

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Université de BLIDA 1

Faculté des Sciences



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de MASTER

Département de Chimie

Spécialité : Chimie des Produits Naturels

Filière : Chimie

Domaine : Science de la matière

Intitulé

Valorisation d'un déchet alimentaire pour le traitement
des eaux issues des rejets industriels

Réalisé par :

OUFERHAT Amel

BOUDJETTOU Chaimaa

Encadrée par :

Mme Z. ZEFFOUNI

Soutenu publiquement le 04-07-2023 devant le jury :

Nom & Prénom	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mme M'ZYENE Fatima	MCB	Présidente	Université Saad Dahlab Blida -1-
Mme ZERMANE Faiza	Pr	Examinatrice	Université Saad Dahlab Blida-1-

Année universitaire : 2022-2023

Dédicaces

Je dédie ce travail à toute la famille OUFEHAT et la famille TAFAT

A mes chers parents, leur soutien inconditionnel, leur amour, et leur présence bienveillante ont été les piliers sur lesquels j'ai pu m'appuyer pour atteindre cet aboutissement.

A mon frère qui malgré les kilomètres qui nous séparent a su être présent.

A ma sœur de cœur Lisa, ton soutien sans faille et ta présence ont été un moteur essentiel dans la réalisation de mes aspirations.

A mes chères cousines Feriel et Cylia, vos encouragements ont toujours été une source d'inspiration pour moi.

A Rania, ton aide et ta précieuse expertise, ont été d'une valeur inestimable.

A tous mes amis, et camarades, ces années passées ensemble resteront gravés dans mon cœur.

OUFERHAT Amel

Je dédie ce modeste travail, comme preuve de respect, de gratitude, et de reconnaissance :

A mes chers parents Abdelmajid et Fouzia : Qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me conseiller. Ils m'ont beaucoup aidé tout au long de mon chemin, grâce à leur amour, leur compréhension et leurs patiences sans jamais me quitter des yeux ni baisser les bras ; et leurs soutiens moral et matériel, je ne saurais jamais traduire ce que je ressens vraiment envers eux.

A mes sœurs Zineb, Amina et Khadidja : Qui ont toujours été à mes côtés ; pour m'avoir toujours supporté dans mes décisions, merci pour tout votre amour et votre confiance.

A mon frère Abdenour : Mon bras droit.

A ma belle Fatiha : Tu es la raison de mon sourire, que Dieu te protège, te rende heureuse et t'accorde le succès.

Pour mes sources d'inspiration les plus puissantes, mes adorables petites nièces Meriem et Hadjer, je vous aime.

A mes collègues, et mon binôme : Pour leur compagnie et bons moments passés ensemble.

BOUDJETTOU Chaimaa

Remerciements

Ce mémoire de fin d'études n'aurait pas pu voir le jour sans la contribution de plusieurs personnes auxquels nous voudrions exprimer notre plus profonde gratitude.

Nous tenons tout d'abord à remercier tout particulièrement notre directrice de thèse Madame ZEFFOUNI, Docteure à l'Université de Saad Dahlab Blida 1, pour son aide considérable, ses multiples conseils, et pour la confiance qu'elle nous a accordée en acceptant d'encadrer ce travail.

Nous tenons aussi à exprimer notre profonde gratitude envers le laboratoire de Chimie et Physique des Interfaces des Matériaux Appliquées à l'Environnement, et le laboratoire de Chimie Moléculaire et Macromoléculaire, de l'Université de Saad Dahlab Blida 1, pour leur accueil bienveillant et leur contribution essentielle à notre expérience de recherche. Grâce à l'accès à leurs installations et au partage généreux de leurs ressources, nous avons pu mener nos travaux dans des conditions optimales.

Nous souhaitons également adresser nos sincères remerciements aux membres du jury Madame M'ZYENE, Maître de conférences B, et Madame ZERMANE, Professeur, à l'université de Saad Dahlab Blida -1-, de nous avoir fait l'honneur d'évaluer notre travail.

Un grand remerciement à tous les enseignants sans distinction qui nous ont formé et guidé pour l'accomplissement de nos études.

Enfin, nous exprimons nos plus vifs remerciements à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous

Résumé

L'objectif principal de cette étude est de préparer des matériaux composés d'une argile modifié par un tensioactif le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), et d'un photosensibilisateur extrait d'un déchet alimentaire les épluchures de betteraves rouges, pour tester leurs efficacités dans la photodégradation d'un polluant organique.

Dans un premier temps, le photosensibilisateur (Bétaïnes) a été extrait à partir des épluchures de betteraves rouges, puis différentes quantités de l'extrait sont co-adsorbé sur une argile organophile-hydrophobe intercalé par le CTAB, pour préparer des poudres photosensibilisantes qui seront utilisé dans la photodégradation.

Les différentes poudres obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR, la microscopie électronique à balayage (MEB), et la diffraction des rayons X (DRX), pour confirmer la bonne co-insertion du CTAB et du photosensibilisateur.

Dans un second temps, les différents matériaux ont été utilisés dans l'étude de la photodégradation du méthyle orange. Plusieurs paramètres ont été étudiés comme le pH, la masse initiale du matériau et la concentration du polluant. Les résultats ont donné des taux de photodégradation allant jusqu'à 99% à un pH égal à 3.

Mots clés : Photosensibilisation, Photosensibilisateurs, Déchets alimentaires, Argiles, Bétaïnes, Polluants.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تحضير المواد المكونة من طين مقحم مع بروميد سيتيل ترايميثيل الأمونيوم ، ومُحسس ضوئي مستخرج من بقايا الطعام ، لاختبار فعاليتها في التحلل الضوئي للملوثات العضوية من قشور الشمندر الأحمر ، ثم تم امتصاصه بشكل مشترك على (Betalains) أولاً ، تم استخلاص المحسس الضوئي ، لإعداد مساحيق حساسة للضوء والتي سيتم استخدامها في التحلل الضوئي CTAB طين عضوي، محب للماء، مقحم مع ATR تم تمييز المساحيق المختلفة التي تم الحصول عليها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه إلى جانب (XRD) ، وحيود الأشعة السينية (SEM) ، والفحص المجهر الإلكتروني في الخطوة الثانية ، تم استخدام المواد المختلفة في دراسة التحلل الضوئي لبرتقال الميثيل. تمت دراسة العديد من المعلمات مثل الرقم الهيدروجيني والكتلة الأولية للمادة وتركيز الملوثات. أعطت النتائج معدلات تحلل ضوئي تصل إلى 99% عند درجة حموضة 3.

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي ، التحسس الضوئي ، الطين ، البيتاين ، الملوثات

Abstract

The main objective of this study is to prepare composite materials consisting of clay modified with a surfactant, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), and a photosensitizer extracted from food waste, specifically red beet peels, in order to test their efficiency in the photodegradation of an organic pollutant.

At first, the photosensitizer (Betalains) was extracted from red beet peels, then different amounts of the extract were co-adsorbed onto an organophilic-hydrophobic clay intercalated with CTAB to prepare photosensitizing powders which will be used in the photodegradation process.

The different obtained powders were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy coupled with attenuated total reflection (ATR), scanning electron microscopy (SEM), and X-ray diffraction (XRD) to confirm the successful co-insertion of CTAB and the photosensitizer.

Then, in the second step, the different materials were used in the study of methyl orange photodegradation. Several parameters have been investigated and under studies, such as pH, initial mass of the material, and pollutant concentration. The results demonstrated photodegradation rates of up to 99% at a pH of 3.

Keywords: Photosensibilisation, Photosensitizer, Food waste, Clays, Betalains, Organophilic-hydrophobic clays, Pollutants.

Table de matières

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Table de matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Liste de symboles	
Introduction générale	1
Chapitre I : Recherche bibliographique	
Partie 1 : La pollution des eaux	
I.1.1. Introduction.	3
I.1.2. Définition.	3
I.1.3. Sources de pollution.	3
I.1.4. Types de polluants.	4
I.1.5. Pollution industrielle.	5
I.1.5.1. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles.	5
I.1.6. Dangers et conséquences de la pollution des eaux.	7
I.1.6.1. Conséquences sur l'environnement.	7
I.1.6.2. Conséquences sur les êtres vivants.	8
I.1.6.3. Conséquences sur l'humain.	8
I.1.7. Méthodes de traitement des eaux fréquemment utilisés.	9
I.1.7.1. La chloration.	9
I.1.7.2. L'ozonation.	10
I.1.7.3. L'électrocoagulation.	10
I.1.7.4. Le traitement par rayonnement ultra-violet.	10
Partie 2 : Photosensibilisation, et production de l'oxygène singulet	
I.2.1. Introduction.	11
I.2.2. Photosensibilisation.	11

I.2.2.1. Diagramme de Perrin Jablonski et production d'oxygène singulet.	12
I.2.3. Oxygène singulet.	14
I.2.3.1. Définition et configuration électronique.	14
I.2.3.2. Durée de vie de l'oxygène singulet.	14
I.2.3.3. Désactivation de l'oxygène singulet.	16
I.2.3.4. Réactions caractéristiques de l'oxygène singulet.	17
I.2.4. Photosensibilisateurs.	18
I.2.4.1. Définition.	18
I.2.4.2. Rendement quantique.	18
I.2.4.3. Types de photosensibilisateurs.	19
a. Photosensibilisateurs synthétiques.	19
b. Photosensibilisateurs naturels.	22
I.2.5. Applications de la photosensibilisation.	24

Partie 3 : Les bétalaïnes

I.3.1. Introduction.	28
I.3.2. Botanique.	28
I.3.3. Composition chimique de la betterave rouge.	29
I.3.4. Les bétalaïnes.	31
I.3.4.1. Famille des bétalaïnes.	32
I.3.4.2. Structures chimiques des bétalaïnes.	33
I.3.4.3. Stabilité et dégradation.	35
I.3.4.3.1. Facteur influençant la stabilité des bétalaïnes	36
I.3.5. Effet biologique et thérapeutique.	37
I.3.6. Méthodes d'extraction.	40
I.3.7. Applications.	42

Partie 4 : Les argiles

I.4.1. Introduction.	45
I.4.2. Généralité sur les argiles.	45
I.4.3. Caractéristiques des argiles.	46

I.4.4. Structure des argiles.	46
I.4.4.1. Le feuillet.	46
I.4.4.2. Les charges.	48
I.4.4.3. L'espace interfoliaire.	48
I.4.5. Classification des argiles.	48
I.4.6. Les argiles les plus courantes.	50
I.4.6.1. Les minéraux de la famille de la kaolinite.	51
I.4.6.2. Les minéraux de la famille de L'illite.	52
I.4.6.3. Les minéraux de la famille de la Chlorite.	53
I.4.6.4. Les minéraux de la famille de la smectite.	53
a. La bentonite.	54
I.4.7. Propriétés des argiles.	55
I.4.7.1. Capacité d'échange cationique.	55
I.4.7.2. Propriété de gonflement.	56
I.4.7.3. Surface spécifique.	57
I.4.8. Modification des argiles.	57

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction.	59
II.2. Produits et matériaux utilisés.	59
II.3. Protocole expérimental.	61
II.3.1. Extraction du pigment à partir des betteraves rouges.	61
II.3.2. Modification des argiles.	63
II.3.2.1. Intercalation des argiles.	63
II.3.2.2. Cinétique d'adsorption du pigment sur la bentonite modifiée.	63
II.3.2.3. Co-insertion du photosensibilisateur.	64
II.3.3. Photodégradation.	65

II.3.4. Méthodes de caractérisation.	67
--------------------------------------	----

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.	70
III.2. Extraction du pigment.	70
III.2.1 : Stabilisation du pigment.	70
III.3. Préparation et caractérisation physico- chimique des argiles modifiées.	72
III.3.1. Caractérisation physico-chimique des argiles modifiées.	72
III.3.1.1. Analyse par spectroscopie FTIR-ATR.	72
III.3.1.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage.	73
III.3.1.3. Analyse par diffraction des Rayons X.	75
III.3.2. Facteurs influençant la préparation des argiles photosensibilisées.	76
III.3.2.1. Cinétique d'adsorption du pigment sur l'argile intercalée (Cta-Bt).	76
III.4. Cinétique d'adsorption du polluant sur l'argile modifiée (Pg-Cta-Bt).	77
III.5. Tests de photodégradation.	78
Conclusion générale	88
Perspectives	89
Références bibliographiques	90

Liste des figures

Figure I.2.1 : Diagramme expliqué de Perrin Jablonski.	12
Figure I.2.2 : Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène.	15
Figure I.2.3 : Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire.	15
Figure I.2.4 : Formation du dioxétane-1,2.	17
Figure I.2.5 : Formation d'hydroperoxyde.	17
Figure I.2.6 : Formation d'endoperoxydes.	18
Figure I.2.7 : Structure chimique du bleu de méthylène.	19
Figure I.2.8 : Structure chimique du rose de Bengale.	20
Figure I.2.9 : Structure chimique générale des naphthalènes.	20
Figure I.2.10 : Structure chimique de la benzophénone.	20
Figure I.2.11 : Structure chimique de l'hématoporphyrine.	21
Figure I.2.12 : Structure chimique de la forme énolique des curcumines.	22
Figure I.2.13 : Structure chimique de la forme cétonique des curcumines.	22
Figure I.2.14 : Rhizome de curcuma.	22
Figure I.2.15 : Structure chimique du psoralène.	23
Figure I.2.16 : Feuilles et fleurs du Psoralea corylifolia.	23
Figure I.2.17 : Structure chimique générale des anthraquinones.	23
Figure I.2.18 : Feuilles et fleurs du Heterophylla pustulata.	23
Figure I.2.19 : Feuilles et tiges de rhubarbe.	23
Figure I.2.20 : Feuilles et tiges de séné.	23
Figure I.2.21 : Structure chimique de l'hypericine.	24
Figure I.2.22 : Feuilles et fleurs du Hipericum perforatum.	24
Figure I.3.1 : Morphologie de la betterave rouge.	29
Figure I.3.2 : Structure chimique de la vanilline.	29
Figure I.3.3 : Structure chimique de l'acide caféique.	29
Figure I.3.4 : Structure chimique de N-trans-Feruloyltyramine.	30
Figure I.3.5 : Structure chimique du β -Carotène.	30
Figure I.3.6 : Structure chimique du bétanine.	30
Figure I.3.7 : Structure chimique de la tyrosine.	31
Figure I.3.8 : Structure chimique de betacyanine.	31
Figure I.3.9: Structure chimique des Bétanine.	31
Figure I.3.10: Structure chimique des Vulgaxanthine I, la vulgaxanthine II.	32

Figure I.3.11 : Structure chimique du miraxanthine.	32
Figure I.3.12 : Structure chimique de l'acide bétalaminique.	33
Figure I.3 .13 : Structure chimique de bétacyanine.	33
Figure I.3 .13 : Structure chimique de bétaxanthine.	34
Figure. I.3 .14 : Structures générales des bétalaïnes.	35
Figure I.4.1 : Représentation d'un tétraèdre de silice (a) et (b) arrangement de tétraèdres en couche tétraédrique.	46
Figure I.4.2 : Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) arrangement d'octaèdres en couche octaédrique.	47
Figure I.4.3 : Représentation schématique de la structure de kaolinite.	51
Figure I.4.4 : Représentation schématique de la structure de l'illite.	52
Figure I.4.5 : Représentation schématique de la structure de chlorite.	53
Figure I.4.6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	54
Figure I.4.7 : Structure de la bentonite/	55
Figure I.4.8 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses.	56
Figure II.1 : Structure chimique du CTAB.	60
Figure II. 2 : Structure chimique du méthyle Orange.	60
Figure II.3 : Structure chimique d'acide citrique.	60
Figure.II.4 : Structure chimique de l'acide ascorbique.	61
Figure II.5 : Betterave rouge (épluchure) forme fraîche, broyé et sèche.	61
Figure II.6 : Filtration de mélange réactionnel.	62
Figure II.7 : Argile humide et sèche.	63
Figure II.8 : Illustration loi de bragg.	67
Figure II.9 : Mode de fonctionnement du FTIR-ATR.	68
Figure III.1 : Dégradation de l'extrait réalisé avec les deux premiers solvants.	70
Figure III.2 : Extrait produit par le solvant eau-acides organique.	71
Figure III.3 : Spectre UV-Vis du pigment.	71
Figure III.4 : Aspect de l'extrait de betterave.	73
Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR de l'extrait brut et la bentonite modifiée.	73
Figure III.6 : Les images MEB du matériau étudiée (poudre de 30% Pg-CTA-Bt).	73

Figure III.7 : Dimensions des pores du matériau (poudre de 30% Pg-CTA-Bt).	74
Figure III.8 : Spectre DRX du 1%Pg-CTA-Bt.	74
Figure III.9 : Spectre DRX du 10%Pg-CTA-Bt.	74
Figure III.10 : Spectre DRX du 20%Pg-CTA-Bt.	75
Figure III.11 : Spectre DRX du 30%Pg-CTA-Bt.	75
Figure III.12 : Cinétique d'adsorption du pigment (1g/l) sur la CTA-Bt à T ambiante.	76
Figure III.13 : Aspect des différents pourcentages d'agiles modifié.	76
Figure III.14 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange à 24h.	77
Figure III.15 : Cinétique de la photodegradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air ».	79
Figure III.16 : Cinétique de la photodegradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air ».	80
Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil ».	81
Figure III.18 : Cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air ».	82
Figure III.19 : Cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %- Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air ».	83
Figure III.20 : Cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil ».	84
FigureIII.21:Evolution de la photodégradation du MO en fonction de la concentration.	85
Figure III.22 : Pourcentage de photodégradation de la poudre 5Pg-CTA-Bt réutilisée.	87

Liste des tableaux

Tableau I.1.1 : Classification des polluants dans les eaux industrielles.	6
Tableau I.2.1 : Durée de vie de l'oxygène singulet dans divers solvants.	16
Tableau I.2.2 : Energies et durée de vie de l'état triplet des photosensibilisateurs usuels dans des solvants polaires ou non polaires.	21
Tableau I.3.1 : Classification de la Betterave.	29
Tableau I.3.2 : Composition chimique de la betterave rouge.	30
Tableau I.4.1 : la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.	50
Tableau I.4.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses.	56
Tableau I.4.3 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.	57
Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite brute utilisé.	59
Tableau II.2 : produits chimiques utilisés au cours de l'expérience.	61
Tableau III.1 : Distance interréticulaire des poudres Pg-CTA-Bt (1%, 10%,20%,30%).	76
Tableau III.2 : Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air ».	79
Tableau III.3 : Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air ».	81
Tableau III.4: Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil ».	82
Tableau III.5 : Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air ».	83
Tableau III.6 : Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %- Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air ».	84
Tableau III.7 : Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-CTA-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil ».	85
Tableau III.8 : Taux de la photodegradation du polluant à différentes pH (3, 6.5, 10).	87
Tableau III.9 : Taux de dégradation de la poudre 5Pg-CTA-Bt réutilisée.	88

Liste des abréviations

A : Espèces susceptibles de désactiver l'oxygène singulet.

Aa : Acide ascorbique.

Ac : Acide citrique.

AGS : Lignées cellulaires cancéreuses de l'estomac.

As : Surface totale.

ATR : Réflectance totale atténuée.

a_w : Activité d'eau.

CEC : Capacité d'échange cationique.

CIS-ISC : Conversion inter-système.

COV : Composés organiques volatils.

COX-1 et COX-2 : Cyclooxygénase.

CTAB : Bromure de cétyltriméthylammonium.

Cta-Bt : Argile intercalée avec du CTAB ou organoargile .

DOPA : Cyclo -3,4-dihydroxyphénylalanine.

DRX : Diffraction des Rayons X.

E-162 : Colorant alimentaire rouge (betanine).

ENOF : Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux.

ET : Energie de l'état triplet du photosensibilisateur.

FDA : Food and Drug Administration.

FTIR-ATR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR.

H460 : Lignées cellulaires cancéreuses du poumon.

HCT-116 : Lignées cellulaires cancéreuses du côlon.

IL-1 β : Interleukine 1 bêta.

IL-6 : Interleukine 6.

iNOS : Enzyme idéale dans le cadre de la réponse immunitaire.

IR : Lumière infrarouge.

LDL : Lipoprotéines de basse densité.

L-DOPA : 3,4-dihydroxy-L-phénylalanine.

LOX : Lipoxygénase.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

meq : Milliéquivalents.

MES : Matières en suspension.

MO : Méthyle Orange.

NBt : Bentonite naturelle.

NCI-SF-268 : Lignées cellulaires cancéreuses du cerveau et du système nerveux central.

NP : N-Nonyphenol.

P : Produit différent du composé A.

PC-3 : Lignées cellulaires du cancer de la prostate.

PEF : Champ électrique pulsé à différentes intensités.

Pg : Pigment.

PS : Molécules photosensibles.

ROS : Dérivés réactifs de l'oxygène.

S0 : Etat électronique fondamental.

S1 : Etat électronique excité.

T1 : Etat triplet.

TNF- α : Facteur de nécrose tumorale alpha.

TPD : Thérapie photodynamique.

Liste des symboles

$1\Delta_g$: Orbitale moléculaire du premier état excité singulet

$1\Sigma_g^+$: Orbitale moléculaire du second état excité singulet

$1\Sigma_g^-$: Orbitale moléculaire de l'état fondamental

$3\Sigma_g^+$: Orbitale moléculaire du second état excité triplet

ε : Coefficient d'absorption molaire ($\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$)

λ : Longueur d'onde (nm)

π : Orbitale moléculaire liante de type π

π^* : Orbitale moléculaire antiliante de type π

Φ_Δ : Rendement quantique de la formation des singulets

Φ_T : Rendement quantique de la formation de triplets

ϕ_{en} : Efficacité du transfert d'énergie

Introduction générale

Avec l'intensification de l'activité humaine et l'industrialisation sous toutes ses formes, la pollution des eaux ne cesse d'accroître, et fait peser une réelle menace sur l'environnement et la santé humaine.

Les rejets industriels représentent une des sources majeures de cette pollution, les industries du textile, des teintures et de l'impression se retrouvent en tête de liste des industries les plus polluantes [1].

En effet, les eaux usées qu'elles génèrent se caractérisent par une forte teneur en polluants, avec environ 15 % de colorants [2,3].

La pollution est d'autant plus problématique que 70% des effluents générés par ces industries en Algérie sont relâchés dans la nature sans traitement [2].

Dans ce cadre plusieurs solutions ont été développées pour traiter les eaux industrielles avant leurs déversements dans la nature. On peut citer les méthodes biologiques qui sont basées sur l'électrocoagulation [2,4], la dégradation enzymatique [5], l'osmose inverse [6], l'ozonation [2,7], la séparation membranaire [8].

La dépollution par photosensibilisation est une autre méthode pour le traitement des eaux ayant la réputation d'être une alternative plus "propre" aux méthodes classiques [9].

Ce procédé nécessite la présence d'un photosensibilisateur qui en présence d'oxygène sous irradiations lumineuses génère de l'oxygène singulet [10] une forme très réactive de l'oxygène moléculaire qui peut grâce à sa réactivité, dégrader les composés organiques [11].

Plusieurs travaux ont été menés sur la décontamination par photosensibilisation en utilisant des photosensibilisateurs synthétiques comme le bleu de méthylène [120] ou les porphyrines, [3] qui ont donné des résultats satisfaisants.

Cependant l'utilisation de ces photosensibilisateurs synthétiques à grande échelle pour le traitement des eaux usées reste limitée en vue de leurs solubilités dans les solutions aqueuses et leurs caractères toxiques qui peuvent s'avérer contre-productif en cas de relargage de ces substances dans l'eau.

L'objectif de ce travail est l'utilisation d'un photosensibilisateur naturel, non toxique issu d'un déchet alimentaire.

Le mémoire sera composé de trois chapitres précédés d'une introduction générale. Le premier chapitre sera une synthèse bibliographique devisée en quatre parties :

- La première partie, exposera la problématique de la pollution des eaux, ces sources, et les méthodes déjà employées pour le traitement des eaux.

- La deuxième partie concernera l'étude de la photosensibilisation, la production de l'oxygène singulet et ses applications notamment dans le traitement des rejets industriels.
- La troisième partie se focalisera sur les Bétalaïnes, leurs sources, leurs structures et les méthodes utilisées pour leurs extractions.
- La dernière partie sera dédiée aux argiles, leurs différents types et les méthodes de modification.

Le deuxième chapitre sera consacré au protocole expérimental qui s'articulera sur les points suivants :

- Produit et matériaux utilisés.
- Protocole d'extraction des Bétalaïnes à partir des betteraves rouges.
- Protocoles de préparation des matériaux (argiles intercalées, ainsi que modifiées par le photosensibilisateur)
- Caractérisations physico- chimiques des matériaux préparés.
- Application des différents matériaux dans la photodégradation des polluants.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats ainsi qu'à leurs discussions.

Enfin, nous aboutirons à une conclusion en faisant ressortir l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail ainsi que quelques perspectives pour la poursuite de cette étude.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

Partie 1 :
Pollution des eaux

I.1.Pollution des eaux

I.1.1. Introduction

L'eau est une ressource fondamentale et universelle, jouant un rôle vital pour l'ensemble de l'humanité, malheureusement avec l'intensification des activités humaines (secteur agricole, industrie, urbanisation, transports...), les sources de contamination de l'eau se sont multipliées, et la pollution de l'eau s'est aggravée, entraînant la perturbation des écosystèmes aquatiques, l'extinction de certaines espèces, et la mise en danger de la santé humaine.

Dans le cadre de cette urgence environnementale, il est pertinent d'examiner brièvement les différents types et sources de pollution de l'eau, ainsi que les méthodes mises en place pour faire face à ce problème.

I.1.2. Définitions

La pollution de l'eau est définie comme tout déversement, ou écoulement, dépôt direct ou indirect d'eaux ou de matières, et plus généralement toute action susceptible d'altérer la qualité des eaux de surface, souterraines ou marines [2,12].

Le terme "polluant" fait référence à une substance ou à une forme d'énergie introduite dans l'environnement qui a le potentiel de causer des effets nocifs sur les écosystèmes, la santé humaine ou d'autres formes de vie [13].

I.1.3. Sources de pollutions

La pollution de l'eau connaît différentes origines, on cite :

- Source agricole

Les eaux agricoles jouent un rôle significatif dans la pollution de l'environnement et ce à cause des pratiques agricoles intensives, telles que l'utilisation excessive d'engrais chimiques et de pesticides, ainsi que l'élevage intensif, qui peuvent entraîner des rejets d'éléments nutritifs et de substances chimiques dangereuses dans les cours d'eaux [2].

- Source industrielle

Les activités industrielles peuvent générer des rejets d'eaux usées contenant des produits chimiques toxiques, des métaux lourds et d'autres polluants. Les déversements accidentels de substances dangereuses peuvent également polluer les eaux [14].

- Source urbaine

Les eaux usées provenant des ménages et des zones urbaines peuvent contenir des polluants tels que des agents pathogènes, des produits chimiques, des médicaments et des nutriments, eaux de lavage, et beaucoup d'autre type de polluants [2].

- Déversements accidentels

Les accidents pétroliers, les déversements accidentels et les rejets provenant de l'exploitation pétrolière peuvent contribuer à la contamination des eaux [2].

- Déchets solides et plastiques

Lorsque les déchets solides et les plastiques ne sont pas correctement éliminés, ils finissent par contaminer les cours d'eaux. Les déchets solides, peuvent se dégrader et libérer des substances toxiques dans l'eau, ou se fragmenter en microparticules, qui sont ingérées par les organismes aquatiques et peuvent causer des dommages graves [2].

I.1.4. Types de polluants

Les polluants de l'eau peuvent être classés en plusieurs catégories en fonction de leurs origines et de leurs caractéristiques. On cite les trois principaux types [2,15] :

- Polluants chimiques

Ce sont des substances chimiques toxiques telles que les métaux lourds (mercure, plomb, arsenic), les produits chimiques industriels (solvants, pesticides, hydrocarbures), les produits pharmaceutiques et les produits chimiques utilisés dans les processus industriels.

- Polluants biologiques

Ils comprennent les agents pathogènes tels que les bactéries, les virus, les parasites et les protozoaires, qui peuvent contaminer l'eau et causer des maladies chez les humains et les animaux.

- Polluant physiques

Les principaux polluants physiques de l'eau sont :

- Polluants mécaniques

Ces polluants comprennent des déchets et de particules solides apportés par les eaux résiduaires industrielles et des éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension (MES) [12].

- Polluants thermiques

Les eaux rejetées par les usines utilisant un circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, raffineries, aciéries...) ; l'élévation de température qu'elle induisent diminue la teneur en oxygène dissous, et accélère la biodégradation et la prolifération des germes.

I.1.5. Pollution industrielle

La pollution des eaux causée par les rejets industriels est une préoccupation majeure dans de nombreuses régions du monde. Les industries produisent une variété de substances chimiques et de déchets qui, lorsqu'ils ne sont pas correctement gérés, peuvent contaminer les cours d'eau et les sources d'eau potable. Les rejets industriels peuvent contenir des produits chimiques toxiques, des métaux lourds, des substances corrosives, des solvants et d'autres polluants dangereux[16].

I.1.5.1. Principaux polluants rencontrés dans les eaux industrielles

Un polluant peut être soluble dans un rejet, on parle alors de pollution dissoute, ou insoluble, et la pollution est dite particulaire [2,17].

Une première classification de ces polluants peut alors se faire en fonction de leurs tailles comme le montre le tableau I.1.1

Tableau I.1.1 : classification des polluants dans les eaux industrielles [16].

Classification	Diamètre des particules (µm)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	<0.08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose)
Colloïdale	0.08-1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires.
Supra – colloïdale	1-100	Matières fines en suspension, visible à l'œil nu. Contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro-protéines
Particule	>100	Composés grossiers	

On peut également classer les substances polluantes en fonction de leur capacité à être dégradées, ce qui permet de distinguer deux principales catégories [2] :

- Les substances biodégradables

Ce sont des substances qui peuvent être décomposées par des organismes vivants, tels que les bactéries et les micro-organismes. Elles peuvent être rapidement ou lentement biodégradables en fonction de leur composition chimique. Elles sont divisées en deux groupes :

- Substances rapidement biodégradables : Composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries.
- Substances lentement biodégradables : Composées de substrats particuliers (un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles). Elles sont d'abords soumises à un procédé intermédiaire avant d'être dégradé par les bactéries.

- Les Substances non biodégradables

Ce sont des substances qui ne peuvent pas être décomposées par des organismes vivants dans un délai raisonnable. Elles persistent dans l'environnement pendant de longues périodes, ce qui les rend potentiellement dangereuses et difficiles à éliminer. Leur nature peut varier, allant des métaux lourds aux composés issus de la mortalité des micro-organismes.

I.1.6. Dangers et conséquences de la pollution des eaux

L'industrialisation de masse est un fléau de notre société moderne, malgré les nombreux avantages de cette dernière, qui nous donne accès à de nombreuses technologies visant à faciliter notre vie quotidienne, tous ces procédés industriels déversent quotidiennement des quantités considérables de polluants en tout genre, aux conséquences désastreuses [2].

I.1.6.1. Conséquences sur l'environnement

- **La sous-oxygénation**

Les déchets industriels contiennent une forte teneur en phosphates et en nitrates entraînant une prolifération anarchique des plantes aquatiques réduisant par conséquent l'oxygénation des eaux par diminution de la photosynthèse [18]. Les processus naturels de régulation ne parviennent plus à équilibrer la consommation d'oxygène causée par les bactéries, ceci a été démontré par S.E. Manahan [19] dont l'étude a objectivé que la dégradation de seulement 7 à 8mg de matières organiques consommerait l'intégralité de l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Une quantité d'oxygène dissous, trop faible pour assurer la vie des êtres vivants est qualifiée d'hypoxie. L'anoxie est le stade ultime, où il n'y a plus d'oxygène dissous dans l'eau. L'oxygène étant indispensable à la survie des espèces aquatiques, ces phénomènes d'hypoxie et d'anoxie vont entraîner une baisse considérable de la biodiversité [20].

- **Turbidité, coloration et altération du goût**

Évidemment les déchets de l'industrie vont entraîner une modification de la coloration de l'eau ; perceptible à partir d'une concentration de 5.10^6 g/L [2], et également une perturbation du goût de l'odeur du fait de la prolifération bactérienne.

I.1.6.2. Conséquences sur les êtres vivants

Les êtres vivants seront contaminés essentiellement par ingestion mais aussi par inhalation, on distingue deux types de toxicité :

- **Toxicité aiguë**

Qui est une réaction soudaine à de fortes quantités de substances toxiques, la mortalité différera selon le type de la population contaminée et la quantité ingérée.

- **Toxicité chronique**

Qui est la réaction d'un organisme exposé sur une longue période à de petites quantités de substances polluantes. Elle fait suite à la présence régulière (voire permanente) de ces substances en faible concentration dans l'eau. Elle peut provoquer des maladies, des déficiences physiologiques (le dysfonctionnement d'un organe par exemple), mais peut aussi affecter la reproduction.

Certains polluants n'étant pas biodégradables, s'accumulent tout au long de la chaîne alimentaire, par conséquent leur effets toxiques se manifestent chez les occupants du haut de cette chaîne, où l'être humain est en tête de liste [21].

I.1.6.3. Conséquences sur l'humain

Les substances déversées vont être absorbés par les organismes vivants dans le milieu aquatique, ceux-ci seront à leurs tours consommés par l'Homme l'exposant à des substances dont le caractère cancérigène a été prouvée, nous citerons alors les métabolites des colorants qui apparaissent après dégradation de la molécule initiale comme les amines cancérigènes pour les colorant azoïques et les leuco dérivés pour les triphénylméthanés ; ainsi que les sous-produits de chloration incriminé dans divers cancers dont les néoplasies pulmonaires, hépatiques et les mélanomes [22-25].

Certaines substances sont aussi capables d'interagir avec le système hormonal, en particulier les fonctions reproductrices ou le métabolisme. En effet, leur structure moléculaire est suffisamment proche de certaines hormones naturelles - la testostérone par exemple - pour perturber le fonctionnement naturel du système hormonal.

Ainsi, l'effet de ces polluants n'est pas directement toxique mais provoque des modifications d'ordre physiologique, appelées perturbations endocriniennes. Ce phénomène malheureusement concerne tout autant l'homme que les autres espèces animales, car le

système endocrinien est commun à tous, par exemple, le tributylétain (biocide contenu dans les peintures des coques de bateaux) a été interdit parce qu'il provoque chez certains mollusques une masculinisation des femelles (croissance des organes reproducteurs mâles), les rendant stériles [26].

I.1.7. Méthodes de traitement des eaux fréquemment utilisées

Avant d'être rejetées dans l'environnement ou réutilisées, les eaux industrielles doivent subir un processus de dépollution. Elles sont collectées soit pour être traitées sur place, ou pour être acheminées vers une station d'épuration.

Le traitement des eaux industrielles implique l'utilisation de différentes technologies adaptées aux principaux polluants à éliminer. Parmi ces technologies, on retrouve l'ozonation, le traitement par rayonnement ultraviolets, la chloration, les traitements biologiques et l'électrocoagulation ainsi que divers procédés de dégraissage, de dessablage, de tamisage et de dégrillage[14].

I.1.7.1. La chloration

La chloration de l'eau est un moyen simple et efficace pour désinfecter l'eau. Elle consiste à ajouter des produits chlorés tels que des pastilles de chlore ou de l'eau de javel à l'eau afin de tuer les micro-organismes qu'elle contient. Ce procédé est utilisé depuis plusieurs décennies dans les réseaux de distribution d'eau potable et dans les pays en développement où l'eau est susceptible d'être contaminée.

La chloration permet d'éliminer la plupart des microbes et bactéries. Elle est particulièrement adaptée aux endroits où l'eau disponible n'est pas de qualité suffisante et où des produits chlorés appropriés sont disponibles.

Cependant, la chloration n'est pas sans faille, elle ne purifie pas entièrement l'eau et ne peut pas éliminer certains micro-organismes pathogènes, et peut produire de sous-produits (composants organochlorés), dangereux pour la santé, qui crée une pollution secondaire [27,28].

I.1.7.2. L'ozonation

L'ozonation de l'eau est un processus de traitement qui implique l'introduction d'ozone dans l'eau pour assurer sa désinfection, en éliminant les composés organiques volatils (COV) et les particules organiques présentes dans l'eau. L'ozonation ne nécessite pas l'ajout de

substances chimiques externes, car l'ozone est généré à partir de l'oxygène présent naturellement dans l'air ambiant par un procédé de courant à haute tension [27].

Toutefois, ce procédé est coûteux en raison de la complexité de sa production, et de la nécessité d'équipements spécialisés.

Aussi, la réactivité de l'ozone avec certains métaux ou composés organiques peut entraîner la production de sous-produits, possiblement toxiques.

I.1.7.3. L'électrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique de traitement des eaux qui vise à éliminer les substances polluantes. Elle combine l'utilisation de courant électrique avec des réactifs chimiques appelés coagulants pour former des ions polarisés et des ions Al^{3+} qui agissent comme des coagulants [2,4].

Le processus d'électrocoagulation nécessite un ajustement actif de l'équipement pour obtenir les résultats souhaités, ce qui rend le processus complexe, exigeant en termes de temps et de moyens.

I.1.7.4. Le traitement par rayonnement ultra-violet

Le traitement des eaux usées par rayons ultraviolets utilise des rayons ultraviolets intenses pour altérer l'acide nucléique (ADN) des micro-organismes présents dans l'eau, les rendant inactifs en les empêchant de se reproduire.

Ce processus ne nécessite aucun ajout de produits chimiques, il ne modifie donc pas la composition chimique de l'eau. Cependant, il est important de noter que les micro-organismes inactivés ne sont pas éliminés de l'eau, et le traitement aux rayons ultraviolets ne permet pas de retirer les impuretés, les particules, les métaux ou les minéraux présents dans l'eau. Cette méthode ne peut être utilisée que si l'eau est claire, sinon l'utilisation de préfiltre est requise.

Partie 2 :

Photosensibilisation et
production de l'oxygène
singulet

I.2. Photosensibilisation et production de l'oxygène singulet

I.2.1. Introduction

L'oxygène singulet est une forme très réactive de l'oxygène moléculaire, qui peut dégrader les composés organiques, c'est grâce à cette propriété que l'oxygène singulet est actuellement le centre d'intérêt de plusieurs recherches dans différents domaines allant des sciences de polymère, à la thérapie photodynamique du cancer [3]. L'oxygène singulet est notamment produit par des réactions photochimiques qui impliquent la présence de lumière, d'oxygène et, d'une espèce dite photosensibilisante [11], ce processus porte le nom de la photosensibilisation [9].

Ce chapitre sera consacré à la définition de base de la photosensibilisation, son mode d'action, la configuration électronique de l'oxygène moléculaire dans ses différents états, les différentes applications de l'oxygène singulet, ainsi que les principaux photosensibilisateurs utilisés pour la production d'oxygène singulet.

I.2.1. Photosensibilisation

En général la photosensibilisation est définie comme un processus qui en présence d'une substance exogène (photosensibilisateur) rend un système sensible à la lumière [9].

La photosensibilisation est une transformation photo-induite qui a lieu lorsqu'une molécule qui n'absorbe pas directement des radiations lumineuses, subit une modification chimique (dégradation) par le biais d'une autre molécule dite photosensibilisante [29,30]. Les molécules cibles sont généralement l'oxygène, une molécule de solvant ou une molécule cible ajoutée au solvant [31].

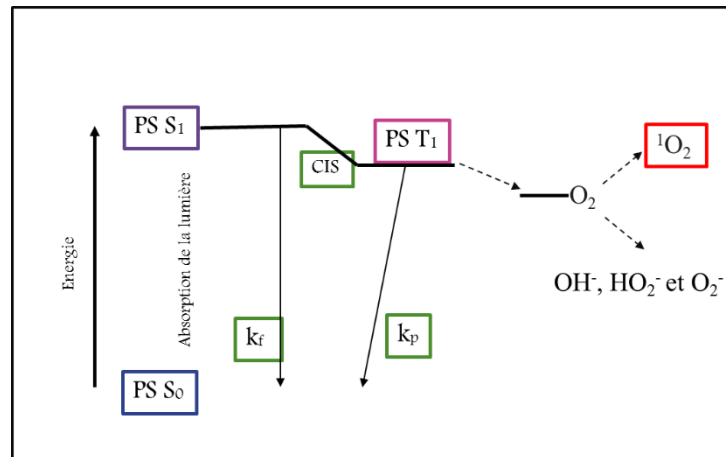
Les mécanismes responsables des réactions photosensibilisées ont été classés en deux catégories :

- Photoréaction de type I : interaction du photosensibilisateur se fait avec le solvant ou les molécules cibles.
- Photoréaction de type II : interaction du photosensibilisateur avec l'oxygène [32].

Ce travail, sera consacré au deuxième type de photoréaction, aussi appelé réaction photodynamique [30].

I.2.2.1. Diagramme de Perrin Jablonski et production de l'oxygène singlet

En raison de la présence d'électrons de valence non appariés, les états de triplet moléculaire sont chimiquement réactifs, par conséquent l'oxygène moléculaire dans son état fondamental (triplet) va se transformer en oxygène singlet par transfert d'énergie de l'état excité d'un photosensibilisateur à la molécule de dioxygène [29].



PS S₀ = État fondamental singulet du photosensibilisateur
PS S₁ = État excité (singulet) du photosensibilisateur
PS T₁ = État triplet du photosensibilisateur
K_F = fluorescence, K_P = phosphorescence, φ = conversion inter système
¹O₂ = oxygène singlet

Figure I.2.1 : Diagramme expliqué de Perrin Jablonski [10]

La figure I.2.1 présente le diagramme de Perrin Jablonski qui illustre le mécanisme d'action de la génération d'oxygène singlet par transfert d'énergie à partir d'un photosensibilisateur.

L'absorption d'un photon (exposition à la lumière) par les molécules photosensibles (PS) les fait passer, d'un état fondamental S₀ à un état excité S₁ dont la durée de vie est relativement courte. Suite à une conversion inter-système (CIS-ISC) le photosensibilisateur passe de l'état électronique excité S₁ à l'état triplet T₁ [33].

Ces étapes sont détaillées comme suit :

- **Absorption électronique**

Transition radiative d'un état électronique inférieur à un état électronique supérieur d'une molécule, où l'énergie du photon est convertie en énergie interne de la molécule. C'est la transition la plus rapide du diagramme de Jablonski, se produisant sur une échelle de temps

d'ordre 10^{-15} seconde, elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de chromophores [34].

L'absorbance est définie par la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{eq I.2.1}$$

- **Relaxation vibrationnelle et conversion inter-systèmes**

Transition non radiative vers un niveau vibrationnel inférieur dans le même état électronique.

Une fois qu'une molécule a été promue à un état excité par absorption, elle se trouve dans un état de non-équilibre et finira par dissiper l'énergie qu'elle a acquise et retournera à l'état fondamental. La première façon dont l'énergie est perdue est par relaxation vibrationnelle, où l'excès d'énergie vibrationnelle est perdu vers les modes vibrationnels au sein de la même molécule (intramoléculaire) et produit l'état singulet S_1 , ou vers les molécules environnantes (intermoléculaires) pour générer un état excité triplet T_1 . La relaxation vibrationnelle se produit sur une échelle de temps rapide de 10^{-12} à 10^{-10} s et surpasse toutes les autres transitions [35].

- **Conversion interne**

Transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin ($S_1 \rightarrow S_0$), elle s'effectue par une relation vibrationnelle qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie aux molécules de solvant, sa durée de vie est de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} s.

- **Fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$) et phosphorescence ($T_1 \rightarrow S_0$)**

Transitions radiatives issues des états S_1 et T_1 , elles permettent le retour à l'état électronique fondamental S_0 en libérant de l'énergie sous forme de photon, les deux transitions se différencient par :

Des longueurs d'ondes plus courtes pour la fluorescence
Des durées de vie différentes 10^{-10} à 10^{-8} pour la fluorescence, et 10^{-7} pour la phosphorescence [36].

- **Formation des espèces réactives de l'oxygène**

Enfin le photosensibilisateur T_1 peut réagir en présence de dioxygène (photo-réaction de type I ou II) selon deux modes [37] :

- Par transfert d'énergie, le dioxygène est excité de son état triplet stable $O_2[{}^3\Sigma_g]$ à un état singulet $O_2[{}^1\Delta_g]$, favorisé par l'utilisation de photosensibilisateur absorbant dans le domaine du visible.
- Par transfert d'électron pour former l'anion superoxyde O_2^- , favorisé par l'utilisation des photosensibilisateurs absorbant dans l'UV.

Ces deux espèces réactives de l'oxygène sont utilisées dans plusieurs domaines comme la thérapie photodynamique [38], et la photodégradation des polluants [39].

I.1.3. Oxygène singulet

I.1.3.1. Définition et configuration électronique

L'oxygène singulet est le nom donné au plus bas état électroniquement excité de l'oxygène moléculaire qu'on nomme état métastable, il est moins stable que l'oxygène moléculaire à l'état fondamental et il est symbolisé comme suit : 1O_2 ou $1\Delta_g$ [9,10].

Comme le montre la figure I.2.2, la configuration électronique du dioxygène triplet ${}^3\Sigma_g$ correspond à deux électrons de même spin répartis entre deux orbitales π_x^* et π_y^* , tandis que la configuration électronique de l'oxygène singulet ${}^1\Delta_g$ correspond à deux électrons de spins opposées qui sont répartis sur une même orbitale anti liante π_x^* .

Il existe un autre état excité du dioxygène noté ${}^1\Sigma_g^+$ qui diffère de l'état singulet ${}^1\Delta_g$ car les deux électrons de spin opposés sont sur deux orbitales anti liantes différentes.

D'autres états excités de l'oxygène d'énergie supérieure subsistent, mais ces états n'interviennent pas dans la réactivité chimique.

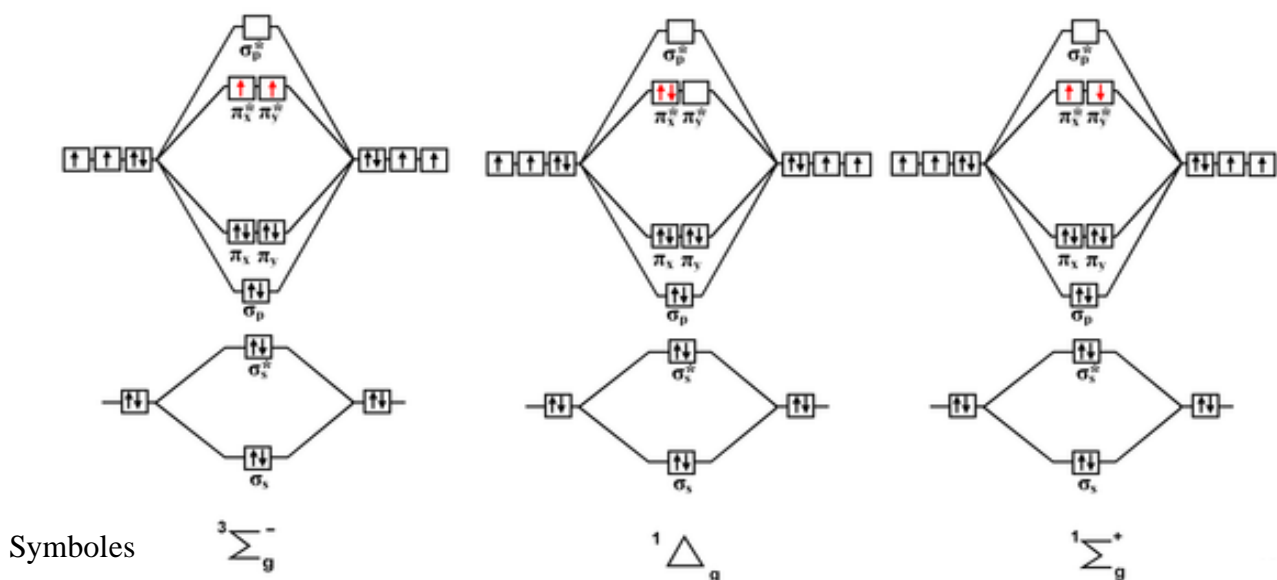


Figure I.2.2: Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène [10]

L'oxygène singulet a un spectre d'émission de 1270nm qui correspond à l'énergie d'excitation de l'oxygène singulet par rapport à l'oxygène triplet, elle est de l'ordre de $94,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [40].

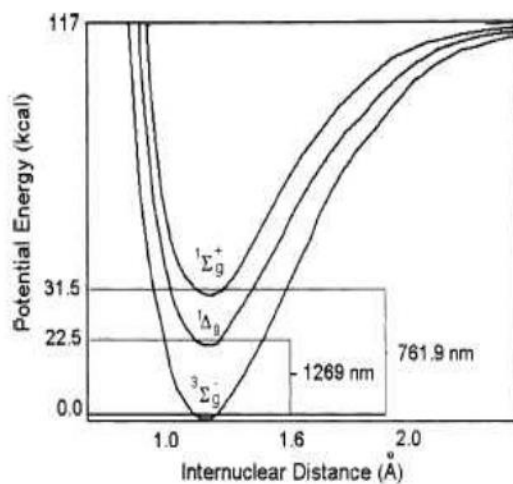


Figure I.2.3 : Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire [10]

I.2.3.2. Durée de vie de l'oxygène singulet

La transition de l'oxygène singulet vers l'état triplet singulet est très improbable elle est dite interdite du point de vue du spin, de la parité et de la symétrie, ce qui fait que l'oxygène singulet est une espèce à grande longévité 45 min, contrairement au deuxième état excité qui autorise ses transitions et donc a une très courte durée de vie 7 à 12 s [41].

Le tableau I.2.1 décrit la durée de vie en secondes de l'oxygène singulet dans différents solvants [33,42].

Tableau I.2.1 : Durée de vie de l'oxygène singulet dans divers solvants

Solvant	Durée de vie μ s
H ₂ O	3.3-7
D ₂ O	55-120
Ethanol	9.7-15.3
Méthanol	9.5-10.4
Chloroforme	160-265
Acétone	34-65
Tétrachlorure de carbone	26000-31000

I.2.3.3. Désactivation de l'oxygène singulet

L'oxygène singulet peut être désactivé par d'autres espèces et revenir à son état fondamental par deux méthodes [43] :

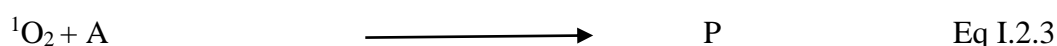
- **Désactivation physique**

Dans laquelle l'interaction ne conduit qu'à la désactivation de l'oxygène singulet sans consommation d'O₂, ni formation de produit.



- **Désactivation chimique**

Dans laquelle le désactivateur réagit avec l'oxygène singulet pour donner un nouveau produit.



Avec :

A : Espèces susceptibles de désactiver l'oxygène singulet

P : Produit différent du composé A

I.2.3.4. Réactions caractéristiques de l'oxygène singulet

La forte réactivité de l'oxygène singulet lui permet d'oxyder sans catalyse, diverses molécules biologiquement importantes telles que les alcènes, les diènes, les composés aromatiques, certains hétérocycles ou sulfures [29,33], les trois principales réactions sont :

- **Les cycloadditions [2+2]**

Sur une double liaison activée par un donneur d'électron (en général, un hétéroatome), conduisant à la formation de dioxétane -1,2 :

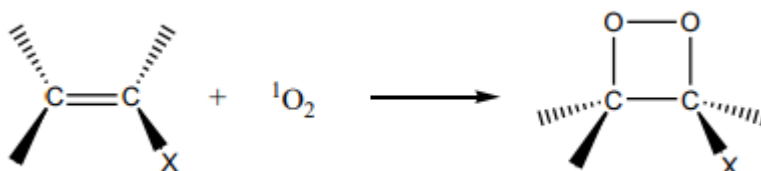


Figure I.2.4 : Formation du dioxétane-1,2.

- **Les ènes réactions (réactions de Schenck)**

Formation d'hydroperoxydes, par addition sur les alcènes possédant un atome d'hydrogène en position allylique :

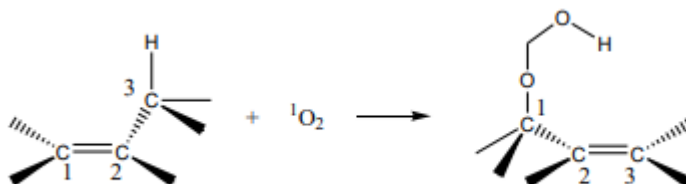


Figure I.2.5: Formation d'hydroperoxyde

- **Les cycloadditions [4+2] (Diels-Alder)**

Formation d'endoperoxydes

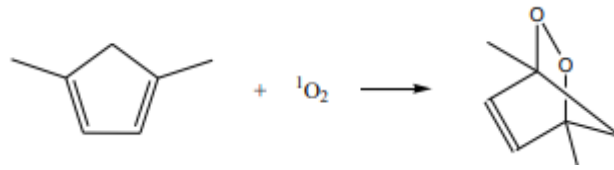


Figure I.2.6 : Formation d'endoperoxydes.

I.2.4. Photosensibilisateurs

I.2.4.1. Définition

Un photosensibilisateur est un composé qui sous irradiation, absorbe la lumière incidente et transfère son énergie d'excitation électronique à un autre composé, qui est l'oxygène, ce qui permet la formation de l'oxygène singulet [11].

Pour que le photosensibilisateur soit efficace, il doit présenter les propriétés suivantes :

- Un domaine d'absorption situé dans le domaine Visible ou du proche Ultraviolet, et obligatoirement dans une région spectrale où le composé à oxyder n'absorbe pas, pour éviter les réactions secondaires indésirables.
- Inerte vis-à-vis de l'oxygène singulet et des composés à oxyder (polluants)
- L'énergie de l'état triplet du photosensibilisateur doit être supérieure à celle de l'oxygène singulet ($E_T \geq 95 \text{ kJ/mol}$) pour que le transfert d'énergie soit efficace.
- La durée de vie de l'état triplet T1 doit être assez longue afin de permettre une bonne interaction entre le photosensibilisateur et l'oxygène triplet $\tau > 1 \mu\text{s}$
- Le rendement quantique doit être élevé $\Phi > 0.4$

I.2.4.2. Rendement quantique

Le rendement quantique définit l'efficacité d'un processus initié par un photon, il décrit le rapport entre nombre de molécules réagissant au cours du processus photochimique et le nombre photons absorbés, durant la même durée. Il est donc donné par l'équation suivante [29,44] :

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules réagissant au cours du processus}}{\text{Nombre de photon absorbés dans le même temps}} \quad \text{Eq I.2.4}$$

Le rendement quantique doit être défini pour une irradiation monochromatique. Le rendement quantique ainsi définie peut donc dépendre de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du flux photonique incident.

La connaissance de cette valeur nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques :

- Si $\Phi = 1$ alors, chaque photon absorbé conduit à une transformation.
- Si $\Phi < 1$, d'autres processus de désactivation sont en compétition avec la réaction photochimique.
- Si $\Phi > 1$ alors, une réaction en chaîne peut se produire à partir d'un produit primaire puisqu'un photon ne peut exciter qu'une molécule.

I.2.4.3. Types de photosensibilisateurs

a. Photosensibilisateurs synthétiques

- **Le bleu de méthylène**

C'est un colorant dérivé de la phénothiazine avec une forte absorbance dans la gamme de 550/700 nm, et un rendement quantique significatif ($\Phi = 0,52$) [45].

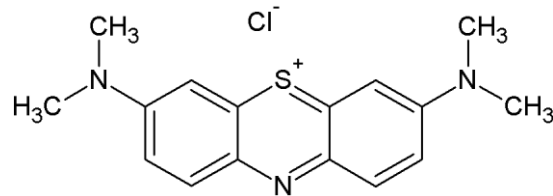


Figure I.2.7 : Structure chimique du bleu de méthylène

- **Le rose de bengal**

C'est un colorant xanthène, il présente une bande d'absorption intense dans la zone verte du spectre visible (480/550 nm) avec un rendement quantique de $\Phi = 0,76$ [3].

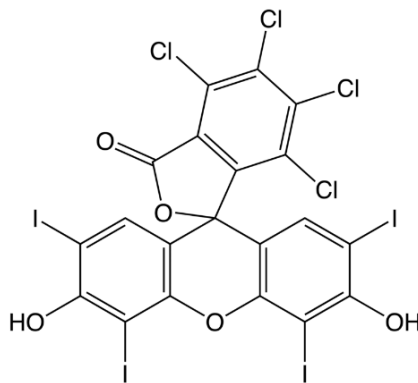


Figure I.2.8 : Structure chimique du rose de bengal

- **Les naphthalènes**

Aussi appelé camphre de goudron est un hydrocarbure aromatique polycyclique [46].

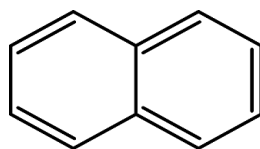


Figure I.2.9 : Structure chimique générale des naphthalènes

- **Benzophénone**

La benzophénone est une cétone bicyclique de formule brute $C_{13}H_{10}O$ [3].

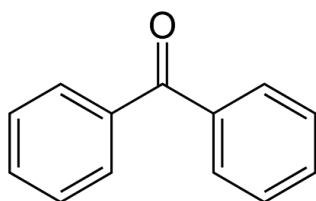


Figure I.2.10 : Structure chimique de la benzophénone

- **Hématoporphyrine**

L'hématoporphyrine est une porphyrine préparée à partir d'hémine. Elle est utilisée comme photosensibilisateur en thérapie photodynamique [3].

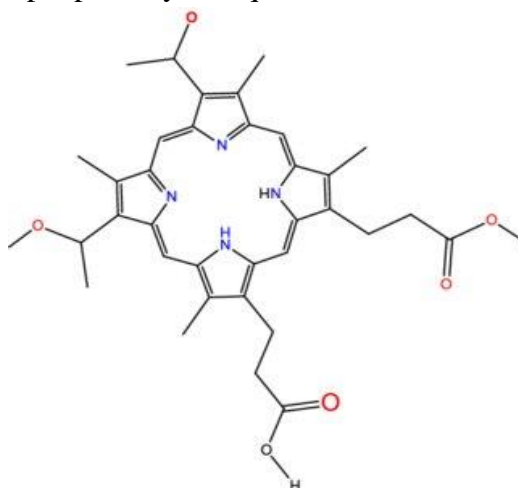


Figure I.2.11 : Structure chimique de l'hématoporphyrine

Tableau I.2.2 : Energies et durée de vie de l'état triplet des photosensibilisateurs usuels dans des solvants polaires ou non polaires [3].

Colorants	Energie de l'état	Durée de vie de l'état triplet
Bleu de Méthylène	138	450
Rose Bengale	164	30
Tétraphényl-porphyrine	140	1500
Phtalocyanine	120	130
Benzophénone	289	50

b. Photosensibilisateurs naturels

La majorité des pigments présents dans les produits naturels sont des photosensibilisateurs, on peut en citer quelques exemples :

- **Les curcumines**

Elles se trouvent sous forme de cétone et d'énol et elle est le plus souvent isolée du rhizome de *Curcuma longa*, leurs domaines d'absorption varie de 420-480nm [47].

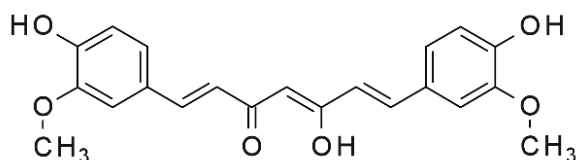


Figure I.2.12 : Structure chimique de la forme énolique des curcumines

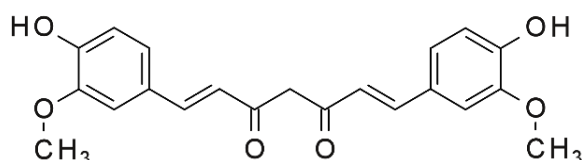


Figure I.2.13 : Structure chimique de la forme cétonique des curcumines



Figure I.2.14 : Rhizome de curcuma

- **Psoralène (furanocoumarines)**

Les furanocoumarines sont une famille de composés chimiques qui ont une structure semblable à celles des coumarines fusionnées à un cycle furane, ils sont naturellement présents dans *Psoralea corylifolia* ou aussi dans le figuier commun. Leur domaine d'absorption varie de 300-400nm [48].

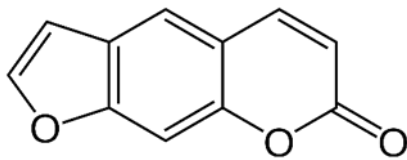


Figure I.2.15 : Structure chimique du psoralène



Figure I.2.16 : Feuilles et fleurs du *Psoralea corylifolia*

- **Les anthraquinones**

Ce sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui ont été isolés des feuilles et des tiges de *Heterophylla pustulata*, ils sont présents dans certaines plantes notamment, le séné (senna) et la rhubarbe. Ils présentent un effet phototoxique naturel, et de bonnes propriétés photosensibilisantes. Ils absorbent à la longueur d'onde $\lambda=437nm$ [49].

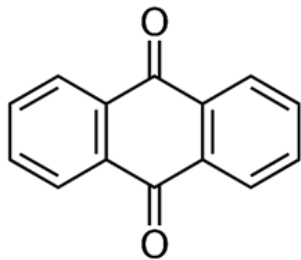


Figure I.2.17 : Structure chimique générale des anthraquinones



Figure I.2.18 : Feuilles et fleurs du *Heterophylla pustulata*



Figure I.2.19 : Feuilles et tiges de rhubarbe



Figure I.2.20 : Feuilles et tiges de séné

- **Hypericin**

L'hypericine est un dérivé de l'antraquinone, il est isolé de l'herbe *Hipericum perforatum* largement utilisé dans la médecine traditionnelle, comme antiviral, antidépresseur, antibiotique naturel et comme médicament anticancéreux. Ils absorbent à la longueur d'onde $\lambda=590nm$ [50].

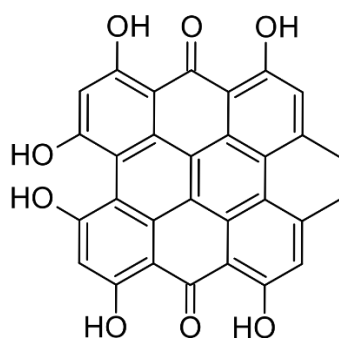


Figure I.2.21 : Structure chimique de l'hypericine



Figure I.2.22 : Feuilles et fleurs du *Hipericum perforatum*

I.2.5. Applications de la photosensibilisation

Une fois généré, l'oxygène singulet peut soit perdre son énergie, ou réagir avec un substrat.

En vue de la forte réactivité de l'oxygène singulet, ce dernier peut être nuisible comme dans le cas de la photo dégradation des polymères mais il peut aussi être bénéfique dans plusieurs domaines, on peut en citer :

- **La stérilisation du sang**

Elle est utilisée par exemple, dans la décontamination des unités de plasma fraîchement décongelé, par la croix rouge suisse et allemande, dans leurs cas elles utilisent le bleu de méthylène comme photosensibilisateur car ce colorant est efficace pour détruire les virus à enveloppe extracellulaire. Les phtalocyanines à base de silicium sont également étudiés pour cet effet [51].

- **La thérapie photodynamique contre le cancer**

La thérapie photodynamique TPD est une technique de traitement médical local et sélectif qui est notamment utilisé pour le traitement de divers types de cancer.

Le photosensibilisateur est administré au patient et vient s'accumuler dans les tissus pathologiques, pour différencier totalement la tumeur des tissus sains, une source de lumière est ensuite appliquée ce qui cause l'excitation du photosensibilisateur. Ces derniers vont générer des produits cytotoxiques (dérivés réactifs de l'oxygène ROS) pour détruire ou rétrécir la tumeur [52].

Les photosensibilisateurs pour la TPD ont été classés en trois générations :

- **Première génération** : Dérivé de l'hématotrophine et ses analogues.
- **Deuxième génération** : Composé structurellement distincts avec une absorption à grande longueurs d'ondes.
- **Troisième génération** : Photosensibilisateurs de deuxième génération liée à des porteurs pour une accumulation sélective dans la tumeur.

Cette méthode a pour avantages de ne laisser aucune trace ou cicatrice inesthétique, d'être mieux tolérée et moins couteuse que les chimiothérapies classiques, tout en ayant un potentiel d'effets mutagènes très faible [53,54].

- **En tant qu'insecticides et herbicides**

Les effets toxiques de l'oxygène singulet sont utilisés pour détruire les plantes et les parasites indésirables.

Les herbicides photodynamique provoquent l'accumulation dans les plantes vertes, de chlorophylle, d'intermédiaire métabolique, et de Tetrapyrroles qui une fois exposé à la lumière agissent comme des photosensibilisateur en produisant de l'oxygène singulet qui tue les plantes traitées par oxydation de leurs tissus [55].

- **La dépollution et désinfection des eaux**

L'utilisation de l'oxygène singulet produit par photosensibilisation constitue une solution alternative plus écologique pour le traitement des eaux usées, contrairement aux méthodes de décontamination à l'aide de chlore ou d'ozone qui sont très agressifs, ou le traitement par rayonnement UV qui consomme beaucoup d'énergie [39].

La réactivité de l'oxygène singulet lui-même peut endommager les molécules organiques, y compris celles des systèmes biologiques, et c'est cette réactivité qui nous intéresse pour la dégradation des polluants, par exemple les enzymes produit par les microorganismes pour se défendre contre les espèces radicales et à oxygène réduit ne sont pas efficace contre l'oxygène singulet, les bactéries, champignons ou virus n'ont donc pas de résistance à l'oxygène singulet [56].

On note que les bactéries à gram⁺ sont plus sensibles à l'oxygène singulet que celle à gram⁻ [57].

Dans le cas des virus, les virus enveloppés sont plus facilement inactivés par l'oxygène singulet [58].

Malgré l'efficacité des photosensibilisateurs libre, lors de la désinfection des eaux usées, leurs utilisations sous cette forme reste contraignante, en raison de leurs hydrosolubilité, l'utilisation des photosensibilisateurs immobilisés sur des supports solides est donc plus adaptés à grande échelles car elle permet [33] :

- Une séparation plus simple entre les produits désinfectants et l'eau traitée.
- La possibilité de conception d'un processus continu.
- La possibilité de réutilisations des photosensibilisateurs immobilisés dans le système.
- Une amélioration de la stabilité en limitant le photoblanchiment du photosensibilisateur par la lumière et l'oxygène.

Plusieurs autres travaux ont été menés su la dépollution des eaux grâce à des photosensibilisateurs synthétiques on peut en citer :

- L'élimination du N-Nonyphenol (Np) sur un matériau hybride de cuphtalocyanine immobilisé sur la montmorillonite, le Np est transformé en methyquinone [59].
- La dégradation du phénol et ses dérivés chlorés à l'aide des phtalocyanine (Al-phtalocyanine) en présence de la lumière [60].
- La détoxification d'un pesticide stable le bromacil avec le bleu de méthylène [61].
- La dégradation photosensibilisé du 2chlorophénol un polluant dangereux pour la santé humaine, en utilisant le rose de bengale en solution et immobilisé sur du gel de silice [62].

Partie 3 :
Les bétalaines

I.3. Les Bétaïnes

I.3.1. Introduction

Les Bétaïnes sont des pigments de couleur rouge, violette et jaune qu'on trouve dans plusieurs variétés végétales comme la betterave rouge, la bette à carde, le fruit du dragon, la figue de Barbarie et les fleurs d'amarante etc [63,64]. Les Bétaïnes possèdent un excellent pouvoir photo-sensibilisant [65].

Ce chapitre sera consacré à une étude approfondie sur les Bétaïnes issus des betteraves rouges, leurs structures, leurs effets biologiques et thérapeutiques, et leurs applications notamment en tant que photosensibilisateur.

I.3.2. Botanique

La betterave rouge ; *Beta vulgaris* L, est une plante herbacée annuelle ou bis-annuelle qui appartient à la famille des Chénopodiacées et la famille des Amaranthaceae selon la classification phylogénique [63].

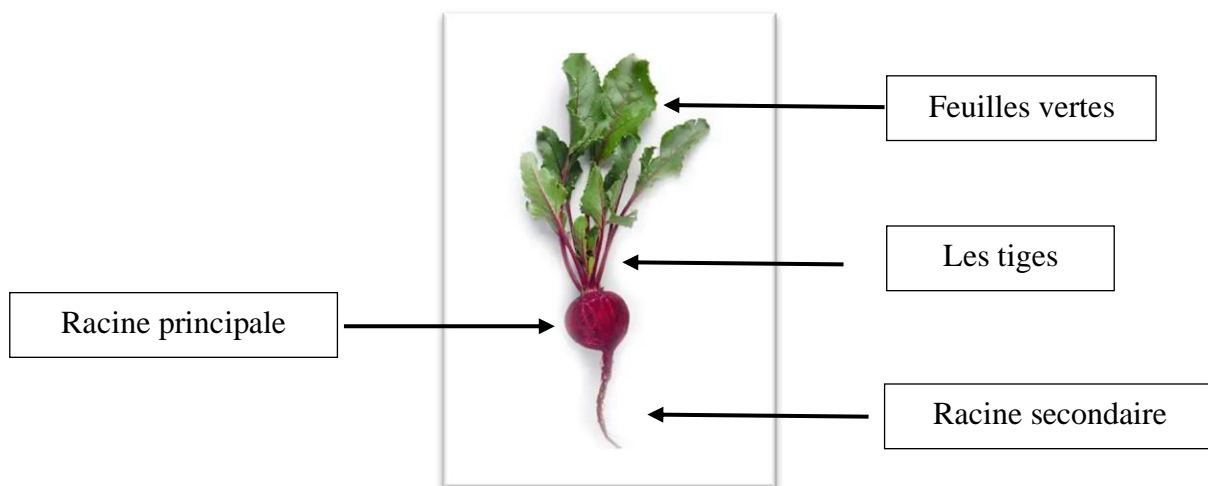


Figure I.3.1 : Morphologie de la betterave rouge [66].

C'est une source riche en composés bioactifs contenant des caroténoïdes, des composés phénoliques, des flavonoïdes, des vitamines et des bêtaïnes [67,68].

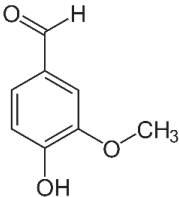
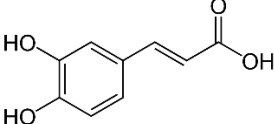
Elle possède un intérêt biologique pour ses effets antioxydants, anti-inflammatoires, anti-microbien, anti-cancéreux et antidiabétiques [68].

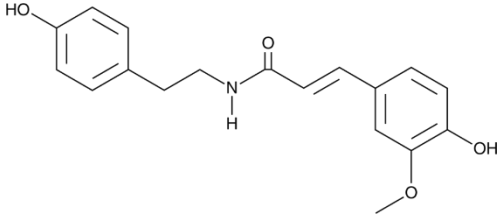
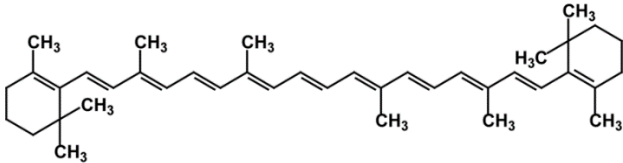
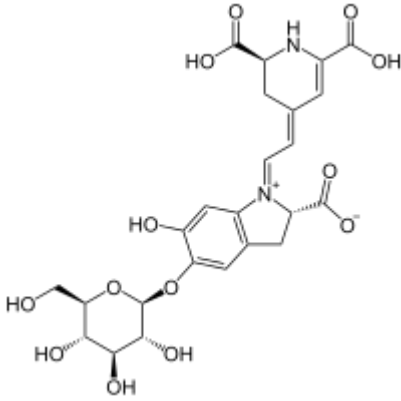
Tableau I.3.1 : Classification de la Betterave [69].

Nom scientifique : Beta vulgaris L
Règne : Plantae
Classe : Equisetopsida
Sous-classe : Magnoliidae
Super-ordre : Caryophyllanae
Ordre : Caryophyllales
Famille : Chenopodiaceae
Genre : Beta L
Espèce : Beta vulgaris

III.3. Composition chimique de la betterave rouge

Tableau I.3.2 : Composition chimique de la betterave rouge.

Composition chimique	Type et structure chimique	Références
<p>• Les composés phénoliques</p> <p>La betterave contient beaucoup de composés phénoliques, de flavonoïdes, des acides phenoliques [67]...dans les racines, les tiges et les feuilles.</p>	<p>• Flavonoïdes : la vanilline</p>  <p>Figure I.3.2 : Structure chimique de la vanilline</p>	[68]
	<p>• Acides phénoliques : acide caféique</p>  <p>Figure I.3.3 : Structure de l'acide caféique</p>	[70]

	<ul style="list-style-type: none"> • Amide phénolique : N-trans-Feruloyltyramine  <p>[70]</p> <p>Figure I.3.4 : Structure chimique de N-trans-Feruloyltyramine</p>	
<ul style="list-style-type: none"> • Les caroténoïdes <p>Les feuilles de betterave contiennent des β- carotène et la lutéine.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • β-Carotène  <p>[71]</p> <p>Figure I.3.5 : Structure chimique de β-Carotène</p>	
<ul style="list-style-type: none"> • Les Bétalaïnes <p>La teinte rouge pourpre du tubercule de betterave rouge est due à la présence de pigments hydrosolubles.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Bétanine  <p>[68]</p> <p>Figure I.3.6 : Structure chimique de la Bétanine</p>	

I.3.4. Les Bétalaïnes

Ces pigments végétaux hétérocycliques à base d'azote se trouvent dans la betterave rouge en tant que composant important. La tyrosine serait le précurseur de la production de Bétalaïnes [72].

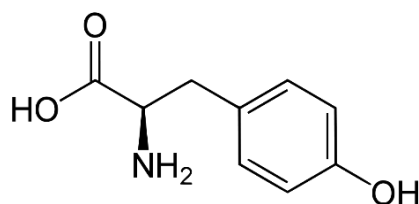


Figure I.3.7 : Structure chimique de la tyrosine

On distingue deux sous-groupes des bétalaïnes :

- Les bétacyanines ont une couleur rouge-violette avec une longueur d'onde d'absorption maximale de 538 nm , composées d'acide bétalamique lié à une cyclo-3,4-dihydroxyphénylalanine (DOPA) [68].

La betterave rouge contient la Bétanine, Isobétanine et Néobétanine, dans cet ordre, ont les concentrations les plus élevées.

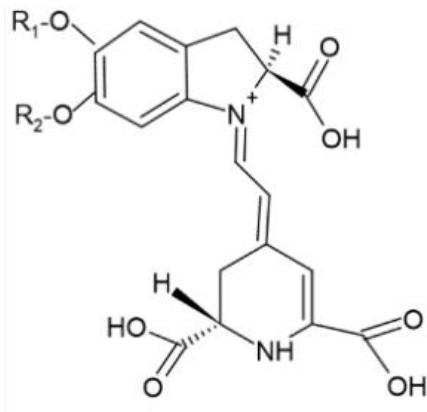


Figure I.3.8: Structure chimique des bétacyanines

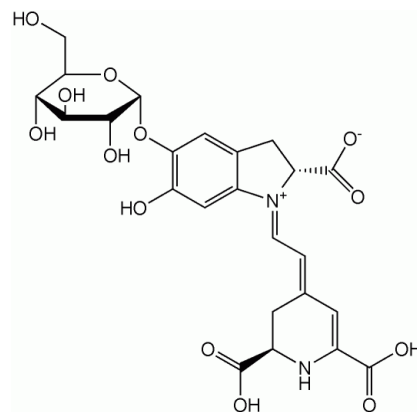


Figure I.3.9 : Structure chimique de la bétanine

- Les bétaxanthines sont des pigments jaunes avec l'absorption maximale à 480 nm , provenant de l'interaction de l'acide bétalamique avec des acides aminés ou des amines biogènes [68].
- Les bétaxanthines présentes dans la betterave sont la vulgaxanthine I, la vulgaxanthine II, la miraxanthine et l'indicaxanthine [68].

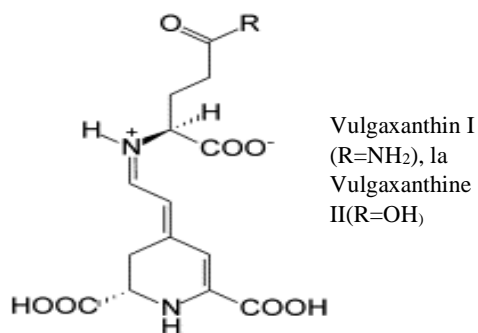


Figure I.3.10: Structure chimique des Vulgaxanthine I, la vulgaxanthine II

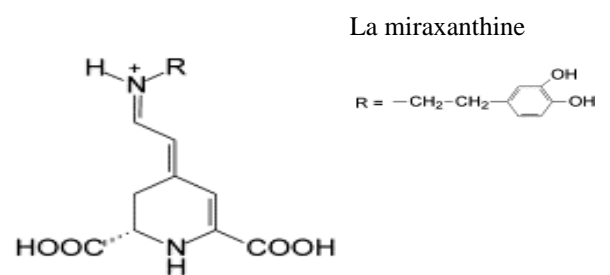


Figure I.3.11: Structure chimique de la miraxanthine

La coloration rouge caractéristique de la betterave rouge est due à la présence d'un pigment naturel nommé « Bétalaïne ».

Les Bétalaïnes sont des pigments azotés hydrosolubles [73], présents dans les fruits, les fleurs, les racines, les feuilles, les tiges et les vacuoles des plantes appartenant aux familles de l'ordre des *Caryophyllales* telles que les *Amaranthaceae*, les *Basellaceae*, les *Cactaceae*, les *Portulacaceae*, les *Nyctaginaceae* et certains genres et espèces de champignons comme *Amanita muscaria* (l'agaric tue-mouches), *Hygrocybe* et *Hygrophorus* [74-76]. Ces pigments ont des propriétés bénéfiques pour la santé et offrent un potentiel antioxydant élevé, anticancéreux et un agent anti-inflammatoire naturel [77].

Les Bétalaïnes sont synthétisés à partir de l'acide aminé tyrosine, produit principalement dans les plantes par la voie de biosynthèse de l'acide shikimique ou shikimate [72,78].

I.3.4.2. Structure chimique des Bétalaïnes

Les Bétalaïnes sont composés d'une structure principale centrale azotée, l'acide Bétalamique ou l'[acide 4-(2-oxoéthylidène)-1, 2, 3,4-tétrahydropyridine-2,6-dicarboxylique] qui est le chromophore de toutes les bétalaïnes [71].

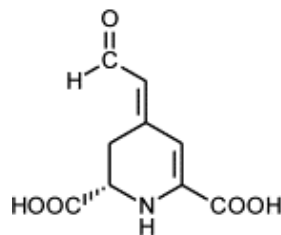
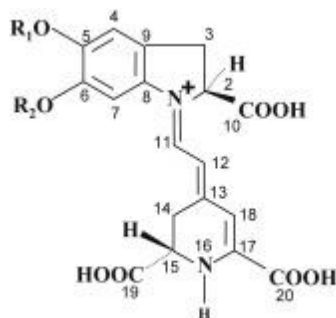


Figure I.3.12 : Structure chimique de l'acide Bétalamique

Ils sont divisés en deux groupes structuraux principaux :

- Les bétacyanines : du latin « beta = betterave », « grec : kyaneos = bleu » ; de couleur rouges violettes [78-80].

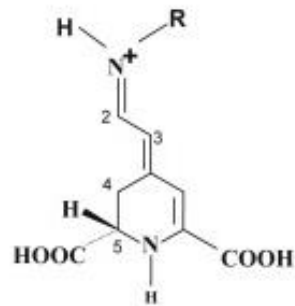


R₁= glucosyl ou ses dérivés

R₂= glucosyl ,glcuronyl ou ses dérivés ; ou H

Figure I.3 .13 : Structure chimique des Bétacyanines

- Les Bétaxanthines : du latin « beta = betterave », « grec : xanthos = jaune » ; de couleur jaune sont condensées via un acide aminé ou des amines [76,78, 80].



R=acide aminé, amine ou ses dérivés

Figure I.3 .14 : Structure chimique des Bétaxanthines

En premier, la tyrosine est hydroxylée pour former la 3,4-dihydroxy-L-phénylalanine (L-DOPA) puis il est converti en acide Bétalamique dans une réaction produite en deux étapes, initiées par l'enzyme DOPA 4,5-dioxygénase.

Alternativement, la L-DOPA est oxydée et cyclisée en cyclo-DOPA [cyclo-L- (3,4-dihydroxyphénylalanine)].

L'acide Bétalamique se condense avec le cyclo DOPA ou ses dérivés glycosylés formant des pigments rouges ; les bétacyanines, ou il peut également se condenser avec des acides aminés ou des dérivés aminés formant des pigments jaunes, les bétaxanthines [63].

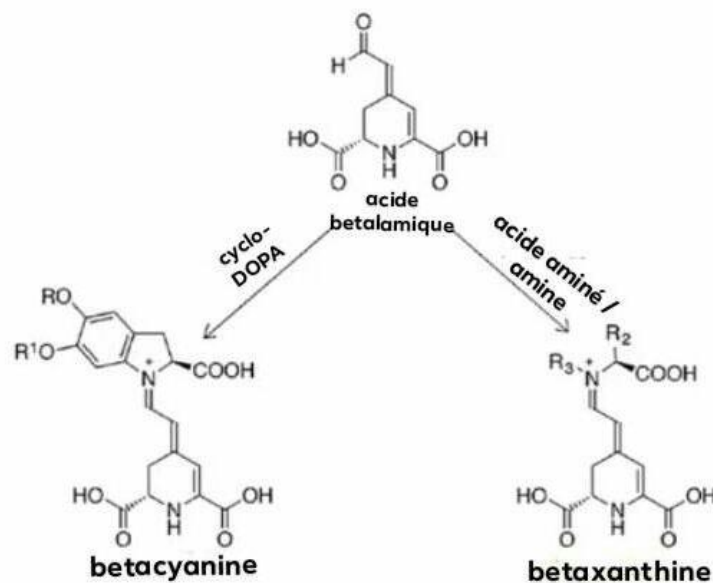


Figure.I.3 .15 : Structures générales des Bétalaines [63] .

I.3.4.3. Stabilité et dégradation

Les Bétalaïnes étant des pigments de nature hydrophile, sont peu solubles dans l'éthanol et le méthanol. L'eau reste leur meilleur solvant pour des raisons de stabilité et de solubilité [81,82].

Les Bétalaïnes sont des pigments très sensibles elles peuvent être affectées par plusieurs facteurs tels que le pH, une activité d'eau ou des températures trop élevées [72,74,83].

I.3.4.3.1. Facteurs influençant la stabilité des Bétalaïnes

- **Le pH**

Les Bétalaïnes sont stables dans une gamme de pH entre 3 et 7, elles se dégradent lorsque les valeurs du pH sont inférieures à 3 ou supérieures à 8 [75]. Dans cette gamme de pH, les solutions de Bétalaïnes montrent deux pics d'absorbance dans la lumière visible :

- De 537 à 538 nm pour les Bétacyanines (de couleur rouge violet).
- De 475 à 477,5 nm pour les Bétaxanthines (de couleur jaune) [84].

- **La température**

Les Bétalaïnes sont des composés bioactifs sensibles à la chaleur, ils se dégradent rapidement à des températures supérieures à 50 °C. Lors de l'exposition à des températures élevées et à des temps plus longs, plusieurs réactions de dégradation des Bétalaïnes se produisent, telles que l'oxydation, l'hydrolyse, la déshydrogénation et la décarboxylation. La couleur rouge se dégrade alors en brune jaunâtre [85]. Ces pigments restent stables si elles sont stockées à 4 °C [86].

- **La lumière**

La lumière augmente la réactivité des Bétalaïnes par l'excitation des électrons π dans le chromophore de ces pigments [72].

Dans les végétaux, les Bétalaïnes font fonction d'écran ou de filtre ultraviolet en absorbant rapidement l'énergie de la lumière. C'est pourquoi, comme les autres pigments naturels, les Bétalaïnes se décomposent rapidement durant l'exposition à la lumière [72,74].

- **Activité de l'eau**

Plus la valeur de l'activité d'eau (a_w) est grande, le clivage des Bétaïnes est rapide, les molécules sont alors clivées par l'action de l'eau et déstabilisées [82].

- **Oxygène**

En augmentant la quantité d'eau, la solubilité de l'oxygène augmente aussi, ce qui provoque la déstabilisation des Bétaïnes [82].

L'augmentation de la solubilité de l'oxygène à des basses températures produit des réactions d'oxydation. Cela mène à conclure que les températures ambiantes sont recommandées pour éviter les effets de l'oxygène.

- **Les Ions métalliques**

La présence des cations d'étain, d'aluminium, de cuivre et de fer (Sn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}) accélère les réactions d'oxydation et favorise la dégradation des bétalaïnes [80,82].

Les ions métalliques peuvent provenir du végétal lui-même, du sol ou des appareillages. Par conséquent, la présence de ces Ions peut contribuer à la perte de couleur [72].

- **Stabilité de la couleur**

Les bétalaïnes pourraient être stabilisées lors de l'ajout d'un antioxydant pour réduire l'oxydation ou par la présence d'un acide organique, comme l'acide ascorbique (Aa), l'acide iso-ascorbique ou l'acide citrique (Ac), et d'autres conservateurs, qui peut éviter la dégradation de ces pigments à de faibles concentrations [86].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour augmenter la durée de conservation de ces pigments principalement l'encapsulation, la lyophilisation, les doubles émulsions, la gélification ionique, les nano-liposomes, les hydrogels, et la Co-cristallisation [72].

I.3.5 Effets biologiques et thérapeutiques

Les Bétalaïnes possèdent différentes propriétés biologiques bénéfiques pour la santé humaine tel que :

- **Activité antioxydante**

Le stress oxydatif peut endommager les cellules, les protéines et l'ADN, contribuant au développement de plusieurs maladies [87]. Les bétalaïnes peuvent moduler le déséquilibre intrinsèque entre les espèces oxydantes et le système de défense antioxydant d'un organisme et peuvent éventuellement créer un environnement cellulaire favorable pour contrer le stress oxydatif [88].

Les Bétalaïnes sont des agents anti-radicalaires, ils ont une capacité importante de piégeage de radicaux libres, qui dépend de leur structure moléculaire et de leur capacité à transférer de l'hydrogène aux espèces réactives [68,72,88]. Elles peuvent aussi aider à la régulation de certaines activités enzymatiques antioxydantes [87].

Les Bétalaïnes pourraient exercer une action protectrice contre la lipoperoxydation (l'oxydation des lipides insaturés) [72].

- **Activité anti- inflammatoire**

Les bétalaïnes ont réduit les ARNm dans le cerveau des rats, et le prétraitement à la Bétanine a réduit l'inflammation dans leurs reins [72].

Le jus de betterave a établi son effet sur les facteurs transcriptionnels du gène inflammatoire (TNF- α , IL-1 β , IL-6 et iNOS) dans les tissus cardiaques de rats ISP-challengés [68].

Certaines bétacyanines (la Bétanine) et les Bétaxanthines (la phénéthylaminebétaxanthine) présentaient une inhibition sur les enzymes de conversion des médiateurs de l'inflammation, telles que lipoxigénase (LOX) et cyclooxygénase (COX-1 et COX-2) [89].

- **Activité anti tumorales**

Les Bétalaïnes ont été utilisées comme molécules anti tumorales dans le traitement du cancer et peuvent inhiber la prolifération, la migration et la formation de colonies de la lignée cellulaire du cancer cutané et pulmonaire chez les souris [68,80].

Le traitement avec l'extrait de racine de *B. vulgaris* (la Bétanine) a diminué le taux de prolifération des lignées cellulaires du cancer de la prostate (PC-3) et montré une inhibition de la viabilité des lignées cellulaires cancéreuses du côlon (HCT-116), du poumon (H460), de l'estomac (AGS), du cerveau et du système nerveux central (NCI-SF-268) [72].

- **Activité antimicrobienne**

Les Bétalaines peuvent réduire la croissance de plusieurs micro-organismes en perturbant leur structure, fonction et la perméabilité de leur paroi cellulaire [68] tels que les bactéries Gram-positifs (*B. cereus*, *S. epidemidis*, *S. aureus* et *Str. Pyogènes*) plus sensibles aux extraits de betterave rouge [29,30,80] ce qui conduit finalement à la mort cellulaire des micro-organismes.

Ces pigments présentent des effets antipaludéens chez la souris [88].

Des études récentes ont constaté que l'extrait de betterave rouge (d'écorce et de pulpe) obtenu à l'aide de 50 % de méthanol, constitue les caractéristiques bioactives les plus élevées et démontre une activité antimicrobienne contre tous les agents pathogènes (*S. aureus*, *L. monocytogenes*, *E. coli*, *P. aeruginosa* et *C. albicans*) [68].

- **Activité antilipidémique et antidiabétique**

L'utilisation des Bétalaines a pour but de traiter ou réguler les conditions de lipidémie car ils sont sans effets secondaires et sans toxicité par rapport aux médicaments synthétiques.

Les Bétalaines diminuent les taux de cholestérol sérique total et de triacylglycérols chez la souris [72].

Les bétalaines inhibent l'oxydation induite par la myéloperoxydase/nitrate des lipoprotéines de basse densité (LDL) humaines en piégeant les radicaux lipoperoxydes.

Des expériences In-vivo sur des personnes obèses, ont montré que les Bétalaines du jus et des chips de betterave rouge inhibaient le métabolisme oxydatif des neutrophiles [90], suggérant que les Bétalaines pourraient avoir une application potentielle dans la gestion de l'hyperlipidémie [88].

- **Activité hépato-protectrice et radio-protectrice**

Il a été démontré que les Bétalaines ont un effet hépato-protecteur contre le paracétamol, le diclofénac, la N-nitrosodiéthylamine et les agents cancérogènes chez le rat [72].

Les agents radio-protecteurs présentent un grand intérêt, étant donné qu'ils préviennent, atténuent et accélèrent la récupération des dommages causés par l'exposition aux rayonnements.

Le traitement avec l'extrait de racine de *B. vulgaris* chez les souris a un effet protecteur contre le rayonnement gamma [72].

- **Améliorer l'effet nerveux sur la santé oculaire**

Les Bétalaïnes extraites dans la bette à carde, aident à la signalisation nerveuse qui est responsable de la communication entre les yeux et le cerveau en protégeant la santé du système nerveux [91].

- **Action de protection de la peau**

Les problèmes de peau comme l'acné peuvent être guéris par les Bétalaïnes en raison de leurs effets détoxifiants. Les Bétalaïnes sont chargées de nourrir la peau en la gardant hydratée [91].

- **Effet sur la digestion**

La betterave riche en Bétalaïnes a un effet laxatif naturel qui aide à traiter la constipation et les hémorroïdes [91].

I.3.6. Méthodes d'extraction

Depuis quelques années, la technologie a révolutionné les études sur l'extraction de pigments naturels et plusieurs méthodes ont été encouragées tel que : l'extraction solide liquide, l'extraction par Soxhlet, l'extraction assistée par ultrasons ou micro-ondes, l'utilisation de fluides super critiques et l'application de champs électriques pulsés. Ces méthodes d'extraction sont utilisées en raison de leurs rendements élevés et de la récupération efficace des pigments.

Certaines de ces méthodes peuvent être appliquées pour faciliter l'extraction des bio-composés (comme les caroténoïdes, les flavonoïdes, les anthocyanines et les Bétalaïnes...) on mentionne :

- **Macération à froid**

L'extraction solide-liquide des Bétalaïnes est une méthode classique, simple et peu coûteuse [92].

Elle se fait à partir de plantes entières ou leurs pelures par macération à l'eau : froide ou à température ambiante et dans l'obscurité [82].

Ces pigments étant solubles dans l'eau, peuvent être extraits des betteraves rouges à l'aide de l'un des solvants suivants : eau acidifiée, mélange eau-alcool ou solution alcoolique acidifiée.

Par exemple, Neagu et Barbu [93], ont étudié l'extraction de la Bétanine de la betterave en utilisant différents systèmes de solvants par la méthode d'extraction solide-liquide. Ces résultats révèlent que la teneur en Bétanine la plus élevée d'environ 20 mg/g de betterave, est obtenue par l'utilisation d'une solution d'acide faible (utilisant 0,5 % d'acide citrique + 0,1 % d'acide ascorbique [92]).

- **Macération à chaud**

Les Bétalaïnes sont des pigments thermolabiles [72] ; les hautes températures influent sur leur coloration.

Une méthode d'extraction aqueuse a été réalisée à partir d'une poudre fine de racine de betterave. L'eau distillée est utilisée comme solvant d'extraction et dans différentes conditions d'extraction : la température d'extraction (40 °C, 50 °C, 60 °C) pendant (20min, 60min et 100 min) et le rapport solide-liquide (1 : 5 g / ml) introduit dans une erlenmeyer de 150 ml.

Après l'extraction pendant une durée et une température choisie, le mélange a été centrifugé pendant 15 à 20 minutes.

Les extraits obtenus ont été séchés dans un four à air chaud à 60-65°C jusqu'à ce que toute l'eau soit évaporée, les boîtes de Pétri ont été placées dans un dessiccateur pour refroidissement et pesée.

Le rendement maximal (12,7 %) a été obtenu à 40 °C pendant 20 minutes [94].

On conclut qu'il est préférable de faire l'extraction à des températures inférieures à 40°C

- **Extraction assistée par ultrasons**

L'extraction assistée par ultrasons est une méthode alternative, qui améliore le taux d'extraction via le mécanisme de cavitation, elle provoque la rupture des parois cellulaires de la matrice végétale et la pénétration du solvant puis la libération des composés bioactifs [95,96].

Les températures élevées de ce processus entraînent la dégradation des composés thermolabiles tels que les bétalaïnes.

Cette méthode augmente les rendements d'extraction dans lequel des rendements optimaux d'extraction de la Bétalaïnes des tiges de betterave séchées : 129 mg de bétacyanines/100 g de poids sec et de 532 mg de Bétaxanthines/100g de poids sec ont été obtenus en appliquant des ultrasons à travers une sonde [72].

La combinaison de la méthode d'extraction assistée par ultrasons avec d'autres techniques peut encore améliorer l'efficacité d'extraction des composés bioactifs.

- **Champ électrique pulsée**

L'extraction aqueuse assistée par champ électrique pulsé à différentes intensités (PEF) des Bétalaïnes à partir de betteraves fraîches est une méthode efficace, économe en énergie et en coûts [96], écologique, qui peut servir d'alternative aux techniques d'extraction conventionnelles.

Ce processus d'extraction a démontré une forte influence sur le rendement d'extraction en Bétanine de 329 % et en vulgaxanthine de 244 % en utilisant 10-30 impulsions à 4,38kV/cm [97].

Par rapport aux autres méthodes d'extraction, les champs électriques pulsés présentent l'avantage de temps du traitement courts, la modification de la perméabilité cellulaire [72] favorisant une dégradation thermique minimale et aide à l'extraction des Bétalaïnes puisque cette classe de pigments a une grande sensibilité à la chaleur [97].

I.3.7. Application

- **Applications alimentaires**

Les Bétalaïnes sont principalement utilisées comme colorants alimentaires dans l'industrie alimentaire. La Bétanine est un colorant alimentaire rouge noté E-162 dans l'Union européenne, ou 73.40 par la Food and Drug Administration (FDA) [80,83].

Les Bétalaïnes peuvent également être utilisées pour colorer les aliments neutres ou peu acides en raison de la grande stabilité de sa couleur dans une gamme de pH compris entre 3 et 7 [85].

Elles peuvent être utilisées dans les aliments surgelés, les produits laitiers à basse température ou les aliments à courte durée de conservation [72,80].

- **Les films alimentaires**

Ou les films comestibles fabriqués à partir de macromolécules biologiques sont considérés comme des matériaux respectueux de l'environnement car ils se dégradent plus facilement que les plastiques synthétiques. Ces films sont des bonnes barrières contre l'humidité, l'oxygène, qui sont capables de préserver la qualité et de prolonger la durée de conservation des produits en empêchant la croissance microbienne, les changements de texture et les réactions chimiques et enzymatiques indésirables.

Les propriétés de ces films dépendent de la composition chimique de la biomatrice, et des pigments peuvent être ajoutés visant à améliorer leurs propriétés [72].

- **Teinture textile**

Les Bétalaïnes sont utilisés en tant que colorants textiles comme l'indic-xanthine extraite des fruits d'*Opuntia ficus-indica*, appliquée sur la laine comme teinture.

Les paramètres suivants ont un effet sur le processus de teinture : la valeur du pH, la durée du processus, la mise en œuvre de différentes températures et la concentration en sel.

Les conditions optimales pour ce processus sont une concentration de pigment de 20 mg/L dans de l'éthanol ou dans de l'eau (80 %, v/v) à 70 °C pendant 90 min avec un pH de 4 et en utilisant des sels tels que $KAl(SO_4)_2$ et $CoSO_4$ pour fixer le colorant [72,77].

- **Teinture cosmétiques**

Les pigments ont été employés dans les produits cosmétiques tels que les Bétalaïnes d'*Hylocereus polyrhizus* ont été utilisées pour développer un rouge à lèvres sans colorants synthétiques, en combinaison avec des huiles : huile d'olive, huile de noix de coco et des graisses végétales [72].

- **Les cellules solaires**

Les Bétalaïnes ont également été appliquées dans des cellules solaires à colorant. La technologie de ce procédé permet de transformer la lumière du soleil en électricité, et l'efficacité de conversion dépend de la capacité du colorant à absorber la lumière du soleil dans le spectre visible et de son affinité à interagir avec le semi-conducteur de dioxyde de titane dans la cellule. L'utilisation de pigments végétaux offre une alternative écologique et renouvelable aux cellules solaires [72,77].

L'efficacité de conversion maximale pour les DSSC à base de Bétalaïne a atteint 3 % [65].

- **Les sondes de microscopie**

Ces pigments ont des propriétés de fluorescence, ils ont également été utilisés comme sondes de microscopie, dans la détection du paludisme, les érythrocytes, les évaluations de l'activité enzymatique de la tyrosinase et le marquage des protéines par condensation de l'acide Bétalamique avec des groupes d'amines libres [72].

- **Mécanisme de défense**

La présence de Bétalaïnes dans les fleurs est intéressante en raison de l'importance de la couleur pour attirer les animaux pour la pollinisation [77].

Partie 4 :
Les argiles

I.4. Argiles

I.4.1. Introduction

Les argiles appartiennent à la famille des phyllo-silicates. Ces minéraux présentent des propriétés physico-chimiques très intéressantes qui justifient leurs applications dans de nombreux domaines comme la cosmétologie, la céramique, le ciment, le domaine pharmaceutique et le domaine environnemental.

Plusieurs définitions, classifications, propriétés sur les minéraux argileux sont exposées dans ce chapitre.

I.4.2. Généralité sur les argiles

À l'origine le mot argile viens du latin '*argilla*' et du grec '*argillos*' qui signifie littéralement « terre blanche », Leurs formation peut être le résultat de plusieurs phénomènes tels que la transformation primaire d'autres matériaux, la re-déposition après le transport de détrit, et le processus hydrothermal ou la diagénèse [98]. Les argiles appartiennent à la famille des phyllo-silicates (feuille de silice en grec), elles désignent des roches sédimentaires, silico-alumineuses, qui résultent de l'altération des roches silicatées sous l'effet de la température et jouent un rôle important dans la fertilité de la terre. Elles sont constituées de plusieurs minéraux notamment les phyllo-silicates, en plus de diverses impuretés cristallines [99], ces impuretés peuvent être des :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite $Fe_2 O_3$, la magnétite $Fe_3 O_4$.
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques [3].

Toutefois la signification du terme argile englobe aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu m$) [98,99].

I.4.3. Caractéristiques des argiles

Ces dernières années les argiles ont sollicitées un grand intérêt de la part de la communauté scientifique et ce, grâce à plusieurs de leurs caractéristiques, on peut en citer :

Leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers sont responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie des argiles, et leurs attribuent des propriétés hydrophiles [99].

I.4.4. Structure des argiles

Les argiles sont des silicates, simples ou complexes, qui sont formés par une association d'un motif de silice SiO_2 , et d'Aluminium Al_2O_3 , leurs particules sont constituées d'un empilement de feuillets (les phyllosilicates) d'une épaisseur de 1nm, dans lesquels on trouve des couches tétraédriques SiO_4 et octaédriques $\text{Al}(\text{OH})_6$, qui sont reliés par des atomes O et OH mis en commun [100].

I.4.4.1. Le feuillet

- **La couche tétraédrique SiO_4**

Les éléments SiO_4 de cette couche sont disposé en suivant la forme d'un tétraèdre où le *Si* se trouve au centre, et les oxygènes se retrouve sur les 4 sommets, chaque tétraèdre est alors relié à 3 de ses voisins par ses 3 oxygènes basaux qui forment la base du tétraèdre. Le dernier oxygène nommé apical est celui qui relie la couche tétraédrique à la couche octaédrique [3,100].

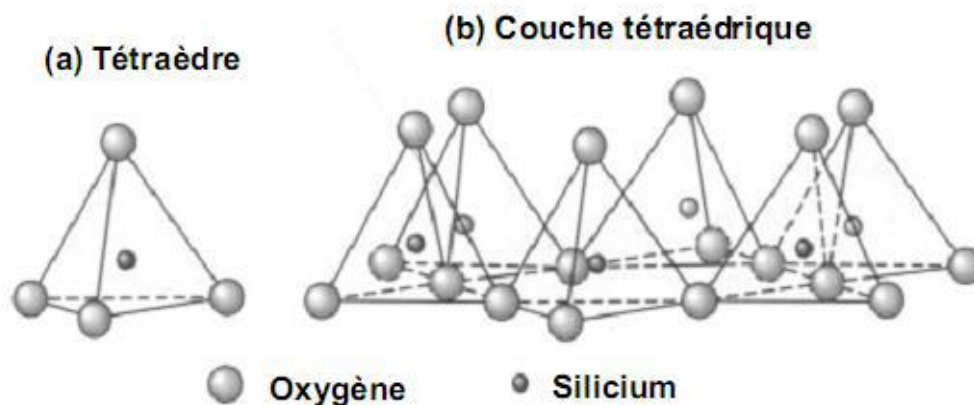


Figure I.4.1 : Représentation d'un tétraèdre de silice (a) et (b) arrangement de tétraèdres en couche tétraédrique [101].

- **La couche octaédrique $AlOH_6$**

Dans cette couche le cation de l'aluminium est situé au centre de l'octaèdre et les 6 oxygènes sont dispersés sur les 6 sommets. Chaque octaèdre est relié par 3 de ses sommets à son voisin.

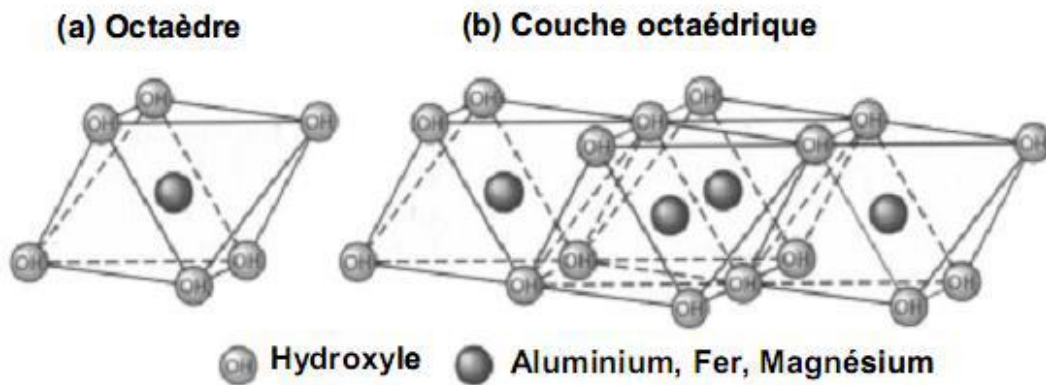


Figure I.4.2 : Représentation d'un octaèdre de silice (a) et (b) arrangement d'octaèdres en couche octaédrique[101].

Les argiles sont formées d'un empilement de feuillet, composé d'une superposition des deux couches, séparées par un espace interfoliaire selon l'ordre de cette superposition il existe 3 types d'argiles :

- **Type 1 :1 (TO)**

Ce type est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique superposées, la cohésion du feuillet est assurée par des liaisons hydrogènes [3] . D'un côté du feuillet se trouve les groupements OH des octaèdres, de l'autre, on trouve les oxygènes basaux de la couche tétraédrique [100].

- **Types 2 :1 (TOT)**

Ce type d'argile possède une structure où une couche octaédrique est placée entre deux couches tétraédrique, les oxygènes basaux de ces couches sont de chaque côté du feuillet.

- **Type 2 :1 :1 : (TOT O)**

Par rapport au second, une autre couche octaédrique est incorporée dans l'espace interfoliaire de ce type.

I.4.4.2. Les charges

Deux types de charges sont portés par les argiles, une charge permanente et une charge variable.

- **La charge permanente**

Cette charge est issue de la structure du minéral, elle est la conséquence d'une substitution iso-morphique, qui peut se produire entre deux cations qui ont une taille et charge similaire lors de l'association des couches tétraédrique et octaédrique, pour certain type d'argile (les smectites, les vermiculites ou les illites) ce déficit de charge est compensé par la présence d'un cation dans l'espace interfoliaire [100].

- **La charge variable**

Cette charge vient des sites amphotères sur les faces latérales des particules, où les liaisons interatomiques peuvent être rompues et laisser les atomes présents capter des Ions H^+ ou OH^- . Elle varie selon le pH [100].

I.4.4.3. L'espace interfoliaire

L'espace interfoliaire est comme son nom l'indique, l'espace entre séparant les feuillets. Il peut être vide ou remplis, il est vide quand la charge des feuillets est neutre, dans le cas d'un déficit de charge l'espace interfoliaire est occupé par des cations dit interfoliaires qui assurent une certaine stabilité électrostatique de l'ensemble et compensent les charges permanentes, les plus fréquent sont le calcium (Ca^{2+}), le magnésium (Mg^{2+}), le potassium (K^+), le sodium (Na^+) et le lithium (Li^+) [98,100].

Certains cations interfoliaire ont la capacité de capter de l'eau, c'est là qu'on parle d'argile gonflante, ces argiles peuvent introduire une quantité d'eau dans leurs espaces interfoliaire, cette quantité varie selon la nature et la charge du cation interfoliaire, la salinité de l'eau, la température, la densité et la localisation des charges dans les feuillets [102,103].

I.4.5. Classification des argiles

La classification des argiles est établie selon les types d'empilement de feuillets, leurs charges, leur espace interfoliaire et la nature des cations interfoliaires[104-106].

La structure et l'épaisseur du feuillet sont les critères classiques utilisés pour la classification des minéraux argileux [99].

Les phyllo-silicates se divisent en quatre groupes qui sont :

- **Minéraux à 7 Å** : Groupe de la kaolinite, de type 1 :1 (T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique dont les sites sont occupés par du silicium associé à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium. Son épaisseur ou sa distance basale est de l'ordre de 7 Å. L'association des feuillets se fait par des liaisons hydrogènes [104,105].

- **Minéraux à 10 Å** : Deux grandes familles pour ce type de minéraux : l'illite et les smectites, de type 2 :1 (T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques contenant du silicium et d'une couche octaédrique contenant de l'aluminium. Son épaisseur est d'environ 10 Å [104,105].

- **Minéraux à 14 Å** : La famille de chlorite, de type (T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å [98].

- **Minéraux inter-stratifiés** :

Ce sont des minéraux argileux dans lesquels il y a alternance des feuillets de nature différente où l'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier d'argiles (où l'empilement des différents types de feuillets (1 :1 et 2 :1) alternent selon des séquences répétitives. Exemple : l'empilement de minéraux inter-stratifiés à deux feuillets : 1 :1/2 :1, 2 :1/2 :1) ou irrégulier d'argiles (où l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, où aucune séquence répétitive ne régit l'alternance des feuillets) [107].

Cette classification est déduite des travaux de McKenzie (1975) et Brindley (1996) [108].

Tableau I.4.1 : la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [99].

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Structure (T = couche de tétraèdres/ O = couche d'octaèdres)
Kaolinites	Kaolinite /Halloysite / Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite / Saponite Beidellite / Nontronite Illite Vermiculite Muscovite / Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.4.6. Les argiles les plus courantes

Les argiles plus importantes et les plus étudiés sont les kaolinites, les illites et les smectites.

I.4.6.1. Les minéraux de la famille de la kaolinite

La Kaolinite, l'halloysite et la dickite sont des minéraux à deux couches. Une couche tétraédrique avec un cœur de silicium et une couche octaédrique avec un cœur d'aluminium.

La kaolinite appartient aux phyllosilicates de type 1/1 ; une argile composée principalement des silicates d'aluminium. Sa formule chimique structurale est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Le feuillet de la kaolinite est neutre, mais elle possède des charges variables sur les faces latérales. L'épaisseur d'une couche T-O mesure environ 7.2 Å [100,105].

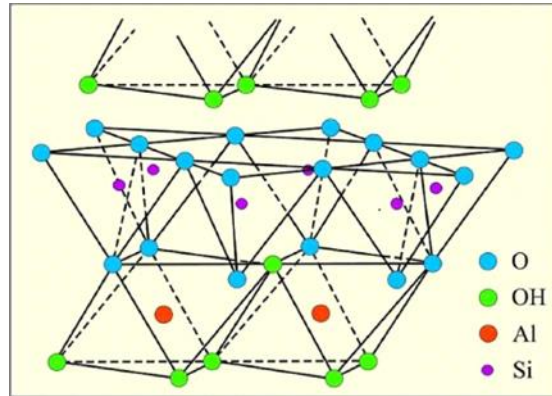


Figure I.4.3 : Représentation schématique de la structure de kaolinite.

- **Propriétés physico-chimiques du kaolin**

- Un minéral non gonflant.
- Ces cristaux élémentaires se présentent sous formes de plaquettes hexagonales.
- Son pH est neutre ou basique.
- Il a un bon pouvoir couvrant (utilisation comme pigment).
- Il est plastique, faiblement réfractaire et faiblement conducteur de chaleur et d'électricité.

- **Applications du kaolin**

Le kaolin a de nombreuses applications industrielles, il est utilisé pour l'industrie du papier (pour le blanchir) et pour la fabrication de la porcelaine et la céramique [105]. Le kaolin entre dans la fabrication des caoutchoucs pour améliorer la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité des produits.

Il est très utilisé aussi comme charge dans les plastiques ; il permet d'obtenir des surfaces plus lisses, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance aux acides [100].

Il est aussi utilisé comme activateur pour tester la coagulabilité du plasma dans certains tests biologiques (temps de céphaline activé), pour le traitement de certains troubles digestifs.

I.4.6.2. Les minéraux de la famille de L'illite

L'illite appartient aux argiles de type 2/1. Ils sont des minéraux constitués de trois couches : deux couches tétraédriques à cœur de silicium et une couche d'octaèdre à cœur d'aluminium. La formule chimique structurale des illites est $KAl_2(OH)_2(AlSi_3(O, OH)_{10})$.

L'espace interfoliaire est de 10 Å [105]. La charge du feuillet est généralement comprise entre 0.6 et 0.9 [100].

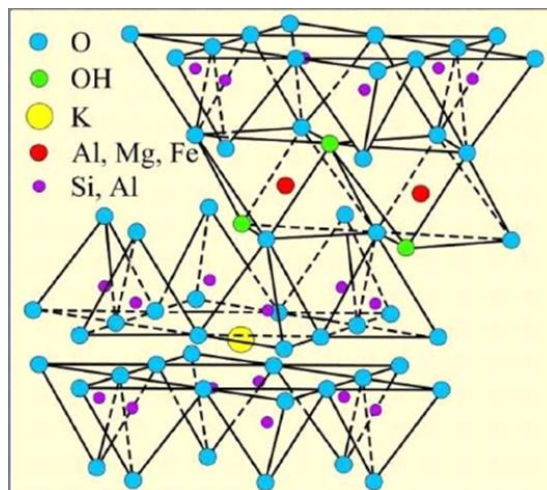


Figure I.4.4 : Représentation schématique de la structure de l'illite

I.4.6.3. Les minéraux de la famille de la Chlorite

Les chlorites existent en forme de grands cristaux dans les roches magmatiques ; elles sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires [109].

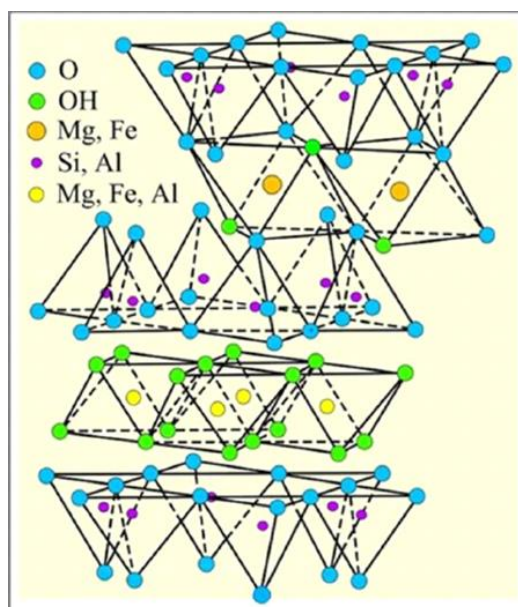


Figure I.4.5 : Représentation schématique de la structure de chlorite

I.4.6.4. Les minéraux de la famille de la smectite

Les smectites sont des phyllo-silicates 2/1 constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus fréquents de ce groupe sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [108].

La formule chimique des smectites est $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'espace interfoliaire est de 14 à 17 Å.

Dans ce groupe, les feuillets sont minces et peu reliés entre eux. Ce type d'argile peut accueillir des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et constituer ce qu'on appelle une argile gonflante.

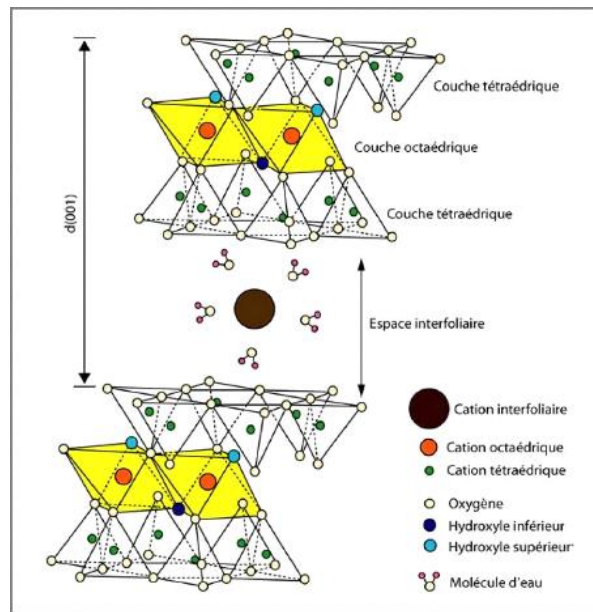


Figure I.4.6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite

A. La bentonite

Le nom de la bentonite fait référence à un gisement de roche argileuse située près de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis, c'est une argile colloïdale très molle, qui contient plus de 75% montmorillonite $[(\text{Ca,Na})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}]$; une argile très gonflante appartenant au groupe des smectites découvertes en 1847 près de Montmorillon en France.

La plupart des bentonites sont générées à partir de l'altération et l'érosion hydrique des cendres volcaniques [99]. On la surnomme « Le minéral aux mille usages » grâce à ses nombreuses propriétés très recherchées dans divers secteurs industriels tels que :

- Une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique, et de gonflement.
- La thixotropie (diminution de la viscosité sous l'effet d'une contrainte mécanique).

L'industrie de la fonderie utilise la plus grande partie de la bentonite, comme liant du sable de moulage ou pour épaissir les fluides de forage. Elle est aussi exploitée dans d'autres domaines comme céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes etc [99].

En Algérie l'ouest algérien possède le plus grand gisement du pays, notamment la carrière de Maghnia (Hammam Bougrara), et celle de Mostaganem, dont les réserves sont estimées respectivement à un million de tonnes et deux millions de tonnes [99].

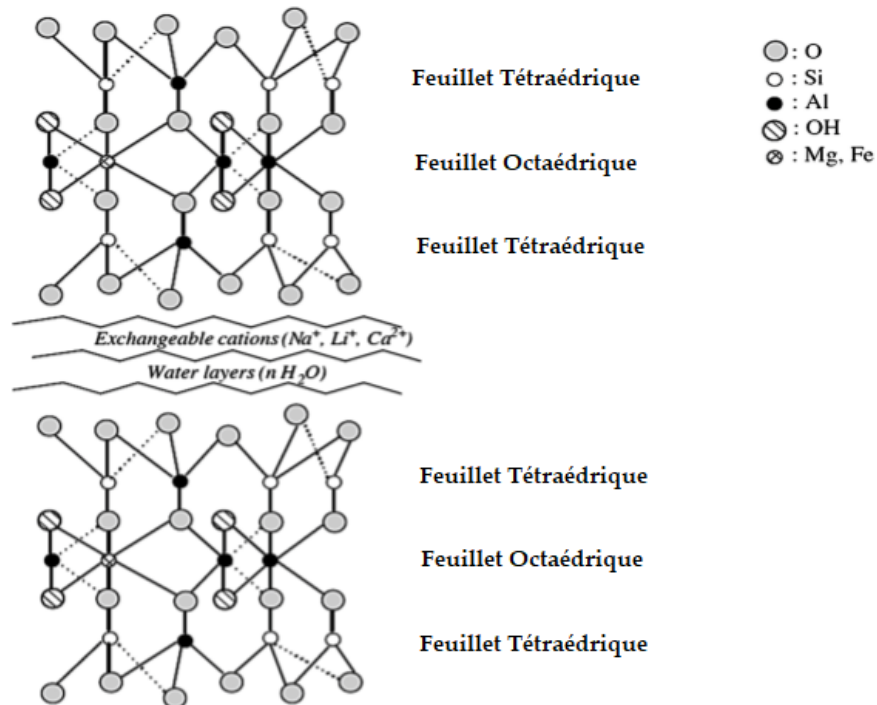


Figure I.4.7 : Structure de la bentonite [110].

I.4.7. Propriété des argiles

Les argiles sont caractérisées par plusieurs propriétés physico-chimiques telles que la forme et la surface spécifique, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la capacité d'échanges cationiques [105].

I.4.7.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est une mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente (une charge négative et située à la surface) et de la charge variable (une charge positive ou négative et située aux bords des feuillets) [111].

Elle mesure le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100g d'argile calcinée, à pH 7. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile (meq/100g).

Tableau I.4.2 : Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses [111].

La capacité d'échange cationique (meq /100mg)	
Smectite	80-150
Vermiculite	120- 200
Illite	10-40
Kaolinite	1-10
Chlorite	<10

I.4.7.2. Propriété de gonflement

Le phénomène de gonflement des argiles en présence d'eau varie d'une famille à une autre.

Toutes les argiles possèdent une capacité de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion des molécules d'eau ou des molécules organiques dans l'espace interfoliaire [105,108].

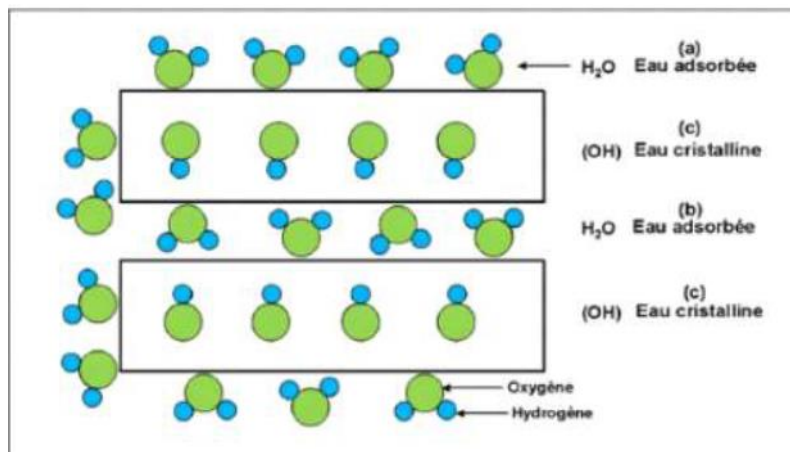


Figure I.4.8 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses.

I.4.7.3. Surface spécifique

La surface spécifique, appelée aussi « Aire massique » [98] représente la surface totale (A_s) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g [105] :

$$S_s = \frac{A_s}{M} (m^2/g) \quad \text{Eq I.4.1}$$

La surface totale des argiles comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Tableau I.4.3 : Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux [112].

Minéral argileux	Surface interne ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface externe ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Surface totale ($m^2 \cdot g^{-1}$)
Kaolinite	0	10- 30	10- 30
Illite	20- 55	80- 120	100- 175
Smectite	600- 700	80	700- 800
Vermiculite	700	40- 70	760
Chlorite	-	100- 175	100- 175

I.4.8. Modification des argiles

Les argiles ont des propriétés hydrophiles[108], elles présentent une grande affinité pour l'eau qui est due à la présence de charges à leur surface [111].

La modification des minéraux argileux augmente l'affinité d'adsorption des minéraux argileux modifiés vis-à-vis des composés organiques.

Cette modification peut être réalisée par :

- Echange cationique

Cette méthode est facile et la plus utilisée, basée sur la capacité d'échange cationique des argiles. Il suffit de remplacer les cations compensateurs (comme Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques contenant une longue chaîne alkyle. Ce squelette carboné rend l'argile organophile ; à une plus grande affinité pour les molécules organiques.

En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les Ions alcalins présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets donc l'espace interfoliaire rend plus grand et l'attraction électrostatique entre les feuillets diminue [108,111].

- Activation acide de l'argile

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile. L'ajout d'une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), est pour but d'augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. Elle fait augmenter la surface spécifique de l'argile par la désagrégation de ses particules, l'élimination de plusieurs impuretés minérales, et l'enlèvement des cations de la couche octaédrique. Ce processus permet de détruire une partie de la structure de l'argile, il enlève le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique et les cations échangeables sont remplacés principalement par les cations d'Al³⁺ et de H⁺ [101].

En fait, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée [104]. Au cours du traitement :

- Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions H⁺.
- La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- Augmentation de la surface spécifique.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif de cette étude est d'élaborer des matériaux composés d'argile intercalé et d'un photosensibilisateur issus d'un déchet alimentaire, les épluchures de betteraves rouges.

Ces matériaux sont préparés à partir de la co-adsorption du photosensibilisateur sur la surface de l'argile.

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les produits et les matériaux utilisés pour l'extraction du pigment à partir de la matière végétale, et la préparation des argiles photosensibilisées, et dans une seconde partie le protocole expérimental suivie, et les techniques de caractérisation des matériaux.

II.2. Produits et matériaux utilisés

- **La bentonite naturelle (NBt)**

Dans cette étude, la bentonite naturelle a été récoltée dans l'ouest algérien, plus précisément dans la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) [100], fournie par l'Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux (ENOF) [99].

Tableau II.1 : Composition chimique de la bentonite brute utilisée [99].

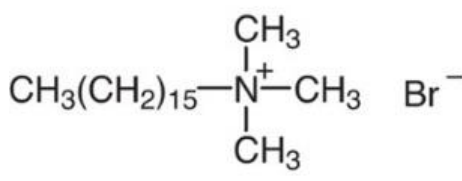
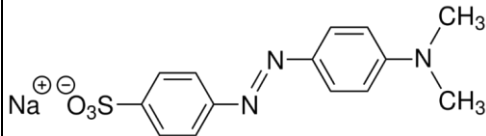
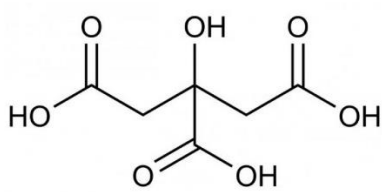
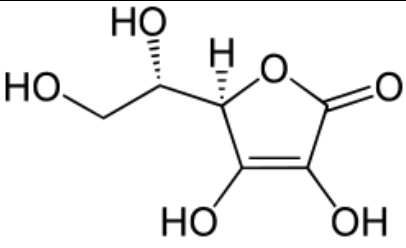
Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	As	PAF
% en poids	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

PAF : perte au feu à 900 °C.

- **Produits utilisés**

Les produits utilisés ont été résumé dans le tableau (II.2) suivant :

Tableau II.2 : produits chimiques utilisés au cours de l'expérience.

Nom du produit	Structure chimique	Propriétés physico-chimique
<p>Bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB)</p> <p>Un tensioactif hydrocarbonés cationique [99].</p> <p>Formule brute: CH₃(CH₂)₁₅N(CH₃)₃Br</p>	 <p>Figure II.1 : structure chimique du CTAB</p>	<p>M = 364.5 g/mol</p> <p>Pf = 240 °C</p> <p>Aspect : Poudre blanche</p> <p>Solubilité : Soluble dans l'eau et l'éthanol</p>
<p>Le Méthyle Orange (MO) : hélianthine ou orange III</p> <p>Colorant azoïque</p> <p>Formule brute : C₁₄H₁₄N₃NaO₃S</p>	 <p>Figure II. 2 : structure chimique du Méthyle Orange</p>	<p>M = 327,33 g/mol</p> <p>D = 1,28</p> <p>pKa = 3.39</p> <p>Pf = 300°C</p> <p>Aspect : Cristaux orange</p> <p>Soluble dans l'eau</p>
<p>Acide citrique (Ac)</p> <p>Acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique</p> <p>Acide tricarboxylique</p> <p>Formule brute C₆H₈ O₇</p>	 <p>Figure II.3 : structure chimique d'acide citrique</p>	<p>M = 192.12 g/mol</p> <p>D = 1.66</p> <p>pKa = 3.13</p> <p>Pf = 153 °C</p> <p>Aspect : Poudre blanche</p> <p>Soluble dans l'eau.</p>
<p>Acide ascorbique (Aa)</p> <p>Acide organique (antioxydant)</p> <p>Formule chimique : C₆H₈O₆</p>	 <p>Figure.II.4 : structure chimique de l'acide ascorbique</p>	<p>M = 176.13 g/mol</p> <p>D = 1.65</p> <p>pKa = 4.1, 11.8</p> <p>Pf = 189 à 193°C</p> <p>Aspect : Cristaux blanc</p> <p>Facilement soluble dans l'eau, Soluble dans l'éther éthylique, l'éther de pétrole, le toluène et le chloroforme.</p>

II.3. Protocole expérimental

II.3.1. Extraction du pigment à partir des betteraves rouges

- **Préparation de la matière végétale**

Pour réaliser l'extraction, la matière végétale choisie (les betteraves rouges) doit être préparée. Tout d'abord 500g de betteraves rouges sont lavées à l'eau et brossées soigneusement afin d'éliminer toutes les impuretés présentes à leur surface. Ensuite elles sont épluchées pour récupérer les pelures et les tiges, qui seront légèrement broyées puis séchées à température ambiante à l'abri de la lumière. Une fois parfaitement sèches, les miettes de betterave sont conservées dans des boîtes hermétiques jusqu'à utilisation.



Figure II.5 : Betterave rouge (épluchure) forme fraîche, broyée et sèche

- **Extraction des pigments par macération à froid**

Les bétalaïnes responsable de la couleur rouge/violette des betteraves sont très sensibles à la chaleur, elles se dégradent si la température dépasse les 50°C, c'est pour cette raison qu'on préfère opter pour une macération à température ambiante (21°C) sous agitation, qu'on réalisera avec trois différents solvants avec un rapport de matière végétale : solvant (1 :5).

1. Eau
2. Eau/Ethanol : Avec un rapport 1 :1 (v : v)
3. Eau/Acides : Mélange de 5ml d'eau avec un faible pourcentage d'acides organiques, 0.5% d'acide citrique et 0.1% d'acide ascorbique.

Chaque 20 minutes le mélange est filtré, puis le résidu est replongé dans les mêmes conditions pendant 20 autres minutes ; l'opération est répétée jusqu'à disparition de la coloration de la solution (au totale 7 extractions ont été réalisés).



Figure II.6 : Filtration de mélange réactionnel

Grace à l'évaporateur rotatif le solvant est évaporé à une température de 35°C pour ne pas dégrader le pigment, sous une rotation de 195 rpm.

Une fois sec le pigment est pesé, puis récupéré et conservé à l'abri de la lumière.

Le rendement d'extraction est calculé par la relation suivante :

$$R_{(\%)} = \frac{\text{Masse du pigment obtenue}(g)}{\text{Masse initiale de betterave}(g)} \times 100 \quad \text{eq II.1}$$

II.3.2. Modification des argiles

II.3.2.1. Intercalation des argiles

La propriété hydrophile de la bentonite utilisée, la rend inexploitable comme tel dans le traitement des eaux, on procède alors à l'intercalation de la bentonite avec du CTAB. La préparation des organoargiles se déroule en suivant les étapes suivantes. Tout d'abord, 5 grammes d'argile sont dispersés dans 500 millilitres d'eau, et laisser sous agitation pendant 24heures. Cette étape permet de faire gonfler l'argile. Puis une solution de CTAB à une concentration de 0,03M (préparée en dissolvant 1,09 gramme de CTAB dans 100 millilitres d'eau) est ajoutée goutte à goutte. La suspension est ensuite agitée pendant 12 heures supplémentaires à température ambiante [3].

Après les 12 heures d'agitation, l'argile intercalée est soigneusement lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Ensuite, elle est centrifugée à 6000 tours par minute pendant 20 minutes afin de séparer la partie solide de la phase liquide. La fraction solide de l'argile est

ensuite récupérée et séché dans une étuve pendant 24 heures à une température de 40°C [3]. Une fois complètement sèche, l'argile est tamisée sur un tamis de porosité de 0,43 µm [3].

La poudre obtenue à l'issue de cette étape est notée Cta-Bt,

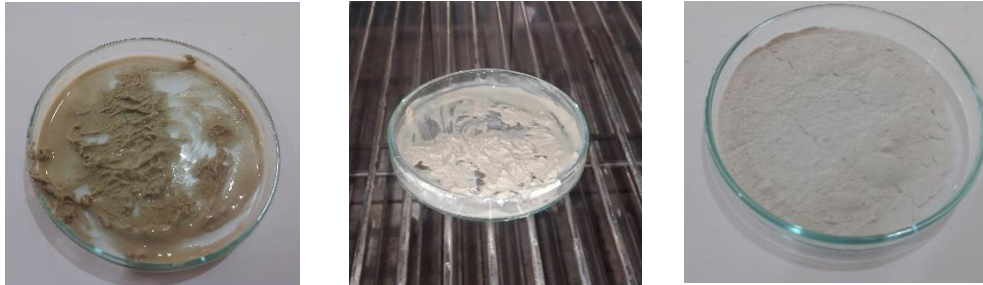


Figure II.7 : Argile intercalée humide et sèche

II.3.2.2 : Cinétique d'adsorption du pigment sur la bentonite modifiée

L'étude de la cinétique d'adsorption va nous permettre de connaître la quantité maximale du pigment adsorbé par l'argile, et ainsi fixé la durée optimale pour la co-insertion du photosensibilisateur. Plusieurs solutions contenant 1 g de Cta-Bt et 100 ml d'eau sont préparées dans des flacons ombrés à pH naturel. Ensuite, différentes quantités de pigment sont ajoutées à ces solutions, à savoir 10 mg, 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg et 300 mg. Une fois les pigments ajoutés, les flacons sont placés dans un secoueur et agités à une vitesse de 220cpm pendant 1 heure [3]. À intervalles de 5 minutes, des prélèvements sont effectués et soumis à une analyse par spectroscopie UV-VIS à une longueur d'onde spécifique, $\lambda_{\max} = 538$ nanomètres, qui correspond à la longueur d'onde d'absorption des bétalaïnes.

La quantité de pigment adsorbé par unité de masse d'argile à l'instant t est calculé de la manière suivante :

$$Q_{\text{ads}} = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad \text{eq II.2}$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité de colorant adsorbé au temps t. m : Masse de matériau (g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

V : Volume de la solution (L)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L).

II.3.2.3 : Co-insertion du photosensibilisateur

Le pigment extrait des betteraves est utilisé comme photosensibilisateur, on réalise alors une adsorption de ce pigment à différentes concentrations sur notre argile intercalée Cta-Bt. Dans un premier temps, 1 g d'argile Cta-Bt est mélangé avec 100 ml d'eau dans des flacons ombrés. Différents pourcentages massiques de pigment (Pg/argile) sont ensuite introduits dans les flacons pour préparer des solutions à différentes concentrations, allant de 1% à 30%. Les flacons contenant les solutions sont ensuite placés dans un secoueur et agités à une vitesse de 220 cpm pendant 1 heure. Après l'agitation, le produit obtenu est centrifugé plusieurs fois afin de récupérer toute l'argile présente. Ensuite, l'argile est séchée à une température de 30°C pendant 24 heures. Une fois les poudres d'argile complètement sèches, elles sont tamisées sur un tamis de porosité de 0,43 μm . Enfin, les poudres d'argile tamisées sont conservées dans des boîtes sombres, à l'abri de la lumière.

Les pourcentages massiques sont de : 1% 5% 10% 15% 20% 25% 30%
Chaque poudre est notée % Pg-Cta-Bt.

II.3.3. Photodégradation

II.3.3.1 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Pour cette partie le méthyl orange est utilisé comme polluant, l'établissement de la courbe d'étalonnage consiste à préparer en premier lieu une solution mère d'une concentration de 30 mg/l, à partir de laquelle des solutions filles sont préparées par une série de dilutions successives (allant de 0 à 15 mg/l) au même pH.

Les solutions sont ensuite analysées par spectroscopie UV-Vis à la longueur d'onde maximale du colorant au pH choisie $\lambda_{\text{max}}=505\text{nm}$.

• Principe et montages

Pour enclencher la photosensibilisation lors de la photo-dégradation du colorant, il est nécessaire d'exposer notre solution à une source de lumière en présence d'oxygène moléculaire, pour réaliser ça, on choisit de tester trois modes d'exposition différentes :

- Une exposition à une lampe visible de sodium à haute pression (1000 watts), avec un injecteur d'air : dans ce cas l'irradiation lumineuse provient de la lampe et l'oxygène de l'injecteur d'air

- Une exposition au soleil avec l'injecteur d'air : dans ce cas l'irradiation lumineuse provient du soleil et l'oxygène de l'injecteur d'air
- Une exposition au soleil sans injecteur d'air : dans ce cas l'irradiation lumineuse provient du soleil et l'oxygène de l'air présent dans l'atmosphère

- **Détermination du temps d'équilibre d'adsorption**

Lors de la photodégradation, l'adsorption des différentes espèces sur la surface du support est une étape essentielle, nous avons alors jugé utile d'étudier avant de procéder à la photodégradation, la capacité d'adsorption de notre matériau Pg-Cta-Bt en l'absence d'irradiation lumineuse.

Une quantité de 25mg de chaque poudre, a été dispersé dans 50 mL d'une solution de méthyl orange à différentes concentrations (10mg/l, 30mg/l). Cette suspension est réalisée à différent pH et à température ambiante, dans l'obscurité totale. L'adsorption a été réalisée pendant 24h, en réalisant des prélèvements réguliers. Les échantillons prélevés sont ensuite filtrés à l'aide d'un filtre Millipore d'un diamètre de 0,45 µm pour éliminer les particules du matériau hybride utilisé. Les échantillons filtrés sont ensuite soumis à une analyse par spectrométrie UV-Vis pour établir une courbe de cinétique d'adsorption et déterminer la quantité maximale de polluant adsorbé par notre matériau.

- **Tests de photodégradation**

Lors de cette étape les tests ont été réalisés pour chaque pourcentage de poudre préparée, avec deux concentrations différentes de méthyl orange (10mg/l, 30mg/l), sous les trois différents modes d'exposition ; en variant le pH. Les tests sont réalisés sur un lit fixe sans agitation.

Une quantité de 25 mg de %Pg-Cta-Bt est ajoutée à 50 ml d'une solution de méthyl orange à des concentrations de 10 mg/l et 30 mg/l, à des pH de (3, 6.5, 10). La suspension est ensuite laissée dans l'obscurité pendant 2 heures, pour établir l'équilibre adsorption-désorption. Une fois la durée écoulée la solution est exposée à une irradiation lumineuse selon les trois modes d'exposition différents, pendant 90min, en réalisant des prélèvements chaque 30min, les solutions prélevées sont ensuite filtrées à l'aide d'un filtre Millipore d'un diamètre de 0,45 µm pour éliminer les particules du matériau hybride restantes.

Les solutions sont ensuite analysées par spectroscopie UV-Vis pour déterminer les absorbances et calculer le rendement de photodégradation.

Les pourcentages de dégradation du méthyl orange, ont été calculés à l'aide de l'équation suivante :

$$R_{(\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{eqII.3}$$

Avec :

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

C : Concentration au temps t (mg/L).

A_0 : Absorbance initiale du polluant (Abs).

A : Absorbance au temps t .

II.3.4. Méthodes de caractérisation

La caractérisation des différentes poudres a été réalisée par la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR), la diffraction des Rayons X, et la Microscopie électronique à balayage (MEB).

- **Diffraction des rayons X(DRX)**

La DRX est un outil utilisé dans la caractérisation des matériaux cristallin. Elle permet d'identifier la nature des minéraux argileux composant les phases argileuses ainsi que les minéraux qui leurs sont associés (impuretés). La technique de diffraction des rayons X a pour but la détermination de l'état de cristallisation des matériaux [101,113]. Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{eq.II.4}$$

Avec :

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé(la lumière incidente (A°))

d : Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin (Distance interréticulaire) (A°)

θ : Angle de réflexion ou de diffraction - L'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans (θ°)

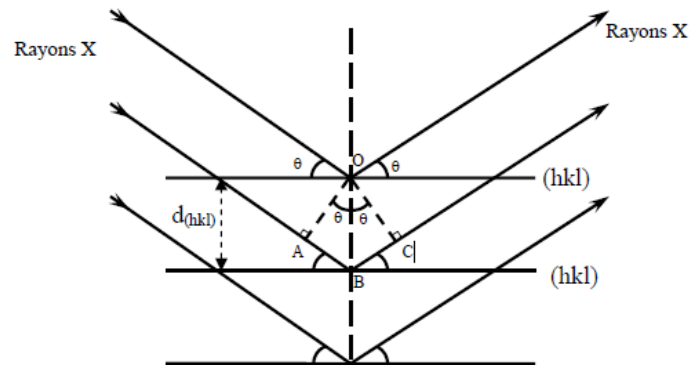


Figure II.8 : Illustration loi de bragg

L'analyse a été réalisée avec un appareil D8 ADVANCE, BRUKER AXS, travaillant sur une radiation $K\alpha_1$ du cuivre avec $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

- **La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR-ATR)**

La réflectance totale atténuée (ATR) est la méthodologie d'échantillonnage la plus utilisée pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Cette technique a été utilisée pour distinguer les différents types de minéraux argileux et pour en déduire des informations concernant leur structure, leur composition et les changements structuraux après leurs modification chimique, et pour étudier les groupes fonctionnels de différentes poudres (Cta-Bt et Pg-Cta-Bt) [114].

Dans l'échantillonnage ATR, la lumière infrarouge (IR) traverse un cristal, et est totalement réfléchi en interne au moins une fois à l'interface cristal-échantillon ; et la lumière réfléchi se déplace vers le détecteur FTIR. Lors de la réflexion interne, une partie de la lumière infrarouge se déplace dans l'échantillon, où elle peut être absorbée. C'est ce qu'on appelle l'onde évanescente. La profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon est définie par la différence d'indice de réfraction entre l'échantillon et le cristal ATR.

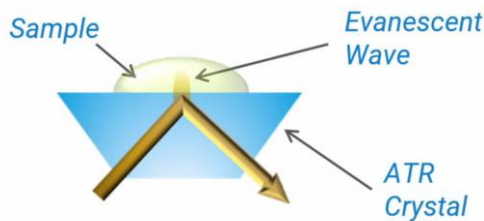


Figure II.9 : Mode de fonctionnement du FTIR-ATR

Il existe différents modes de FTIR :

- Le FTIR en transmission : qui exige une préparation de l'échantillon dans un matériau transparent aux infrarouges (pastille de KBr, cellule de NaCl ou de CIF_2 .)
- Le FTIR en réflexion ou en réflectance totale atténuée (ATR) : ces modes ne nécessitent aucune préparation, juste le prélèvement d'une partie de l'échantillon.

L'ATR présente plusieurs avantages :

- Préparation minimale de l'échantillon ; placez l'échantillon sur le cristal et collectez les données.
 - Nettoyage rapide et facile.
 - Analyse d'échantillons dans leur état naturel (pas besoin de chauffer, de presser en pastilles ou de broyer pour collecter les spectres).
 - Excellent pour les échantillons épais ou fortement absorbants (caoutchouc noir)
- **Microscopie électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse et une technique d'observation de surface pouvant fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide.

Le MEB est basé sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et une matrice cristalline, qui permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans plusieurs domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux [101].

La structure des échantillons de la bentonite naturelle et des argiles modifiées a été observée avec un microscope électronique à balayage de marque Electro- Scan E 3.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III. Résultats et discussion

III.1. Introduction

Plusieurs photosensibilisateurs synthétiques ont déjà été étudiés dans la décontamination des eaux usées. Cependant leur utilisation à grande échelle peut avoir certaines limites, notamment en raison de leurs caractères résistants à la biodégradation, qui en cas de relargage de ces derniers dans la nature, peut causer des problèmes et générer une pollution secondaire.

Ce travail a pour objectif, l'étude de la photodégradation des polluants organiques, à l'aide d'un photosensibilisateur naturel, extrait d'un déchet alimentaire.

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs, à l'extraction du pigment, la caractérisation des matériaux, et à la photodégradation du méthyl orange.

III.2. Extraction du pigment

III.2.1 : Stabilisation du pigment

Les bétalaïnes étant très sensibles à la lumière, à la chaleur, et peu stable en solution aqueuses, l'extraction a été réalisée à l'abri de la lumière, à température ambiante, en utilisant trois types de solvants différents pour choisir le solvant qui permet la meilleure stabilité :

. Eau

. Eau-Ethanol

. Eau+ acides,

Deux jours après l'extraction on remarque la dégradation des deux produits extraits avec de l'eau uniquement, et avec le mélange eau : éthanol. La couleur de l'extrait vire au marron ce qui confirme la dégradation des bétalaïnes présente dans le pigment.

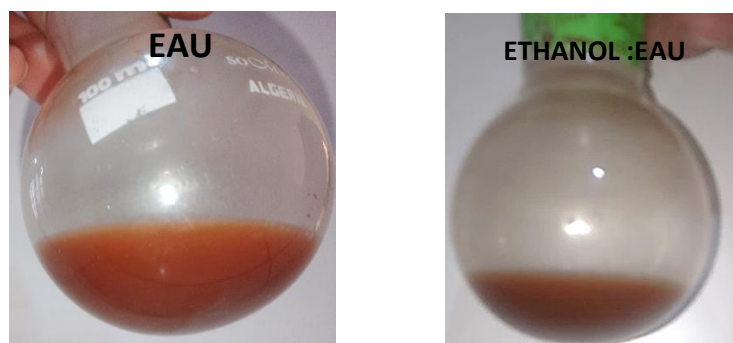


Figure III.1 : Dégradation de l'extrait réalisé avec les deux premiers solvants

En revanche pour le troisième solvant, eau + acides organique, on ne remarque aucune dégradation même au-delà d'une semaine de conservation, la couleur de la solution reste violette-rouge, ce qui confirme le rôle important des acides organique pour réduire l'oxydation du pigment et ainsi assurer sa stabilité et ralentir sa dégradation [86].

La présence des bétalaïnes est confirmé par la spectroscopie UV-Vis, par la présence d'un pic d'absorbance maximale à 538nm, ce pic est caractéristique des bétacyanines les composés responsables de la couleur rouges des bétalaïnes [84].



Figure III.2 : Extrait obtenue avec le solvant « eau-acides organiques »

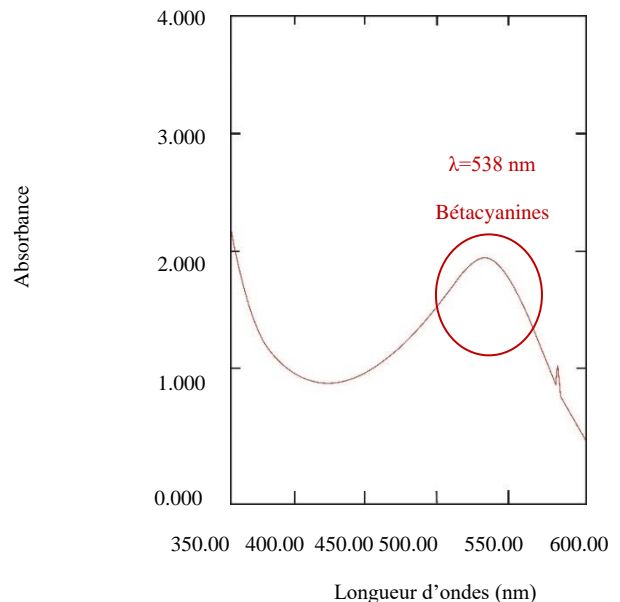


Figure III.3 : Spectre UV-Vis du pigment

On en déduit alors, que le meilleur solvant est le troisième : **Eau+ 0.5% Ac +0.1%Aa.**

Le produit obtenu après évaporation a un aspect visqueux, collant, expliqué par la forte présence de sucre dans la betterave



Figure III.4 : Aspect de l'extrait de betterave

Le rendement obtenu en utilisant ce solvant est de :

$$R_{(\%)} = \frac{2.15}{4} \times 100 = 53.75\%$$

III.3. Préparation et caractérisation physico- chimique des argiles modifiées

III.3.1. Caractérisation physico-chimique des argiles modifiées

III.3.1.1. Analyse par spectroscopie FTIR-ATR

Les poudres (15% Pg- Cta-Bt, 30% Pg Cta-Bt) ont été analysées par spectroscopie FTIR-ATR, ainsi que le pigment brut.

Les spectres FTIR -ATR des poudres modifiées du pigment brut sont représentés dans la figure III.5.

La présence d'une bande d'adsorption très large $3700-3000\text{cm}^{-1}$, dans le spectre du pigment brut est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison $-\text{OH}$ de la molécule H_2O , et peut être expliquer par l'humidité présente dans le pigment.

Les bandes d'absorptions situées entre $3620- 3000 \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristique de la bentonite, elles sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons $-\text{OH}$ de la couche tétraédrique (3620cm^{-1}), et aux vibrations de valence OH-Fe^{+3} (3440cm^{-1}) qui élargissent la bande d'adsorption de la bentonite [115,116].

La bande intense observée à 1030 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan [117].

Les deux bandes d'absorptions observés dans les deux spectres des poudres (15% Pg- Cta-Bt, 30% Pg Cta-Bt), à 2930cm^{-1} et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements méthyles $-\text{CH}_2$ et méthylène $-\text{CH}_3$, caractéristique du CTAB [118], et nous permettent de confirmer que le tensioactif est bien co-adsorbé par la bentonite.

L'insertion du pigment sur la bentonite intercalée est confirmée par la présence des deux bandes d'absorptions entre $1640-1420 \text{ cm}^{-1}$ attribuées aux fonctions $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{N}$.

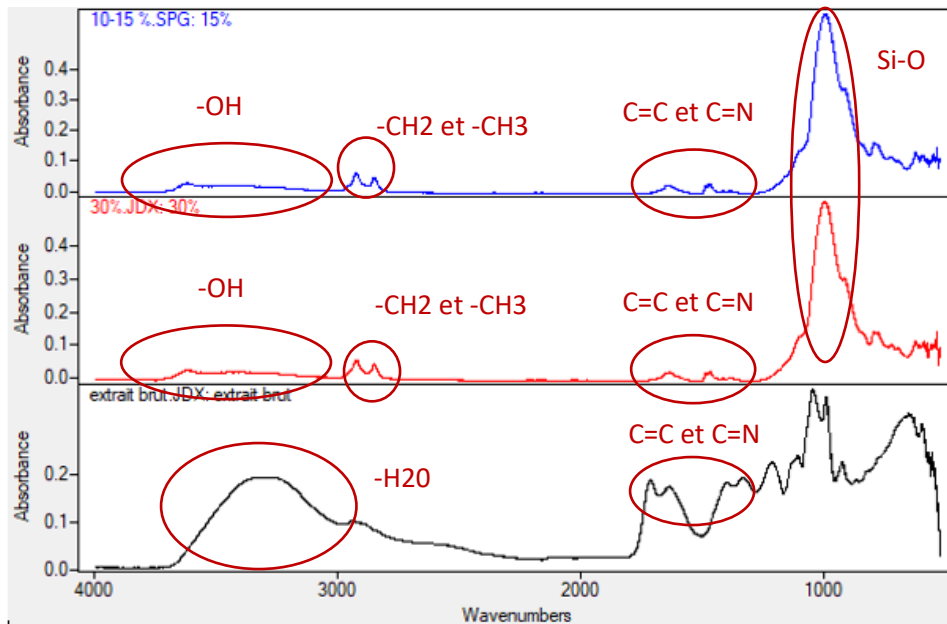


Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR de l'extrait brut et la bentonite modifiée.

III.3.1.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage

Le MEB va nous permettre d'étudier la morphologie des matériaux utilisés.

La surface de la bentonite naturelle (Figure III.6(A)) présente une surface rugueuse irrégulière, sous forme de paillettes de faible porosité. Après intercalation de la bentonite avec le bromure de Cetyltriméthylammonium (Figure III.6. B), on remarque une légère augmentation de la porosité, et une répartition plus uniforme des particules.

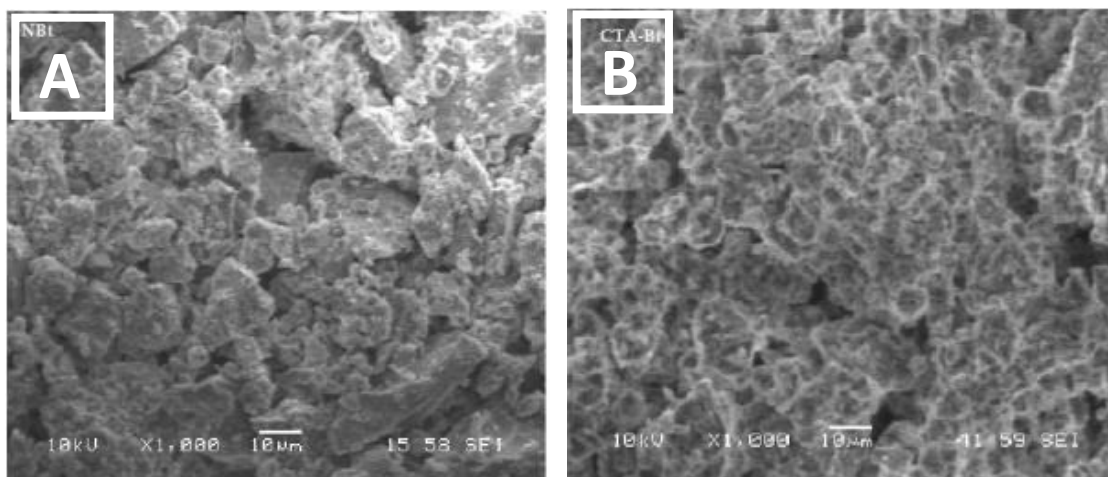


Figure III.6 : Image MEB de la bentonite naturelle (A) et la bentonite co- adsorbée par le CTAB (B)

L'adsorption du pigment sur la bentonite co- adsorbée par le CTAB (Figure III.7) préserve la porosité de l'argile. La structure est agglomérée sous forme de paillette. On peut constater que sur les matériaux de 30Pg-Cta-Bt, la taille des pores varie entre 1µm et 11µm.

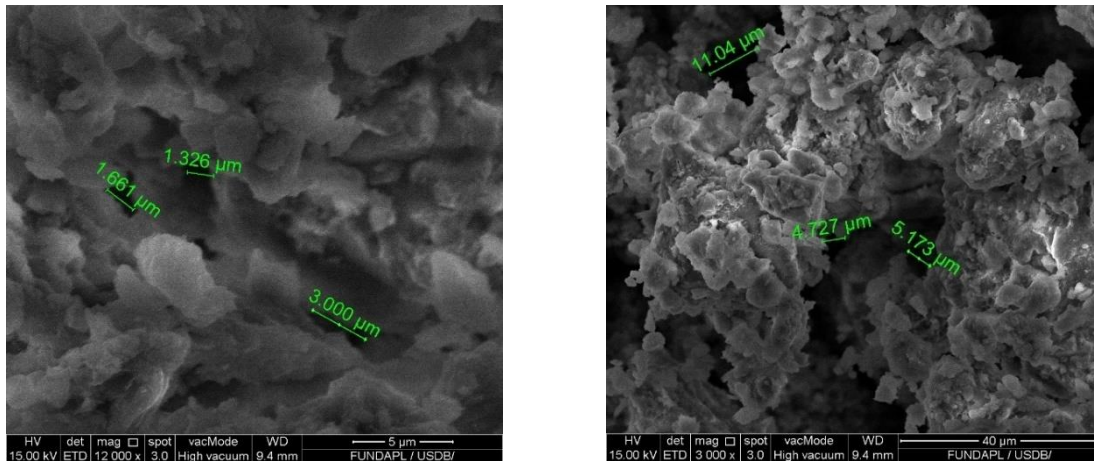


Figure III.7 : Dimensions des pores du matériau (poudre de 30Pg-Cta-Bt)

III.3.1.3. Analyse par diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des différentes poudres %Pg-Cta-Bt (1%, 10%,20%,30%), sont donnés dans l'intervalle angulaire $2 < 2\theta < 40$, et sont représentés dans les Figures suivantes :

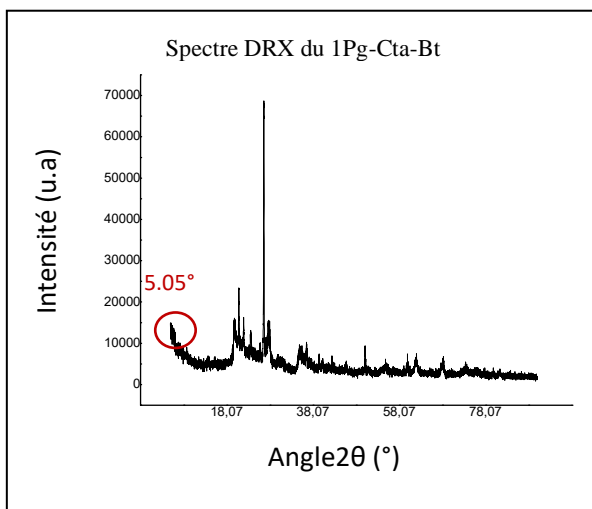


Figure III.8 : spectre DRX du 1Pg-Cta-Bt

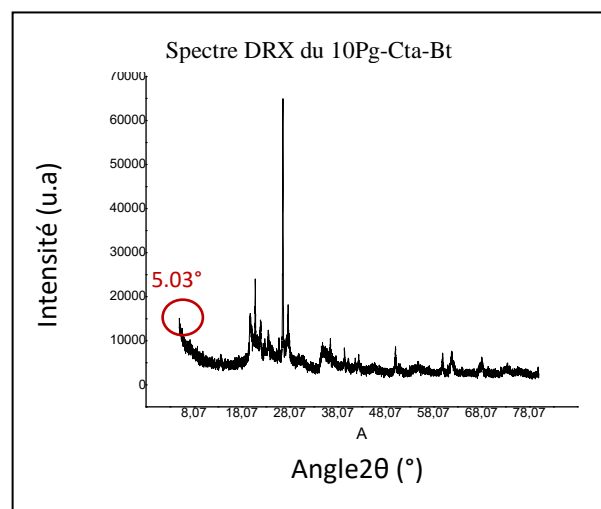


Figure III.9 : spectre DRX du 10Pg-Cta-Bt

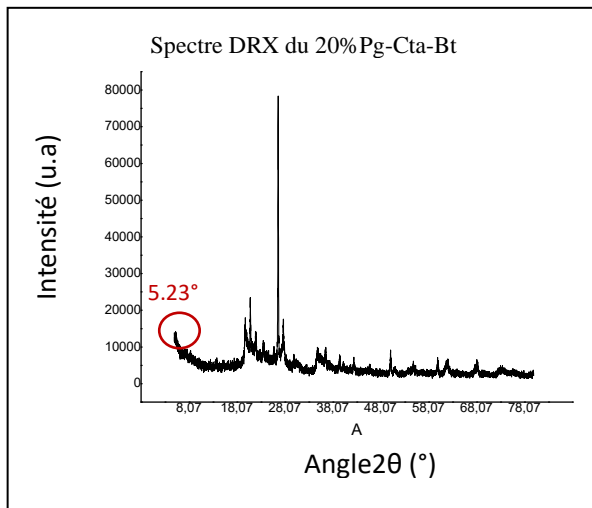


Figure III.10 : spectre DRX du 20Pg-Cta-Bt

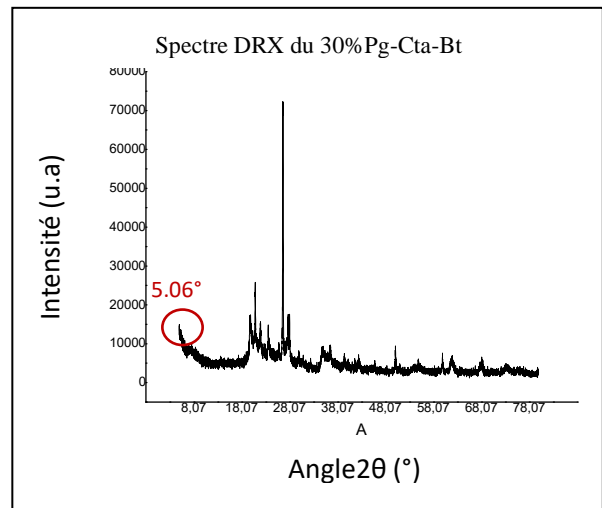


Figure III.11 : spectre DRX du 30%Pg-Cta-Bt

La distance interréticulaire de chaque poudre est calculée par la loi de Bragg et donne les résultats suivants :

Tableau III.1 : distance interréticulaire des poudres Pg-Cta-Bt (1%, 10%,20%,30%).

Poudres	1%Pg-Cta-Bt	10%Pg-Cta-Bt	20%Pg-Cta-Bt	30%Pg-Cta-Bt	Bentonite naturelle
2 θ	5.06	5.03	5.02	5.01	6
Distance interréticulaire (Å°)	17.45	17.55	17.58	17.62	14.71

La présence du tensioactif (CTAB) et du pigment conduit à une augmentation considérable de la distance interréticulaire de 14.71Å° pour la bentonite naturelle [119], à 17.5 en moyenne pour tous les pourcentages d'argile modifiée. Ce qui indique que le CTAB utilisé a bien été intercalé dans l'espace interfoliaire de la bentonite [118].

III.3.2. Facteurs influençant la préparation des argiles photosensibilisées

III.3.2.1. Cinétique d'adsorption du pigment sur l'argile intercalée (Cta-Bt)

Le résultat de la cinétique d'adsorption du pigment sur la bentonite intercalée Cta-Bt est présenté dans la figure III.12 :

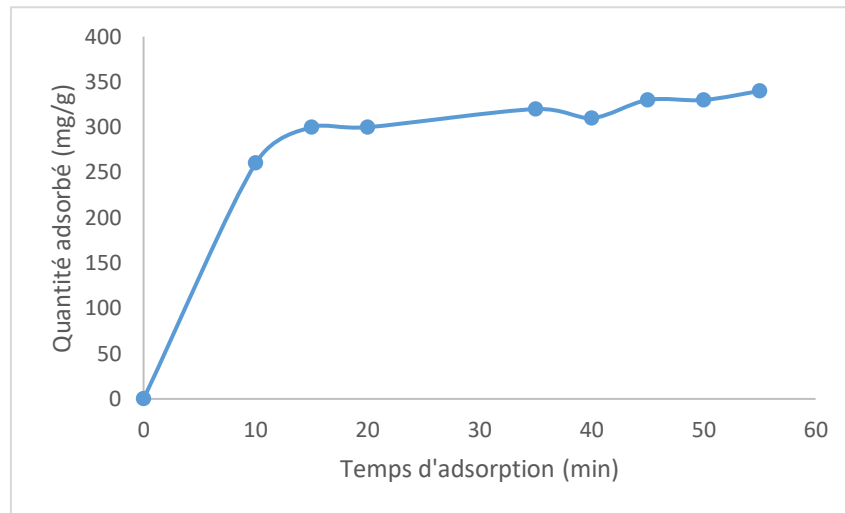


Figure III.12: Cinétique d'adsorption du pigment (1g/l) sur la Cta-Bt à T ambiante

La courbe représente la quantité de pigment adsorbé par quantité d'argile (mg/g) en fonction du temps. D'après la figure la quantité adsorbée du pigment augmente rapidement au début du contact (au bout de 10 min environs), puis s'équilibre lentement. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est d'environ $Q_{ads}=330\text{mg/g}$.

L'étude de la cinétique nous a permis d'opter pour un temps de co-adsorption optimisé de 1 h.

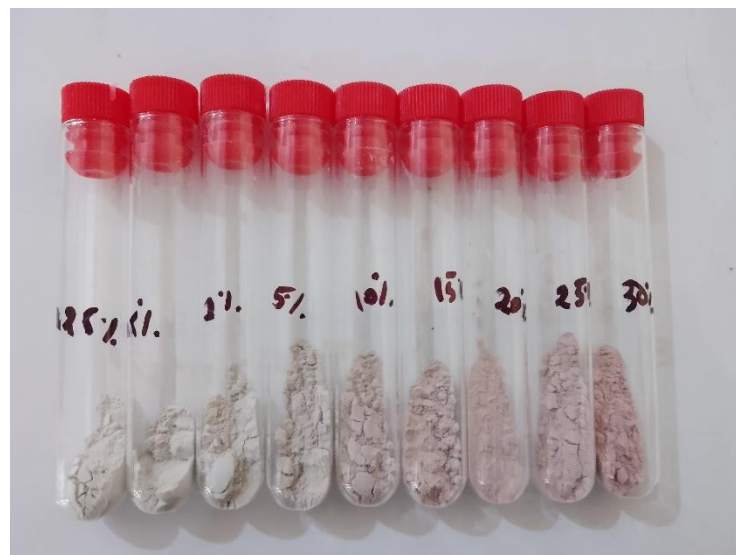


Figure III.13 : Aspect des différents pourcentages d'argiles modifié

III.4. Cinétique d'adsorption du polluant sur l'argile modifiée (Pg-Cta-Bt)

Avant de procéder à la photodégradation, un contact est établi entre la Pg-Cta-Bt et la solution polluante pendant une certaine durée dans l'obscurité, pour établir l'équilibre d'adsorption-désorption.

Pour déterminer cette durée nous réalisons une cinétique d'adsorption sur 24 heures, présenté dans la figure suivante.

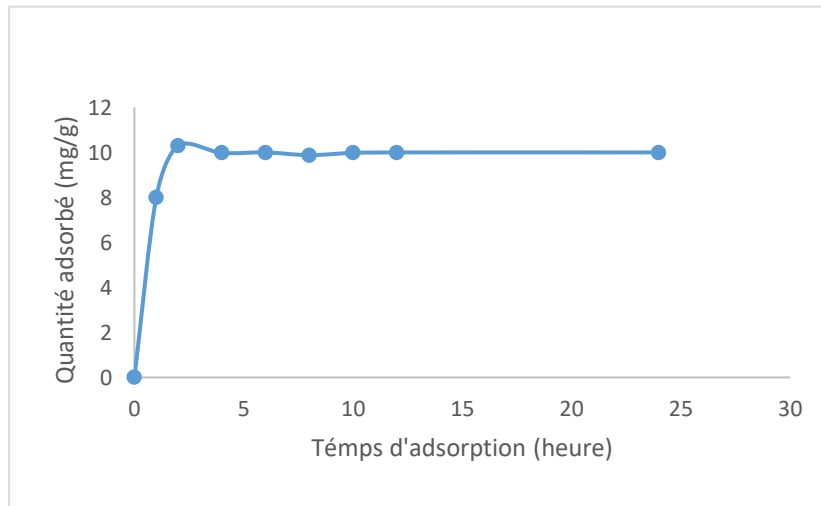


Figure III.14 : Cinétique d'adsorption du méthyle orange à 24h

D'après la figure, la quantité adsorbée du polluant augmente rapidement au bout de deux heures de contact, puis se stabilise lentement. La quantité maximale adsorbée à l'équilibre est d'environ $Q=10\text{mg/g}$.

L'étude de la cinétique nous a permis d'opter pour un temps d'adsorption optimisé de 2 h.

III.5. Tests de photodégradation

Les tests de photodégradation sont réalisés sur deux différentes concentrations de méthyle orange (10mg/l – 30mg/l).

Les essais de toutes les poudres sont effectués sur un lit fixe en mode continue selon trois modes d'expositions, une exposition à une lampe visible de 1000w avec un injecteur d'air, une exposition aux rayons solaires avec un injecteur d'air, et une exposition aux rayons solaires sans injecteur d'air.

Les poudres sont mises en contact avec la solution polluante dans l'obscurité pendant deux heures à un $\text{pH}=3$ avant chaque test de photodégradation, pour établir l'équilibre adsorption-désorption.

La photodégradation du méthyl orange seul sans l'ajout d'un photosensibilisateur a été étudié par Peng Chen et Yumeng Liang, les résultats ont démontré que le méthyle orange sans ajout, ne se dégrader pas sous irradiation lumineuse [120].

Selon les études menées sur le sujet le pH optimal du méthyl orange est de 3, à cette valeur le pH est inférieur au pKa ce qui confirme la présence de la forme moléculaire du méthyl orange [3]. Le pH=3 est aussi choisie pour la stabilité du photosensibilisateur [75].

Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier différents paramètres à savoir : le temps d'irradiation, la concentration initiale en polluant, et le pH de la solution, pour optimiser les conditions opératoires.

- **Influence du temps d'irradiation**

Les résultats de la photodégradation de 10mg/l et 30mg/l de MO sur 25 mg des %Pg-Cta-Bt en fonction du temps d'irradiation, sous les 3 différents modes d'expositions sont illustrés dans les tableaux suivants :

TableauIII.2 : Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air ».

Taux de photodégradation (%)			
Temps d'irradiation (min)	30	60	90
1% Pg Cta-Bt	50.48	58.57	59
5% Pg- Cta-Bt	62.57	74.85	76.02
10% Pg Cta-Bt	68.43	86.15	87.98
15% Pg- Cta-Bt	88.05	90.10	90.80
20% Pg- Cta-Bt	42	80	83
25% Pg- Cta-Bt	17	46.3	54.66
30% Pg- Cta-Bt	20.6	40.65	45.85

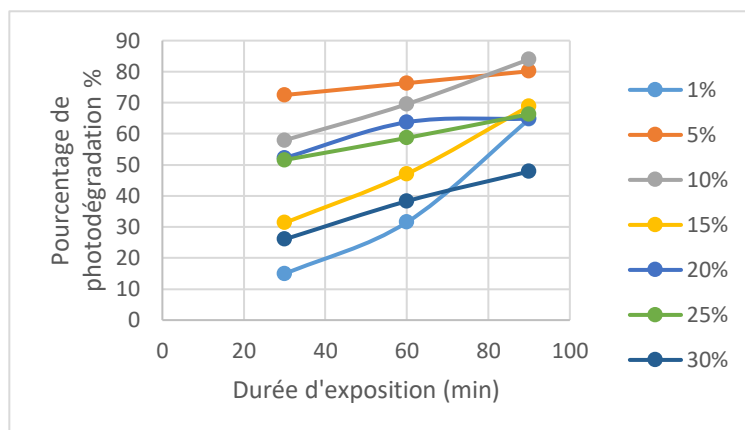


Figure III.15 : Cinétique de la photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air »

La courbe représente l'évolution de la dégradation du méthyl orange (10mg/l) par les différentes poudres en fonction du temps, sous le premier mode d'exposition (lampe + injecteur d'air), les résultats obtenus montrent de très bons pourcentages de photodégradation pour la majorité des poudres, avec un rendement maximal de 90.8% après 90min d'exposition, obtenue avec la 15%Pg-Cta-Bt.

On remarque aussi que pour les poudres avec les plus hauts pourcentages (20 %, 25%, 30%) la photodégradation augmente très lentement au début du processus, et leurs taux de dégradation après 90mins sont moins satisfaisant, notamment pour les 25%, 30%, ceci peut être due à la saturation de l'argile par le photosensibilisateur.

Tableau III.3: Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air »

Taux de photodégradation (%)			
Temps d'irradiation (min)	30	60	90
1% Pg-Cta-Bt	78.62	83.33	90.47
5% Pg- Cta-Bt	82.66	95.38	95.88
10% Pg- Cta-Bt	76.55	85.55	87.98
15% Pg- Cta-Bt	76.78	80.35	80.35
20% Pg- Cta-Bt	63.51	93.43	93.43
25% Pg- Cta-Bt	73.32	76.55	78.36
30% Pg- Cta-Bt	25	35.47	45.83

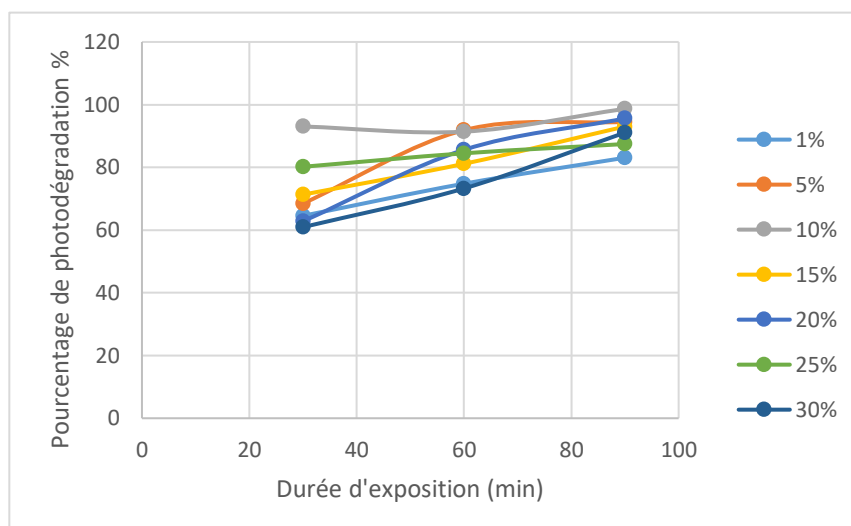


Figure III.16 : Cinétique de la photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg des %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air »

Lors de l'utilisation du deuxième mode d'exposition (soleil + injecteur d'air) on remarque une légère augmentation du rendement (~ 5%), avec un taux maximal de 95.88%, obtenue avec la 5%Pg-Cta-Bt.

Tableau III.4 : Taux de photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil »

Temps d'irradiation (min)	Taux de photodégradation (%)		
	30	60	90
1% Pg- Cta-Bt	64.56	74.80	83.07
5% Pg- Cta-Bt	68.47	91.87	94.54
10% Pg- Cta-Bt	91.39	93.04	98.67
15% Pg- Cta-Bt	71.31	81.14	93.03
20% Pg- Cta-Bt	62.8	85.6	95.6
25% Pg- Cta-Bt	80.19	84.48	87.45
30% Pg- Cta-Bt	60.95	73.28	91.09

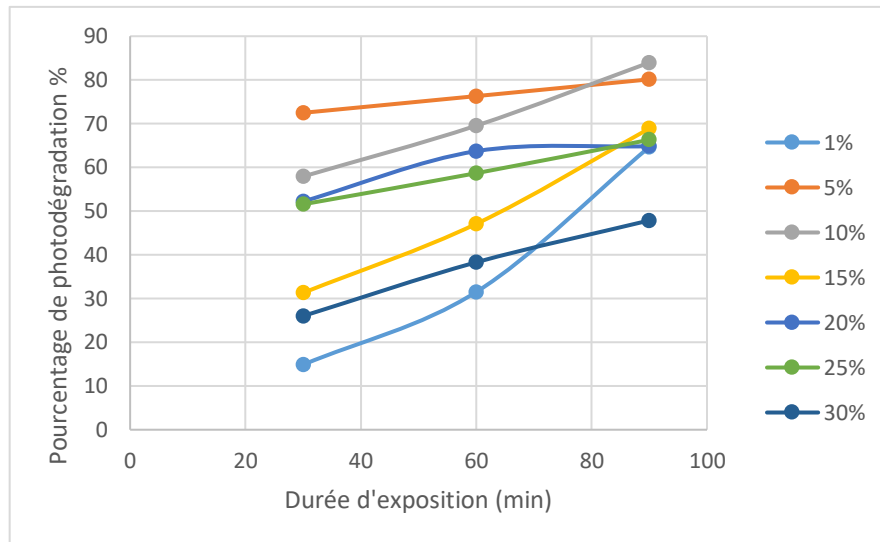


Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation du MO (10mg/l) sur 25 mg des %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil »

Le 3^{ème} mode d'exposition présente les meilleurs résultats, avec un taux de dégradation maximale de 98.67%, obtenue par la 10%Pg-Cta-Bt.

Tableau III.5 : Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %- Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air »

Temps d'irradiation (min)	Taux de photodégradation (%)		
	30	60	90
1% Pg- Cta-Bt	66.24	71.33	74.01
5% Pg- Cta-Bt	57.79	68.72	69.36
10% Pg- Cta-Bt	86.88	89.98	92.65
15% Pg- Cta-Bt	74.39	75.56	79.48
20% Pg- Cta-Bt	45.41	54.77	57.63
25% Pg- Cta-Bt	48.99	62.19	64.84
30% Pg Cta-Bt	57	75.11	77.58

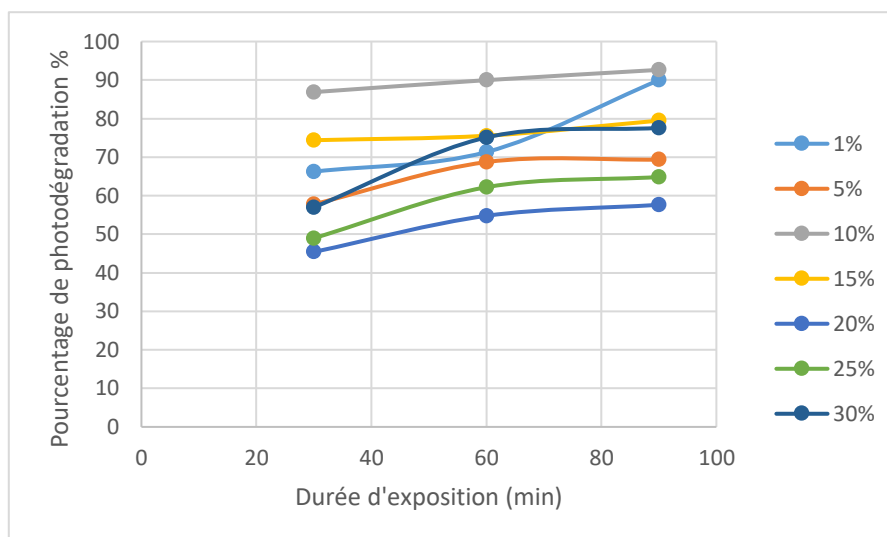


Figure III.18 : Cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition à la lampe + injecteur d'air »

Les courbes représentent l'évolution de la dégradation du méthyl orange (30mg/l) par les différentes poudres en fonction du temps, sous le premier mode d'exposition, les données obtenues montrent des taux de dégradation très satisfaisant allant de 57.63% à 92.65% après 90min d'exposition, le meilleur résultat est obtenu par la 10%Pg-Cta-Bt.

TableauIII.6 : Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air »

Temps d'irradiation (min)	Taux de photodégradation (%)		
	30	60	90
1% Pg- Cta-Bt	59.49	68.23	69.36
5% Pg- Cta-Bt	49.53	50.69	54.21
10% Pg- Cta-Bt	52.41	59.48	66.55
15% Pg- Cta-Bt	51.25	56.73	60.03
20% Pg- Cta-Bt	75.50	78.18	79.04
25% Pg- Cta-Bt	75.39	78.29	83.70
30% Pg- Cta-Bt	10.4	10.9	10.9

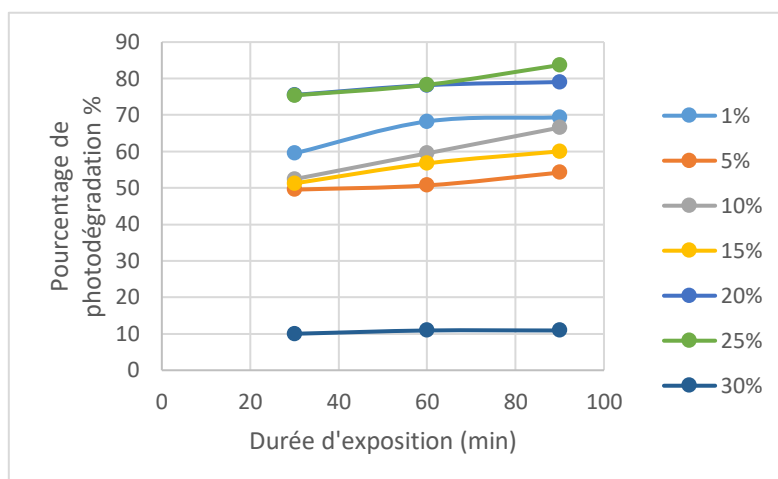


Figure III.19 : Cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil + injecteur d'air »

Contrairement aux valeurs obtenues avec la solution de 10mg/l, le deuxième mode d'exposition de la solution de 30mg/l a donné de légers moins bons résultats que la photodégradation par lampe ; avec un taux maximal de 83.70%.

Tableau III.7: Taux de photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil »

Taux de photodégradation (%)			
Temps d'irradiation (min)	30	60	90
1% Pg- Cta-Bt	14.87	31.5	64.66
5% Pg- Cta-Bt	72.48	76.3	80.13
10% Pg- Cta-Bt	57.92	69.54	83.97
15% Pg- Cta-Bt	31.31	47.08	68.89
20% Pg- Cta-Bt	52.22	63.71	64.85
25% Pg- Cta-Bt	51.56	58.67	66.31
30% Pg- Cta-Bt	26.01	38.29	47.86

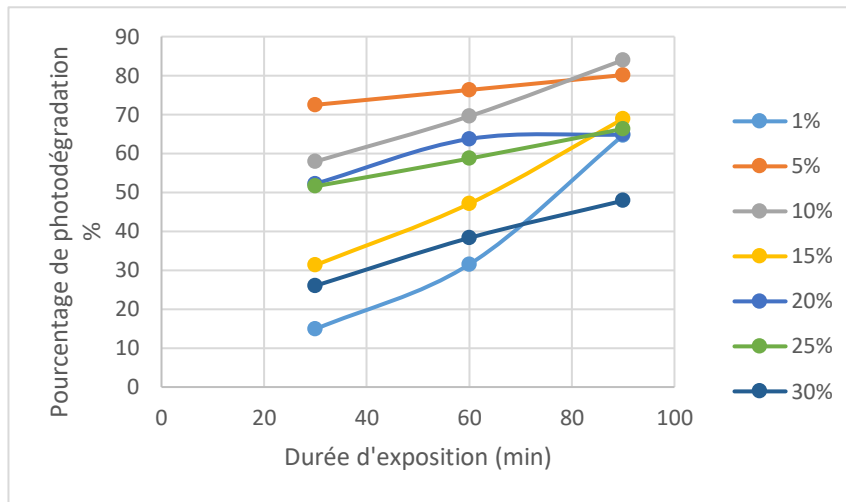


Figure III.20 : cinétique de la photodégradation du MO (30mg/l) sur 25 mg de %Pg-Cta-Bt en fonction du temps, « exposition au soleil »

Les résultats exposés dans le tableau et les courbes, montrent des résultats satisfaisants de dégradation au bout de 90min, avec une augmentation lente en début de dégradation, expliqué par la forte stabilité du méthyl orange à la lumière visible [120]. Le rendement maximal de 83.97% a été obtenu avec la 10% Pg- Cta-Bt.

- **Influence de la concentration initiale du méthyl orange sur la photodégradation**

Cette étude a été effectuée en faisant varier la concentration initiale du polluant de 10 et 30 mg/l, en maintenant les autres paramètres constants ; pH optimal =3 et 25mg de la poudre 10Pg-Cta-Bt, en l'exposant au soleil uniquement.

La figure III.21 représente l'évolution du taux de photodégradation en fonction du temps, pour les deux concentrations de méthyl orange.

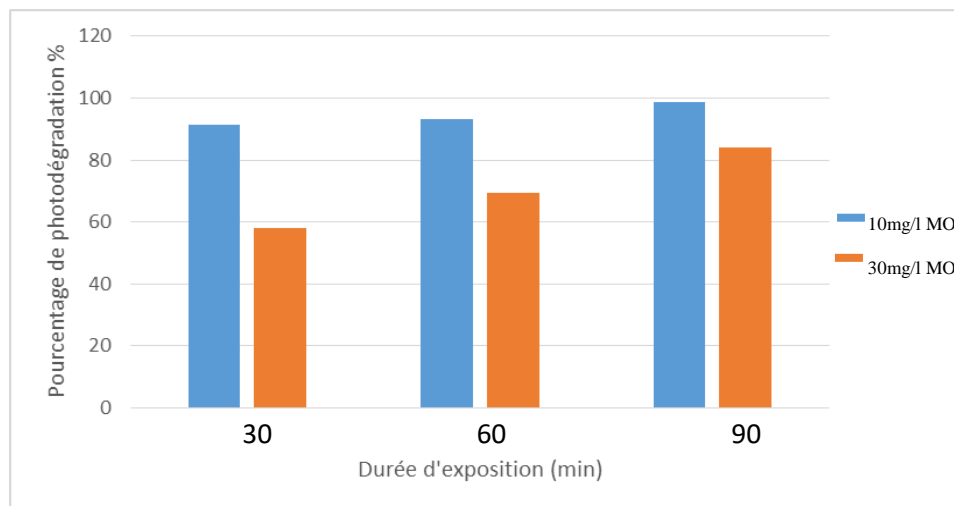


Figure III.21 : Evolution de la photodégradation du MO en fonction de la concentration

La comparaison entre les deux résultats met en évidence que la dégradation du méthyl orange, devient plus significative à mesure que sa concentration initiale diminue. Le taux de dégradation est de 98.67% pour une concentration de 10mg/l, et de 83.97% pour une concentration de 30mg/l, au bout de 90min d'exposition. On peut donc dire que le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du colorant, cette diminution peut s'expliquer par la saturation de la surfaces des argiles par le polluant, qui entraine en conséquent une diminution de la capacité d'absorption de la lumière visible par le photosensibilisateur (effet écran) [119,121,122].

- **Influence du pH de la solution sur la dégradation du méthyl orange**

La variation du pH joue un rôle essentiel dans le processus de dégradation ; pour cette raison nous avons jugé utile de réaliser trois tests de dégradation du méthyl orange sur la 10Pg-Cta-Bt a différents pH (3, 6.5, 10), les résultats de la photodégradation sur une durée de 90mins sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau III.8 : Taux de la photodegradation du polluant à différentes pH (3, 6.5, 10)

pH	3	6.5	10
Rendement de la photodégradation % du MO (10mg/l)	98.67	69.48	4.55
Rendement de la photodégradation % du MO (30mg/l)	83.97	40.42	10.57

D'après les résultats présentés dans le tableau, on peut remarquer que le pourcentage de dégradation est plus important à un pH=3, ce résultat peut être expliqué par la stabilité du pigment à ce pH [75], et la présence de la forme de la forme moléculaire du méthyl orange

Au pH=10, on remarque que la dégradation est très faible, ce phénomène peut être expliqué par la dégradation du photosensibilisateur à des pH supérieurs à 8 [75].

- **Test de réutilisation**

Le test de réutilisation a été réalisé sur la 5%Pg-Cta-Bt, sous le premier mode d'exposition (lampe + injecteur d'air), dans une solution de méthyl orange de concentration de 10mg/l, les résultats sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau III.9 : Taux de dégradation de la poudre 5Pg-Cta-Bt réutilisée

Durée (min) Nombre de réutilisation	30	60	90
1 ^{ere} utilisation	62.57	74.85	76.02
2 ^{eme} utilisation	10.51	28.26	30.68

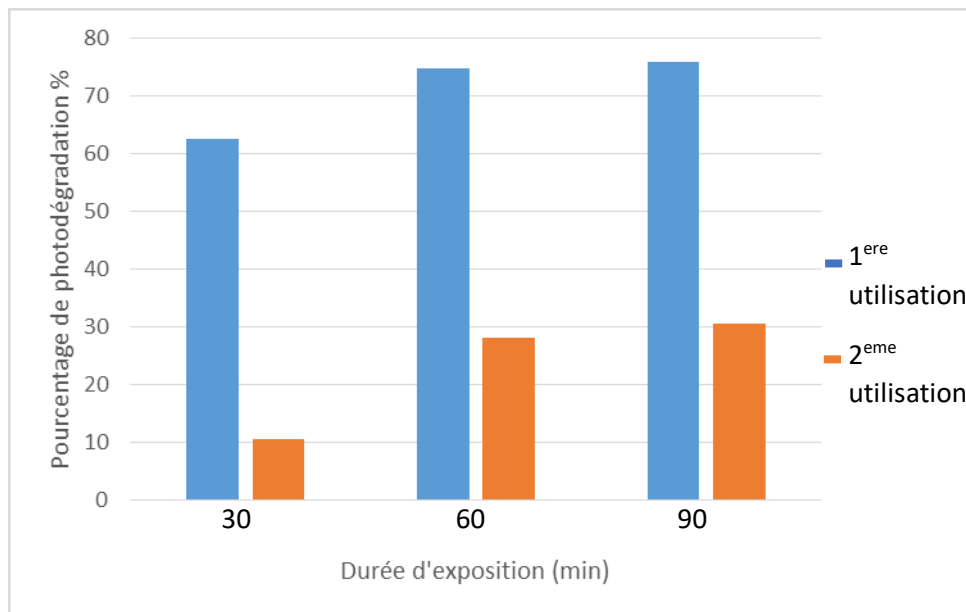


Figure III.22 : Pourcentage de photodégradation de la poudre 5Pg-Cta-Bt réutilisée

Cette diminution significative de 46% environ, est expliquée par la perte de quantité de poudre lors de sa récupération par centrifugation, la quantité de la poudre diminue drastiquement lors de la première réutilisation, et au bout de la 2^{ème} réutilisation la poudre disparaît complètement. Ce problème nous mène à envisager une mise en forme de cette poudre pour favoriser sa réutilisation. Plusieurs études ont été menées sur le sujet, et ont proposé des mises en forme comme, les films de polymère [3], les capsules [123], et ont donné des résultats satisfaisants.

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail de recherche était d'aborder une étude sur l'adsorption et la photodégradation par photosensibilisation des colorants organiques (MO) dans l'eau, sous une irradiation de lumière visible en utilisant des argiles modifiées, co-adsorbé avec différents pourcentages d'un pigment extrait d'un déchet alimentaire (les épluchures de betteraves), sous forme de poudre.

Dans un premier temps l'extraction du pigment à partir des betteraves a été réalisé par macération à froid avec de l'eau, en addition avec des acides organiques pour la stabilisation du pigment, sous ces conditions le rendement d'extraction du pigment brut obtenu est de $R=53.2\%$.

Avant de réaliser une co-insertion du pigment sur la bentonite, elle a été modifiée par un surfactant, afin de la rendre hydrophobe/ organophile. Les différentes poudres préparées dans cette étude ont été caractérisées par différentes techniques spectroscopiques, microscopiques et structurales (DRX, MEB, FTIR-ATR, UV-Vis).

A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- Les matériaux préparés %Pg-Cta-Bt se caractérisent par des propriétés hydrophobiques et organophiliques intéressantes et leur espaces interfoliaires est de l'ordre de 1.75 nm.
- La co-insertion du photosensibilisateur (Pg) dans la composition des argiles hydrophobes (Cta-Bt) est confirmée à travers les méthodes suscitées (FTIR-ATR, DRX).

Les tests de la photodégradation sur le méthyle orange, ont été évalués en établissant des courbes de cinétiques d'adsorption et de photodégradation, réalisés selon trois modes d'expositions différents et nous ont permis d'accéder aux informations et conclusions suivantes:

- Le temps de pseudo-équilibre obtenus par les poudres d'argile photosensibilisées est de l'ordre de 2 heures.
- Les quantités adsorbées du polluant sur les différentes poudres présentent des taux très faibles ($Q_{ads}=10\text{mg/g}$), ce qui élimine l'hypothèse de l'adsorption du polluant sur l'argile au lieu d'une photodégradation.
- La cinétique de photodégradation du méthyle orange par les différents matériaux %Pg-Cta-Bt, montre la supériorité des poudres de 5%, 10% et 15% avec des taux de photodégradation respectifs de 98.67%, 93.03%, 95.6%, pour le troisième mode d'exposition.
- Aux faibles concentrations de polluant (10mg/l), le mode d'exposition avec le meilleur rendement (98.67%) est le troisième mode, avec une exposition aux rayons solaires sans injecteur d'air.

- En augmentant la concentration du polluant (30mg/l), le mode d'exposition avec le meilleur rendement (92.65%) est le premier mode, avec une exposition au rayonnement d'une lampe de sodium avec un injecteur d'air.
- La photodégradation est meilleure en termes de rendement, pour les faibles concentrations de polluant.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être poursuivie afin d'obtenir de meilleur résultat pour les plus hautes concentrations de polluant, et pour proposer la réutilisation des matériaux en réalisant une mise en forme.

Perspectives :

Les résultats obtenus dans cette étude nous offrent un grand nombre de perspectives :

- La mise en forme des matériaux (encapsulation, granulation, élaboration de films de polymères ...etc).
- L'utilisation d'autres déchets alimentaires pour l'extraction du photosensibilisateur.
- L'amélioration du processus de co-insertion du photosensibilisateur sur le support.
- L'utilisation d'un autre support tel que le sable.

Bibliographie

- [1] Chergui Souâd Bouafia (2010). "Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels". Thèse de doctorat en Génie des procédés. Université Paris-Est. Université Saad Dahlab de Blida (Algérie),
- [2] tiaibia Mohammed (2019), "Traitement des eaux résiduelles d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu". Thèse de doctorat .Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent
- [3] ZEFFOUNI, Z., & CHEKNANE, B. (2020)." ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR DES FILMS D'ARGILE PONTEE ORGANOPHILE ELABORES PAR VOIE SOL-GEL" . Thèse de doctorat . Université Yahia Farès de Médéa.
- [4] Xueming Chen, Guohua Chen, Po Lock Yue . (2000)."Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation". Separation and Purification Technology 19 (1-2): 65-76.
- [5] Barriuso, E., Calvet, R., Schiavon, M., & Soulas, G. (1996). "Les pesticides et les polluants organiques des sols ". Etude et gestion des sols, 3(4), 279-296.
- [6] Djidel, M. (2008). "Pollution minérale et organique des eaux de la nappe superficielle de la cuvette de Ouargla (Sahara septentrional, Algérie) ". Thèse de doctorat .Université Badji Mokhtar.
- [7] B. Zielinska, J. Grzechuslka, A.W. Morawski, (2003)." Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂-Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25 " Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry .157 , 65–70..
- [8] Berland, J. M., & Juery, C. (2002). "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau". Document technique FNDAE.14 :71.
- [9] Laustriat, G. (1986). "Molecular mechanisms of photosensitization". Biochimie, 68(6), 771-778.
- [10] DeRosa, M. C.; Crutchley, R. (2002) "Photosensitized singlet oxygen and its applications". J. Coord. Chem. Rev. 233: 351-371.
- [11] Galière, T. (2016). "La photothérapie dynamique: principe et applications" thèse de doctorat .Université Toulouse III-Paul Sabatier.

- [12] Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Mais en ligne le 22 décembre 2000, consulté le 08 janvier 2009..
- [13] AFNOR, (1994). "Détermination du pH (NF ISO 10390)". Qualité des sols. 1: 339-347.
- [14] ZEID, M. S., BEN SACI, A., & DIF, A.(2022). "Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption de quelques colorants sur charbon actif " thèse de doctorat .Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [15] Boussadia, F. Z., & Amali, H. (2018). " Traitement des eaux usées de l'entreprise Algal+ par méthode électrochimique (électrocoagulation)" thèse de doctorat .Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.
- [16] M. Sperandi,(1998) . "Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées". Thèse de doctorat Génie des procédés, INSA, Toulouse.
- [17] Boumesrane, A., & Bounour, O. (2015). " L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO₂UV)" thèse de doctorat.université de kasdi Merbah Ouargla.
- [18] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson,(1998). "the biotechnology approach to colour removal from textile effluent". JSDC .114: 38-41.
- [19] S.E. Manahan, (1994). "Environmental chemistry". Guide Book, Lewis Publisher Pakistan.71: 675-704
- [20] Hamidani, M., & Djerad, S. (2022). "Décoloration du méthyl orange en présence du cuivre via un procédé Fenton-like hétérogène". Université Badji Mokhtar - Annaba .28(2) : 46-54.
- [21] P. Servais,(1999). "La matière organique dans les milieux naturels". Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées .49.
- [22] M.A. Brown, S.C. Devito, (1993). "predicting azo dye toxicity. Critical review in environ". Sc. And techn.12 :405-414.
- [23] S.J. Clup, F.A. Beland, R.H. Heflich, (2002). "Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green". Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis .506-507 : 55-63.
- [24] Santé Canada, sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur le SPCD, Nov 1999b..

- [25] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor,(1998) "risque pour la santé liée à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts". *Maladie chronique au canada*.19: 3.
- [26] Berland, J. M., & Juery, C. (2002)." Inventaire et scénario de renouvellement du patrimoine d'infrastructures des services publics d'eau et d'assainissement". Etude conduite par l'Office international de l'eau pour le compte du Ministère de l'écologie et du développement durable . Direction des études et de l'évaluation environnementale, Sous-direction des politiques environnementales, Office international de l'eau.
- [27] B. Zielinska, J. Grzechuslka, A.W. Morawski, (2003). "Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO₂ Tytanpol A11 and TiO₂-Degussa P25", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*157 :65–70
- [28] M. Pérez, F. Torrades, X. Doménech, J. Peral, (2002)."Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents". *Water Res.*36 :2703–2710 .
- [29] Belhadj, H., & Sehili, T. (2017). "Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse". *MAGISTER EN CHIMIE. UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE*.
- [30] Smith Kendric C. (1989) ."The science of photobiology" . école de médecine de l'université de stanford.
.
- [31] Kanofsky, J. R. (2008). "Determining the mechanism for photosensitized oxidations". *Medicine and Neurology Services Line, Hines, Illinois*.
- [32] Vidóczy, T. (1992) ."Type I and Type II photosensitized reactions:reasons for dispute". *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 14: 139-142.
- [33] Pessoni, L. (2013). " Synthèse de polystyrène greffé rose Bengale pour l'élaboration de films poreux photo-actifs structurés en nid d'abeille". Thèse de doctorat en Chimie Physique. École doctorale sciences exactes et leurs applications (Pau, Pyrénées Atlantiques) .
- [34] Rouessac, F. et Rouessac, A. (1997). "Analyse Chimique - Méthode et techniques instrumentales modernes". Paris Milan Barcelone.
- [35] Aimeur, M. (2020). "Photodégradation de contaminants organiques de l'eau par l'intermédiaire d'une phénalénone supportée ". Thèse de doctorat Sciences de la Terre. Université de Limoges; Université Saad Dahlab de Blida (Algérie).
- [36] Valeur Bernard. (2004). "Invitation à la fluorescence moléculaire".de Boeck Supérieur.

- [37] Kavarnos, G. J., & Turro, N. J. (1986). "Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. *Chemical Reviews*. 86(2) :401-449.
- [38] □ Francisco Manjon ,Montserrat Santana-Magaña ,David García-Fresnadillo ,Guillermo Orellana .(2014). "Are silicone-supported [C 60]-fullerenes an alternative to Ru (ii) polypyridyls for photodynamic solar water disinfection". *Photochemical & Photobiological Sciences*. 13 : 397–406.
- [39] Jemli, M., Alouini, Z., Sabbahi, S., & Gueddari, M. (2002). "Destruction of fecal bacteria in wastewater by three photosensitizers". *Journal of Environmental Monitoring*. 4(4): 511-516.
- [40] Herzberg, G. (1950). "Rotation-vibration spectrum of the HD molecule". *Nature*, 166: 563-563.
- [41] Wilkinson, F., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1995). "Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* .24: 663–677
- [42] Braun, A. M., Maurette M. T., Oliveros E. (1986). "Technologie photochimique". Presses polytechniques romandes Lausanne.510-667.
- [43] C.S. Foote, in: H.H. Wasserman, R.W. Murray (Eds.).(1979)."Quenching of Singlet Oxygen in Singlet Oxygen". Academic Press, New York.40 :129-171.
- [44] Skillman, J. B. (2008). "Quantum yield variation across the three pathways of photosynthesis: not yet out of the dark". *Journal of Experimental Botany*.59(7): 1647-1661.
- [45] R.W. Redmond, J.N. Gamlin,(1999)."A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules". *Photochem. Photobiol*. 70: 391-445.
- [46] F. Wilkinson, A.A. Abdel-Shafi, *J. Phys* ;(1999) ."Mechanism of Quenching of Triplet States by Molecular Oxygen: Biphenyl Derivatives in Different Solvents" .*Chem. Sect. A* 103 : 5425-5435 .
- [47] Lin H.-Y., Lin J.-N., Ma J.-W., Yang N.-S., Ho C.-T., Kuo S.-C., Way T.-D.(2015)."Demethoxycurcumin induces autophagic and apoptotic responses on breast cancer cells in photodynamic therapy". *J. Funct. Foods*. 12 : 439–449..
- [48] Masuda, T., Takasugi, M. et Anetai, M. (1998). "Psoralène et autres furanocoumarines linéaires comme phytoalexines chez *Glehnia littoralis*". *Phytochimie* . 47 (1): 13-16.
- [49] Montoya S.C., Comini L.R., Sarmiento M., Becerra C., Albesa I., Argüello G.A., Cabrera J.L. (2005)."Natural anthraquinones probed as Type I and Type II

- photosensitizers: Singlet oxygen and superoxide anion production". *J. Photochem. Photobiol. B*.78 : 77–83.
- [50] Liu X., Jiang C., Li Y., Liu W., Yao N., Gao M., Ji Y., Huang D., Yin Z., Sun Z., et al.(2015)."Evaluation of hypericin: Effect of aggregation on targeting biodistribution". *J. Pharm. Sci.* 104:215–222.
- [51] W.M. Sharman, G.M. Allen, J.E. VanLier.(1999) "Photodynamic therapeutics : basic principes and clinical applications". Department of Nuclear Medicine and Radiobiology .4 : 507-517.
- [52] R. Bonnett; (1995)." Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy "; *Chem. Soc. Rev.* .19.
- [53] Céline Frochot , Muriel Barberi-Heyob Mireille Blanchard-Desce , Lina Bolotine , Stéphanie Bonneau , Mauriello Chiara , Jean-Olivier Durand , Henri-Pierre Lassalle , Gilles Lemercier , Serge Mordon , Philippe Maillard , Vincent Sol , Christine Vever-Bizet (1, 5) , Patricia Vicendo . (2015). "La thérapie photodynamique: état de l'art et perspectives". *L'Actualité Chimique.* (397-398): 46-50..
- [54] Dougherty, T. J., Gomer, C. J., Henderson, B. W., Jori, G., Kessel, D., Korbélik, , Johan Moan & Peng, Q. (1998)." Photodynamic therapy". *JNCI: Journal of the national cancer institute.* 90(12): 889-905.
- [55] C.A. Rebeiz, K.N. Reddy, O.B. Nadihalli, J. Velu, J.(1990) "Organic photochemistry : principes and application ". *Photochem.Photobiol;* 52 :1099.
- [56] Fatma Vatansever , Wanessa CMA de Melo , Pinar Avci , Daniela Vecchio , Magesh Sadasivam , Ashish Gupta , Rakkiyappan Chandran , Mahdi Karimi , Nivaldo A. Parizotto , Rui Yin,
George P. Tegos, Michael R. Hamblin
. (2013). "Antimicrobial strategies centered around reactive oxygen species–bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond". *FEMS microbiolo.* 39(6):955-989
- [57] Fotinos, N., Convert, M., Piffaretti, J. C., Gurny, R., & Lange, N. (2008)." Effects on gram-negative and gram-positive bacteria mediated by 5-aminolevulinic acid and 5-aminolevulinic acid derivatives". *Antimicrobial agents and chemotherapy,* 52(4):1366-1373.
- [58] Käsermann, F., & Kempf, C. (1998). "Inactivation of enveloped viruses by singlet oxygen thermally generated from a polymeric naphthalene derivative". *Antiviral research,* 38(1): 55-62.

- [59] Sasai, R., Sugiyama, D., Takahashi, S., Tong, Z., Shichi, T., Itoh, H., & Takagi, K. (2003). "The removal and photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 150(1-3) : 223-229.
- [60] Kluson, P., Drobek, M., Strasak, T., Krysa, J., Karaskova, M., & Rakusan, J. (2007). "Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 272(1-2) :213-219.
- [61] Hapeman, C. J., Anderson, B. G., Torrents, A., & Acher, A. J. (1997). "Mechanistic investigations concerning the aqueous ozonolysis of bromacil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(3): 1006-1011.
- [62] Gryglik, D., Miller, J. S., & Ledakowicz, S. (2007). "Singlet molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal". *Journal of Hazardous Materials*, 146(3) : 502-507.
- [63] Silva, D. V. T. D., Baiao, D. D. S., Ferreira, V. F., & Paschoalin, V. M. F. (2021). "Betanin as a multipath oxidative stress and inflammation modulator: A beetroot pigment with protective effects on cardiovascular disease pathogenesis". *Critical Review*. 16(1): 539-554
- [64] Calva-Estrada, SJ, Jiménez-Fernández, M., & Lugo-Cervantes, E. (2022). "Les bétalaïnes et leurs applications dans l'alimentation : l'état actuel de la transformation, la stabilité et les opportunités futures dans l'industrie". *Chimie Alimentaire :Sciences Moléculaires* .4 : 100089
- [65] Hosseinezhad, M., Gharanjig, K., Yazdi, M. K., Zarrintaj, P., Moradian, S., Saeb, M. R., & Stadler, F. J. (2020). "Dye-sensitized solar cells based on natural photosensitizers: A green view from Iran". *Journal of Alloys and Compounds* ,828 : 154329.
- [66] Baião Diego dos S. (2017). "Nutritional, Bioactive and Physicochemical Characteristics of different beetroot formulations". 21-43.
- [67] Chhikara, N., Kushwaha, K., Sharma, P., Gat, Y., & Panghal, A. (2019)." Bioactive compounds of beetroot and utilization in food processing industry". *A critical review. Food chemistry*, 272 : 192-200.
- [68] Bangar, S. P., Sharma, N., Sanwal, N., Lorenzo, J. M., & Sahu, J. K. (2022). "Bioactive potential of beetroot (*Beta vulgaris*)". *Food Research International*, 158 : 111556.

- [69] Assia, B., Hessainia Imane, H. B., & Yousra, M. (2022). "Etude des paramètres physicochimiques et potentiel antioxydant d'un fromage enrichi en bétalaïnes de la betterave". master en Science de la Nature et de la Vie, Université 8 mai 1945 Guelma
- [70] Calva-Estrada, S. J., Jiménez-Fernández, M., & Lugo-Cervantes, E. (2022). "Betalains and their applications in food: The current state of processing, stability and future opportunities in the industry". *Food chemistry: molecular sciences*, 4 : 100089.
- [71] Koop, B. L., da Silva, M. N., da Silva, F. D., dos Santos Lima, K. T., Soares, L. S., de Andrade, C. J., ... & Monteiro, A. R. (2022)." Flavonoids, anthocyanins, betalains, curcumin, and carotenoids: Sources, classification and enhanced stabilization". 153 : 110929.
- [72] Carreón-Hidalgo, J. P., Franco-Vásquez, D. C., Gómez-Linton, D. R., & Pérez-Flores, L. J. (2022)." Betalain plant sources, biosynthesis, extraction, stability enhancement methods, bioactivity, and applications". *Food Research International*, 151: 110821.
- [73] Stintzing, F. C., & Carle, R. (2004)." Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition". *Trends in food science & technology*, 15(1) :19-38.
- [74] Carreón-Hidalgo, J. P., Franco-Vásquez, D. C., Gómez-Linton, D. R., & Pérez-Flores, L. J. (2022). "Betalain plant sources, biosynthesis, extraction, stability enhancement methods, bioactivity, and applications". *Food Research International*, 151 : 110821.
- [75] STRACK, Dieter, VOGT, Thomas, et SCHLIEMANN, Willibald. (2003)."Recent advances in betalain research". *Phytochemistry*, 62(3) :247-269.
- [76] Moreno-Ley, C. M., Osorio-Revilla, G., Hernández-Martínez, D. M., Ramos-Monroy, O. A., & Gallardo-Velázquez, T. (2021). "Anti-inflammatory activity of betalains: a comprehensive review". *Human Nutrition & Metabolism*, 25 : 200126.
- [77] Polturak, G., & Aharoni, A. (2018). ""La Vie en Rose": Biosynthesis, sources, and applications of betalain pigments". *Molecular plant*, 11(1) : 7-22.
- [78] Gandía-Herrero, F., & García-Carmona, F. (2013). "Biosynthesis of betalains: yellow and violet plant pigments". *Trends in plant science*, 18(6) : 334-343.
- [79] Moreno-Ley, C. M., Osorio-Revilla, G., Hernández-Martínez, D. M., Ramos-Monroy, O. A., & Gallardo-Velázquez, T. (2021). "Anti-inflammatory activity of betalains: a comprehensive review". *Human Nutrition & Metabolism*, 25 : 200126.
- [80] Miguel, M. G. (2018). "Betalains in some species of the Amaranthaceae family: A review". *Antioxidants*, 7(4) : 53.

- [81] Prieto-Santiago, V., Cavia, M. M., Alonso-Torre, S. R., & Carrillo, C. (2020). "Relationship between color and betalain content in different thermally treated beetroot products". *Journal of Food Science and Technology*, 57 : 3305-3313.
- [82] Loginova, K. (2011). " Mise en oeuvre de champs électriques pulsés pour la conception d'un procédé de diffusion à froid à partir de betteraves à sucre et d'autres tubercules alimentaires (étude multi-échelle)". thèse de doctorat , Compiègne.
- [83] Schneider-Teixeira, A., Molina-García, A. D., Alvarez, I., Staffolo, M. D., & Deladino, L. (2022). "Application of betacyanins pigments from *Alternanthera brasiliana* as yogurt colorant". *LWT*, 159 : 113237.
- [84] Sengupta, D., Mondal, B., & Mukherjee, K. (2015). "Visible light absorption and photo-sensitizing properties of spinach leaves and beetroot extracted natural dyes". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 148 : 85-92.
- [85] Prieto-Santiago, V., Cavia, M. M., Alonso-Torre, S. R., & Carrillo, C. (2020). "Relationship between color and betalain content in different thermally treated beetroot products". *Journal of Food Science and Technology*, 57: 3305-3313.
- [86] Khan, M. I. (2016). " Stabilization of betalains: A review". *Food Chemistry*, 197 : 1280-1285.
- [87] Rocha, F., de Paula Rezende, J., dos Santos Dias, M. M., Pinto, V. R. A., Stringheta, P. C., dos Santos Pires, A. C., & Vidigal, M. C. T. R. (2022). " Complexation of anthocyanins, betalains and carotenoids with biopolymers: An approach to complexation techniques and evaluation of binding parameters" . *Food Research International* 163 : 112277.
- [88] Gengatharan, A., Dykes, G. A., & Choo, W. S. (2015). " Betalains: Natural plant pigments with potential application in functional foods". *LWT-Food Science and Technology*, 64(2) : 645-649.
- [89] Coy-Barrera, E. (2020). "Analysis of betalains (betacyanins and betaxanthins)". In *Recent advances in natural products analysis* : 593-619.
- [90] Zielinska-Przyjemska, Olejnik, Dobrowolska-Zachwieja et Grajek, (2009). "Bétalaïnes : pigments végétaux naturels avec une application potentielle dans les aliments fonctionnels". *LWT - Science et technologie alimentaires* 64(2) : 645-649.

- [91] Hussain, E. A., Sadiq, Z., & Zia-Ul-Haq, M. (2018). "Betalains: biomolecular aspects". 3 : 165–183
- [92] Nouairi, M. E. A., Freha, M., & Bellil, A. (2021). "Study by absorption and emission spectrophotometry of the efficiency of the binary mixture (Ethanol-Water) on the extraction of betanin from red beetroot". *Spectrochimica Acta Partie A : Spectroscopie moléculaire et biomoléculaire* , 260 : 119939
- [93] F. Wilkinson, A.A. Abdel-Shafi, *J. Phys* ;(1999) ."Mechanism of Quenching of Triplet States by Molecular Oxygen: Biphenyl Derivatives in Different Solvents" .*Chem. Sect. A* 103 : , 5425.
- [94] Zia, P., Sunita, M., & Sneha, S. (2021). "Extraction of natural colour from beet root (*Beta vulgaris*) its phytochemical analysis and antibacterial activity". *EAS Journal of Nutrition and Food Sciences*, 3(4) :80-85.
- [95] Righi Pessoa da Silva, H., da Silva, C., & Bolanho, B. C. (2018). "Ultrasonic-assisted extraction of betalains from red beet (*Beta vulgaris* L.)". *Journal of food process engineering*, 41(6) :12833.
- [96] Rodríguez-Mena, A., Ochoa-Martínez, L. A., González-Herrera, S. M., Rutiaga-Quiñones, O. M., González-Laredo, R. F., & Olmedilla-Alonso, B. (2022). "Natural pigments of plant origin: Classification, extraction and application in foods". *Food Chemistry*, 398: 133908.
- [97] Bocker, R., & Silva, E. K. (2022). "Pulsed electric field assisted extraction of natural food pigments and colorings from plant matrices". *Food Chemistry: X*, 15 : 100398.
- [98] EL HACHMI, A. (2013). "Argile et minéraux argileux: propriétés physico-chimiques et propriétés et propriétés colloïdales". Master fondamentale Chimie , Université Abdelmalek Essaadi.
- [99] Bouras, O. (2003). " Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation". thèse de doctorat , Université de Limoges.
- [100] Suzzoni, A. (2019). "Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques". thèse de doctorat , université Sorbonne.
- [101] Zenasni, M. A. (2015). "Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue) ". thèse de doctorat , Université de Lorraine .
- [102] Norrish, (1954). "The swelling of montmorillonite" *Discussions of the Faraday Society* , 18 :120–134.
- [103] H. van Olphen, (1965) ."Thermodynamics of interlayer adsorption of water in clays I-Sodium vermiculite" .*JOURNAL OF COLLOID SCIENCE* , 20 :822–837.

- [104] Gomri, F. (2018). "Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols " THÈSE DE DOCTORAT, 'Université Ferhat ABBAS - Sétif 1.
- [105] Beghou, H., Hmaizia, K., & Hamada, H. (2020). "Adsorption de cuivre en milieu aqueux par le Kaolin DD" .master en chimie , UNIVERSITE LARBI BEN M'HIDI (OUM EL BOUAGHI).
- [106] Jozja, N. (2003). "Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne" THÈSE DE DOCTORAT, Université d'Orléans.
- [107] Mache, J. R. (2013). "Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire". THÈSE DE DOCTORAT . Université de Liège.
- [108] Djebbloun, A. (2015). "Modification des argiles en vue de leur utilisation dans les matériaux composites "thèse de doctorat.école nationale polytechnique .
- [109] Samaké, D. (2008). "Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile". thèse de doctorat.Université Joseph-Fourier-Grenoble I.
- [110] Qin Q., Xu Y. (2016) ."Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41" .Microporous Mesoporous Mater. 232:143–150.
- [111] Lertwimolnun, W. (2006). "Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis". thèse de doctorat. École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [112] Cervantes-de la Cruz, KE, Chacón-Baca, E., & Montoya, L. (2022). " Le lac Alchichica d'un point de vue astrobiologique. "Dans Lake Alchichica Limnology: The Unicity of a Tropical Maar Lake :391-413
- [113] Karima, N. K. B. H. D. (2021). " Elaboration et Caractérisation d'un Matériau Inorganique (destiné à la Préparation des Matériaux Composites)".thèse de doctorat. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA).
- [114] Hind, A. R., Bhargava, S. K., & McKinnon, A. (2001). "At the solid/liquid interface: FTIR/ATR—the tool of choice". Advances in colloid and interface science, 93(1-3): 91-114.
- [115] Kameyama, H., Narumi, F., Hattori, T., & Kameyama, H. (2006). "Oxidation of cyclohexene with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrin complexes immobilized on montmorillonite". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 258(1-2) :172-177.
- [116] Valeria P.B, Andre L.F, Tatiana C.O.M. (2008). "Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetical model for azo dye oxidatio", International Biodeterioration & Biodegradation, 61 : 337–344.

- [117] cheknan Hassina. Zaghouane.Boudiaf. (2011), "Préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques", Thèse de doctorat en Génie Chimique. Université de Ferhat Abbas Sétif.
- [118] Cheknane Benamar, Benkhira Ilyes.(2015)." la photodegradation d'un polluant organique par une argile modifiées ". master en Génie des procédés. Université de saad dahlab Blida 1.
- [119] Khalfaoui-Boutoumi N., Boutoumi H., Khalaf H., David B. (2013). "Synthesis and characterization of TiO₂-Montmorillonite/ Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G". *Applied Clay Science*. 80–81: 56–62.
- [120] Chen, P., Liang, Y., Xu, Y., Zhao, Y., & Song, S. (2021). "Synchronous photosensitized degradation of methyl orange and methylene blue in water by visible-light irradiation". *Journal of Molecular Liquids*, 334:116159.
- [121] Hilgendorff, M., Hilgendorff, M. et Bahnemann, DW (1996)." Mécanismes de la photocatalyse : la dégradation réductrice du tétrachlorométhane dans des suspensions aqueuses de dioxyde de titane". *Tourillon des technologies avancées d'oxydation* , 1 (1) :35-43.
- [122] Al-Qaradawi S., Salman S. R. (2002). "Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 148(1-3) :161–168..
- [123] Kodedová, M., Liška, V., Mosinger, J., & Sychrová, H. (2023). "Light-induced antifungal activity of nanoparticles with an encapsulated porphyrin photosensitizer". *Microbiological Research*, 269 :127303.