

## Dégradation d'un colorant cationique par la photocatalyse-solaire à travers une argile Algérienne imprégnée avec TiO<sub>2</sub>

A. Behilil<sup>a</sup>, D. Lahcene<sup>a</sup>, B. Zahraoui<sup>a</sup>, H. Benmehdi<sup>a</sup>, M. Belhachemi<sup>a</sup>, A. Choukchou-Braham<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie et Sciences de l'Environnement, Faculté de Sciences, Université TAHRI Mohamed, Béchar, BP 417 route Kenadsa, Bechar 08000, Algerie.

<sup>b</sup>Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique, Université de Tlemcen, B.P. 119 Tlemcen 13000, Algérie.

\*Corresponding author: maazdz@yahoo.fr ; Tel.: +213 00 00 00; Fax: +21300 00 00

### ARTICLE INFO

#### Article History:

Received : 29/01/2019

Accepted : 30/09/2019

#### Key words :

Depollution ;  
Clay ;  
TiO<sub>2</sub> ;  
Impregnation ;  
Photocatalyse-solaire.

#### Mots clé :

Dépollution ;  
Argile ;  
TiO<sub>2</sub> ;  
Imprégnation ;  
solar photocatalysis.

### ABSTRACT/RESUME

**Abstract:** Water pollution remains a major problem to be solved by improving not only conventional industries, but also new eco-designed technologies for the treatment of polluted water. Several clay-based materials have been used in photo catalysis, in particular clays modified by impregnation, grafting, ion exchange, etc. This work aims to degrade the dye, Methylene Blue (BM) by photocatalysis-solar using clay from southwest of Algeria. This material was modified by the impregnation method with two different percentages of 05 and 15 wt% TiO<sub>2</sub>. Samples are characterized by several analytical techniques such as DRX, ATG-ATD, BET and FT-IR. The results show that the raw clay contains three phases, quartz, clinocllore, sericite 2M1 and the existence of a new phase for TiO<sub>2</sub>-modified clay (Anatase). The cation exchange capacity (CEC) is of the order of 9 meq / 100 g. the adsorption capacity of impregnated clay is important compared to the raw clay and the catalytic reactivity of the solar energy reaches a rate of 37% and 91% without and in the presence of oxygenated water (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 v), respectively.

**Résumé:** La pollution de l'eau reste un problème majeur à résoudre en améliorant non seulement les industries conventionnelles, mais également les nouvelles technologies éco-conçues, pour le traitement des eaux polluées. Plusieurs matériaux à base d'argile ont été utilisés dans la photo-catalyse, notamment des argiles modifiées par imprégnation, greffage, échange ion, etc... . Ce travail vise à dégrader le colorant, Bleu de Méthylène (BM) par la photocatalyse-solaire en utilisant la capacité de d'argile d'Ain Ouarka du sud-ouest Algérien de l'Algérie. Ce matériau a été modifié par la méthode d'imprégnation avec deux pourcentages différents 05 et 15wt% de TiO<sub>2</sub>. Les échantillons sont caractérisés par plusieurs techniques d'analyse telles que la DRX, l'ATG-ATD la BET et FT-IR. Les résultats montrent que l'argile brute contient trois phases, le quartz, clinocllore, le séricite 2M1 et l'existence d'une nouvelle phase pour l'argile modifiée par TiO<sub>2</sub> (Anatase). La capacité d'échange cationique (CEC) est de l'ordre de 9 méq/100 g, ainsi que les résultats montrent que la capacité d'adsorption de l'argile imprégnée est importante par rapport à l'argile brute et que la réactivité catalytique solaire atteint un taux d'ordre 37 % et 91 % sans et en présence de l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 v), respectivement.

## I. Introduction

L'eau est la ressource naturelle la plus importante pour la vie sur notre planète, elle est généralement contaminée par des matériaux et des polluants organiques. Une pénurie d'eau propre peut entraîner de graves problèmes et de maladies. Les déchets nocifs toxiques tels que les colorants et les composés phénoliques, se retrouvant principalement dans les effluents industriels, sont chimiquement stables contre une dégradation naturelle [1]. Les colorants sont des composés organiques qui représentent un groupe important de polluants. Ils sont utilisés dans divers domaines, tels que les industries du textile, des plastiques, du caoutchouc, du cuir, des cosmétiques et du papier. Avec des composants hautement toxiques ils ont des graves impacts sur l'environnement. On pense que l'industrie de la teinture est responsable de la libération de 100 tonnes de colorants par an dans l'environnement, contaminant les rivières et les sources [2].

Très récemment, les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux polluées [3,4].

Parmi ces procédés, l'oxydation photocatalytique hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles très réactifs  $\cdot\text{OH}$  [5] et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [6].

Les argiles sont l'un des constituants les plus abondants sur la surface de la terre [7]. Les minéraux argileux sont des particules colloïdales inorganiques les plus abondantes dans le milieu aquatique. Ces minéraux atteignent l'environnement soit par vieillissement naturel, soit par libération industrielle en raison de leurs nombreuses applications dans les charges polymères, comme les dispersants et les sorbants en nanocéramique [8].

L'objectif du présent travail est d'étudier la dégradation photocatalytique solaire d'un polluant organique comme le bleu de méthylène et la valorisation des matériaux locaux du sud-ouest Algérien. Parmi ces matériaux, nous avons choisi l'Argile Naturelle d'Aïn Ouraka (AON) modifiée par  $\text{TiO}_2$  comme un photocatalyseur. Les catalyseurs ont été calciné à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  et caractérisés par différents techniques d'analyses telle que: la diffraction du rayon-X (DRX), l'analyse thermique (ATG-ATD), l'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  [9] et la capacité d'échange cationique (CEC). Nous avons étudié aussi la cinétique d'adsorption, la dégradation photocatalytique et l'effet de la masse du catalyseur et de la concentration d'oxydant.

## II. Materials and méthodes

### II.1. Matériels

#### Les réactifs utilisés

Chlorure de titane:  $\text{TiCl}_4$   $M = 189,68\text{ g.mol}^{-1}$ ,  $d = 1,726\text{ g.mL}^{-1}$ ,  $p = 98\%$  (Sigma Aldrich Cas : 7550-45-6) est utilisé comme précurseur de  $\text{TiO}_2$ . Le Bleu de méthylène BM:  $M = 319,95\text{ g.mol}^{-1}$  (Fulka Analytical et CAS 123965-43) où le colorant Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthionium, colorant cationique azinique est un composé organique de formule brute  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}\text{Cl}$ . Son nom UIPCA est 3,7-bis-(diméthylamino) phenazathionium.

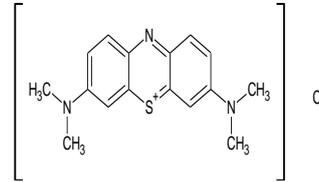


Schéma 1. Structure Chimique de bleu de Méthylène

### II.2. Préparation des catalyseurs par imprégnation

Après tamisage, l'argile brute a été purifiée par sédimentation pour éliminer les impuretés et les particules grossières avant utilisation. La taille de particule obtenue était inférieure à  $12\text{ }\mu\text{m}$ . Après séchage de l'argile naturelle (AON) dans un bain de sable ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ), celle-ci a été calciné à une température de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $2\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  pendant 4 heures. L'échantillon obtenu a été noté AOC. La méthode d'imprégnation utilisée est celle mentionnée dans la littérature [10]. L'échantillon AOC est placée dans un cristallisateur au bain de sable à  $60\text{ }^\circ\text{C}$  et une solution de précurseur  $\text{TiCl}_4$  a été ajouté et agité manuellement à l'aide d'une tige en verre. Les matériaux sont mis dans une étuve à  $120\text{ }^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Après l'étape de séchage, un autre traitement thermique est nécessaire pour convertir les échantillons en forme active. La calcination a été effectuée en présence de l'air statique à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 heures à une vitesse de chauffe constante de  $2\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Les photocatalyseurs obtenus sont només  $05\%\text{TiO}_2\text{-AOC}$  et  $15\%\text{TiO}_2\text{-AOC}$ .

### II.3. Caractérisation des matériaux

L'identification des phases des matériaux ont été étudiées par analyse DRX, en utilisant le PAN analytique, X'Pert Pro MPD (rayonnement  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$  sur une gamme de  $2\theta\ 5\text{--}80\text{ }^\circ$ ). Les analyses thermogravimétriques (ATG-DTG) ont été réalisées avec un Setaram TG-ATD Labsys thermique sous air statique. La surface spécifique a été calculée en utilisant l'équation BET à partir de la mesure d'adsorption et de désorption d'azote réalisée avec un instrument ASAP2020MP à  $77\text{ K}$ . La structure chimique des argiles étudiée a été identifiée en utilisant la technique FT-IR. La capacité d'échanges cationiques (CEC) a été déterminée par la méthode de conductimétrie où la valeur du pH mesurée pour la suspension d'argile est de 7,5. D'ailleurs, le terme de conductimétrie désigne une méthode de mesure des propriétés conductrices d'une solution. Cela permet de

déterminer la concentration des ions contenus dans la solution étudiée. La conductimétrie peut ainsi servir dans les opérations de dosage ou de détermination de la cinétique d'une réaction.

## II.4. Tests catalytiques

### a) Cinétique d'adsorption

Les expériences ont été réalisées dans des erlenmeyers de 100 mL contenant 50 mL de la solution du MB (50 mg/L) [11] et 25 mg d'adsorbant. L'ensemble a été mis sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique (400tr/min) à la température ambiante pour des différents temps de contact allant de 10 jusqu'à 140 minutes. Puis l'adsorbant a été séparé par filtration en utilisant des filtres seringue de 0,45 µm. Le filtrat a été analysé par spectrophotométrie à une longueur d'onde d'absorbance maximale 664 nm pour la détermination du temps d'équilibre et le pH. La quantité adsorbée de BM par unité de masse d'argile a été calculée à partir de l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

Avec :

$q_e$  ( $mg.g^{-1}$ ): la quantité adsorbée à l'équilibre,

$C_i$  ( $mg.L^{-1}$ ): la concentration initiale en colorant,

$C_e$  ( $mg.L^{-1}$ ): la concentration du colorant à l'équilibre,

$V$ : le volume de la solution (L) et  $m$  est la quantité de l'adsorbant en solution [12].

### b) Photocatalyse-solaire

Une masse de 25 mg de catalyseur est dispersée dans un erlenmeyer contenant 50 mL de la solution du colorant BM ( $C_0 = 50$  mg/L), le mélange est placé à l'abri de la lumière et sous agitation pendant 2 heures afin d'établir l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface. Après cette étape, la solution est exposée à l'irradiation solaire où l'énergie solaire est de l'ordre de 200 W. Le suivi de la réaction photocatalytique a été fait par photocalorimétrie. Les particules argileuses ont été éliminées par centrifugation à 4000 tours/mn, le surnageant récupéré est analysé par le biais d'un spectrophotomètre UV/Vis.

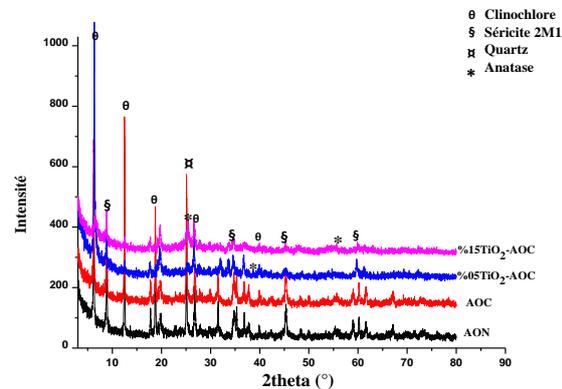
## III. Results and discussion

### III.1. Caractérisations des catalyseurs

#### III.1.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis d'identifier et de caractériser les phases minéralogiques présentes dans nos échantillons. A l'aide de cette technique, la nature des minéraux

argileux a aussi été identifiée. L'ensemble des résultats sont mentionnés dans le diffractogramme (figure 1) de l'argile brute, calcinée et imprégné avec 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>.



**Figure 1.** Diffraction des rayons X de l'argile Ouarka, (AON) brute, (AOC) calcinée, imprégnée avec 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>-AOC.

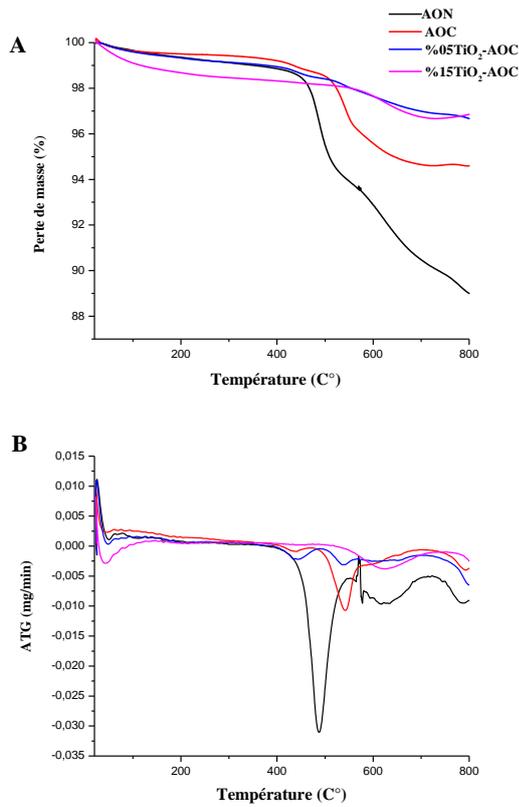
Les résultats de DRX de l'argile brute, calcinée et imprégnée par TiO<sub>2</sub> avec différents pourcentages 05% et 15% montrent qu'elles sont majoritairement composées d'une fraction argileuse de phyllosilicate constituée de deux phases de minéraux qui font partie des minéraux argileux, il s'agit de la Sericite qui appartient à la famille des mica [13] sa formule chimique

$H_2Al_{2.75}Ca_{0.011}Fe_{0.032}K_{0.727}Mg_{0.022}Na_{0.17}O_{12}Si_{3.128}Ti_{0.02}$  dont la structure est de type 2/1 (ou T-O-T) et le clinocllore qui portait le nom de chlorite [14] qui sont des minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) présentant une formule chimique  $H_{16}Al_{3.01}Fe_{0.852}Mg_{11.148}O_{36}Si_{4.99}$ ,

associée à une petite quantité de quartz SiO<sub>2</sub> qui est considéré comme une impureté non argileuse. En ce qui concerne les échantillons imprégnés par TiO<sub>2</sub>, l'analyse indique la présence de deux nouveaux pics tel que  $2\theta = 25,45, 38$  et  $55$  [15] pour les deux catalyseurs 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>-AOC correspondant à la phase tétragonale de l'anatase [16].

#### III.1.2. Analyses thermiques différentielles et gravimétriques (ATD-ATG)

Ces analyses permettent de mesurer les pertes de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Les analyses différentielles et gravimétriques de nos argiles : brute, calcinée, imprégnée par TiO<sub>2</sub> avec différents pourcentage 05 et 15wt%TiO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure 2 (A) et (B).



**Figure 2.** (A) Perte de masse, (B) ATG de l'argile Ouarka modifiée par imprégnation avec (AON) l'argile Ouarka naturelle, (AOC) argile Ouarka calcinée, imprégnée avec 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>-AOC.

Les argiles naturelle, calcinée et modifiée montrent trois étapes principales de la perte de poids. Dans la première étape ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ), nous avons enregistré une perte de poids (moins de 0,5 %) pour les matériaux AON, AOC et 5% TiO<sub>2</sub>-AOC, mais pour l'échantillon 15% TiO<sub>2</sub>-AOC où il y a une perte supérieure pour les autres (1,5 %), correspondant à la deshydratation de l'eau adsorbée sur la surface externe [17,18].

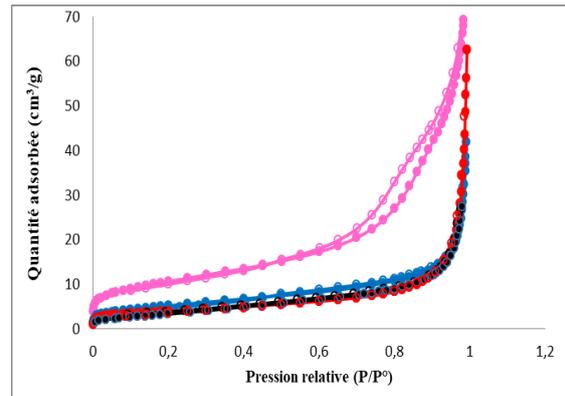
Dans la deuxième étape et dans la gamme de température ( $100 < T < 600$ ), le pic étroit endothermique a été observé pour l'argile naturelle (AON) avec un maximum de 489 °C, accompagné d'une perte de poids correspondant à environ 6 % et 5 % pour l'argile calcinée dans la même intervalle exactement à 544 °C. Deux petits pics à 440 °C et 537 °C sont observés pour 5% TiO<sub>2</sub>-AOC, ils sont attribués à l'élimination de l'eau résiduelle coordonnée et/ou de l'eau cristalline par déshydroxylation de la structure (OH) des couches octaédriques du phyllosilicate [17].

Finalement, dans la troisième étape où la température est supérieure à 600 °C, les pertes de masse des échantillons tel que l'argile brute et imprégnée par 15%TiO<sub>2</sub>-AOC présentent une perte d'environ 3,5 % et 1,5 %, exactement à des pics 626 °C et 627 °C respectivement. Ces pics de perte de masse

correspondent à la décomposition de la calcite pour l'argile naturelle et imprégnée.

### III.1.3. Isothermes d'adsorption et désorption

La surface spécifique, le volume et la taille des pores sont des paramètres importants dans la caractérisation des poudres et des matériaux poreux. Ils montrent les changements dans les structures de l'échantillon qui se produisent durant le processus d'activation [19]. Les isothermes d'adsorption/désorption ont été réalisées à 77 K sur les échantillons d'argiles naturelles, calcinées et imprégnées avec TiO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 3.



**Figure 3.** Isotherme des argiles brute (●), calcinée (●), imprégnée avec 5% TiO<sub>2</sub> (●), et imprégnée avec 15% TiO<sub>2</sub> (●).

Les isothermes sont similaires pour les échantillons naturels, calcinés et imprégnés avec %5 et %15 de TiO<sub>2</sub>. Nous pouvons considérer alors que l'AON, l'AOC et %5 de TiO<sub>2</sub> sont de type II mais %15 de TiO<sub>2</sub> sont de type IV selon la classification IUPAC. Le **Tableau 1** rassemble les différentes valeurs de surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) déterminées à partir de ces isothermes en appliquant l'équation BET et le volume poreux total ( $V_p$ ) de ces échantillons.

Les résultats montrent l'augmentation de la surface spécifique de 9 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 38 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, en même temps, le volume total des pores a également augmenté considérablement de 0,033 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à 0,11 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour l'AON et 15% TiO<sub>2</sub>-AOC. Cette augmentation de surface est due à la création d'une phase poreuse de TiO<sub>2</sub> sur la surface de l'argile [20] ainsi probablement due à l'élimination des impuretés qui laisse l'espace à l'azote pour passer, ce qui conduit à une augmentation de volume poreux total. Ce développement de la porosité est principalement attribuable à la mésoporosité [21]. De même pour l'argile imprégnée, les résultats indiquent la présence de micro et de mésopores.

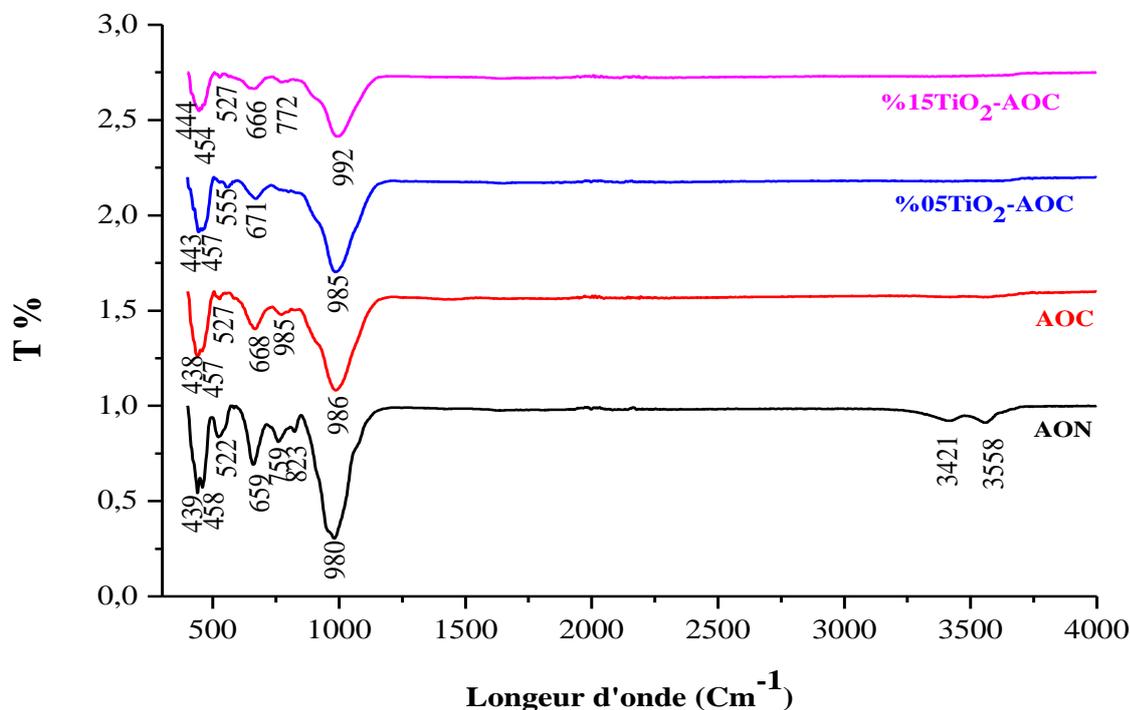
**Tableau 1.** Valeurs de la surface et du volume total des pores des échantillons

Echantillons	ANO	AOC	5%TiO <sub>2</sub> - AOC	15% TiO <sub>2</sub> - AOC
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	9	13	18	<b>38</b>
V <sub>p</sub> total (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,033	0,086	0,059	0,11

### III.1.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (FT-IR)

La structure chimique des argiles étudiée a été identifiée (Figure 4). les spectres infrarouges étaient dans la gamme de fréquences de 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>. En effet, les bandes d'absorption observées entre 3000 et 3800 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'étirement des groupes hydroxyles (Al et / ou Fe et / ou Mg) OH. Une bande

est observée autour 3558 cm<sup>-1</sup> a été attribuée à la présence de groupe hydroxyle dans les couches d'argile à séricite [22] et à la présence d'un groupe hydroxyle dans les couches de l'échantillon solide [23]. La bande d'absorption apparue à 3421 cm<sup>-1</sup> a été considérée comme correspondant aux fréquences d'étirement et de flexion de l'-OH, ce qui correspond à la molécule d'eau adsorbée à la surface de l'argile [22]. les bandes situées entre 1000 et 400 cm<sup>-1</sup> correspondant aux modes d'élongation et de déformation des liaisons Si-O, Si-O-Si, Si-O-Al, Al-O-Al, Al-OH. Où les bandes d'absorption observées entre 992 et 800 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations de flexion des groupes hydroxyles structuraux (Al et / ou Fe et / ou Mg) -OH. Les pics intenses observés dans la gamme [400, 985 cm<sup>-1</sup>] sont attribués aux modes d'étirement et de déformation respectivement des liaisons Si - O et / ou Al - O.



**Figure 4.** FT-IR de l'argile Ouarka, (AON) brute, (AOC) calcinée, imprégnée avec 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>-AOC.

### III.1.5. Capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échanges cationiques (CEC) est l'une des propriétés fondamentales des minéraux argileux. Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été développées. Pour l'argile brute ANO, la CEC calculée est de 8,8 méq/100 g. Après la purification, la

valeur a augmentée légèrement (11,2 méq/100 g). Ceci peut s'expliquer par le fait que cette argile possède un degré relativement élevé de sels solubles (impureté) qui empêche la saturation complète de ses sites échangeables et aussi la présence des impuretés insolubles qui ne possèdent pas cette capacité

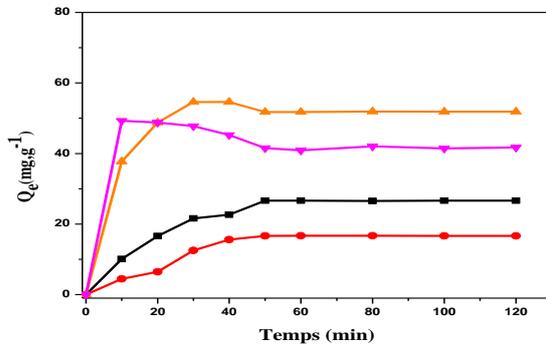
d'échange et qui sont éliminées au cours des opérations de purification. Les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile Brute (AON) et purifiée (AON-Na<sup>+</sup>) sont illustrées dans le **Tableau.2**.

**Tableau 2.** Valeurs de la capacité d'échanges cationiques (CEC).

Echantillons	ANO	ANO-Na <sup>+</sup>
CEC (méq/100g)	8,8	11,2
pH	7,5	-

**III.2. Tests catalytique III.2.1 Cinétique d'adsorption du BM par les argiles**

La cinétique d'élimination décrit la vitesse de réaction qui permet de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante pour toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène pour les échantillons (brute, calcinée et imprégnée avec l'oxyde de titane par deux pourcentages 05 et 15wt%.TiO<sub>2</sub>). Les résultats obtenus à l'issue de cette expérience sont illustrés dans la Figure .



**Figure 5.** Cinétique adsorption du BM sur l'argiles (■)brute; (●) calciné; (▲)05%TiO<sub>2</sub>-AO; (▲)15%TiO<sub>2</sub>-AO avec (pH=6,8 / m=0,025g / V=50ml / Ci= 50mg/l / T=24°C).

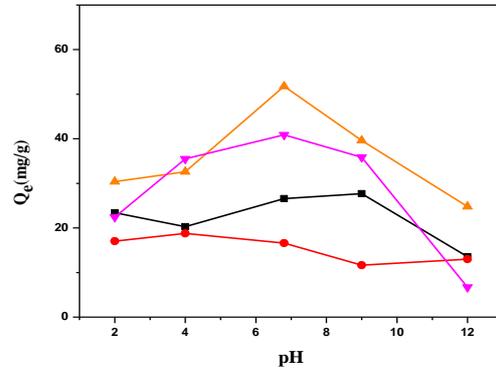
L'évolution des courbes d'adsorption du bleu de méthylène par les échantillons peut être composée en trois phases: une première très rapide, suivie d'une deuxième de rapidité moyenne, puis atteindre au niveau de saturation. Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée du BM augmente rapidement dans les 10 premières minutes pour l'argile modifiée par rapport aux argiles naturelle et calcinée et reste constante après 50 minutes, indiquant un état d'équilibre.

Ces résultats montrent clairement que le taux d'adsorption de ce colorant par les argiles imprégnée est beaucoup plus élevé que les autres argiles, tel que la brute et la calcinée. L'adsorption du BM par les catalyseurs 5% TiO<sub>2</sub>-AOC et 15% TiO<sub>2</sub>-AOC montrent une quantité adsorbée de 40 et 50 mg.g<sup>-1</sup>,

respectivement. Tandis que le taux d'élimination est de 26,77 et 16,79 mg.g<sup>-1</sup> pour l'argile naturelle et calcinée, respectivement. La comparaison de ces échantillons, nous a permis facilement de conclure que la fixation est rapide. Elle s'explique par la grande affinité de l'argile modifiée vis-à-vis l'adsorbant.

**III.2.2. L'effet du pH d'adsorption du BM par les argiles**

En général, le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption.



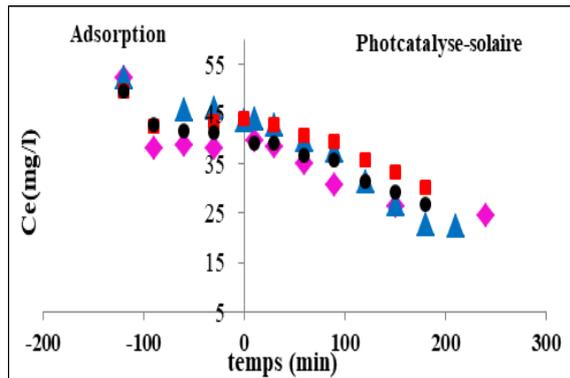
**Figure 6.** Le pH d'adsorption du BM sur l'argiles (■)brute; (●) calciné; (▲)05%TiO<sub>2</sub>-AO; (▲)15%TiO<sub>2</sub>-AO avec ( m=0,025g / V=50ml / Ci= 50mg/l / T=24°C).

Les résultats montrent que l'adsorption du bleu de méthylène est favorable au pH du milieu neutre (6,8) [24] pour tous les échantillons (figure 5), alors que le pH dans un milieu acide s'explique par l'approche des cations de colorant chargés positivement à la surface de l'adsorbant, qui exprime une concurrence des cations des protons MB et H<sup>+</sup> pendant l'opération d'échange de entraînant une très faible adsorption du colorant en solution acide [11]. Ainsi, En milieu basique l'adsorption est plutôt défavorable, elle peut être expliquée par la présence des ions hydroxydes de la surface de l'argile . Par conséquent, la quantité fixe augmente en fonction de l'augmentation du pH avec un pH optimal = 6,8 pour toutes les études ultérieures.

**III.2.3. Photocatalyse-solaire**

**III.2.3.1. Dégradation de BM en absence l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Les résultats de l'étude de la dégradation photocatalytique du BM en présence des argiles: AON, AOC, et 05%, 15wt%TiO<sub>2</sub>-AOC sont présentés dans la Figure .

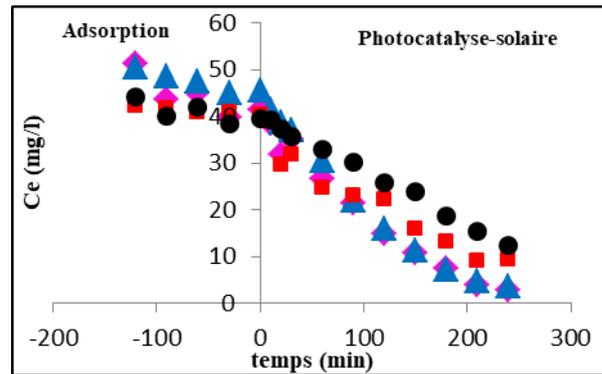


**Figure 7.** Adsorption et dégradation de BM sur l'argiles (●) brute; (■) calciné; (◆) 05% TiO<sub>2</sub>-AOC; (▲) 15% TiO<sub>2</sub>- AOC pH = 6,8 / m = 0,025 g / V = 50 mL / Ci = 50 mg/L / T = 24 °C.

La phase d'adsorption de l'argile naturelle et calcinée donne un taux de 21 % et 11% avec une conversion photocatalytique de d'ordre de 31 % et 30 % respectivement. Dans la deuxième partie, nous avons ajouté l'oxyde de titane comme une phase active avec les différents pourcentages 05 et 15wt%TiO<sub>2</sub>. Nous observons l'effet de l'ajout de l'oxyde de titane influe sur la réactivité catalytique par rapport à l'effet d'adsorption [15]. Le matériau catalytique de 15%TiO<sub>2</sub>-AOC donne une meilleure réactivité par rapport aux trois autres échantillons. Les deux catalyseurs 05 et 15wt%TiO<sub>2</sub>-AOC donnent un taux d'adsorption de 24 et 15 % avec une conversion photocatalytique 36 et 47 %, respectivement. En outre, la mesure du flux d'énergie solaire moyenne par Luxmètre donne une valeur de l'ordre de 200 Watts.m<sup>-2</sup>. La phase cristallographique de TiO<sub>2</sub> Anatase a une énergie de gap environ de 3,1 eV. Cette énergie libère les radicaux libres (HO<sup>•</sup>) qui favorisent la réaction photocatalytique [20].

### III.2.3.2. Dégradation de BM en présence de l'agent oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

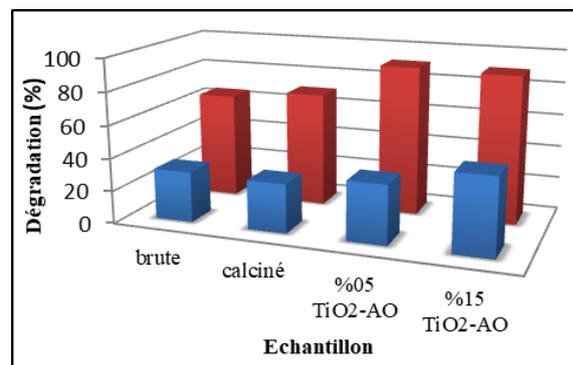
Plusieurs travaux cités dans la littérature indiquent que l'addition d'oxydants est un moyen efficace pour améliorer la photodégradation des polluants organiques [15]. Les résultats recueillis au cours de nos expériences sont présentés dans la Figure .



**Figure 8.** Adsorption et dégradation de BM en présence l'oxydant sur l'argile (●) brute; (■) calciné; (◆) 05%TiO<sub>2</sub>-AOC; (▲) 15%TiO<sub>2</sub>-AOC; pH = 6,8 / m = 0,025 g / V = 50mL / Ci = 50 mg/L / T = 24°C / V H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,5 Ml.

Comme on pouvait s'y attendre, l'addition de ce composé améliore la photo-dégradation du BM. Ceci est dû à la formation photo-activée d'HO<sup>•</sup> pendant la réaction. Les radicaux contribuent à une oxydation plus rapide du colorant; d'où le meilleur rendement a été observé pour le 5%TiO<sub>2</sub>-AOC avec un taux d'adsorption de 37 % et une dégradation catalytique de 91 %.

Les résultats de la figure 8 présente une comparaison de pourcentage de dégradation de colorant BM sans et avec l'agent oxydant.



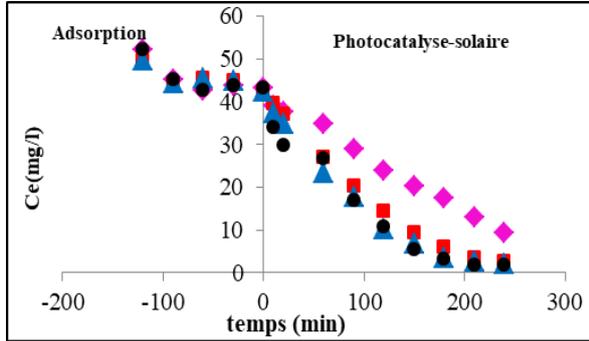
**Figure 9.** La comparaison de dégradation photocatalytique des échantillons (■) sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et (■) avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### III.2.4. Influence des paramètres physico-chimiques sur la réaction photocatalytique

Nous avons choisi le meilleur catalyseur notamment 5%TiO<sub>2</sub>-AOC pour étudier quelques paramètres à savoir, l'effet de l'oxydant et l'effet de masse influençant la cinétique de la dégradation photocatalytique.

### III.3.2.1. Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour le catalyseur 5%TiO<sub>2</sub>-AOC

La Figure représente l'effet de l'oxydant pour dégrader le BM par 5%TiO<sub>2</sub>-AOC. Nous avons choisi quatre volumes différents de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

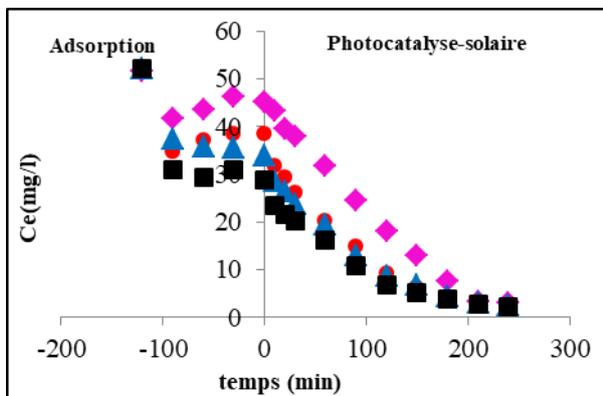


**Figure 10.** Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'argile imprégnée 5%TiO<sub>2</sub>-AOC avec (♦) 0.25ml; (●) 1ml; (▲) 2ml; (■) 3ml pH = 6,8 / m = 0,025 g / V = 50mL / Ci = 50 mg/L / T = 24 °C.

La meilleure dégradation catalytique a été observée pour les trois volumes 1, 2 et 3 mL à 100 % de conversion d'où lorsque le volume H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente la dégradation augmente. Nous avons conclu que l'effet d'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> influe sur la cinétique de la dégradation. Le meilleur volume a été enregistré pour 1 mL (0,12 mol) avec un taux d'adsorption de 20 % et une conversion de 100 %.

### III.3.2.2. Effet de masse pour le catalyseur 5%TiO<sub>2</sub>-AOC

La Figure présente l'effet de masse de la dégradation du BM 5%TiO<sub>2</sub>-AOC. Nous avons choisi quatre masses différentes de 5%TiO<sub>2</sub>-AOC (10, 50,75 et 100 mg).



**Figure 11.** Effet de masse sur l'argile imprégnée 5%TiO<sub>2</sub>-AOC avec (♦) 10mg; (●) 50mg; (▲) 75mg; (■) 100mg pH = 6,8 / V = 0,1mL / V = 50mL / Ci = 50mg/L / T = 24 °C.

La Figure montre que lorsque la masse de catalyseur augmente, la décoloration augmente. C'est une relation de corrélation directe. Nous remarquons que la meilleure dégradation catalytique a été observée pour les quatre masses à 100 % de conversion. Nous concluons que l'effet de masse n'influe pas sur la cinétique de la dégradation. La meilleure masse est de 10 mg avec un taux d'adsorption de 23 % et une conversion de 100 %.

## IV. Conclusion

L'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) a été déposé avec succès sur une argile Algérienne par imprégnation. Il a été utilisé comme catalyseur avec deux pourcentages afin de dégrader le BM en solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux indiquent que la capacité d'échange cationique mesurée (CEC) de l'argile brute est d'ordre 9 méq/100 g. Les catalyseurs 05 et 15wt%TiO<sub>2</sub>-AOC contiennent quatre phases, le quartz à faible pourcentage, clinocllore, le séricite 2M1 et l'anatase de TiO<sub>2</sub>. L'activité photocatalytique-solaire est élevée et supérieure par rapport à l'argile brute et calcinée a été remarquée avant et surtout après l'ajout d'oxydant qui a augmenté la vitesse de dégradation. Une dégradation presque complète reste possible en présence du catalyseur %05TiO<sub>2</sub>-AOC. Les résultats montrent aussi que la réactivité catalytique solaire augmente la dégradation du colorant avec un taux de 37 % et 91 % en absence et en présence de l'eau oxygéné (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), respectivement. L'argile d'Ain Ouarka s'est donc révélée être un support approprié pour la préparation des phases de TiO<sub>2</sub> bien dispersées et très actives, tout en présentant une bonne stabilité chimique.

## V. Références

1. Aazam, E.S. Photocatalytic oxidation of methylene blue dye under visible light by Ni doped Ag<sub>2</sub>S nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(6) (2014) 4033-4038.
2. Postai, D-L.; Demarchi, C-A.; Zanatta, F.; Cipriani Melo, D-C.; Rodrigues, C-A. Adsorption of rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of Aleurites Moluccana, a low cost adsorbent. *Journal of Alexandria Engineering* 55(2) (2016) 1713-1723.
3. Vimonses, V.; Lei, S.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C. Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Congo Red Adsorption by Clay Materials. *Journal of Chemical Engineering* 148 (2009) 354-364.
4. Ghaedi, M.; Hassanzadeh, A.; NasiriKokhdan, S. Multiwalled Carbon Nanotubes as Adsorbents for the Kinetic and Equilibrium Study of the Removal of Alizarin Red S and Morin. *Journal of Chemical and Engineering* 56 (2011) 2511-2520.
5. Rhouta, B.; Bouna, L.; Maury, F.; Senocq, F.; Lafont, M-C.; Jada, A.; Amjoud, M.; Daoudi, L. Surfactant-modifications of Na<sup>+</sup>-beidellite for the preparation of TiO<sub>2</sub>-Bd supported photocatalysts: II—Physico-chemical characterization and photocatalytic properties. *Journal of Applied Clay Science* 115 (2015) 266-274.
6. Robertson, P-K-J. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *Journal of Cleaner Prod* 4 (1996) 203-212.

7. Tsozué, D.; Nzeugang, A-N.; Mache, J-R.; Loweh, S.; Fagel, N. Mineralogical, physico-chemical and technological characterization of clays from Maroua (Far-North, Cameroon) for use in ceramic bricks production. *Journal of Building Engineering* 11 (2017) 17-24.
8. Gupta, G-S.; Senapati, V-A.; Dhawan, A.; Shanker, R. Heteroagglomeration of zinc oxide nanoparticles with clay mineral modulates the bioavailability and toxicity of nanoparticle in *Tetrahymena pyriformis*. *Journal of Colloid and Interface Science* 495 (2017) 9-18.
9. Esteban, C-L.; Miguel Andrés, P.; Jorge, S.; Horacio, T. Cerium, manganese and cerium/manganese ceramic monolithic catalysts. Study of VOCs and PM removal. *Journal of Rare Earths* 34(7) (2016) 675-682.
10. Ahmad, W.; Ahmad, I.; Ishaq, M.; Ihsan, K. Adsorptive desulfurization of kerosene and diesel oil by Zn impregnated montmorillonite clay. *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3263-S3269.
11. Saha, P.; Chowdhury, S.; Gupta, S.; Kumar, I. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Journal of Chemical Engineering* 165 (2010) 874-882.
12. Nguemtchouin, M-G-M.; Ngassoum, M-B.; Kamga, R.; Deabate, S.; Lagerge, S.; Gastaldi, E.; Chalié, P.; Cretin, M. Characterization of inorganic and organic clay modified materials: An approach for adsorption of an insecticidal terpenic compound. *Journal of Applied Clay Science* 104 (2015) 110-118.
13. kajjware, M. Trimethylsilylation of sericite by various Methods. *Journal of Polyhedron* 3 (1984) 503-504.
14. Gopal, N-O.; Narasimhulu, K-V.; Lakshmana Rao, J. Optical absorption, EPR, infrared and Raman spectral studies of clinocllore mineral. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65 (2004) 1887-1893.
15. Bel Hadjtaief, H.; Ben Zina, M.; Elena Galvezb, M.; Da Costa, P. Photocatalytic degradation of methyl green dye in aqueous solution over natural clay-supported ZnO-TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 315 (2016) 25-33.
16. Tobajas, M.; Belver, C.; Rodriguez, J-J. Degradation of emerging pollutants in water under solar irradiation using novel TiO<sub>2</sub>-ZnO/clay nanoarchitectures. *Journal of Chemical Engineering* 309 (2017) 596-606.
17. Bouna, L.; Rhouta, B.; Amjoud, M.; Maury, F.; Lafont, M-C.; Jada, A.; Senocq, F.; Daoudi, L. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> supported natural palygorskite microfibers. *Journal of Applied Clay Science* 52(3) (2011) 301-311.
18. Favero, J-d-S.; Parisotto-Peterle, J.; Weiss-Angeli, V.; Brandalise, R- N.; Gomes, L-B.; Bergmann, C-P.; Santos, V-d. Physical and chemical characterization and method for the decontamination of clays for application in cosmetics. *Journal of Applied Clay Science* 124-125 (2016) 252-259.
19. Bouchemal, N.; Belhachemi, M.; Merzougui, Z.; Addoun, F. The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity. *Journal of Desalination and water treatment* 10 (2009) 115-120.
20. Bel Hadjtaief, H.; Ben Ameer, S.; Da Costac, P.; Ben Zina, M.; Elena Galvezc, M. Photocatalytic decolorization of cationic and anionic dyes over ZnO nanoparticle immobilized on natural Tunisian clay. *Journal of Applied Clay Science* 315 (2017) 25-33.
21. Akkari, M.; Aranda, P.; Ben Rhaiem, H.; Ben Haj Amara, A.; Ruiz-Hitzky, E. ZnO/clay nanoarchitectures: Synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. *Journal of Applied Clay Science* 131 (2016) 131-139.
22. Lalmunsiama; Tiwari, D.; Lee, S-M. Physico-chemical studies in the removal of Sr(II) from aqueous solutions using activated sericite. *Journal of Environmental Radioactivity* 147 (2015) 76-84.
23. Choi, H-J. Application of methyl-esterified sericite for harvesting microalgae species. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (2016) 3593-3600.
24. Saif Ur Rehman, M.; Munir, M.; Ashfaq, M.; Rashid, N.; Faizan Nazar, M.; Danish, M.; Han, J-I. Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay. *Journal of Chemical Engineering Journal* 228(0) (2013) 54-62.

**Please cite this Article as:**

Behilil A., Lahcene D., Zahraoui B., Benmehdi H., Belhachemi M., Choukchou-Braham A., Dégradation d'un colorant cationique par la photocatalyse-solaire à travers une argile Algérienne imprégnée avec TiO<sub>2</sub>, **Algerian J. Env. Sc. Technology**, 6:4 (2020) 1566-1574