



## Etude de la performance catalytique pendant l'oxydation du bleu de méthylène en utilisant un catalyseur MnO-Argile en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Study of catalytic performance for the oxidation of methylene blue using MnO-Clay catalyst with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Y. Benjelloun\*<sup>1</sup>, Y. Miyah<sup>1</sup>, M. Idrissi<sup>1</sup>, S. Boumchita<sup>1</sup>, A. Lahrichi<sup>2</sup>,  
A. El Ouali Lalami<sup>3</sup>, F. Zerrouq<sup>1</sup>

<sup>1</sup>QHSE Research Group, Laboratory of Catalysis, Materials and Environment, University of Fez,  
School of Technology, BP 2427 Fez – Morocco

<sup>2</sup>Laboratory biochemistry, with Faculty of Medicine and of Pharmacy, University of Fez– Morocco

<sup>3</sup>Institute of Nursing Professions and Health Techniques Fez (Annex Meknès), Regional Health Directorate,  
EL Ghassani Hospital, 30000 Fez, Morocco.

Received...

\*Corresponding Author. E-mail: [youssef-benjelloun@hotmail.fr](mailto:youssef-benjelloun@hotmail.fr) ; Tel: (+212669643051)

### Abstract

The wet oxidation using hydrogen peroxide combined with a solid catalyst is an efficient method of treating organic waste in dilute aqueous medium. The manganese-based catalysts supported on a Moroccan Clay has been prepared by an impregnation method in terms of evaluate their catalytic activity. Clay (Calcite area Taounate) was characterized using different techniques such as X-Ray Fluorescence, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Infrared Spectroscopy. The experimental results indicated that the used of that system greatly improved the degradation of a cationic dye methylene blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The effects of catalyst dosage, dye concentration and temperature were evaluated; Experiments have demonstrated the role of these parameters. Although the MnO-Clay catalysts show higher activity, their stability and Susceptibility to reutilize still need improvement.

*Keywords:* Clay, Catalyst, Oxidation, Hydrogen Peroxide, Manganese, Methylene Blue.

### Résumé

L'oxydation par voie humide utilisant le peroxyde d'hydrogène associé à un catalyseur solide, constitue une méthode efficace de traitement des rejets organiques en milieu aqueux dilué. En termes d'évaluer l'activité catalytique, on a préparé par la méthode d'imprégnation des catalyseurs à base de manganèse supportés sur une argile marocain. L'argile (calcite de la région de Taounate) a été caractérisée en utilisant différentes techniques telles que la Fluorescence X, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infrarouge. Les résultats expérimentaux montrent que l'utilisation de ce système en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore considérablement le taux de dégradation du colorant cationique bleu de méthylène. L'évaluation des effets : dose de catalyseur, concentration de colorant et température a démontré le rôle déterminant de ces paramètres. Bien que les systèmes catalytiques MnO-Argile présentent une activité supérieure, leur stabilité et leur susceptibilité à réutiliser ont encore besoin d'amélioration.

*Mots clés :* Argile, Catalyseur, Oxydation, Peroxyde d'Hydrogène, Manganèse, Blue de Méthylène.

### 1. Introduction

L'urbanisation et le développement de l'industrie ont passablement changé ce qu'on appelle les eaux usées. En plus de la matière organique, on y retrouve des résidus de produits nettoyants domestiques et des rejets industriels et commerciaux variés. Ces effluents engendrent une pollution de plus en plus importante, menaçant l'environnement et la santé de l'homme. [1]

Les impuretés de l'eau peuvent être classées dans les catégories suivantes : les éléments en suspension, les solutés minéraux, les solutés organiques, les gaz dissous et les micro-organismes. Si la plupart d'entre elles peut être éliminée par des procédés classiques, il n'en demeure pas moins que, la concentration en substances toxiques subsistant dans l'eau après traitement pourrait, dans de nombreux cas, être supérieure à la limite admissible. Il s'agit principalement de substances organiques comme les colorants rejetés en grande quantité par l'industrie textile et qui sont responsables de la toxicité, des odeurs, du goût désagréable et de la coloration des eaux ; ce qui provoquent la dégradation de la qualité des eaux et par suite la disparition de la vie aquatique. D'où la nécessité de traiter les effluents colorés avant d'être déversés dans la nature. [2-3]

Plusieurs méthodes y compris les méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été développées pour éliminer les colorants organiques provenant des eaux usées. L'utilisation des méthodes biologiques est limitée parce que de nombreux colorants organiques sont résistants à la biodégradation et sont toxiques dans les procédés microbiens. Bien que Certaines substances chimiques ne peuvent pas être éliminées des eaux usées par des méthodes biologiques ou alors de manière insatisfaisante. [4-5] Des méthodes physico-chimiques sont alors appliquées en amont ou en aval du traitement biologique. Les procédés tels que, la coagulation-floculation, le traitement au charbon actif et des méthodes d'oxydation comme l'oxydation chimique ( $H_2O_2$ , Persulfate, réactif de Fenton) ou l'ozonation semblent adéquats pour améliorer l'efficacité du traitement. [6]

Une méthode convenable, l'oxydation catalytique avec du peroxyde d'hydrogène CWPO (Catalytic Wet Peroxid Oxidation) est fréquemment utilisée, en raison de sa simplicité, son faible coût et son potentiel de résoudre les problèmes environnementaux. Donc d'importants efforts de recherche ont été dirigés vers le développement de nouveaux catalyseurs pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées. [7]

Il est également bien connu que les catalyseurs solides sont avantageux sur ceux homogènes en raison de leur séparation facile et leur aspect recyclable. Le catalyseur décompose  $H_2O_2$  à des radicaux hydroxyles très réactifs, qui peuvent dégrader les colorants synthétiques. Aussi, le peroxyde d'hydrogène est un oxydant bénigne de l'environnement par rapport à d'autres oxydants. [8]

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés par la préparation d'un catalyseur à base d'une argile marocaine par la méthode d'imprégnation en utilisant un précurseur métallique [ $Mn(NO_3)_2, 4H_2O$ ]. Le support argileux est utilisé à l'état brut (sans traitement préalable, taille des particules  $< 80 \mu m$ ). En effet, Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées pour savoir la composition des principaux constituants de la matrice argileux et des catalyseurs préparés. Par ailleurs, plusieurs paramètres expérimentaux ont été utilisés pour l'oxydation catalytique du colorant bleu de méthylène en milieu aqueux, tel que : l'effet de la dose du catalyseur, la concentration du polluant et de la température.

## 2. Matériel et méthodes

### 2.1. Matériel

Le bleu méthylène 99% pure est notre colorant synthétique utilisé, il a été fourni par la société Ciba Specialty Chemicals Inc, la formule semi-développée de ce réactif est représentée sur la Fig.1, sa masse molaire est de  $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$  et sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de  $50 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ \text{C}$  [9].

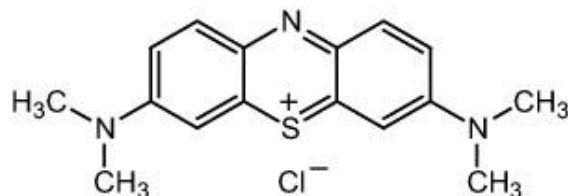


Figure 1: Structure moléculaire du bleu de méthylène

L'argile brute utilisée dans ce travail est prélevée d'un bassin naturel de la région de Taounate (Maroc), elle a été broyée et tamisée pour obtenir des fractions  $< 80 \mu m$  puis séchée à  $105^\circ \text{C}$  pendant 24h.

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse et les expériences du suivie de l'activité catalytique ont été utilisés sans autre purification.

### 2.2. Méthodes

On a réalisé la caractérisation par différentes techniques expérimentales a savoir identifier la composition des principaux constituants de la poudre argileuse.

### 2.2.1. Diffraction des rayons X sur Poudre (DRX)

Les analyses radio cristallographiques ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque X'Pert PRO sur poudre de PANalytical, équipé d'un détecteur à scintillation X'celerator Ultrarapide), en utilisant une radiation de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$  nm), fonctionnant à haute tension de l'anticathode de 40 KV et une intensité dans le filament de l'anticathode égale à 30 mA, les données ont été recueillies à  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$ .

### 2.2.2. Fluorescence des rayons X (FRX)

Les analyses chimiques de notre argile ont été exécutées par un spectromètre de fluorescence X (WD-XRF) utilisant un spectromètre séquentiel AXIOS PANALYTICAL avec un canal de mesure sur un seul goniomètre couvrant la gamme complète de mesure de B au U.

### 2.2.3. Caractérisation morphologique (MEB-EDX)

La morphologie de la surface de l'argile séchée était observée sur un microscope électronique à balayage (Quanta 200 FEI équipé de sonde EDAX pour microanalyse de surfaces). L'analyse quantitative de la composition élémentaire a été étudiée par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDX).

### 2.2.4. Spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR)

La poudre d'argile a été analysée par un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier, de la société BRUKER (Vertex70). Les spectres IR ont été balayés sur une gamme de longueur d'onde 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.3. Préparation des catalyseurs

La préparation du catalyseur consiste à l'imprégnation de notre support argileux préalablement mouillé dans un minimum d'eau, par une solution aqueuse contenant le précurseur métallique [(Nitrate de manganèse Tetrahydraté :  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ], suivie d'une maturation pour une meilleure pénétration de la solution dans les pores du support puis un séchage à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$  pendant 16 heures pour éliminer le solvant. Le composé obtenu est broyé avant de subir une calcination pendant 8h à une température de  $500^\circ\text{C}$  sous air, pour restructurer les phases oxydes et éliminer les éventuels contre-ions gênants. Cette technique permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active [10].

### 2.4. Tests catalytiques

Des systèmes catalyseurs solides/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ont été évalués du point de vue performance, par des réactions modèles pour l'élimination du bleu de méthylène à partir des solutions aqueuses à température ambiante et pression atmosphérique, en utilisant la technique de traitement par lots [11]. La solution de colorant a été préparée en utilisant l'eau ultra-pure (MILLIPORE, direct-Q, UV3 With Pump), pour prévenir et minimiser les interférences possibles. Puis une série de béchers en verre contenant 200 ml de la solution colorée a été mise sous agitation magnétique constante en introduisant le catalyseur préparé et le peroxyde d'hydrogène (0.1 mol/l) en continu (2ml/h). On a examiné deux différents pourcentages massiques d'oxyde métallique, le 2,5% et le 5% en MnO-Argile pour plusieurs variables. Afin d'étudier l'effet de la dose de catalyseur (1 - 3g), l'effet de la concentration du colorant (5 - 20mg) et l'effet de la température (20 -  $50^\circ\text{C}$ ) [12]. Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers, suivie d'une filtration à l'aide d'un filtre à seringue de diamètre  $0,45\mu\text{m}$  (Minisart, sartorium stedim biotech). La détermination du taux d'abattement a été assurée par des mesures spectrométriques en utilisant un spectrophotomètre scientifique UV visible Mini 1240 SHIMADZU, qui offre une facilité d'utilisation, un faible encombrement avec une fiabilité et rapidité prouvée. Ceci est représenté par une diminution progressive des bandes maximales d'absorption en fonction du temps de traitement.

## 3. Résultats et discussions

### 3.1. Caractérisation de l'argile

#### 3.1.1 Analyse chimique quantitative

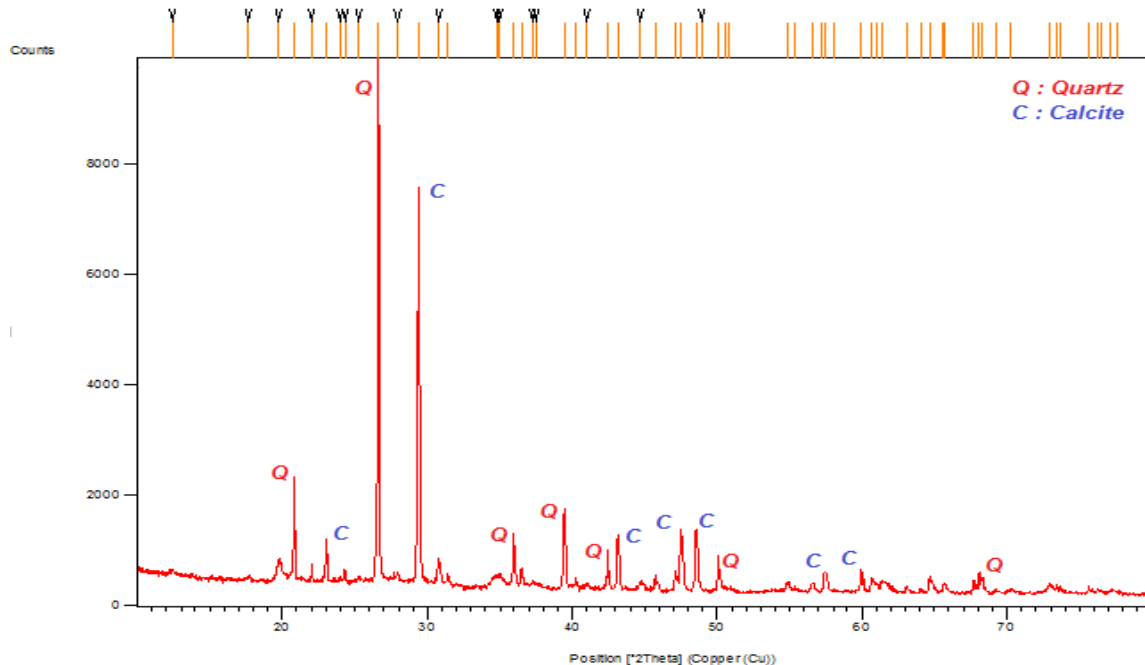
L'analyse chimique de l'argile de Taounate (calcite et quartz) a été exécutée à l'aide du spectromètre de fluorescence X, les résultats sont regroupés dans le Tableau 1.

#### 3.1.2 Analyse minéralogique

Pour identifier les phases cristallines présentes dans notre minéral argileux, on réalise un examen du diagramme des raies de diffraction.

**Tableau 1:** Composition minéralogique de l'argile de la région Taounate [AT].

Composé	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	P.a.F	Total
% [AT]	39,3	18,6	10,7	3,4	2,14	1,3	0,456	0,294	0,278	0,122	23,04	99,63



**Figure 2:** Diffractogramme de l'argile AT (Calcite, quartz).

D'après le résultat de l'échantillon analysé, toutes les structures cristallines possèdent chacune des diffractogrammes distincts « empreintes digitales », En effet, chaque phase produit un signal indépendant des autres. [13] Pour l'identification des phases présentes, il est donc indispensable de faire une recherche dans une base de données numérique ICDD, par un ordinateur équipé d'un logiciel de traitement (X'Pert High Score). [14]

Le spectre de diffraction de notre support révèle l'existence de deux phases cristallines, la silice (SiO<sub>2</sub>) et la calcite (CaCO<sub>3</sub>), ces dernières sont illustrées par la présence des raies intenses.

### 3.1.3 Analyse morphologique

Nos échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage MEB, l'utilisation de cette technique permet de visualiser la morphologie de la surface de notre argile, a savoir étudier l'avantage de la distribution de l'oxyde et sa teneur sur la surface de support. [15]

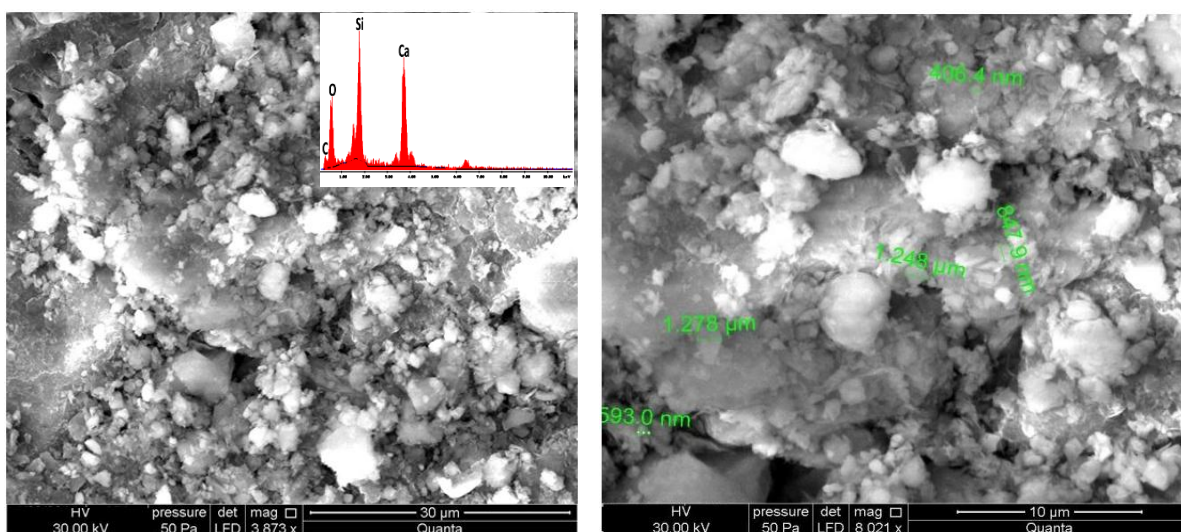
Les images de la micrographie MEB (la Fig. 3) montrent un aspect poreux de notre matériau, la chose qui va faciliter la fixation de l'oxyde métallique sur le support pendant la préparation des catalyseurs, par conséquent, on aura une bonne répartition du manganèse sur l'argile. D'autre part, le spectre EDX montre la présence des éléments tels que la silice Si et le Calcium Ca, ce qui confirme la validité de l'analyse fluorescence de rayon X.

### 3.1.4. Analyse par Infrarouge

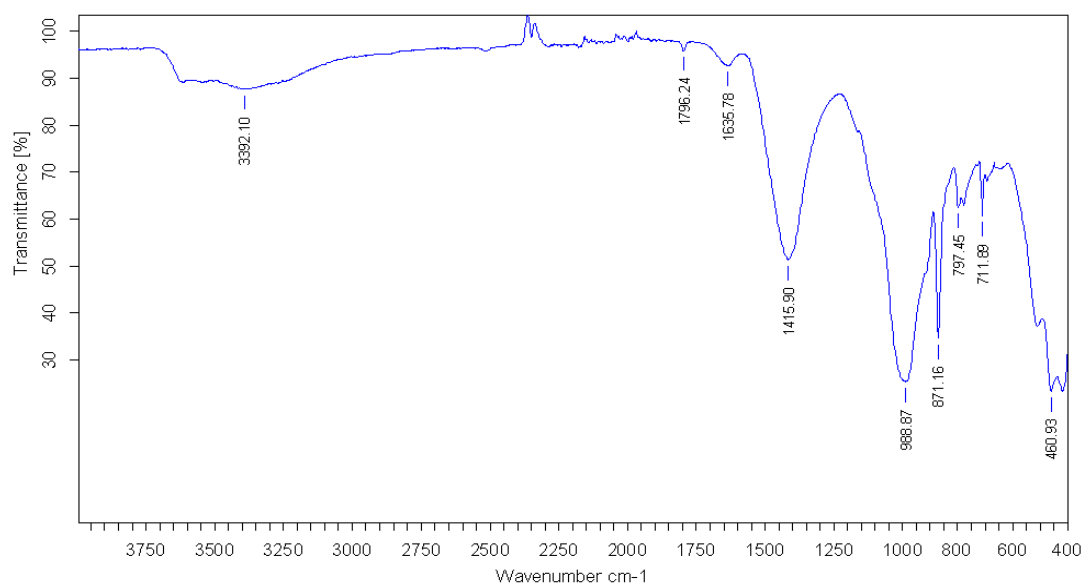
Le spectre obtenu par spectroscopie Infra Rouge pour notre argile est représenté dans la Figure 4 :

Le spectre d'infrarouge de l'argile étudiée, nous permet d'observer des bandes caractérisant la présence de la calcite CaCO<sub>3</sub> et de la silice SiO<sub>2</sub>. Principalement, Les bandes situées vers 1415cm<sup>-1</sup> et 871cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation de (CO<sub>3</sub>), la bande à 996cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de la liaison (Si-O) et la bande à 797cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de déformation de (O-Si-O).

On remarque aussi, des bandes situées vers 3392cm<sup>-1</sup> et 1796cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations d'élongation de groupement OH de l'eau de constitution, alors que celle à 1635cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de déformation H-OH dues aux molécules d'eau adsorbée entre les feuillets. [9]



**Figure 3:** Micrographie MEB et EDX de l'argile de Taounate (Grandissement  $\times 3873 / \times 8021$ )



**Figure 4:** Spectre Infrarouge de support argileux

### 3.2. Etude de l'effet de différents paramètres expérimentaux

Afin d'étudier l'influence du pourcentage de l'oxyde de manganèse  $MnO$  sur la performance catalytique des systèmes étudiés, on a testé nos catalyseurs préparés pour l'oxydation du bleu de méthylène BM par le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ .

#### 3.2.1 Effet de la dose du catalyseur

L'étude de l'influence de la masse du catalyseur sur la quantité de bleu de méthylène dégradée à température ambiante et pression atmosphérique, est représentée par les courbes des Figs.5 et 6. La concentration initiale du bleu de méthylène dans cette étude a été fixée à  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et la dose du catalyseur varie de 1 à  $3 \text{ g.L}^{-1}$ . On constate dans la fig. 5 pour chaque concentration [2.5%  $MnO$ -argile] des rendements importants de la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation. Le taux d'abattement atteint 88 % après seulement 30 min pour la dose (3g/l). À  $t = 150$  min, l'élimination est maximale d'environ 99 %. Nous pouvons dire que la concentration du catalyseur (2.5%  $MnO$ -Argile) nécessaire à la dégradation est 3 g/l.

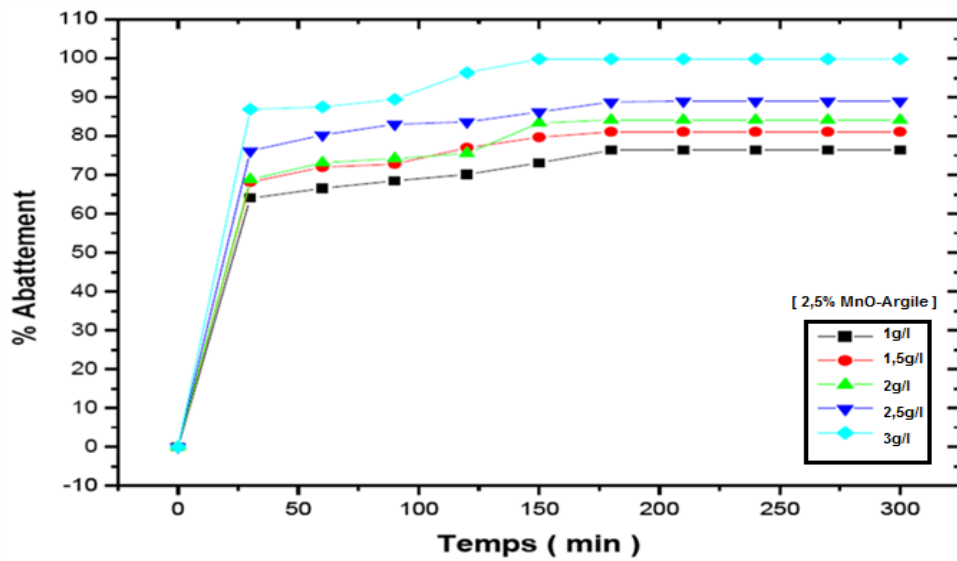


Figure 5 : Effet de la dose en (2.5% MnO-Argile) sur la dégradation du BM

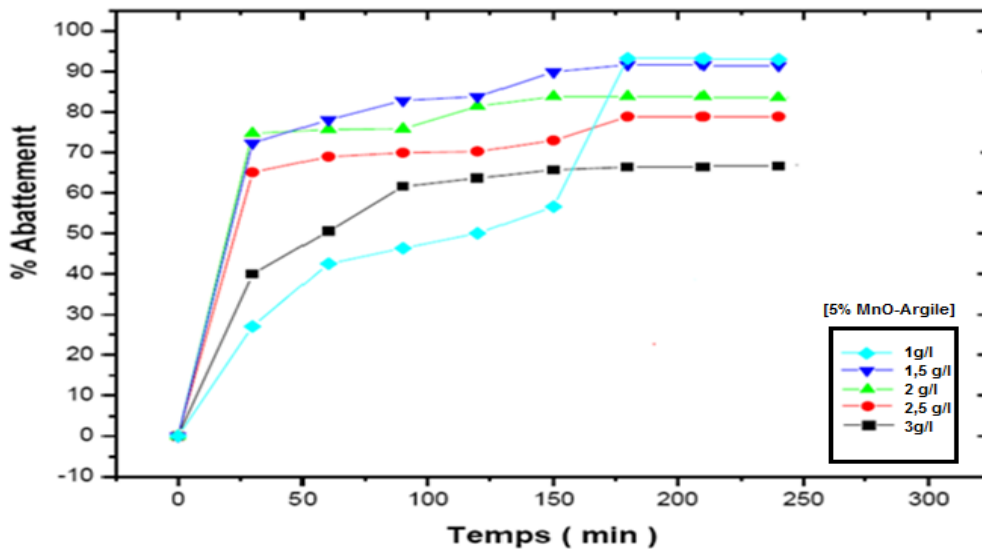


Figure 6 : Effet de la dose en (5% MnO-Argile) sur la dégradation du BM

La figure 6 résume pour chaque concentration [5% MnO-argile] les rendements de dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation. On remarque qu'à  $t=30$  min la dose (2g/l) correspond à un meilleur rendement (75%), alors que la dose 1g/l donne un rendement plus ou moins faible (30 %). Mais à  $t=180$  min, On observe une augmentation progressive du taux d'abattement pour la dose (1g/l) jusqu'à ce qu'elle atteigne 90% d'élimination.

### 3.2.2 Effet de la concentration du colorant

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre dans le procédé d'oxydation. On a fait varier la concentration du bleu de méthylène [BM] de 5 à 20  $\text{mg.L}^{-1}$ , en fixant le paramètre de la concentration [MnO-Argile] à 1g/l.

Dans la fig.7, on observe que le taux de dégradation du bleu de méthylène diminue avec l'augmentation de la concentration du colorant, dont le rendement atteint 65% après 1h 30min pour la concentration 5  $\text{mg/l}$ . Ceci peut être expliqué par l'existence d'une compétition entre les produits intermédiaire de dégradation et le bleu de méthylène sur les radicaux hydroxyles. On a alors pu améliorer le rendement de la dose (1 g/l) en diminuant la concentration du Bleu de méthylène.

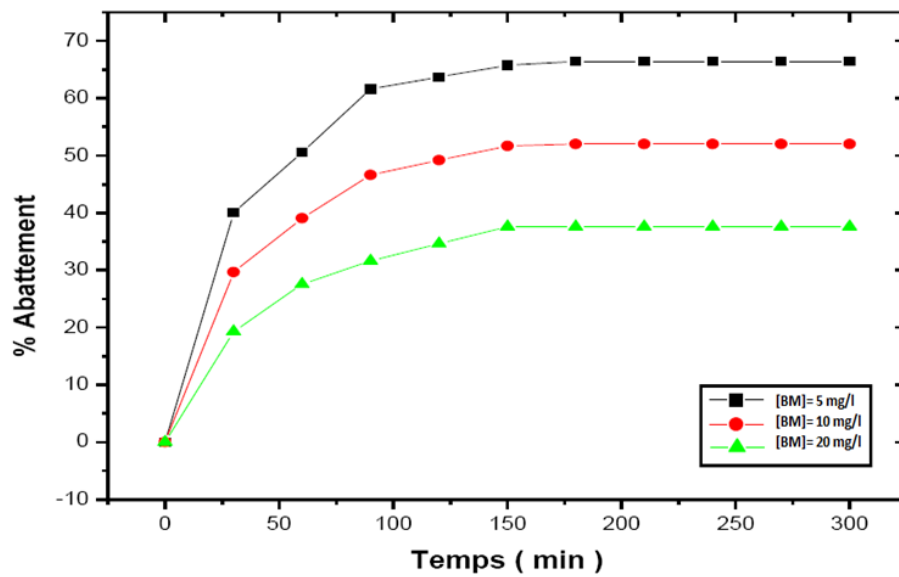


Figure 7 : Effet de la concentration en BM sur la dégradation (2,5% MnO-Argile)

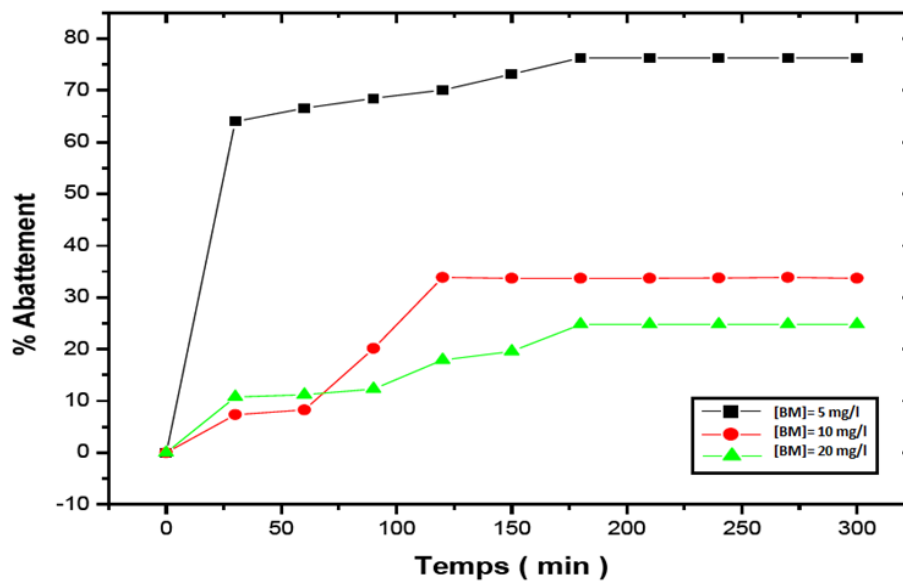


Figure 8 : Effet de la concentration en BM sur la dégradation (5% MnO-Argile)

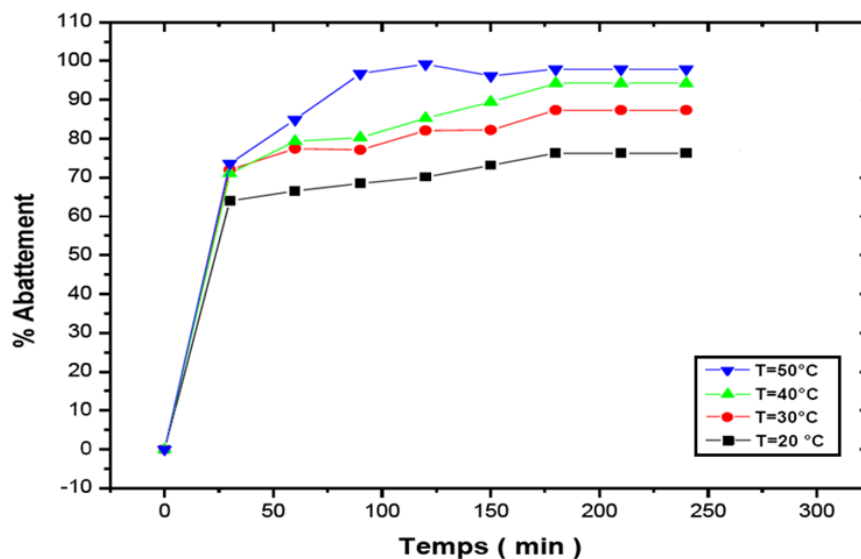
D'après les résultats de la fig.8 on peut déduire que plus la concentration du colorant est faible plus le rendement est important, ceci se reflète dans le taux d'abattement élevé pour la concentration 5mg/l. A  $t=20$  min le pourcentage d'élimination est d'environ 65% et peut atteindre 78% en 2h. Par contre, le rendement est plus ou moins faible aux concentrations 10 et 20 mg/l.

### 3.2.3 Effet de la température

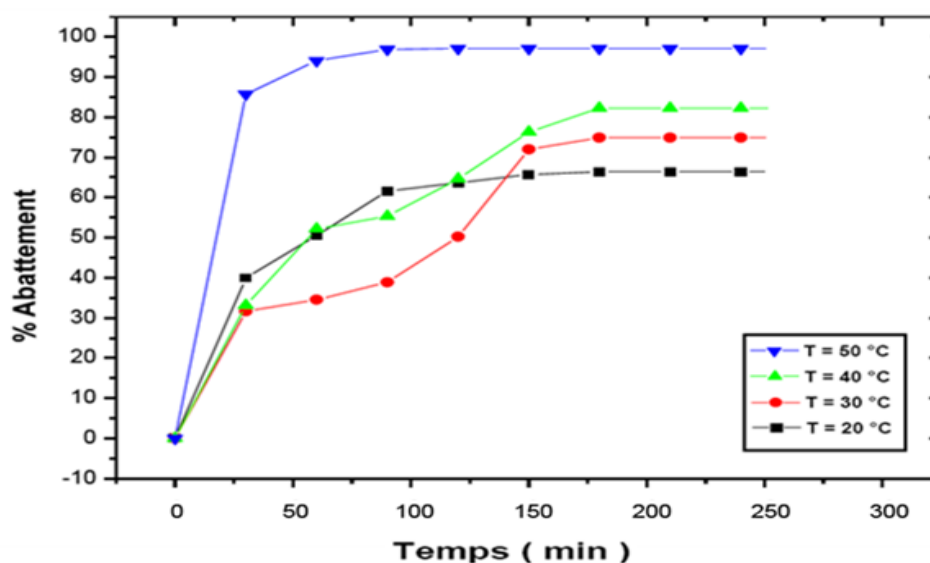
La température est un paramètre fortement significatif dans le processus d'oxydation. Il est important déterminer l'influence de ce paramètre lors de la dégradation du bleu de méthylène par oxydation catalytique en présence du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ . On a étudié cet effet dans la gamme de  $20^\circ$  à  $50^\circ C$ , à une concentration du polluant de l'ordre de  $20\text{ mg.L}^{-1}$  et une dose de catalyseur de  $1\text{g/l}$ . Pour le maintien de la température à la valeur désirée, on a utilisé une plaque chauffante agitatrice et un thermomètre.

La Fig.9 montre que le pourcentage de dégradation du bleu de méthylène augmente avec l'évolution de la température, on remarque aussi qu'à la température  $50^\circ C$  on obtient un rendement de 75% à  $t=30\text{min}$  et

peut atteindre son maximum 99% au-delà de 90 min. On peut dire que la température aide à briser les doubles liaisons d'azote et à la fixation des radicaux hydroxyles.



**Figure 9:** Effet de la température sur la dégradation du bleu de méthylène [2,5% MnO-Argile]



**Figure 10 :** Effet de la température sur la dégradation du bleu de méthylène [5% MnO-Argile]

La figure 10 montre que la dégradation du bleu de méthylène est importante à des températures élevées. A une température de 50°C on obtient un rendement maximal à peu près 97%.

Ainsi, on remarque que le taux d'abattement du bleu de méthylène attribué par le catalyseur (5% MnO-Argile) dans toute la gamme étudiée est inférieur à celui attribué par le catalyseur (2,5% MnO-Argile).

### Conclusion

L'étude réalisée a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

L'identification de l'argile étudiée a montré la présence de deux phases principales (Calcite et Silice) et l'aspect poreux du matériau. Par conséquent, on a eu une bonne répartition de l'oxyde métallique sur le support.

En outre, l'influence de la teneur en oxyde a été bien évidente. A température ambiante et pression atmosphérique et pour la dose 3g/l de catalyseur, la teneur 2,5% a présentée un rendement très élevé qui



atteint 90% au bout de 30 min de réaction. Alors que pour la teneur 5%, le taux d'abattement a été de l'ordre de 75% après 30 min pour la dose 2g/l.

Egalement, la variation de la concentration du bleu de méthylène a influencée le processus d'oxydation, la dégradation a diminuée avec l'augmentation de la concentration du colorant. Néanmoins, l'effet de la diminution de [BM] a été plus remarquable pour le catalyseur à teneur 5%. Pareillement, l'augmentation de la température favorise la dégradation de bleu de méthylène et alors le taux d'abattement est maximal et dépasse 95% pour les deux catalyseurs mis en jeu. Finalement, On peut déduire que le catalyseur [2.5% MnO-argile] est plus performant de point de vue oxydation du bleu de méthylène.

A la lumière de ces résultats, l'utilisation de catalyseur améliore la performance, en augmente la vitesse de la réaction, en conduisant à une élimination plus efficace des polluants et en utilisant de façon plus sélective l'agent oxydant. [16] Toutefois, nous envisageons une étude de l'aspect économique, qui rend important la réutilisation de ces catalyseurs vue leur pouvoir régénérer, par conséquent chercher à relarguer la quantité dissoute.

### Références

1. Bitton G., *Wastewater Microbiology*, John Wiley & Sons, Inc, USA (1994) 63-65.
2. Sidat M., Kasan H.C., Bux F., *J. Water SA* 25 (1999) 459-462.
3. Galeano L. A., Bravo P. F., Luna C. D., Vicente M.Á., Gil A., *Applied Catalysis B: Environmental*, 111-112 (2012) 527-535.
4. Sharma Sanjay K., Rashmi Sanghi., *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, Springer Science & Business Media, (2012) 84-85.
5. Francesca P., Sara M., Luigi T., *J. Water. Res.* 42 (2008) 2953.
6. Zhu M. Y., G. Diao W., *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18923.
7. Zhou L., Gao C., Xu W. J., *ACS Appl Mater Interfaces* 2 (2010) 1483.
8. Uddin M. T., Islam M. A., Mahmud S., Rukanuzzaman M., *J. Hazard Mater* 164 (2009) 53.
9. Miyah Y., Idrissi M., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (3) (2015) 699-712
10. Idrissi M., Miyah Y., Chaouch M., El Ouali Lalami A., Lairini S., Nenov V., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2309-2313.
11. Zerrouq F., Kherbeche A., Chaqroune A., Barrault J., *Annals of Chemistry Materials Science.* 26 (2001) S203.
12. Zhu M., Meng D., Wang C., Di J., Diao G., *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 2125-2129.
13. Palacio L.A., Silva E.R., Catalão R., Silva J.M., Hoyos D.A., Ribeiro F.R., Ribeiro M.F., *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 628-634.
14. Jenkins R., Snyder R. L., *Introduction to X-ray Powder Diffraction*, Wiley Inter-science edition (1996) 128-130.
15. Idrissi M., Lamonier J.F., Chlala D., Giraudon J.M., Chaouch M., Miyah Y., Zerrouq F., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2303-2308.
16. Carriazo J., Guelou E., Barrault J., Tatibouët J.M., R. Molina, Moreno S., *Catal. Today* 107- 108 (2005) 126-132.

(2016) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>