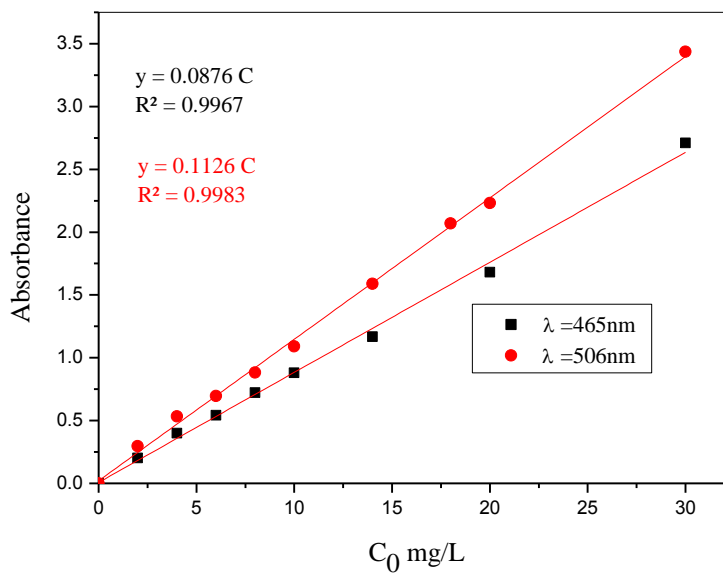


Figure II.11 : Les courbes d'étalonnages du MO

✚ Le taux de décoloration est calculé en utilisant la formule suivante : % **décoloration** =

$$\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) \times 100$$

C_t : concentration à chaque instant (t) en (mg/L)

C_0 : concentration initial en (mg/L)

II.6.2. Dosage du fer dans le milieu réactionnel

a. Principe de la méthode

La détermination de la quantité de fer dissout dans le milieu réactionnel est réalisée selon le protocole proposée par (Saywell & Cunningham). [66] La méthode est basée sur la formation d'un complexe de couleur rouge, en mesurant l'absorbance à une longueur d'onde de 510 nm. La concentration de fer dans le milieu réactionnel est déterminée par la relation suivante :

$$[\text{Fe}^{+3}] = 6.15 \times \text{Abs (mg/L)}$$

b. Préparation des réactifs

- **Préparation d'hydroxylamine** : on dissout 5 g d'hydroxylamine dans environ 20 ml d'eau distillée, puis on complète le volume dans une fiole jaugée jusqu'à 50 ml.
- **Préparation d'1-10-phenanthroline**: on dissout 0.125 g d'1-10-phenanthroline dans 0.414 d'HCl (37%) puis on dilue avec de l'eau distillée jusqu'à 50 ml.

c. Prélèvement des échantillons

Les prises d'échantillons de 4ml sont effectués à différents intervalle de temps jusqu'à 60 min, à l'aide d'une seringue munie d'un filtre qui permet la séparation de la phase solide et liquide. Après on ajoute 0,5 ml d'hydroxylamine et après 10 min on ajoute 0,5 ml d'1-10-phenanthroline, on laisse les échantillons pendant 1h. Ensuite on mesure l'absorbance à 510 nm.



Figure II.12 : Formation du complexe pour le dosage du fer

II.7. Etude de l'élimination du MO

II.7.1. Etude de l'élimination par adsorption

Etude de l'adsorption est réalisée en mettant en contact 0.15 g du catalyseur avec 150ml d'une solution de MO à 60 mg/l. Le pH de la solution est ajusté à 3, et la température est maintenue à 65 °C, la vitesse d'agitation est de 600 tr/ min.

II.7.2. L'étude d'oxydation en présence de H₂O₂ sans catalyseur

Le peroxyde d'hydrogène peut jouer le rôle d'un oxydant, pour cela il est important d'estimer sa contribution dans l'élimination du MO. La réaction est réalisée en ajoutant la quantité stœchiométrique nécessaire à l'oxydation de 150 ml d'une solution de MO à 60 mg/L et température de 65 °C.

II.7.3. Etude de la dégradation du MO par le procédé Fenton

La dégradation du MO par le procédé Fenton est basée sur la décomposition du MO en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) sous l'effet d'un catalyseur en milieu acide. La réaction d'oxydation complète peut être écrite sous la forme suivante :



✚ Nous avons étudié l'effet de plusieurs facteurs sur le taux de décoloration du MO.

a. Effet de la température

Les expériences ont été réalisées en fixant une concentration initiale de 60 mg/L. on met en contact 0.15 g de catalyseur avec 150 mL de la solution de MO, puis on ajoute 1.45 mM de H₂O₂. La température est variée entre 25 °C et 65 °C, le pH de la solution est maintenu à 3.

b. Effet de la concentration initial du MO

L'étude de l'effet de la concentration initial du MO sur le taux de decolorisation a été étudié en faisant varier la concentration initial entre 60 et 100 mg/L. Le pH de la solution est maintenu à 3, et la masse utilisé est de 0.15 g. Dans toutes les expériences nous avons utilisé la quantité 1.45 mM de H₂O₂. La température est maintenue à 65 °C.

c. Effet du pH de la solution

L'effet de pH a été étudié on met en contacte 0,15 g dans 150 ml d'une solution du MO à 60 mg/L avec 1.45 mM de H₂O₂. Le pH des solutions a été ajusté entre 2 et 5 par l'ajout de la (HCl) ou de (NaOH). La température est de 65 °C.

d. Effet de la quantité du catalyseur

L'effet de la masse a été étudié en mettant en contacte des masses comprises entre 0,015 g et 0.15 g, avec 150 ml d'une solution du MO à 60 mg/L. Le pH est ajusté à 3 avec la quantité de H₂O₂ utilisée et de 1.45 mM, et la température est de 65 °C.

e. Effet de la concentration de H₂O₂

L'effet de H₂O₂ sur l'oxydation du colorant a été étudié variant entre (0.004 mM et 1.45 mM). Les expériences ont été réalisées dans un volume de 150 ml à une concentration initiale en (MO) égale à 60 mg/L, avec une masse de 0.15 g de catalyseur en ajusté le pH de les solutions est ajusté à 3 et la température est maintenue à 65 °C.

f. Réutilisabilité du catalyseur

Pour étudier la réutilisabilité du catalyseur on met en contact 0.15 g du catalyseur avec 150 mL d'une solution du MO à 60 mg/L pendant 60 min, la température est maintenue à

65°C en utilisant la quantité stœchiométrique de H₂O₂. Après chaque expérience le catalyseur est séparé et séché à 100 °C dans une étuve.

g. Dissolution du fer dans le milieu réactionnel

➤ **Tests à blanc**

Afin d'estimer la stabilité du catalyseur nous avons effectué des tests à blanc en mettant en contact 0.15 g de catalyseur dans l'eau distillé à un pH = 3 et à une température égale à 65°C. L'évolution de la concentration de fer est estimée à plusieurs intervalles de temps.

➤ **Tests pendant la réaction**

La dissolution de fer pendant la réaction a été également évaluée en mettant en contact 0.15 g de catalyseur dans 150 ml de la solution du MO à 60 mg/L. Le pH est ajusté à 3 et la température est maintenue à 65°C. L'évolution de la concentration de fer est estimée à plusieurs intervalles de temps.



Chapitre III

Résultats & Discussions



Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à l'interprétation et à la discussion des résultats obtenus par différentes techniques d'analyses à savoir la Diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la Fluorescence des rayons X (FRX), l'Analyse par microscope électronique à balayage (MEB), l'Analyse élémentaire (EDX) et la détermination des propriétés texturales. Dans la deuxième partie nous présentons l'étude paramétrique et cinétique de la réaction dégradation du MO par le procédé Fenton et à la fin nous évaluons la stabilité et la réutilisabilité du catalyseur préparé.

III.1. Caractérisation de l'argile

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La **Figure III.1** : représente les diffractogrammes de Ma avant et après modification.

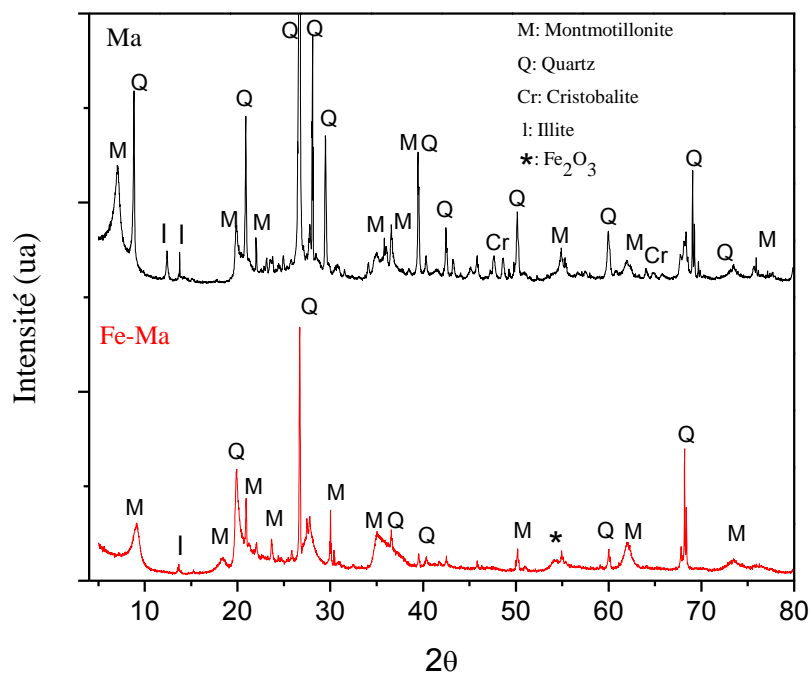


Figure III.1 : Diffractogrammes de Ma et Fe-Ma

On constate que les phases constituantes Ma sont la montmorillonite comme phase principale, le quartz, la cristobalite et l'illite (TOMIĆ, Zorica P., et al). [67] Le pic caractéristique de la distance basale, d_{001} se situe à ($2\theta = 7.04$). Après modification on observe la diminution des intensités des pics avec une diminution de leur nombre. Ceci est attribué à une diminution de la cristallinité. On note également un déplacement du pic

caractéristique de la distance basale d_{001} à une valeur supérieure à celle observé dans le cas de Ma ($2\theta = 9.13$).

III.1.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IRTF de l'argile brute (Ma) et modifiée (Fe-Ma) sont illustrés sur la **Figure III.2**.

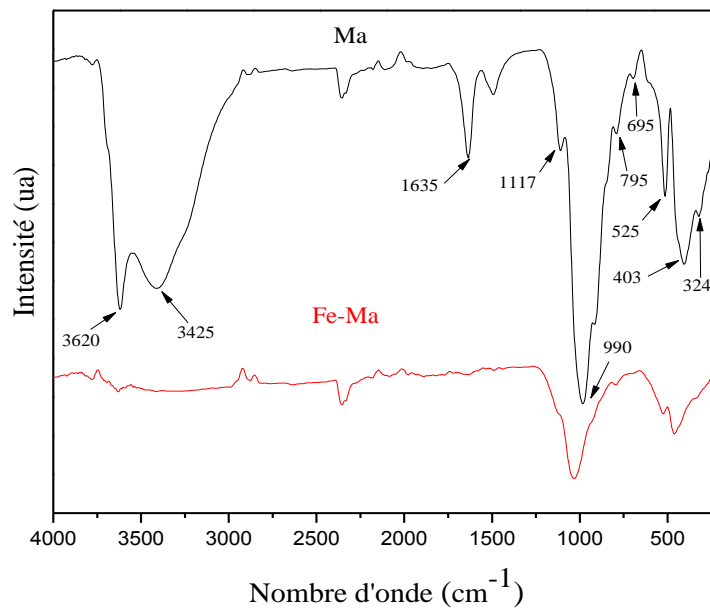


Figure III.2 : Spectres FTIR de Ma et Fe-Ma

L'ensemble des groupements et des liaisons chimiques obtenu au sein de la structure de Ma sont identifiées. On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

- 3620 et 3425 cm^{-1} caractérise les liaisons Al-Al-OH, Al-Mg-OH et Al-Fe-OH
- 1117 et 990 cm^{-1} caractérise les liaisons Si-O-Si et Si-O
- 795 et 695 cm^{-1} caractérise la présence de quartz et de cristobalite.
- 1635 cm^{-1} cette vibration est caractéristique de la molécule d'eau
- 525, 403 et 324 cm^{-1} caractérise la présence des liaisons Si-O-Al, Si-O-Mg et Si-O-Fe

Après modification on note la disparition de plusieurs pics, on parle essentiellement des pics caractéristiques des groupements OH. Ceci est dû principalement au traitement thermique qui cause la déshydroxylation de l'argile brut.

III.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La morphologie des échantillons vue par microscopie électronique à balayage MEB (**Figure III.3**) avec un agrandissement de 5000 fois, montre pour les deux matériaux, que les particules présentent un assemblage d'agrégats irréguliers, désordonnés sans aucune forme

particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. En outre il apparaît clairement une différence de taille, car après modification la taille des agrégats est nettement plus petite.

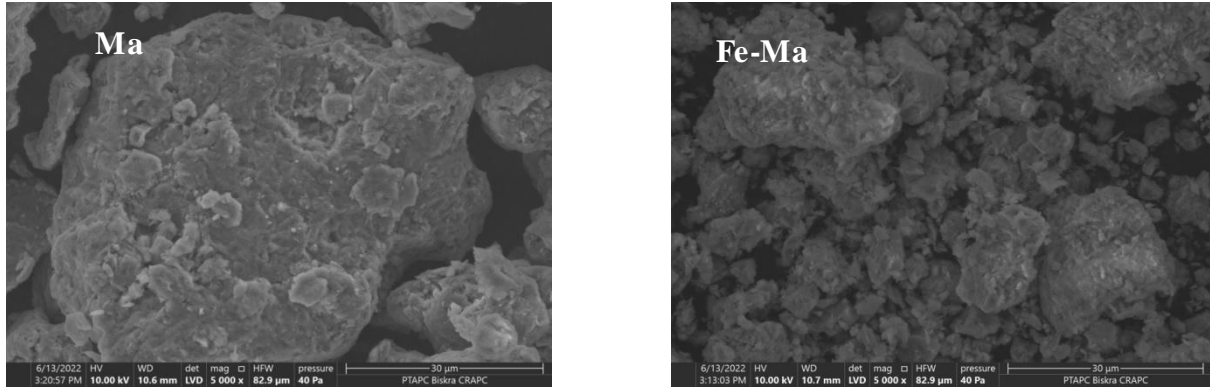


Figure III.3 : Images MEB

L'analyse par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été utilisée pour identifier la composition élémentaire des deux échantillons. Les résultats de l'analyse sont présentés dans la Figure III.4 et le Tableau III.1.

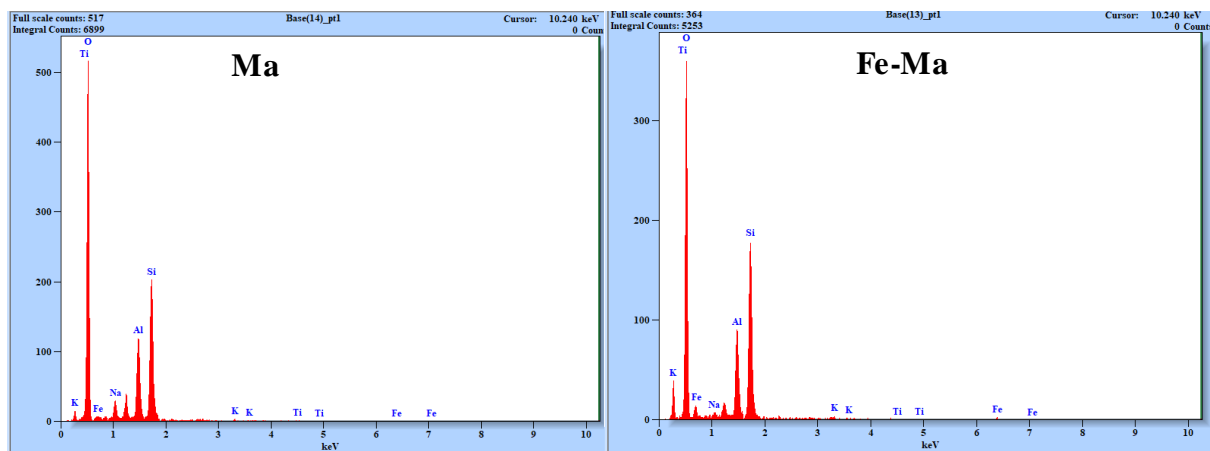


Figure III.4 : Spectre EDX de deux matériaux

Tableau III.1 : Représentation de pourcentage en poids des éléments de Ma et Fe-Ma

Éléments	O	Si	Al	Na	K	Ti	Fe
Ma	53.75	29.32	13.08	2.54	0.87	0.44	-
Fe-Ma	47.16	32.43	13.06	0.31	1.07	0.00	5.98

L'analyse de la composition élémentaire de Ma (**Tableau III.1**) indique que les éléments les plus abondants sont : l'oxygène (53.75%), le silicium (29.32 %) suivie par l'aluminium (13.08 %), ensuite viennent les autres éléments (Na, K et Ti). Après modification on constat que les éléments majoritaires sont toujours l'oxygène (47.16%), le silicium (32.43%) et l'aluminium (13.06%). Cependant on note la diminution du pourcentage du sodium de 2.54% à 0.31% avec l'augmentation du pourcentage de fer qui atteint les 5.98%. Ceci indique que les cations Fe^{+3} ont probablement remplacé les cations Na^{+} localisés au niveau de l'espace interfoliaire.

III.1.4. Mesure de la surface spécifique (Méthode BET)

Les propriétés texturales de Ma et Fe-Ma ont été déterminée par l'élaboration des isothermes adsorption-désorption de N_2 qui sont représentées sur la **Figure III.5**.

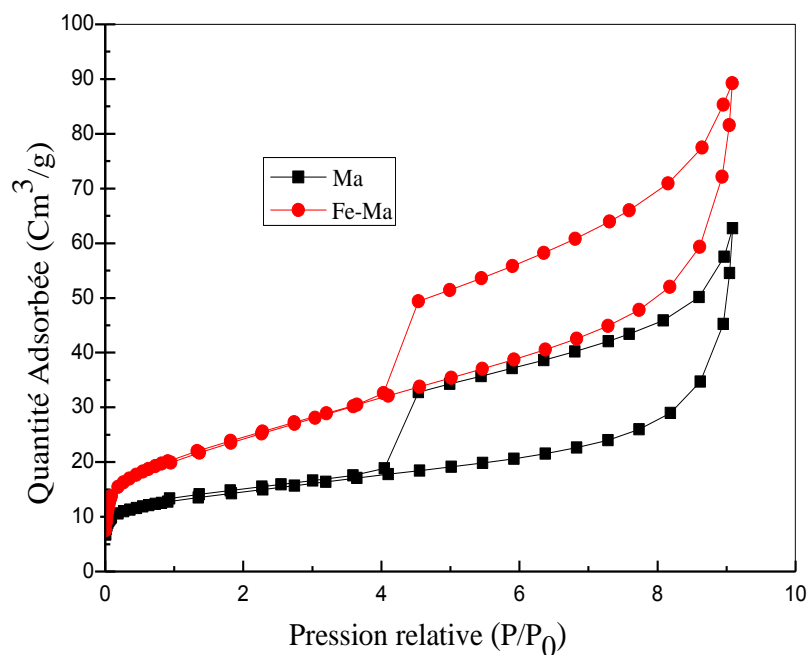


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption - désorption d' N_2

Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), les isothermes d'adsorption-désorption N_2 des deux échantillons sont de type IV, avec la présence des boucles d'hystérèses de type H₃, typique pour les matériaux mésoporeux et caractéristique des minéraux argileux. [68] On observe également que la quantité de N_2 adsorbée est supérieure après modification par rapport à l'argile brute. Il est à noter également

que la partie des isothermes qui est parallèles à l'axe des ordonnées aux faibles pressions relative est négligeable, ceci indique une faible microporosité des deux matériaux.

Le **Tableau III.2** résume les propriétés texturales. On observe une amélioration de la surface spécifique après traitement, elle passe de 50 m²/g à 86 m²/g, ceci peut être attribué à une structure plus désordonnée de Fe-Ma. On note également une augmentation du volume des pores qui passe de 0.053 à 0.092 cm³/g. En ce qui concerne la taille moyenne des pores, elle reste pratiquement constante autour de 53Å.

Tableau III.2 : Propriétés texturales de l'argile avant et après modification

Echantillons	S _{BET} (m ² /g)	Volume des pores (Cm ³ /g)	Taille moyenne de pores (Å)
Ma	50.10	0.053	53
Fe-Ma	86.17	0.092	54

En outre la distribution de la taille des pores illustrée sur (**Figure III.6**) montre que le pic le plus intense pour les deux matériaux se situe autour de 3.75 nm. Ce pic est plus intense pour le Fe-Ma, ce qui indique une augmentation de la mésoporosité de Ma après modifications.

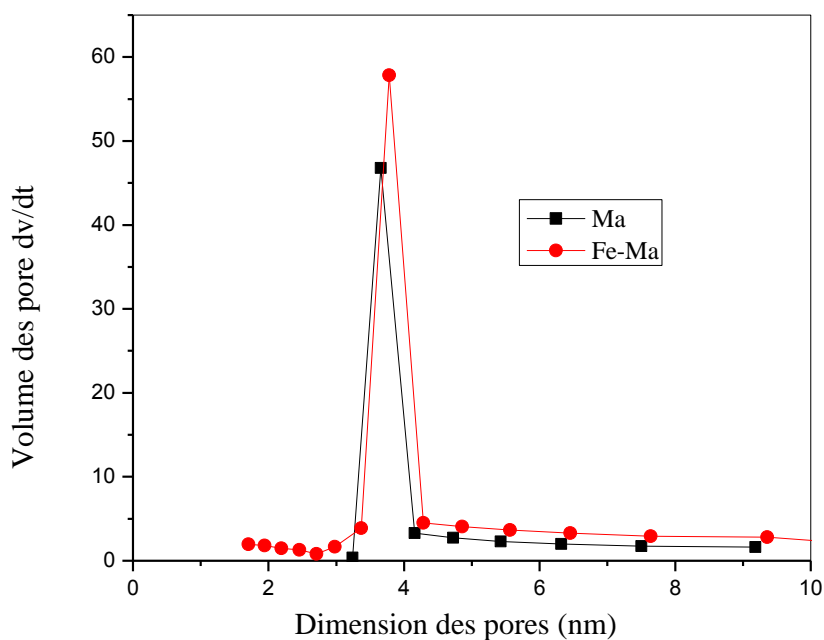


Figure III.6 : Distribution de la taille des pores

III.1.5. Analyse chimique par fluorescence des rayons X (FRX)

L'analyse chimique par FRX est donnée dans le Tableau suivant :

Tableau III. 3 : Composition chimique de Ma et Fe-Ma

Elément (% en poids)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂
Ma	65.42	22.79	4.81	3.90	1.71	1.41	1.21	0.15
Fe-Ma	62.59	22.31	3.98	10.52	1.36	0.18	-	0.12

Pour le cas de Ma, les oxydes les plus abondants sont le SiO₂ (65.42 %), Al₂O₃ (22.79 %), ensuit viennent les autre oxydes Fe₂O₃ (3.90 %), K₂O (1.71 %), CaO (1.41 %), Na₂O (1.21 %) et TiO₂ (0.15 %). Après traitement on observe une légère diminution des pourcentages de SiO₂ (62.59%) et Al₂O₃ (22.31%), avec une disparition complète de Na₂O accompagnée d'une augmentation significative du pourcentage de Fe₂O₃ qui passe de 3.90 % jusqu'à 10.52 %.

III.2. Evaluation de l'activité catalytique

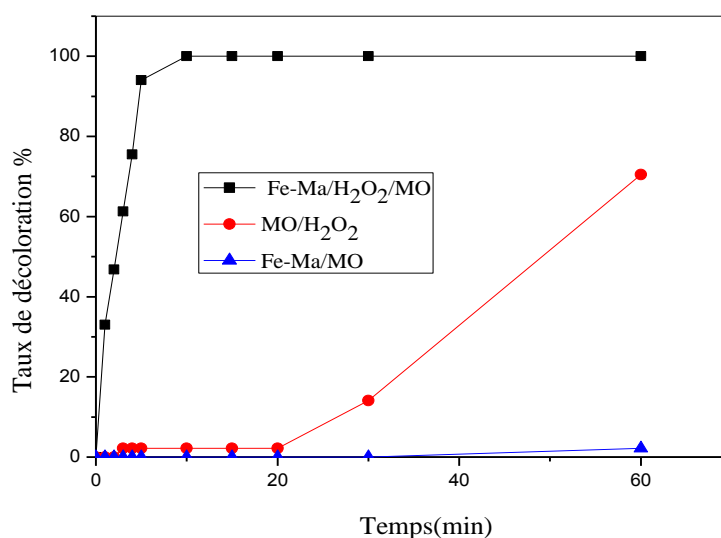


Figure III.7 : Evaluation de l'activité catalytique de catalyseur préparé ($C_0 = 60$ mg/L, pH = 3, T = 65 °C, $[H_2O_2] = 9.8 \times 10^{-3}$ mM, $m_{cat} = 1$ g/L)

On observe que l'élimination du MO par adsorption est négligeable, elle est seulement de 2 %. Par contre, la décomposition du MO en présence de H₂O₂ après 1h est de 70.5 %, ceci est dû au pouvoir oxydant de peroxyde d'hydrogène. Cependant l'utilisation du catalyseur, améliore le taux de décoloration et la vitesse de la réaction, car une décoloration totale est obtenue après seulement 10 min.

III.3. Etude paramétrique et cinétique

Dans cette partie nous allons étudier la dégradation du MO par le procédé Fenton. Le taux de décoloration dépend de plusieurs paramètres à savoir : la concentration initiale, la température, la concentration en H_2O_2 , la masse du catalyseur et le pH de la solution. L'étude cinétique a été réalisée en utilisant le modèle du premier ordre qui peut être écrit sous sa forme linéaire suivant :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_1 t$$

C_t : Concentration à un instant t (mg/L);

C_0 : Concentration initiale (mg/L);

K_1 : Constant de vitesse de premier ordre

Les constantes de vitesses sont obtenues par la représentation de $\ln \frac{C_0}{C_t}$ en fonction de t .

III.3.1. Effet de concentration du MO

L'évolution de taux de décoloration en fonction du temps est présentée sur la **Figure III. 8**.

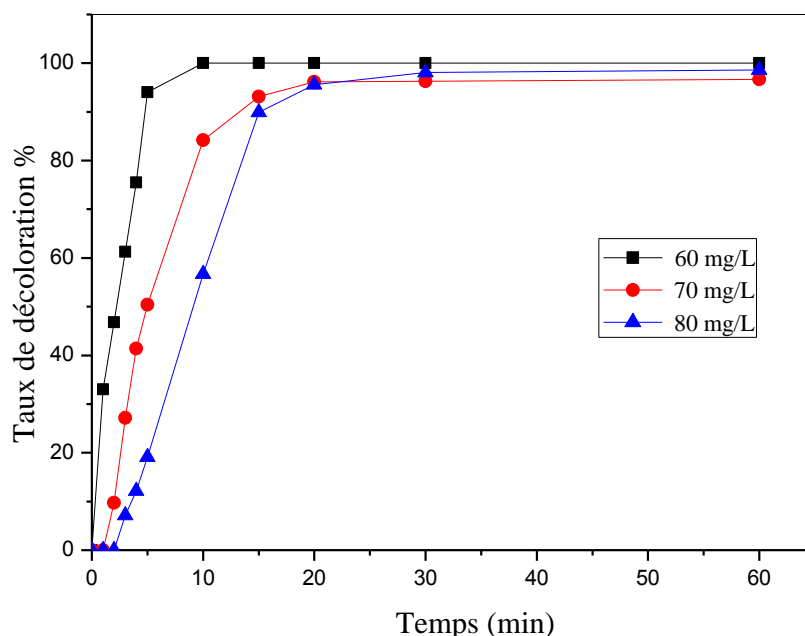


Figure III.8 : Effet de concentration de MO sur la réaction Fenton

(pH = 3, T = 65°C, $[H_2O_2] = 9.8 \times 10^{-3}$ mM, $m_{cat} = 1$ g/L)

On constate que le taux de décoloration est inversement proportionnel à la concentration initiale, pendant les premier 10 min pour les trois concentrations étudiées.

Après 10 min de réaction, le taux décoloration est de 100 %, 84,19 % et 56.69 % pour les concentrations de 60 mg/L, 70 mg/L et 80 mg/L respectivement. On observe aussi que l'augmentation de la concentration initiale induit une diminution de la vitesse de réaction, cela est traduit par une augmentation du temps nécessaire pour atteindre la décoloration totale.

Tableau III.4 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale

pH	T (°C)	[MO] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mM)	m (g/L)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
3	65	60	9.8×10^{-3}	1	0.207	0.980
3	65	70	9.8×10^{-3}	1	0.181	0.99
3	65	80	9.8×10^{-3}	1	0.153	0.975

III.3.2. Effet du pH

La variation de taux de décoloration en fonction du pH est présentée dans la **Figure III. 9**.

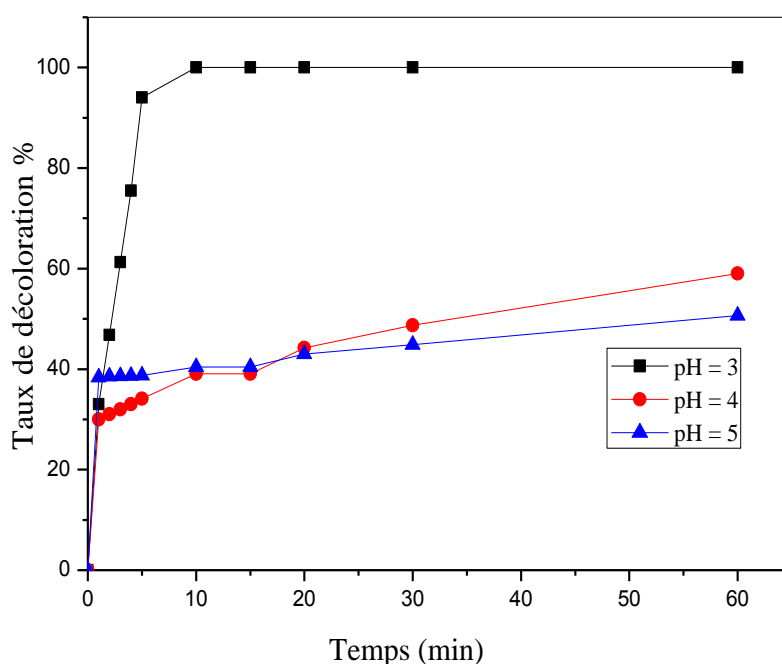


Figure III.9 : Effet de pH sur la réaction Fenton

(C₀ = 60 mg/L, T = 65°C, [H₂O₂] = 9.8×10^{-3} mM, m_{cat} = 1g/L)

L'étude de l'effet du pH sur l'activité catalytique est réalisée à trois valeurs (3, 4 et 5). En examinant les résultats de la **Figure III. 9**, on observe que le catalyseur est plus actif à un pH est égale à 3. Néanmoins on remarque une diminution remarquable de son activité aux

valeurs de 4 et 5, étant donné que le taux de décoloration et la vitesse de réaction ont considérablement diminués. Ceci est expliqué par la décomposition de H_2O_2 en O_2 et H_2O à des pH supérieur à 3 et aussi par la formation d'oxohydroxyde de fer, espèces non active. [51]

Tableau III.5 : Variation de la constante de vitesse en fonction de potentiel hydrogène

pH	T (°C)	[MO] (mg/L)	[H_2O_2] (mM)	m (g/L)	K_1 (min^{-1})	R^2
3	65	60	9.8×10^{-3}	1	0.207	0.980
4	65	60	9.8×10^{-3}	1	0.016	0.990
5	65	60	9.8×10^{-3}	1	0.009	0,987

III.3.3. Effet de la température

Afin d'examiner l'influence de la température sur la dégradation du MO, nous avons examiné l'évolution du taux de dégradation à des températures qui varient entre 25°C à 65°C. Les résultats obtenus sont montrés dans la **Figure III.10**.

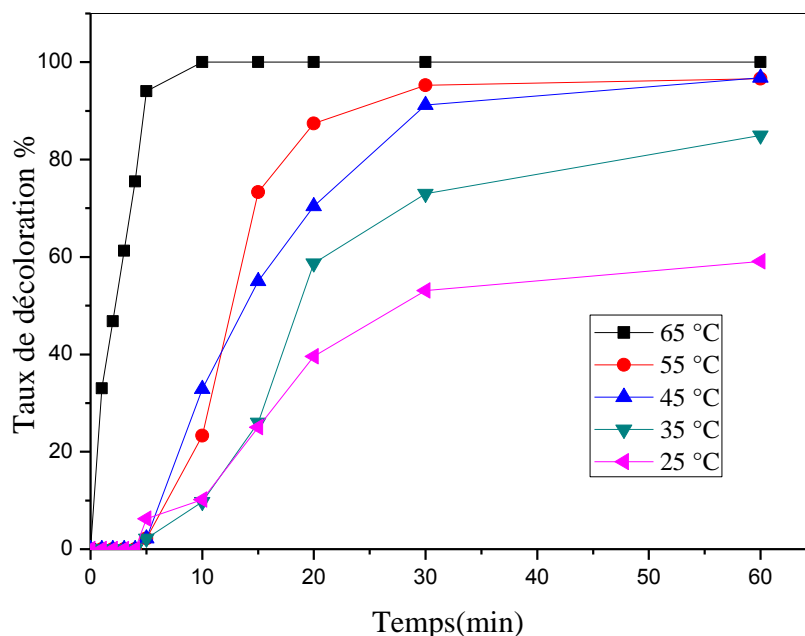


Figure III.10 : Effet de température sur la réaction Fenton

($C_0 = 60$ mg/L, pH = 3, [H_2O_2] = 9.8×10^{-3} mM, $m_{cat} = 1$ g/L)

D'après la Figure, on observe que le catalyseur est capable d'éliminer le MO dans un large intervalle de température y compris à 25°C. En effet une augmentation de la température

induit une augmentation du taux de décoloration qui passe de 58 % pour 25 °C à 100 % pour 65 °C après 60 min. On observe également une augmentation significative de la constante de vitesse qui passe de 0.015 min⁻¹ à 0.207 min⁻¹. Cette amélioration de l'activité catalytique est attribuée à une augmentation de la vitesse de décomposition de peroxyde d'hydrogène en radicaux OH°.

Tableau III.6 : Variation de la constante de vitesse en fonction de température

T (°C)	pH	[MO] (mg/L)	[H ₂ O ₂] (mM)	m (g/L)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
65	3	60	9.8×10 ⁻³	1	0,207	0,980
55	3	60	9.8×10 ⁻³	1	0,135	0,964
45	3	60	9.8×10 ⁻³	1	0,095	0,985
35	3	60	9.8×10 ⁻³	1	0,029	0,986
25	3	60	9.8×10 ⁻³	1	0,015	0,996

En outre les sites actifs deviennent de plus en plus accessibles suite à un accroissement de la mobilité des molécules de H₂O₂ de la solution vers la surface du catalyseur. D'une façon générale l'augmentation de la température fournit aux réactifs l'énergie nécessaire pour dépasser la barrière énergétique nécessaire au déclenchement de la réaction, on parle de l'énergie d'activation, cette dernière par la relation d'Arrhenius :

$$\ln K_1 = \frac{-E_a}{RT} + \ln A_0$$

E_a : Energie d'activation (kJ/mol)

A₀ : Facteur d'Arrhenius

T : température en K

R : Constante des gaz parfait (8.31 J/K.mol)

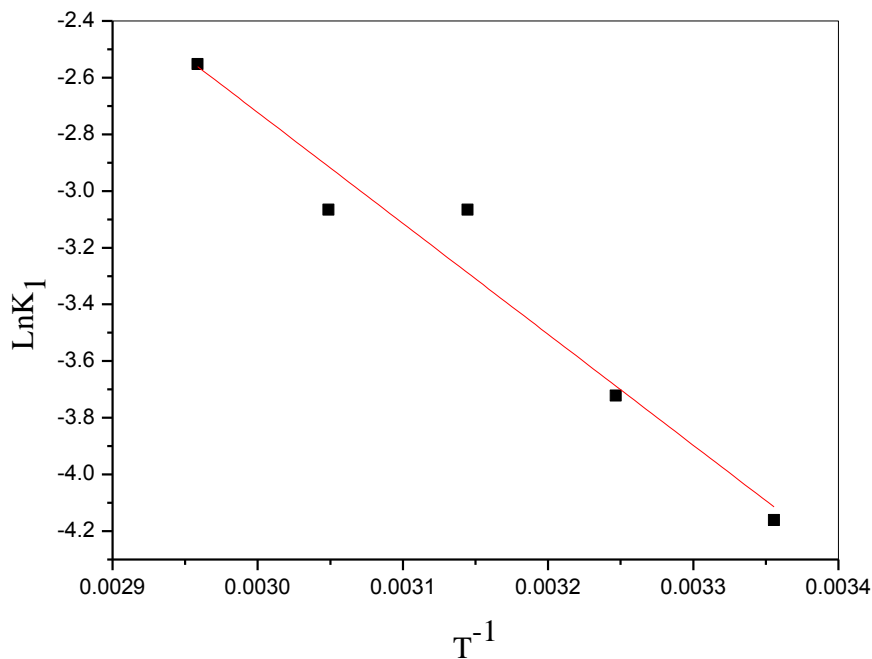


Figure III.11 : Détermination de l'énergie d'activation

La valeur obtenue est trouvée égale à 32. 515 (kJ/mol), une valeur légèrement supérieur à 29 kJ/mol, ceci indique que le processus est probablement contrôlé par une réaction en surface. [69]

III.3.4. Effet de la masse du catalyseur

Afin de voir l'effet de la masses de catalyseur sur le taux de décoloration, une séries d'expériences a été réalisée en utilisant différentes masses allant de 0,1g/L à 1g/L. Les résultats obtenus sont montrés dans la **Figure III. 12**.

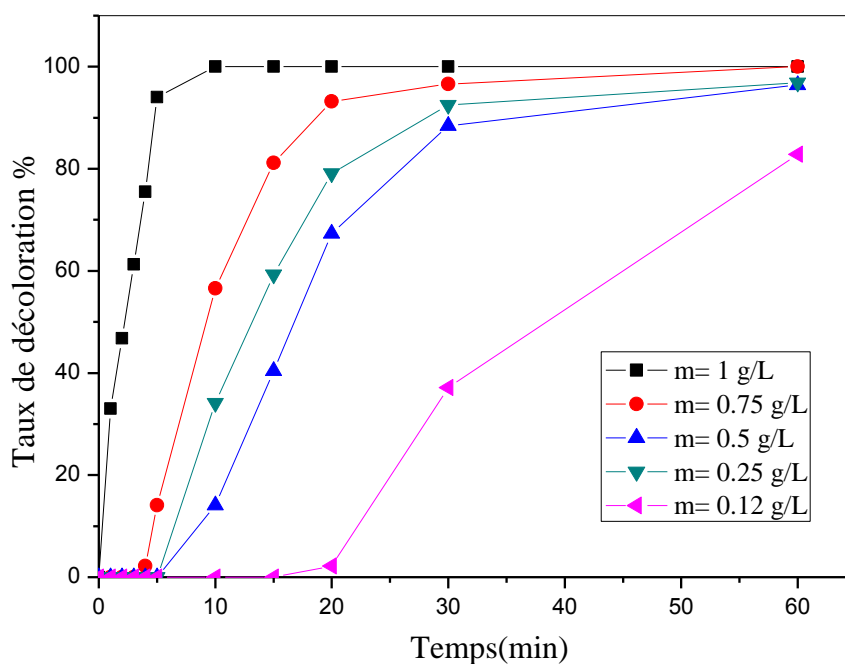


Figure III.12 : Effet de la masse sur la réaction Fenton
($C_0 = 60$ mg/L; $T = 65^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9.8 \times 10^{-3}$ mM)

Il apparaît que pour la même concentration initiale en MO pendant un même temps de contact, une augmentation de la masse d'argile de 0.1g/L à 1g/L entraîne une augmentation significative du taux de dégradation et de la vitesse de réaction. Après 60 min de réaction le taux de dégradation passe de 80% pour 0.1g/L à 100% pour 1g/L, alors que la constante de vitesse de réaction augmente de 0.042 min^{-1} à 0.207 min^{-1} . Cette amélioration est attribuée principalement à la disponibilité de plus de sites actifs capables d'intervenir la réaction de décomposition de H_2O_2 en radicaux OH° .

Tableau III.7 : Variation de la constante de vitesse en fonction de la masse du catalyseur

m (g/L)	pH	[MO] (mg/L)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	T ($^\circ\text{C}$)	K_1 (min^{-1})	R^2
1	3	60	9.8×10^{-3}	65	0,207	0,980
0.75	3	60	9.8×10^{-3}	65	0.169	0.992
0.5	3	60	9.8×10^{-3}	65	0.074	0.966
0.25	3	60	9.8×10^{-3}	65	0.105	0.995
0.1	3	60	9.8×10^{-3}	65	0.042	0.997

III.3.5. Effet de la concentration de H₂O₂

L'influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur la l'oxydation du colorant est présentée dans la **Figure III.13**.

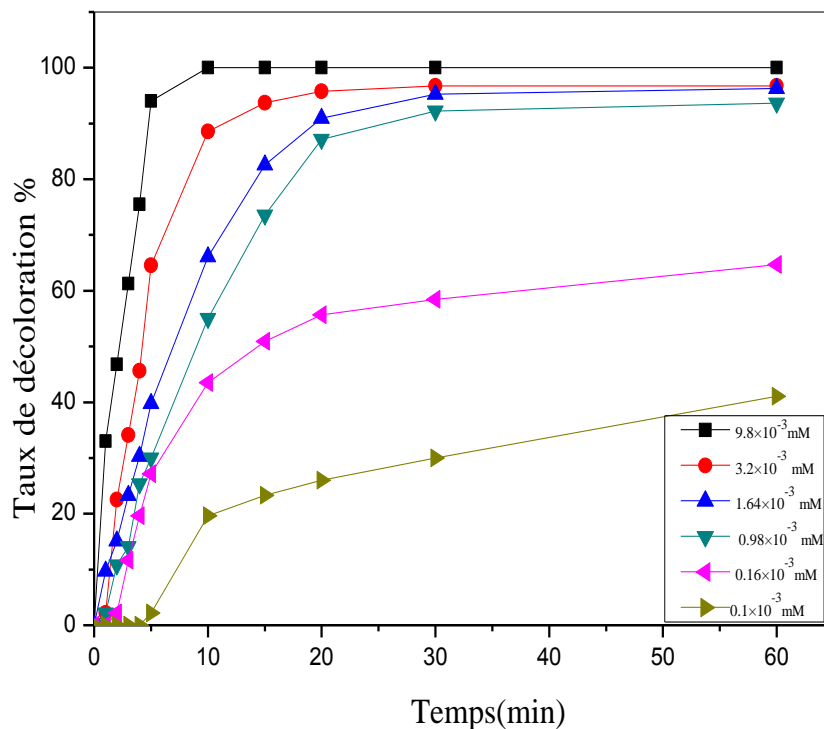


Figure III.13 : Effet de concentration de H₂O₂ sur la réaction Fenton
(C₀ = 60 mg/L; T = 65°C; pH = 3. m_{cat} = 1g/L)

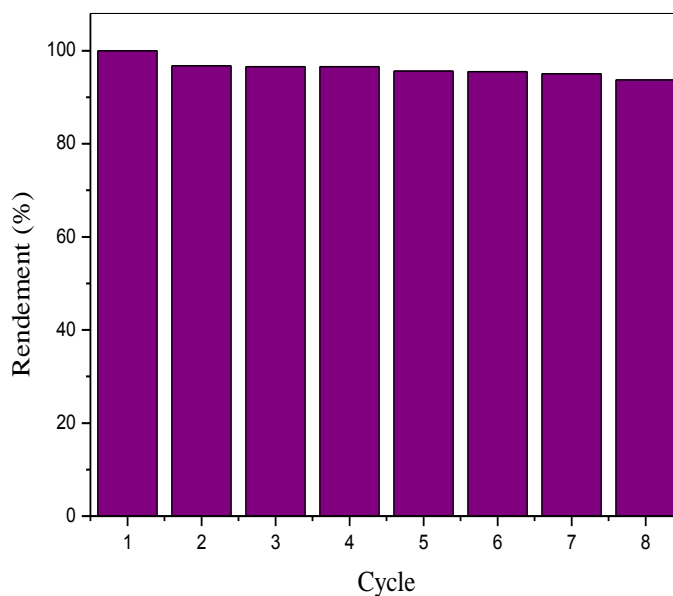
Les résultats obtenus montrent que la quantité stœchiométrique en H₂O₂ (9.8×10^{-3} mM) donne le meilleur résultat en termes de taux de dégradation, car l'élimination totale est atteinte au bout de 10 min. Cependant la diminution de la concentration en H₂O₂ induit une diminution significative du taux de dégradation et de la vitesse de réaction. En effet le taux de dégradation est seulement de 41% en utilisant une concentration de 0.1×10^{-3} mM. Concernant la vitesse, on trouve que la constante de vitesse diminuée de 0.207 min^{-1} à 0.006 min^{-1} . Ceci est tout à fait logique car la diminution de la concentration en H₂O₂ au-dessous de la quantité stœchiométrique, induit une réduction de la quantité des radicaux hydroxyles issus de la décomposition de H₂O₂ et, par conséquent la probabilité de rencontre de ces radicaux avec les molécules de MO diminue.

Tableau III.8 : Variation de la constante de vitesse en fonction de concentration en H₂O₂

[H ₂ O ₂] (mMol/L)	pH	[MO] (mg/L)	T (°C)	m (g/L)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
9.8×10 ⁻³	3	60	65	1	0.207	0.980
3.2×10 ⁻³	3	60	65	1	0.160	0.979
1.64×10 ⁻³	3	60	65	1	0.107	0.982
0.98×10 ⁻³	3	60	65	1	0.087	0.997
0.16×10 ⁻³	3	60	65	1	0.036	0.970
0.1×10 ⁻³	3	60	65	1	0.006	0.989

III.4. Réutilisabilité du catalyseur

Comme montre la **Figure III.14**, il ressort que Fe-Ma maintient une stabilité et une performance d'oxydation élevée après huit cycles (supérieur à 93%)

**Figure III.14** : Les cycles de réutilisation du catalyseur

III.5. Dosage de fer

Les tests relatifs à la stabilité de la catalyse sont illustrés sur la **Figure III.14**

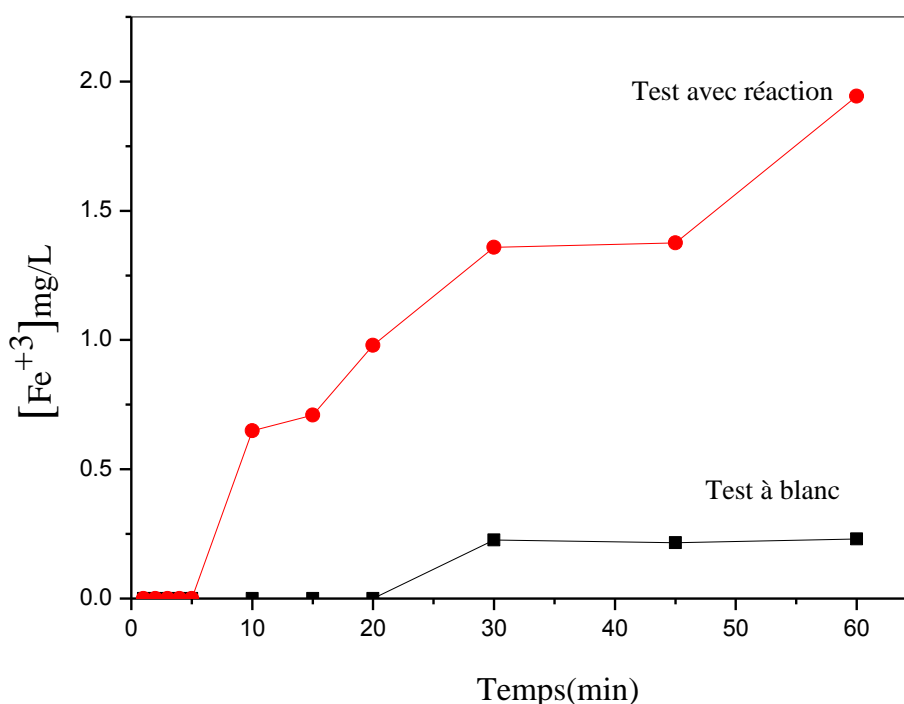


Figure III.15 : Dissolution du fer dans le milieu réactionnel.
(T= 65°C, pH= 3)

On constate que le test à blanc indique une absence de la dissolution de fer pendant les première 20 min, donc on peut dire que le processus pendant cette période est purement hétérogène, cependant on observe des faibles concentrations (< 0.25ppm) après 60 min, ce que indique une bonne stabilité.

La stabilité du catalyseur a été également évaluée pendant la réaction, pour estimer l'influence des intermédiaires formés. Les résultats montrent l'absence du fer pendant les premières 5 min, ensuite on observe l'augmentation de sa concentration graduellement jusqu'à 1.94 mg/L. On peut conclure que la réaction est hétérogène pendant les premières 5 min mais, la contribution de processus homogène à au lieu suite à une dissolution de plus en plus importante de fer dans le milieu réactionnelle. Cette dissolution due à la formation d'acide oxalique résistant à l'oxydation. [66]



Conclusion



Conclusion

Dans cette étude nous avons valorisé une argile de type montmorillonite venant du gisement de Maghnia, en vue de l'utiliser comme catalyseur dans le procédé Fenton en phase hétérogène.

La bentonite de Maghnia a été modifiée par un simple échange cationique suivie par une calcination.

D'après les résultats obtenus on peut tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les propriétés texturales, structurales et morphologiques ont été affectées par les traitements effectués, car on observe une augmentation de la surface spécifique avec diminution de la cristallinité avec une structure moins ordonnée. En outre la composition chimique a été modifiée ceci est marqué par une augmentation du pourcentage du fer au sein de la structure.
- ✓ Les tests catalytiques montrent que le catalyseur préparé est actif dans la réaction de dégradation du MO par le procédé Fenton.
- ✓ L'étude de l'effet des différents paramètres sur la réaction montre que le taux de décoloration est largement influencé par la quantité de H_2O_2 utilisée, la température et la masse. Cependant le pH optimal de la réaction reste autour de 3.
- ✓ L'étude cinétique de la réaction révèle que le processus suit le modèle du premier ordre.
- ✓ L'étude de la réutilisabilité du catalyseur montre que le catalyseur reste stable en gardant son activité catalytique avec un taux de dégradation supérieur à 93%.
- ✓ Le degré de dissolution du fer dans le milieu réactionnel est négligeable pendant les 15 premières minutes ce qui confirme la nature hétérogène du processus au début de la réaction.

Le procédé Fenton en utilisant le catalyseur préparé semble être une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques présents dans les eaux de rejets de l'industrie textile, en particulier le méthyle orange.



Références bibliographiques



Références bibliographiques

- [1] DALHATOU, Sadou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries. 2014. PhD Thesis. Université de Grenoble.
- [2] KHOUSSA, Hanaa. Elimination de composés humiques par procédés d'oxydation avancés, photocatalyse et électrochimie. 2015. PhD Thesis. Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Mohamed Boudiaf d'Oran.
- [3] TRABELSI, Souhaila. Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les procédés d'oxydation avancée photochimiques et électrochimiques: application aux lixiviats de la décharge tunisienne " Jebel Chakir". 2011. PhD Thesis. Université Paris-Est
- [4] KLIMM, Kevin; BOTCHARNIKOV, Roman E. The determination of sulfate and sulfide species in hydrous silicate glasses using Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 2010, 95.10: 1574-1579
- [5] CHEKOUR, Aghiles, et al. Dégradation de l'amoxicilline par le procédé électro-Fenton hétérogène en présence du fer supporté sur une argile. 2021. PhD Thesis. Université A. mira-Béjaia
- [6] BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; SHOKRI, M. Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere*, 2004, 55.1: 129-134
- [7] CRUZ-GONZÁLEZ, Germán. Dégradation de pesticides organochlorés par procédés d'oxydation avancée utilisant différents types de rayonnements. 2018. PhD Thesis. Université de Toulouse.
- [8] ZAVISKA, François, et al. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009, 22.4: 535-564.

- [9] HADDOU, Ménana. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. 2010. PhD Thesis. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [10] BARKA, Noureddine. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. 2008. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc.
- [11] POPA, Monica, et al. Crystallization of gel-derived and quenched glasses in the ternary oxide Al₂O₃-ZrO₂-SiO₂ system. *Journal of non-crystalline solids*, 2002, 297.2-3: 290-300.
- [12] SAULEDA, Roser; BRILLAS, Enric. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe⁺² and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29.2: 135-145.
- [13] ZHENWANG, Lin; ZHENLU, Chen; JIANYAN, Lou. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. In: 15th World Conference on Non-Destructive Testing. 2000. p. 15-21.
- [14] FLOTRON, Vanina. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. 2004. PhD Thesis. INAPG (AgroParisTech).
- [15] CHEBLI, Derradji. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. 2018. PhD Thesis. Université Ferhat ABBAS - Sétif
- [16] BROWN, Mark A.; DE VITO, Stephen C. Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 1993, 23.3: 249-324.
- [17] LITTER, Marta I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. *Environmental photochemistry part II*, 2005, 325-366.

[18] LITTER, Marta I. Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B: environmental*, 1999, 23.2-3: 89-114.

[19] CHEN, Ruzhong; PIGNATELLO, Joseph J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. *Environmental science & technology*, 1997, 31.8: 2399-2406.

[20] BOUCIF. I, BERRACHED. N, Dégradation des polluants organiques par procédé photo fenton en utilisant les matériaux mésoporeux, mémoire de magister. 2019. Université–Ain Temouchent- Belhadj Bouchaïb

[21] FENTON, Henry John Horstman. LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1894, 65: 899-910.

[22] HABER, Fritz; WEISS, Joseph. 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: 332-351..

[23] FIDA, Hussain, et al. Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 490: 859-868.

[24] HAMMAMI, Samiha. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. 2008. PhD Thesis. Université de Marne la Vallée.

[25] LUCAS, Marco S.; PERES, Jose A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*, 2006, 71.3: 236-244.

[26] DAUD, N. K.; HAMEED, B. H. Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-like process using rice husk ash-based catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176.1-3: 938-944.

- [27] HAMOUD, Houeida Issa. Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton. 2015. PhD Thesis. Université de Lorraine.
- [28] PERCHE, Francois. Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. EPFL, 2004.
- [29] DENG, Youjun; WHITE, G. Norman; DIXON, Joe B. Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 250.2: 379-393.
- [30] TATIANA DIATTA, Marthe, et al. Matières premières argileuses du Sénégal: caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion. 2016. PhD Thesis. Limoges.
- [31] BOUDOUDOU, Hinde, et al. Paramètres physicochimiques et flore fongique des sols de rizières marocaines. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 2009, 148: 17-44.
- [32] ISA, M. Hasnain, et al. Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes and pigments*, 2007, 74.2: 446-453.
- [33] CAILLÈRE, Simonne; HÉNIN, Stéphane. Minéralogie des argiles. *Soil Science*, 1964, 98.3: 208.
- [34] HARRAT, Mohamed. Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site: unité Maghreb céramique de Touggourt. 2007. PhD Thesis. Université de Ouargla-Kasdi Merbah.
- [35] ERRAIS, Emna. Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. 2011. PhD Thesis. Strasbourg.
- [36] ABDULLAH, O. B. U. T.; GİRGİN, İsmail. Bentonitlerin jelleşme özelliğinin fiziko-kimyasal ve mineralojik özellikleri kullanılarak iyileştirilmesi. *Yerbilimleri*, 23.25: 1-10.

[37] BOUZID, S. Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. 2015. PhD Thesis. Thèse de doctorat de l'université Mohamed Boudiaf d'Oran.

[38] BOUAZZA, Fayza. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire de magistère, université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, 2012, 9-11.

[39] GARG, V. K., et al. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource technology*, 2003, 89.2: 121-124.

[40] MEROUFEL-ZENASNI, Bahia. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: Kaolin, racines de *Calotropis procera* et noyaux de dattes. 2015. PhD Thesis. Université de Lorraine.

[41] BENKHALIFA, Djamila, et al. Elimination des polluants organiques avec de l'argile anionique pour la protection de l'environnement. 2017. PhD Thesis. Université Ahmed Draia-ADRAR.

[42] ABDELKADER, Bengueddach. Adsorption des CO₂ sur montmorillonite et matériaux mésoporeux de type MCM-48 modifiés par d'endramer. 2016. PhD Thesis. Université de Mostaganem.

[43] DERAFA, Garmia. Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée: Application à l'adsorption des colorants cationiques. 2018. PhD Thesis Université Ferhat ABBAS – Sétif

[44] LAMIA, ADDOU; AICHA, BENHAMMAR. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des argiles modifiées dans l'élimination des colorants. 2021.

[45] CAILLÈRE, S.; HÉNIN, S.; RAUTUREAU, M. *Minéralogie des argiles*, 2^{ème} édition, 2 tomes. 1982.

[46] TERTRE, Emmanuel. Adsorption de Cs⁺, Ni⁺² et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150 °C: étude expérimentale et modélisation. 2005. PhD Thesis. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

- [47] MEKKI, Lakhdar. Comportement d'une argile expansive fortement surconsolidée. 2018. PhD Thesis. Université de M'sila.
- [48] REINHOLDT, Marc X. Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire. 2001. PhD Thesis. Université de Haute Alsace-Mulhouse.
- [49] LAMIA, ADDOU; AICHA, BENHAMMAR. Synthèse bibliographique sur l'utilisation des argiles modifiées dans l'élimination des colorants. 2021.
- [50] AZZOUZ, Fatima Zohra. Contribution à l'étude de la stabilisation chimique de quelques argiles gonflantes de la région de Tlemcen. Mémoire de magister, 2006, Université Abou Bekr Belkaid,
- [51] HASSAN, H.; HAMEED, B. H. Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171.3: 912-918.
- [52] MARINOVIĆ, Sanja, et al. Discussion on the Comments of Slobodan K. Milonjic on the article entitled "Adsorption of strontium on different sodium-enriched bentonites" by Sanja R. Marinovic, Marija J. Ajdukovic, Natasa P. Jovic-Jovicic, Tihana M. Mudrinic, Bojana N. Nedic-Vasiljevi. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2018, 83.3: 395-399.
- [53] GALEANO, Luis Alejandro; GIL, Antonio; VICENTE, Miguel Angel. Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100.1-2: 271-281.
- [54] HENAO-AGUIRRE, Paula Andrea, et al. Catalytic oxidation of ponceau 4R in aqueous solution using iron-impregnated Al-pillared bentonite: optimization of the process. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 2021, 16.3: 491.
- [55] MUDRINIĆ, Tihana M., et al. Al, Fe, Ni-pillared bentonite in the catalytic wet peroxide oxidation of the textile dye Acid Yellow 99. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2018, 124.1: 75-88.

[56] THUAN, Ngo Thi, et al. Removal of methyl orange by heterogeneous fenton process using iron dispersed on alumina pillared bentonite pellet. *Science and Technology Development Journal*, 2020, 23.2: 555-563.

[57] MOHDEB, Idris; RIDA, Kamel Encadreur. Etude de la dégradation de méthyle orange par le procédé Fenton. 2020. PhD Thesis. Université de Jijel.

[58] DIDI, Fela; BOULAHBEL, Abir; KRIKA, Fouad Encadreur. Oxydation d'un polluant organique par le procédé d'oxydation avancé (POA)-procédé Fenton. 2021. PhD Thesis. Université de Jijel.

[59] SAFA, Amrane; SAFIA, Allouani. Étude rhéologique et caractérisation de solutions de biopolymères. 2021.

[60] BOUDJAOUI-MAHAMDILOUA, Samia; AMIRA, Abderrezak Rapporteur. Synthèse et caractérisation de cuprates de la famille Bi-2201. 2019. PhD Thesis. Université de Jijel.

[61] AIDAOUI, Elkhansa. L'effet des paramètres d'électrolyse sur le comportement de dépôts composites Ni-Cr électro-déposés. 2020. PhD Thesis. Université Mohamed Khider–Biskra.

[62] BOUKHEMKHEM, Ali; RIDA, Kamel Rapporteur. Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés à partir du kaolin et de la bentonite pour l'élimination de quatre polluants organiques par adsorption et catalyse hétérogène. 2018. PhD Thesis. Université de Jijel.

[63] BAYOULI, Imen. Application de la spectrométrie de fluorescence X à l'analyse in situ des métaux dans les sols contaminés. 2016. PhD Thesis. École de technologie supérieure.

[64] CHENCHANA, Asma. Synthèse et caractérisation des nanoparticules à base de Cobalt et de Titanium: Application pour la photodégradation des polluants organiques. 2019. PhD Thesis.

- [65] KHELIFI, Asma; TABET, Ouassila. Etude de la solubilité de HTZ avec différents agents complexant (β -CD, HP- β CD, PEG-1000, PEG-3500 et PEG-8000). 2018. PhD Thesis. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [66] SAYWELL, L. G.; CUNNINGHAM, B. B. Determination of iron: colorimetric o-phenanthroline method. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1937, 9.2: 67-69.
- [67] TOMIĆ, Zorica P., et al. Comparison of structural, textural and thermal characteristics of pure and acid treated bentonites from Aleksinac and Petrovac (Serbia). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 82.1: 389-395.
- [68] MOUKAHHAL, Kassem. Synthèse et mise en forme d'objets poreux hiérarchisés composés de nanozéolithes. 2020. PhD Thesis. Université de Haute Alsace-Mulhouse.
- [69] ARSHADI, M., et al. Degradation of methyl orange by heterogeneous Fenton-like oxidation on a nano-organometallic compound in the presence of multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 112: 113-121.

