

Dégradation Photo-Fenton hétérogène du colorant Congo Red sur catalyseur à base d'argile modifiée

K. Khaldi^{1,2, *}, H. Rabah¹, D. Lerari-Zinai², A. Choukchou-Braham¹, K. Bachari²

¹Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Faculté des Sciences, Université de Tlemcen, Algérie

²Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC), Bou Ismaïl, Algérie.

*Corresponding author: khadidjaphy@yahoo.fr; Tel.: +213 0561810898;

ARTICLE INFO

Article History:

Received : 13/12/2016

Accepted : 15/11/2017

Key Words:

Montmorillonite; Fer;
Titane; Congo Red; Photo-Fenton.

ABSTRACT/RESUME

Résumé: Une argile (montmorillonite) de Maghnia, région de Tlemcen, intercalée au Titane et dopée au Fer (Fe/Ti-PILC) a été synthétisée, caractérisée et son efficacité photo-Fenton hétérogène dans la dégradation du colorant Congo Red a été étudiée.

Nous avons synthétisé l'argile intercalée au Titane et dopée au Fer en utilisant un procédé à plusieurs étapes. Dans une première étape, la poudre d'argile a été purifiée et échangée avec des ions H^+ par agitation dans une solution de HCl. Le support Ti-PILC a été préparé par hydrolyse de $Ti(OC_3H_7)_4$ avec HCl. Enfin, la synthèse de Fe/Ti-PILC a été réalisée par imprégnation. L'efficacité de la réaction à chaque étape de la synthèse a été confirmée en utilisant des mesures de la surface BET, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX) et fluorescence de rayon X (FRX).

Le Fe/Ti-PILC a été testé avec succès dans la dégradation photo-Fenton hétérogène d'une solution du Congo Red en utilisant une irradiation UV à température ambiante et pH proche du neutre.

I. Introduction

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur, et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce. L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Ces derniers ne sont pas facilement biodégradables en conditions aérobie en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques.

De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont appliqués pour le traitement de ces polluants. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POAs) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un

grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de son pouvoir oxydant très élevé ($E^\circ = 2,73$ V/ESH). Un des POAs les plus utilisés est basé sur la combinaison de H_2O_2 et du rayonnement UV avec le Fe(II) et/ou le Fe(III). Le procédé est dit photo-Fenton, où les sels de fer servent comme photocatalyseur et H_2O_2 comme agent oxydant. Il représente une méthode efficace et peu coûteuse pour le traitement des eaux usées [1-3] et produit plus de radicaux hydroxyle par rapport au système Fenton Fe(II)/ H_2O_2 ou radiolyse UV/ H_2O_2 [4]. Le but de cette étude est la préparation d'un catalyseur actif dans les procédés photo-Fenton par imprégnation du fer sur une argile intercalée au titane (Ti-PILC).

L'activité catalytique de ce catalyseur est évaluée dans la dégradation du colorant Congo Red (CR). Nous avons choisi ce colorant parce qu'il constitue une source importante de pollution, en raison de sa toxicité élevée et est largement utilisé dans l'industrie textile.

II. Préparation des catalyseurs

II.1. Traitement de la bentonite

L'échantillon prélevé du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia) a subi les opérations unitaires suivantes :

- ✓ Concassage des roches de la bentonite en petits morceaux à l'aide d'un mortier ;
- ✓ Séchage dans l'étuve à $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pour faciliter son broyage) ;
- ✓ Broyage des morceaux de la bentonite à l'aide d'un broyeur ;
- ✓ Tamisage de la poudre ainsi obtenue dans un tamis de $50\text{ }\mu\text{m}$.

L'échantillon obtenu de couleur blanche est composé de grains très fins. La purification de la bentonite se fait selon le protocole suivant :

- ✓ Dispersion de 15 g d'argile dans 1,5 L d'eau distillée ;
- ✓ Agitation magnétique de la dispersion pendant 2 h ;
- ✓ Sédimentation du mélange obtenu dans des éprouvettes pendant 24 h ;
- ✓ Récupération des 2/3 du surnageant (à fin d'obtenir des particules dont le diamètre est inférieur à $2\text{ }\mu\text{m}$).

II.2. Préparation de la montmorillonite activée par acide

L'effet de l'activation par acide de la montmorillonite est très important, vu qu'il augmente

sa capacité d'échange cationique (CEC) en remplaçant les impuretés présentes dans l'argile par les protons H^+ qui interviennent dans la capacité d'échange cationique et donc avoir une amélioration de la surface spécifique. Le protocole de l'activation est le suivant : Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g de bentonite sédimenté dans une solution de 400 mL en HCl (1 M) et on chauffe à $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h sous agitation. Après refroidissement, on fait un lavage avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à l'élimination totale des ions chlorures (test négatif en présence d' AgNO_3). Il est séché par la suite dans l'étuve à $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h, ensuite broyé et finalement calciné sous air à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un montée de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pendant 2 h.

II.3. Préparation des supports catalytiques

- Argile intercalée au Titane Ti-PILC

Pour la préparation de cette solution, nous utilisons le même procédé décrit dans la bibliographie par [5], qui consiste à titrer une solution d'isopropanolate de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$) par une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte) avec un rapport $[\text{H}^+]/[\text{Ti}] = 4$. Lors du titrage, l'homogénéisation de la solution est réalisée par une agitation rapide. Le Tableau II.1 rassemble les conditions de préparation de la bentonite intercalée avec un rapport 10 mmol de titane dans un gramme d'argile.

Tableau 1. Conditions de préparation de la solution à piliers

HCl/Ti (mol/mol)	Ti/argile (mmol/g)	VTi (mL)	VHCl (mL)
4	10	23	27

Le pontage des argiles par des polycations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi par un traitement thermique [6].

Des suspensions de la bentonite activée par acide (H-Mont), initialement bien homogénéisées pendant une heure (2 g d'argile dans 300 mL d'eau distillée) sont titrées goutte à goutte à l'aide d'une burette, sous agitation rapide et permanente, par un sol d'espèces polymériques d'un métal, en l'occurrence le Titane dans notre cas.

A la fin du titrage, la bentonite est laissée en contact avec les polycations métalliques pendant 24 h à température ambiante dans le but d'assurer une bonne insertion. Les polycations de titane sont susceptibles de s'intercaler dans les espaces interfoliaires de la bentonite dont le traitement thermique subséquent les convertit en piliers de TiO_2 .

Après plusieurs lavages à l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions de chlorure (confirmé par le test AgNO_3), les complexes sont séchés dans une étuve à

$80\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h, puis calcinés à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 h ($5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

- Incorporation des sites catalytiques du Fer sur Ti-PILC par imprégnation et échange d'ion

Pour la synthèse du catalyseur à base de bentonite intercalée au Ti supporté au fer, nous avons ajouté 1 g de la bentonite intercalée au Ti à 100 mL d'une solution de chlorure de fer(III) 0,5 M (50 mmol de métal/g de Ti-PILC).

Le mélange est laissé sous agitation pendant 24 heures à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, par la suite la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation, puis la phase solide est lavée avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures et séchée à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 16 heures. Le produit obtenu est calciné à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ à une vitesse de chauffage de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ pendant 2 heures [7].

- Procédée d'oxydation avancée

L'effet catalytique du catalyseur Fe/Ti-PILC a été testé dans la dégradation du colorant Congo Red (CR) et le suivi de cette dernière s'est fait à l'aide de mesures par spectrophotométrie UV-Vis.

Un mélange contient 150 mL de 10⁻⁴ M Congo Red et 0,1 g de catalyseur Fe/Ti-PILC a été agité à

température ambiante. Le mélange a été agité pendant 30 min, après 0,5 mL de H₂O₂ (30 %) a été ajouté au mélange et finalement le tube est placé sous irradiation UV (350 nm, 500 W).

Après chaque 10 min nous avons prélevé 5 mL de cette solution et filtré avec un papier filtre 0,40 mm. L'adsorption a été évaluée à 496 nm en déterminant la concentration de colorant dans cette solution au moyen d'une courbe d'étalonnage. Le pourcentage de dégradation du colorant a été calculé en utilisant l'équation :

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C_0 : Concentration du colorant initial.

C_e : Concentration du colorant après dégradation.

III. Caractérisation des catalyseurs préparés

Les surfaces spécifiques ainsi que les distributions de la taille des pores ont été déterminées par adsorption d'azote à 77 K sur un appareil Quantachrome Nova 1000. Les argiles intercalées ont été préalablement dégazées à 200 °C pendant 2 h. La surface spécifique a été calculée en utilisant l'équation BET, alors que les volumes et les tailles des pores et leur distribution ont

été obtenues en appliquant la relation de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) à la branche d'adsorption de l'isotherme.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont été mesurés sur un diffractomètre à poudre Rigaku D/max2500. Les diffractogrammes ont été enregistrés avec un rayonnement Cu K α dans la plage de 2 - 80°, avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 1 s.

Les spectres FTIR des échantillons ont été mesurés en utilisant un spectrophotomètre FTIR Agilent Technologies Cary600, dans la gamme 550-4000 cm⁻¹.

Les compositions chimiques des matériaux ainsi que le pourcentage massique des éléments Si, Al, Fe et Ti sont déterminés par la technique de FRX en utilisant Primus de Rigaku.

IV. Résultats et interprétation

IV.1. Analyse chimique

Le tableau 2 montre les résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de Bentonite de Hammam Bouhrara (carrière Roussel) à l'état naturel et qui a été caractérisé par FRX.

Tableau 2. Analyse chimique de la Bentonite naturelle

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	CO ₂	H ₂ O et autres
Roussel (% massique)	59,92	21,49	1,68	4,92	0,39	2,10	0,47	0,008	0,072	5,093	0,7
Ti-PILC	37,38	12,10	1,126	2,222	0,016	0,040	0,158	0,007	35,79	10,69	0,6

Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale de l'ion Al³⁺ par Mg²⁺) [8]. Pour évaluer le degré de pureté de notre bentonite en son contenu de montmorillonite, à partir de sa composition chimique seulement, le rapport molaire silice sur alumine peut être utile en tant qu'indice qualitatif. Le rapport pour la bentonite de Roussel à l'état brut a été calculé, en estimant les fractions molaires de la silice SiO₂ et de l'alumine Al₂O₃, à partir de leurs pourcentages massiques, selon la séquence de calcul suivante :

Masse molaire de la silice SiO₂ : M₁ = 60,08 g. mole⁻¹

Masse molaire de l'alumine Al₂O₃ : M₂ = 101,98 g. mole⁻¹

Fraction molaire de la silice SiO₂ : F₁ = 0,997

Fraction molaire de l'alumine Al₂O₃ : F₂ = 0,21

Le rapport molaire silice sur alumine : 4,74

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

D'autre part nous remarquons qu'après l'intercalation du titane (Ti-PILC) il y'a une augmentation considérable du pourcentage massique de la molécule de TiO₂ de 0,072 à 35,79 % ce qui confirme la réussite de cette étape de traitement.

IV. 2. Analyse texturale

La figure 1 montre les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour la Bentonite purifiée, acidifiée, intercalée au Titane, et celle modifiée au fer Fe/Ti-PILC. Nous remarquons que les isothermes sont de type IV ce qui est typique d'un matériau microporeux incluant aussi la présence de mésopores. avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification IUPAC [9].

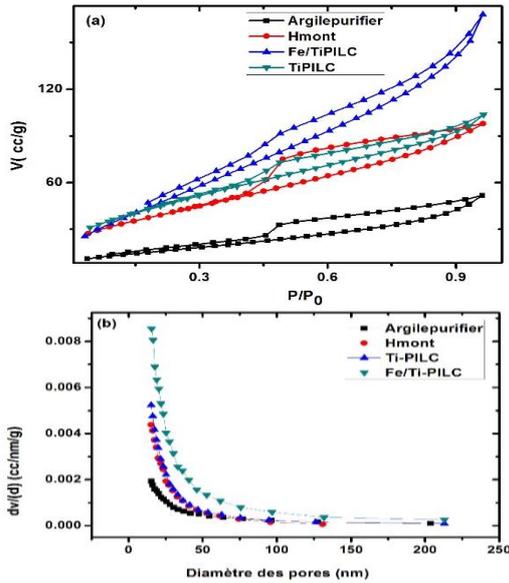


Figure 1. Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (a), la distribution poreuse par la méthode BJH (b) de la bentonite purifiée, acidifiée, intercalée au titane Ti-PILC et la bentonite intercalée au titane supportée au fer Fe/Ti-PILC.

Ceci dénote que les feuillets sont liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels s'est produite une condensation capillaire de l'adsorbant N₂ [10]. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H4 est rencontrée pour des solides ayant des distributions de taille de pores étroites.

L'aire de surface spécifique (SBET) a été déterminée à partir de l'isotherme en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative 0,05 < P/P₀ < 0,35. De même, le volume des pores (V_p) ainsi que la taille moyenne des pores (R_p) à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ selon les méthodes de BJH.

Le tableau 3 résume les propriétés texturales de la Bentonite purifiée, acidifiée Hmont, Ti-PILC et Fe/Ti-PILC. La surface spécifique et le volume total des pores de l'argile activée par acide de l'ordre 140 m² g⁻¹ et 0,15 cm³.g⁻¹ respectivement et sont élevées par rapport à celle de l'argile purifiée et cela est dû au déplacement de l'aluminium des sites octaédriques dans les feuillets d'argile [11]. Nous notons une augmentation de la surface spécifique à 162 m² g⁻¹ après l'intercalation du Titane, par contre le volume poreux et le diamètre des pores restent presque constants et sont de l'ordre de 0,16 cm³. g⁻¹ et 15 Å respectivement. Selon certains auteurs, cette augmentation de la surface est engendrée par l'insertion des espèces polycondensées de Ti dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la bentonite [6, 12]. La surface spécifique de notre matériau augmente aussi après imprégnation par le Fer, elle passe à 190 m² g⁻¹. Nous observons aussi une augmentation du volume totale des pores de

0,16 à 0,26 cm³. g⁻¹. Ceci peut être expliqué par la formation de piliers en fer [13].

Tableau 3. Surface spécifique et caractéristiques de la porosité

Matériau	S _{BET} (m ² . g ⁻¹)	V _P (cm ³ . g ⁻¹)	D _P (Å)
Argile purifiée	57	0,08	15
H-mont	140	0,15	15
Ti-PILC	162	0,16	15
Fe/Ti-PILC	190	0,26	15

IV.3. Analyse FTIR

La Figure 2 présente les spectres FTIR de l'argile activée par acide (H-mont) et l'argile intercalée au titane (Ti-PILC) enregistrées pour des nombres d'onde compris entre 550 et 4000 cm⁻¹.

Dans le spectre FTIR de H-mont, la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée. Le pic intense et les épaulements à 3628 et 3400 cm⁻¹ caractérisent la montmorillonite, et correspondent aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3648 cm⁻¹) soit à 2 Al (3628 cm⁻¹).

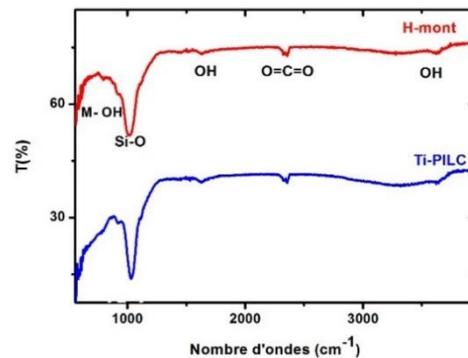


Figure 2. Spectres Infrarouges de la Bentonite activée par acide et la Bentonite intercalée au titan (Ti-PILC).

Les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3396 cm⁻¹. La bande centrée vers 1634 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets. La bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1015 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. La bande située à 530 est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al. Finalement les bandes d'absorption entre 917 cm⁻¹ et 796 cm⁻¹, liées aux vibrations Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH, qui confirment la présence d'une smectite dioctahédrique.

Le spectre enregistré après intercalation de la bentonite au titane Ti-PILC montre que les deux

bandes 3642 et 3448 cm^{-1} s'élargissent, en raison de l'introduction de groupes -OH supplémentaires, et est interprété comme un effet d'intercalation. La bande à environ 1600 cm^{-1} est affectée aux vibrations de déformation de l'eau et Ti-OH [14].

IV.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 3 présente les différents diffractogrammes de l'argile tamisée, Hmont, Ti-PILC et Fe/Ti-PILC.

Le diffractogramme de l'argile acidifiée montre la présence des diffractions caractéristiques de la montmorillonite ($6,9^\circ$; $19,7^\circ$; $35,55^\circ$; $54,08^\circ$ et 64°). La réflexion principale de la bentonite activée par acide H-mont observée à $2\theta = 6,9^\circ$ correspondent aux distances basales $d_{001} = 16 \text{ \AA}$ [15].

Le diffractogramme de l'argile intercalée au titane illustre l'absence de pic (001) dans la région inférieure qui peut être expliquée par l'absence d'une structure de couche de silicate suffisamment ordonnée et orientée. Cela indique une structure très désordonnée. En outre, les pics à 25° , 37° , 48° et 53° sont caractéristiques du Titane dans la phase anatase (JCPDS: 21-1272)[16].

En déposant le fer sur l'argile modifiée, l'espace inter lamellaire ne semble pas changer, par contre l'intensité de cette réflexion baisse.

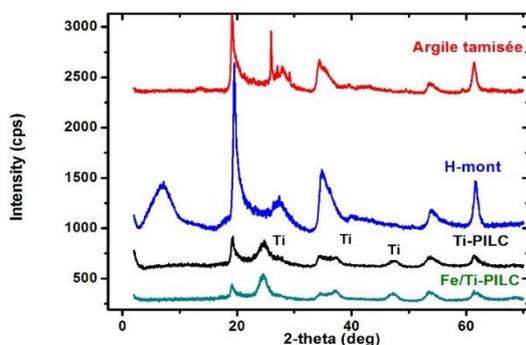


Figure 3. Diffractogrammes de l'argile purifiée, activée par acide (H-Mont), intercalée au titane (Ti-PILC), supportée au fer (Fe/Ti-PILC).

IV.5. Procédé d'oxydation avancée

La montmorillonite a des propriétés d'absorption marquées en raison de leur grande surface spécifique. Comparée à d'autres types d'argile, la bentonite possède d'excellentes propriétés de sorption et de sites de sorption disponibles au sein de son espace intercalaire ainsi que sur sa surface externe et sur ses bords [17]. Pour cela il est important d'étudier l'absorption de CR par Fe/Ti PLIC, avant d'étudier la décoloration du colorant en utilisant la photo-fenton.

Courbe d'étalonnage :

Différentes solutions avec différentes concentrations de colorant CR (de 0 à 10^{-4} M) ont été préparées, des mesures d'absorption UV-Vis à 496 nm ont été effectuées. Les résultats sont représentés sur la Figure 4. Comme prévu, l'absorbance augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la concentration du colorant CR. La courbe d'étalonnage ainsi établie est utilisée pour évaluer la concentration du colorant resté dans la solution après adsorption.

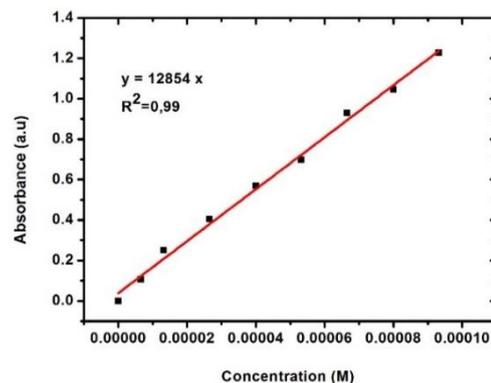


Figure 4. La courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration de CR.

Pour l'étude de l'adsorption du CR par Fe/Ti-PILC, un mélange contient 50mL de 10^{-4} M Congo Red et 0,1g de catalyseur Fe/Ti-PILC a été agité à température ambiante. Après chaque 10 min nous avons prélevé 5mL de cette solution et filtré avec un papier filtre 0,40 mm. L'adsorption a été évaluée à 492 nm en déterminant la concentration de colorant dans cette solution au moyen de la courbe d'étalonnage.

Le taux d'adsorption de colorant CR est montré sur la figure 5. On peut voir que l'adsorption de colorant a atteint l'équilibre après un temps de contact de 10 min. L'adsorption du colorant à l'équilibre était de 90 %.

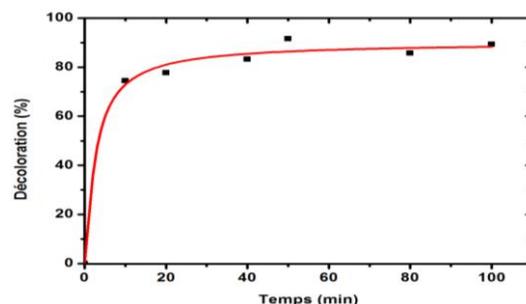


Figure 5. Effet du temps sur l'adsorption du colorant dans catalyseur Fe/Ti-PILC

Dégradation du colorant en utilisant le photo-Fenton

Nous avons effectué un teste photo-fenton avec le catalyseur Fe/Ti PILC.

Dans un tube en verre nous avons versé 150 mL de 10⁻⁴ M de CR et nous avons ajouté 0,1 g de Fe/Ti PILC, le mélange a été agité pendant 30 min, après 0,5 mL de H₂O₂ a été ajouté au mélange et finalement le tube est placé sous irradiation UV.

La figure 6 présente deux courbes de suivi de notre réaction photo catalytique (sans H₂O₂) et photo-Fenton (en présence de H₂O₂). Nous constatons que la décoloration atteint 50 % à 30 min en absence de H₂O₂, par contre en présence de H₂O₂ la décoloration atteint 90 % à 10 min de réaction et 100 % après 20 min.

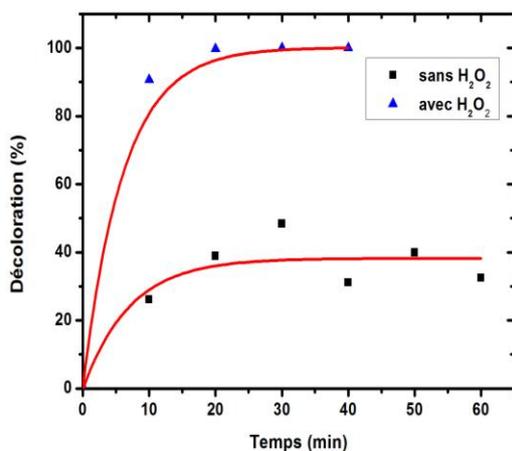


Figure 6. Effet du H₂O₂ sur l'oxydation photo-Fenton.

V. Conclusion

Une argile intercalée au titane modifiée avec du fer a été synthétisée et caractérisée. Les propriétés structurales et texturales (surface spécifique et le volume poreux) des différentes étapes de la synthèse de Fe/Ti-PIC ont été examinées par plusieurs techniques de caractérisation (DRX, FRX, FTIR, BET).

Le traitement acide de l'argile purifiée augmente les propriétés texturales, de même que l'intercalation du titane dans la matrice argileuse. L'efficacité de cette étape a été confirmée par FRX et la présence des espèces de titane tétraédrique et octaédrique sous la forme anatase a été confirmée par la caractérisation DRX. Après imprégnation par le Fer, nous avons constaté une augmentation dans la surface spécifique et le volume poreux à cause de la formation de piliers en fer.

Le Fe/Ti-PILC a été testé dans la dégradation du colorant Congo Red dans des conditions photo-Fenton. Nous obtenons une dégradation totale de CR après 20 minutes de réactions ce qui dénote de l'effet synergique de la présence des espèces du fer et du titane avec H₂O₂ en présence d'un rayonnement UV.

VI. Références

- Pignatello, J.J., E. Oliveros, and A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry* (vol 36, pg 1, 2006). Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007. **37**(3): p. 273-275.
- Malato, S., et al., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends*. Catalysis Today, 2009. **147**(1): p. 1-59.
- Nogueira, R.F.P., et al., *Fundamentals and environmental applications of fenton and photo-Fenton processes*. Quimica Nova, 2007. **30**(2): p. 400-408.
- De Leon, M.A., et al., *Application of a montmorillonite clay modified with iron in photo-Fenton process. Comparison with goethite and nZVI*. Environmental Science and Pollution Research, 2015. **22**(2): p. 864-869.
- Arfaoui, J., L.K. Boudali, and A. Ghorbel, *Vanadia-doped titanium-pillared clay: Preparation, characterization and reactivity in the epoxidation of allylic alcohol (E)-2-hexen-1-ol*. Catalysis Communications, 2006. **7**(2): p. 86-90.
- José L. Valverde, A.D.L., Fernando Dorado, Amaya Romero, and Prado B. García, *Influence of the Operating Parameters on the Selective Catalytic Reduction of NO with Hydrocarbons Using Cu-Ion-Exchanged Titanium-Pillared Interlayer Clays (Ti-PILCs)*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(9): p. 2955-2965.
- Tomul, F., F.T. Basoglu, and H. Canbay, *Determination of adsorptive and catalytic properties of copper, silver and iron contain titanium-pillared bentonite for the removal bisphenol A from aqueous solution*. Applied Surface Science, 2016. **360**: p. 579-593.
- Auerbach, S.M., Carrado, K.A., Dutta, P.K., *Handbook of layered Materials* Vol. 23. 2004, New York.
- Sing, K.S.W., et al., *Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984)*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
- Rhoua, B., et al., *Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques*. Clay Minerals, 2008. **43**(3): p. 393-403.
- Belaidi, N.E., *Préparation et caractérisation des VOx supportés sur la bentonite intercalée au métaux de transitions. Application à l'époxydation de cyclohexène*, 2015, Université de Tlemcen.
- Boudali, L.K., et al., *Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites*. Microporous Materials, 1994. **2**(6): p. 537-541.
- Moronta, A., *Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces*. Clay surfaces : Fundamentals and applications 2004. **1**: p. 324-329.
- Ahmed Dali, I.R.-H., Abderrahim Choukchou-Braham and Redouane Bachir, *Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay*. RSC Advances, 2015. **5**: p. 29167 - 29178.
- Zhao, Y.H., et al., *Effective activation of montmorillonite and its application for Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium promoted cobalt*. Fuel Processing Technology, 2015. **136**: p. 87-95.
- Boudali, L.K., et al., *Selective catalytic reduction of NO with ammonia over V₂O₅ supported sulfated titanium-pillared clay catalysts: influence of V₂O₅ content*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **59**(1-2): p. 105-111.
- Tabak, A., et al., *Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **87**(2): p. 377-382.

Please cite this Article as:

Khaldi K., Rabah H., Lerari-Zinai D., Choukchou-Braham A., Bachari K., Dégradation Photo-Fenton hétérogène du colorant Congo Red sur catalyseur à base d'argile modifiée, *Algerian J. Env. Sc. Technology*, 3:3-A (2017) 485-491