

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté des sciences
Département de chimie



Projet de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master en chimie
analytique

Mémoire

Elaboration des films PVC/Argile-organophile/Betanin.
Application dans la photodégradation des polluants
organiques

Réalisé par :

BOULASNAM Sarah Ahlem

OUMAZA Sara

Soutenu publiquement le 03-07-2024 devant le jury :

Nom & Prénom	Grade	Qualité
Mme M'ZYENE Fatima	MCB	Présidente
Mme KEZZIM Amina	MCB	Examinatrice
Mme Z. ZEFFOUNI	MCB	Promotrice

Année universitaire : 2023-2024

Résumé

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer des films préparés à partir d'un polymère polychlorure de vinyle PVC avec argile intercalée par un tensioactif le bromure de cetyltriméthylammonium CTAB et d'un photosensibilisateur issu de la betterave rouge, pour tester leurs efficacités dans la photodégradation d'un polluant organique.

Comme une première étape, le photosensibilisateur qui est la bétalaïne a été extrait à partir de la betterave rouge, puis co-adsorbé sur l'argile modifiée par le CTAB, puis déposé sur le PVC pour préparer les films photosensibilisants et les utiliser dans la photodégradation.

Les différents échantillons de ces films ont été caractérisés par la spectroscopie Infra Rouge IR à transformée de fourrier couplée à l'ATR (FTIR-ATR), et la diffraction des rayons X (DRX), pour confirmer la bonne co-insertion du CTAB et du photosensibilisateur.

Comme une seconde étape, une étude de photodégradation faite sur les films préparés et mélangés avec un polluant organique le méthyl orange MO.

Mots clés : photodégradation, photosensibilisation, photosensibilisateurs, argiles, bétalaïnes, polluants.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تطوير أغشية محضرة من بوليمر كلوريد الفينيل المتعدد مع طين مُدرج بواسطة مادة خافضة للتوتر السطحي، بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم، ومُحسس ضوئي مستخرج من الشمندر الأحمر، لاختبار فعاليتها في التحلل الضوئي لمُلوث عضوي.

كمرحلة أولى، تم استخراج المُحسس الضوئي، وهو البيتالين، من الشمندر الأحمر، ثم تم امتصاصه بالمشاركة على الطين المُعدل بواسطة بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم، ثم تم ترسيبه على بوليمر كلوريد الفينيل المتعدد لتحضير أغشية محسسة ضوئياً واستخدامها في التحلل الضوئي.

تم تمييز عينات مختلفة من هذه الأغشية بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء وانحراف الأشعة السينية لتأكيد الادراج المشترك الجيد لبروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم والمحسس الضوئي.

كخطوة ثانية، تم إجراء دراسة التحلل الضوئي على الأغشية المحضرة والمختلطة مع مُلوث عضوي وهو الميثيل البرتقالي.

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي، التحسس الضوئي، المُحسسات الضوئية، الطين، البيتالين، الملوثات.

Abstract

The main objective of this work is to develop films prepared from a polyvinyl chloride PVC polymer with clay intercalated by a surfactant, cetyltrimethylammonium bromide CTAB, and a photosensitizer derived from red beet, to test their effectiveness in the photodegradation of an organic pollutant.

As a first step, the photosensitizer, which is betalain, was extracted from red beet, then co-adsorbed onto the clay modified by CTAB, then deposited on the PVC to prepare photosensitizing films and use them in photodegradation.

Different samples of these films were characterized by Infrared IR spectroscopy and X-ray diffraction XRD to confirm the proper co-insertion of CTAB and the photosensitizer.

As a second step, a photodegradation study was conducted on the films prepared and mixed with an organic pollutant, methyl orange MO.

Keywords : photodegradation, photosensitization, photosensitizers, clays, betalains, pollutants.

Remerciement

En premier lieu et avant tout nous remercions « **ALLAH** » le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la force de réaliser ce mémoire.

Nous tenons tout d'abord à remercier **Mme. M'ZEYENE Fatima**, et **Mme. Kezzim Amira** d'encadré ce travail, et à exprimer nos profonds remerciements à notre promotrice **Madame Zeffouni Zakia**, pour avoir encadré et dirigé ce travail avec une grande rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils et la confiance qu'elle nous a accordé pour réaliser ce travail.

Nous remercions **Melle Chabou Aziza**, ainsi tous nos collègues et amis, pour les conseils, les services et plus particulièrement pour l'amitié qu'ils nous ont témoignée. Nous vous souhaitons à tous bonheur, réussite et tout le bien que vous méritez.

En fin, nous souhaitons démontrer notre grande gratitude à nos familles et toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie cet humble travail

A mes chers parents : Sources de mes joies, secrets de ma force. Vous serez toujours le modèle.

A MON TRÈS CHER PÈRE :

Autant de phrases et d'expressions aussi éloquentes soit-elle ne sauraient exprimer ma gratitude et ma reconnaissance. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter, Ma réussite est la tienne que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE :

Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés. Tu as tant souhaité que je parvienne à ce but, puisse le Dieu te donne santé et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

Je tiens à remercier **ma promotrice Mme Zeffouni Zakia** son amabilité, ses conseils et sa bienveillance, et qui a accepté de diriger notre travail et le suivre avec attention.

A Mes chers grands parents Que ce modeste travail soit l'expression des vœux que vous n'avez cessé de formuler dans vos prières. Que Dieu vous préserve santé et longue vie.

A Mes chers frères et sœurs : Mahdjoub, Amine, Amel, Khalida, Houda, Chourouk, Ines pour toute la complicité et l'entente qui nous unissent. Ce travail est un témoignage de mon attachement et de mon amour.

A Mon Binôme Sara, avec laquelle j'ai vécu les meilleurs souvenirs.

A Mes Amies : Yousra, Rinad, et Ma chère cousine Rania.

SARAH AHLEM

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma chère mère, que dieu repose son âme, elle m'a été toujours encouragé, et grâce à ses prières, je suis maintenant dans la phase finale de mes études.

Mon cher père, qui a défié les difficultés de la vie pour nous enseigner, que dieu le protège et prolonge sa vie.

Mes chères sœurs : Amina, Hadjer et Zoubida, pour leur disponibilité, leurs soutiens moraux et leurs encouragements incessants que dieu les protègent et leurs donne une vie pleine de réussite et de bonheur.

Mes chères cousines : Nihad et Rahil, ainsi à toute ma famille.

A mon amie Sarah Ahlem, avec qui j'ai travaillé durant cette année.

SARA

Table des matières

Résumé

Remerciement

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1. La photodégradation, la photosensibilisation et la production de l'oxygène singulet

I.1.1. Introduction	3
I.1.2. La photodégradation	3
I.1.3. Types de la photodégradation	3
I.1.4. La photosensibilisation	4
I.1.4.1. Définition	4
I.1.4.2. Diagramme de Perrin Jablonski et production de l'oxygène singulet	4
I.1.5. L'oxygène singulet	6
I.1.5.1. Définition	6
I.1.5.2. Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène	8
I.1.5.3. Mécanisme de production de l'oxygène singulet	8
I.1.5.4. Désactivation de l'oxygène singulet	9
I.1.6. Les photosensibilisateurs	9
I.1.6.1. Définition	9
I.1.6.2. Propriétés d'un photosensibilisateur	9

I.1.6.3. Rendement quantique	10
I.1.6.4. Types des photosensibilisateurs	10
I.1.6.4.a. Photosensibilisateurs naturelles	10
I.1.6.4.b. Photosensibilisateurs synthétiques	13
I.1.6.5. Applications de la photosensibilisation	13
I.2. Les Bétalaïnes	16
I.2.1. Introduction	16
I.2.2. La betterave rouge	16
I.2.2.a. Description botanique	17
I.2.2.b. La composition chimique de betterave rouge	17
I.2.3. Les Bétalaïnes	18
I.2.4. Sources des bétalaïnes	19
I.2.5. Stabilité et dégradation	19
I.2.6. Les facteurs influençant sur les bétalaïnes	20
I.2.7. Effets thérapeutiques de Bétalaïnes	21
I.2.8. Méthode d'extraction des Bétalaïnes	22
I.2.9. Application des Bétalaïnes	23
I.3. Les argiles	24
I.3.1. Introduction	25
I.3.2. Généralité	25
I.3.3. Classification des argiles	25
I.3.4. Structure et formation des argiles	26
I.3.5. Propriétés des argiles	27
I.3.6. Les argiles les plus courants	28

I.3.6.1. Bentonite	28
I.3.6.2. Montmorillonite	31
I.3.6.3. Kaolinite	32
I.3.6.4. Illite	32
I.3.7. Modification des argiles	33
A) Activation des argiles	33
B) Intercalation des argiles	33
I.3.8. Utilisations des argiles	34
I.3.9. Adsorption de composés organiques par des argiles intercalées par des Tensioactifs	35
I.3.10. Paramètres influençant l'adsorption par des argiles modifiées par des tensioactifs	36

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Introduction	38
II.2. Produits et matériaux utilisés	38
II.3. Protocole expérimental	38
II.3.1. Extraction de pigment	42
II.3.1.1. Préparation des betteraves rouges	42
II.3.1.2. Extraction de pigment par macération à froid	42
II.3.2. Modification des argiles	44
II.3.2.1. Intercalation d'argile	44
II.3.2.2. Adsorption du pigment sur l'argile modifiée	45
II.3.3. Préparation des films	46
II.3.4. Etude de la photodégradation	47
II.3.5. Méthodes de caractérisation	49

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	51
III.2. Extraction de pigment	52
III.3. Préparation et caractérisations physico-chimiques des argiles modifiées	52
III.3.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile intercalée par FTIR-ATR	52
III.3.2. Caractérisation physico-chimique de la Bentonite/CTAB/Betanin par FTIR-ATR	53
III.3.3. Analyse par diffraction des rayons X	54
III.4. Préparation et caractérisations physico-chimiques des films PVC/Argile-organophile/ Betanin	55
III.4.1. Analyse par spectroscopie FTIR-ATR	55
III.4.2. Analyse par diffraction des rayons X	56
III.5. Adsorption du polluant sur les films PVC/Argile-organophile/Betanin	58
III.6. Tests de la photodégradation	58
III.6.1. Influence du temps d'irradiation	59
III.6.2. Influence de la concentration initiale du méthyl orange sur la photodégradation	62
III.7. Test de réutilisation	63
Conclusion générale	64
Perspectives	66
Références bibliographiques	67

Liste des figures

Figure I.1.1 : Diagramme expliqué de Perrin Jablonski	5
Figure I.1.2 : Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire	7
Figure I.1.3 : Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène	8
Figure I.1.4: Formule chimique de la phycocyanine	10
Figure I.1.5: Formule chimique de la fucoxanthine	10
Figure I.1.6 : Formules chimiques des différentes classes du flavonoïde	12
Figure I.1.7 : Formule chimique cétonique des curcumines	12
Figure I.1.8 : Formule chimique énolique des curcumines	12
Figure I.1.9 : Formule chimique d'Hypericin	12
Figure I.1.10 : Formule chimique de rose de bengal	13
Figure I.1.11 : Formule chimique de bleu de méthylène	13
Figure I.1.12 : Formule chimique de Benzophénone	13
Figure I.1.13 : Mécanisme de la PDT contre le cancer	14
Figure I.2.1 : Morphologie de la betterave rouge	17
Figure I.2.2 : Structure chimique de la vanilline	17
Figure I.2.3 : Structure chimique de l'acide caféique	17
Figure I.2.4 : Structure chimique de N-trans-Feruloyltryamine	18
Figure I.2.5 : Structure chimique de β -carotène	18
Figure I.2.6 : Structure chimique de la betanin	18
Figure I.2.7 : Structure chimique de bétacyanine (bétanine) et de bétaxanthine (indicaxanthine)	19
Figure I.2.8 : Structure chimique de l'armanthine et l'isoamaranthine	19
Figure I.3.1 : Classification des argiles	26
Figure I.3.2 : Structure des feuilles d'une argile	26

Figure I.3.3 : Localisation de l'eau dans les particules argileuse	27
Figure I.3.4 : Présentation schématique de la structure d'une smectite	28
Figure I.3.5 : Structure de la bentonite	29
Figure I.3.6 : Structure de la Montmorillonite	31
Figure I.3.7 : Présentation schématique de la structure d'une kaolinite	31
Figure I.3.8 : Présentation schématique de la structure d'une illite	33
Figure II.1 : Structure chimique de CTAB	39
Figure II.2 : Structure chimique de l'acide citrique (Ac)	39
Figure II.3 : Structure chimique de l'acide ascorbique (Aa)	40
Figure II.4 : Structure chimique de l'éthanol	40
Figure II.5 : Structure chimique du THF	41
Figure II.6 : Structure chimique du PVC	41
Figure II.7 : Formule topologique de l'hélianthine	41
Figure II.8 : Epluchures de betteraves rouges en forme fraîche, broyé et sèche	42
Figure II.9 : Filtration du mélange	43
Figure II.10 : L'évaporateur rotatif	43
Figure II.11 : Le pigment obtenu	44
Figure II.12 : Argile intercalée humide et sèche	45
Figure II.13 : Les différentes solutions du pigment	45
Figure II.14 : Les différents pourcentages des poudres obtenues d'argile modifiée plus le pigment Pg-Cta-Bt après séchage	46
Figure II.15 : Un échantillon de film PVC/Argile-organophile/Betanin	46
Figure II.16 : Les solutions de méthyle orange	47
Figure II.17 : Photo représente le mode d'exposition au soleil	

Figure II.18 : Photo représente le mode d'exposition à la lampe visible du sodium à pression 500watts	48
Figure II.19 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices	49
Figure II.20 : Mode de fonctionnement de FTIR-ATR	50
Figure III.1 : Extrait obtenue	51
Figure III.2 : Spectre UV-visible du pigment	51
Figure III.3 : Aspect de l'extrait de betterave	52
Figure III.4 : Spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiée	52
Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR de la Bentonite/CTAB/Betanin (Pg-Cta-Bt)	52
Figure III.6 : Spectre DRX du1%Pg-Cta-Bt	54
Figure III.7 : Spectre DRX du10% Pg-Cta-Bt	54
Figure III.8 : Spectre DRX du20%Pg-Cta-Bt	54
Figure III.9 : Spectre DRX du30%Pg-Cta-Bt	54
Figure III.10 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%	55
Figure III.11 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 10%	56
Figure III.12 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 20%	55
Figure III.13 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%	57
Figure III.14 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 10%	57
Figure III.15 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 20%	57
Figure III.16 : Adsorption du MO sur le film PVC/Argile-organophile/Betanin	58
Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)	59
Figure III.18 : Cinétique de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 10% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)	60

Figure III.19 : Cinétique de la photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition à la lampe visible de 500watts + injecteur d'air) 61

Figure III.20 : Cinétique de photodégradation de 50mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air) 62

Liste des tableaux

Tableau I.1.1 : Durée de vie de l'oxygène singulet dans divers solvants	7
Tableau I.2.1 : Taxonomie selon Hequet et al	16
Tableau I.2.2 : Composition chimique de la betterave rouge	17
Tableau I.3.1 : Publications relatives à l'adsorption de composés organiques et mécanisme	35
Tableau II.1: Composition chimique de bentonite brute utilisée	38
Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés au cours de l'expérience	39
Tableau III.1 : Distance interréticulaire des poudres Pg-Cta-Bt (1%, 10%, 20%, 30%)	54
Tableau III.2 : Distance interréticulaire des films PVC/Argile-organophile/Betanin	58
Tableau III.3 : L'absorbance de méthyl orange avant le contact	58
Tableau III.4 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)	59
Tableau III.5 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 10% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)	60
Tableau III.6 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition à la lampe visible de 500watts + injecteur d'air)	61
Tableau III.7 : Absorbance et taux de photodégradation de 50mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)	62
Tableau III.8 : Absorbance et taux de photodégradation de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% réutilisée	63

Liste des abréviations

Aa : Acide ascorbique.
Ac : Acide citrique.
CEC : Capacité d'échange cationique.
CIA : Complexes inorgano-argileux.
CIAP : Complexes inorgano- argileux en poudre.
CIS-ISC : Conversion inter-système.
COAP : Complexes organo- argileux en poudre.
COIAP : Complexes organo-inorgano-argileux en poudre.
CTAB : Bromure de cetyltriméthylammonium.
Cta-Bt : Argile intercalée avec du CTAB.
DOPA : Cyclo-3,4-dihydroxyphénylalanine.
DRX : Diffraction des Rayons X.
DTAB: Dodécyltriméthylammonium.
FDA: Food and Drug Administration.
FTIR-ATR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR.
HDTMA : Hexadécyltriméthylammonium.
HDTMAB : Hexadécyltriméthylammonium de bromure.
IR : Lumière infrarouge.
MMT (TMM) : Théorie monétaire moderne.
MO : Méthyl Orange.
NBt : Bentonite naturelle.
ODBAC : Benzyl diméthyl ammonium chloride.
PAF : Perte au feu à 900°C.
PDT : Photothérapie dynamique.
Pg : Pigment.
PS : Molécules photosensibles.
PVC : Polychlorure de vinyle.
THF : Tétrahydrofurane.
TPP : Triphenyl phosphonium.
UV : Ultraviolet.

Liste des symboles

A : Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

π : Orbitale moléculaire liante de type π

π^* : Orbitale moléculaire antiliante de type π

σ : Orbitale moléculaire liante de type σ

σ^* : Orbitale moléculaire liante de type σ^*

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

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

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

$^3\Sigma_g$: Orbitale moléculaire du l'état excité triplet.

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

$^3\Sigma_g^-$: Orbitale moléculaire de l'état fondamentale.

Φ : Rendement quantique.

Introduction générale

La pollution des eaux devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement. Les colorants sont parmi les polluants qui constituent un grand risque sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs. L'élimination de ces contaminants est toujours un grand défi. Plusieurs procédés de traitement ont été développés afin de réduire leurs quantités dans les milieux aquatiques comme la dégradation enzymatique, l'osmose inverse, l'ozonation, la séparation membranaire et la photosensibilisation [1].

La dépollution des eaux usées par la photosensibilisation est la méthode la plus favorable ayant la réputation d'être une alternative plus propre aux méthodes classiques [2].

Pour le fonctionnement de ce processus, il est nécessaire de la présence d'un photosensibilisateur, Lorsque ce dernier absorbe la lumière, il excite et transfère ensuite cette énergie à l'oxygène triplet, le convertissant en oxygène singulet. Cette capacité est essentielle pour des applications médicales et chimiques avancées [2].

L'utilisation à grande échelle de photosensibilisateurs synthétiques pour traiter les eaux usées est limitée en raison de leur solubilité dans l'eau et de leur toxicité, c'est pour cela l'utilisation de photosensibilisateurs naturels est favorable, car ils sont biodégradables et non toxique [2].

Le présent travail a pour objectif l'étude de la dépollution des eaux usées par la photosensibilisation en utilisant des films composés d'une argile modifiée, un polymère et un photosensibilisateur naturel issus d'une matière alimentaire pour savoir son efficacité dans la photodégradation.

Ce mémoire se divise en trois chapitres :

- ✓ Premier chapitre : Comme une première partie, sera consacré sur l'étude de la La photodégradation, la photosensibilisation et production de l'oxygène singulet. Puis une seconde partie qui se focalisera sur les Bétalaines, leurs sources, leurs structures et les méthodes utilisées pour leurs extractions. Ensuite, la dernière partie, qui sera dédiée aux argiles, leurs différents types et les méthodes de modification.
- ✓ Seconde chapitre : exposera le protocole expérimental qui s'articulera sur les points suivants :
 - Produits, matériaux et méthodes utilisées.
 - Protocoles expérimentaux.

- ✓ Troisième chapitre : sera consacré sur la présentation des différents résultats ainsi qu'à leurs discussions.

Enfin, nous conclurons ce travail par les résultats les plus importantes obtenus d'après cette étude.

Chapitre I :
Recherche bibliographique

Partie 1 :

La photodégradation

**La photosensibilisation et la
production de l'oxygène singulet**

I.1. La photodégradation, la photosensibilisation et la production de l'oxygène singulet

I.1.1. Introduction

La pollution des eaux a un impact sur la santé et l'environnement. Les réglementations sur l'eau se renforcent, stimulant de nouvelles méthodes de purification, comme la photodégradation des polluants par photosensibilisation. Cette technique élimine les substances indésirables de l'eau et de l'air en utilisant des substances absorbant la lumière pour les désintégrer.

L'oxygène singulet 1O_2 est une forme très réactive de l'oxygène moléculaire, est notamment produit par des réactions photochimiques qui impliquent la présence de la lumière, d'oxygène et d'une espèce dite photosensibilisante [1], ce processus porte le nom de la photosensibilisation [2].

Cette partie traite une explication et une définition complètes sur cette méthode et sur la manière de l'utiliser, son mécanisme et comment produire l'oxygène singulet 1O_2 .

I.1.2. La photodégradation

La photodégradation est la dégradation d'une molécule dégradable par absorption de photons issus de la lumière du soleil avec le rayonnement infrarouge, la lumière visible et la lumière ultraviolette. Cependant, d'autres formes de rayonnement électromagnétique peuvent provoquer une photodégradation [3].

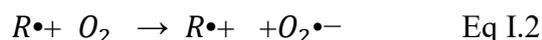
La photodégradation est la voie de dégradation dominante dans l'atmosphère. L'exposition à la lumière provoque une photodégradation et une dégradation photooxydante [3].

I.1.3. Types de la photodégradation

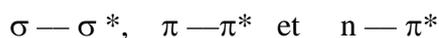
Il y a deux types de photodégradation :

- La photodégradation directe

La photodégradation directe implique l'absorption des radiations UV-visible par la molécule à détruire, qui passe ainsi par un état excité favorisant sa décomposition. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq I.1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau (Eq I.2) avant d'être transformé en sous-produits (Eq I.3). Dans ce cas, la transformation du composé chimique est une conséquence directe de l'absorption d'un photon à la surface d'un catalyseur [4].



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et anti-liantes. Elles sont de type [4] :



- La photodégradation indirecte

La photodégradation indirecte est une destruction influencée par certains composés qui est généralement existents dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives [5]. Ils absorbent eux même l'énergie lumineuse et transmettent ensuite l'excédent à la molécule polluantes [4].

I.1.4. La photosensibilisation

I.1.4.1. Définition

La photosensibilisation en chimie fait référence à un processus où une substance, connue sous le nom de photosensibilisateur, absorbe la lumière et transfère cette énergie à une autre substance, souvent un réactif, afin de déclencher une réaction chimique. Ce concept est fréquemment utilisé dans des domaines tels que la photopolymérisation et la photosynthèse artificielle. Les photosensibilisateurs capturent la lumière, ce qui génère des espèces réactives qui participent aux réactions chimiques.

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 :

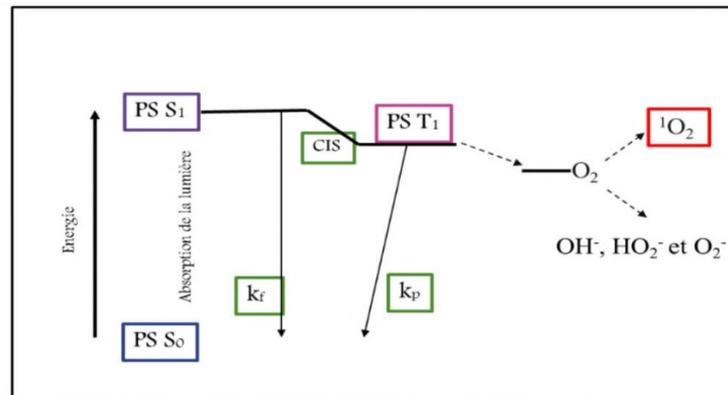
Interaction du photosensibilisateur avec l'oxygène [6].

Ce travail, sera consacré au deuxième type de photoréaction, aussi appelé réaction photodynamique [7].

I.1.4.2. Diagramme de Perrin Jablonski et production de l'oxygène singulet

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 singulet par transfert d'énergie de l'état excité d'un photosensibilisateur à la molécule de dioxygène [8].



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

Figure I.1.1 : Diagramme expliqué de Perrin Jablonski [2]

La figure I.1.1 présente le diagramme de Perrin Jablonski qui illustre le mécanisme d'action de la génération d'oxygène singulet 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 [9].

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

L'absorbance est définie par la loi de Beer Lambert : $A = \epsilon \cdot c \cdot l$ Eq I.4

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

Transition non radiative vers un niveau vibratoire 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 vibratoire, où l'excès d'énergie vibratoire est perdu vers les modes vibrationnels au sein de la même molécule (intramoléculaire) et produire l'état singulet S_1 , ou vers les molécules environnantes (intermoléculaires) pour générer un état excité triplet T_1 . La relaxation vibratoire se produit sur une échelle de temps rapide de 10^{-12} à 10^{-10} et surpasse toutes les autres transitions [11].

- **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 issus 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 fluorescence la d'ondes plus longueurs courtes pour des durées de vie différentes 10^{-10} à 10^{-8} pour la fluorescence, et pour la fluorescence, et 10^{-7} pour la phosphorescence [12].

- **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 [13] :

- 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 [14], et la photodégradation des polluants [15].

I.1.5. L'oxygène singulet

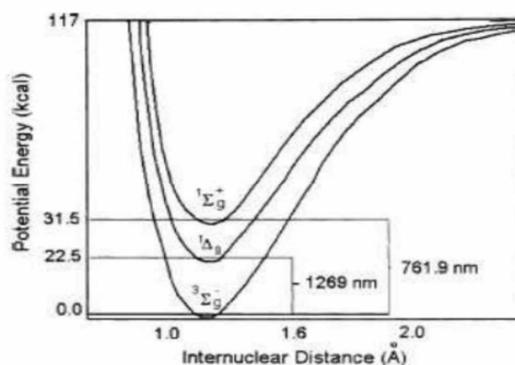
I.1.5.1. Définition

Forme de radical libre oxygéné caractérisée par un état excité de l'oxygène moléculaire O_2 . L'oxygène singulet appartient à la famille des radicaux libres oxygénés. Il est désigné par la formule 1O_2 . Très instable, il a une durée de vie très courte, n'excédant pas quelques microsecondes. C'est un oxydant puissant, capable d'altérer de nombreuses molécules biologiques : acides aminés, nucléotides, lipides membranaires, etc... [16].

Tableau I.1.1 : Durée de vie de l'oxygène singlet dans divers solvants [9-17].

Solvant	Durée de vie μs
H_2O	3.3-7
D_2O	55-120
Ethanol	9.7-15.3
Méthanol	9.5-10.4
Chloroforme	160-265
Acétone	34-65
Tétrachlorure de carbone	26000-31000

L'énergie d'excitation de l'oxygène singlet par rapport à l'oxygène triplet est de l'ordre de $94,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, correspondant à une relaxation à 1268 nm , dans le proche infrarouge [18].

**Figure I.1.2** : Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire [2]

Cette transition, dans une molécule isolée, est interdite par les règles de conservation à la fois de spin, de parité et de symétrie, ce qui en fait une transition hautement improbable : l'excitation directe par un photon d'une molécule d'oxygène triplet en oxygène singlet est par conséquent quasiment impossible, et une molécule d'oxygène singlet en phase gazeuse a une durée de vie d'environ 72 minutes ; en solution, en revanche, cette durée de vie n'excède pas quelques microsecondes, voire nanosecondes [19].

La détection de l'oxygène singlet dilué est possible à partir de sa faible phosphorescence à $1,27 \mu\text{m}$, mais, à plus forte concentration, une fluorescence rouge à 634 nm correspondant à

la collision de deux molécules d'oxygène singulet permet de l'observer directement à l'œil nu [20].

I.1.5.2. Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène

L'oxygène singulet se caractérise par une configuration électronique particulière, notée $^1\Delta_g$, dans laquelle deux électrons de spins opposés ($\uparrow\downarrow$) se trouvent sur une orbitale antiliante π^* , alors que le dioxygène triplet forme habituelle de l'oxygène est noté $^3\Sigma_g^-$ et correspond à deux électrons de même spin ($\uparrow\uparrow$) répartis entre deux orbitales π^* et π^* . Un second état instable existe, noté $^1\Sigma_g^+$, qui diffère de l'état singulet $^1\Delta_g$ par le fait que les deux électrons de spins opposés ($\uparrow\downarrow$) se répartissent sur deux orbitales π^* différentes [18].

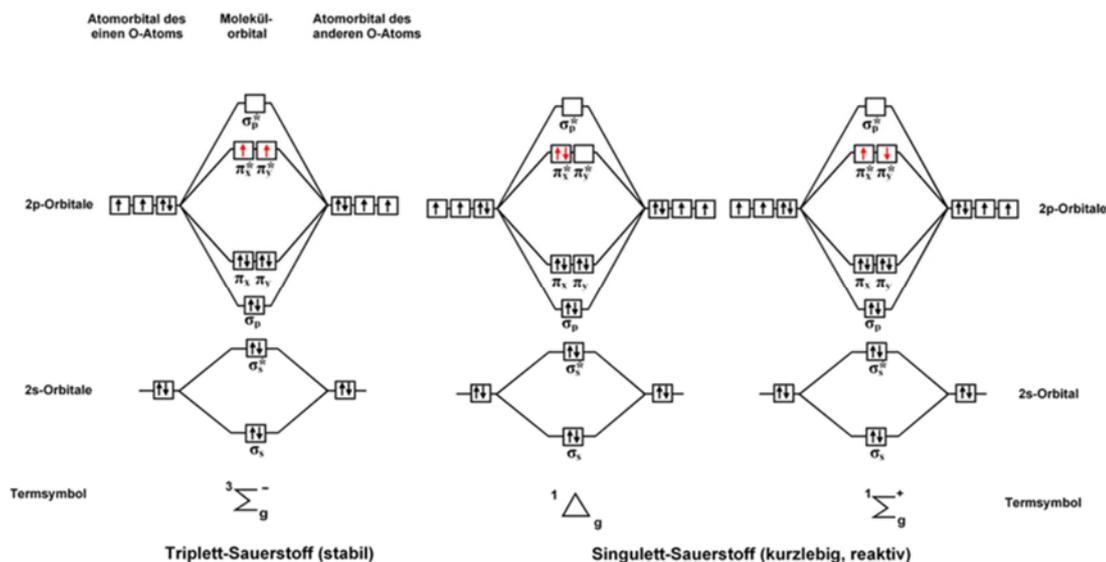


Figure I.1.3 : Diagramme énergétique des trois états de l'oxygène

I.1.5.3. Mécanisme de production de l'oxygène singulet

La génération photosensibilisée est une méthode simple et contrôlable pour la production de O_2 , elle nécessite que de l'oxygène, de la lumière, d'une longueur d'onde et un photosensibilisateur capable d'absorber et d'utiliser cette énergie pour exciter l'oxygène à son état singulet. L'excitation du sensibilisateur est généralement obtenue via une transition d'un photon ($h\nu$) entre l'état fondamental, S_0 , et un état excité singulet S_n . La relaxation de l'état S_n donne l'état de singulet excité le plus bas du sensibilisateur S_1 [2].

Il existe deux types de mécanismes pour que cet état excité régir :

- Un mécanisme de type I

Implique un transfert d'électrons entre le sensibilisateur excité et un substrat, produisant des radicaux libres. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène pour former une espèce active d'oxygène [2].

- Un mécanisme de type II

L'oxygène singulet est généré via un processus de transfert d'énergie lors d'une collision du sensibilisateur excité avec de l'oxygène triplet. La capacité de génération d'oxygène singulet d'un photosensibilisateur est mesurée par son rendement quantique [2].

I.1.5.4. Désactivation de l'oxygène singulet

L'oxygène singulet peut être désactivé par d'autres espèces et revenir à son état fondamental par deux méthodes [21] :

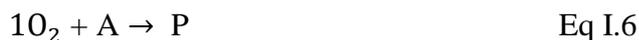
- **Désactivation physique**

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.



I.1.6. Les photosensibilisateurs

I.1.6.1. Définition

Les photosensibilisateurs sont en fait des molécules endogènes ou exogènes qui sont capables d'absorber la lumière pour produire une réaction chimique qui n'aurait pas eu lieu en leur absence. Les photosensibilisateurs peuvent ou ne pas subir un changement au cours de la réaction. En présence de la lumière solaire, les photosensibilisateurs absorbent de l'énergie qu'ils transfèrent à l'oxygène moléculaire stable (état triple) pour générer l'oxygène singulet [22].

I.1.6.2. Propriétés d'un photosensibilisateur

Il existe plusieurs molécules absorbant les UV-visible, qui ont montré une capacité de générer de l'oxygène singulet. Les photosensibilisateurs doivent présenter les propriétés suivantes [23] :

- Coefficient d'absorption élevé dans la région spectrale de la lumière d'excitation.
- Un état triplet d'énergie appropriée ($E_T \geq 95 \text{ kJ/mol}$) pour permettre un transfert d'énergie efficace vers l'oxygène à l'état fondamental.
- Rendement quantique élevé de l'état triplet $\Phi > 0.4$ et longue durée de vie de l'état triplet, car l'efficacité de photosensibilisateur dépend des propriétés photophysiques de son état triplet excité le plus bas.

- Photostabilité élevée.
- La durée de Vie de l'état triplet doit être suffisamment longue, pour permettre l'interaction (sensibilisateur-oxygène). La production de l'oxygène singulet se fait par plusieurs procédés, dans ce chapitre nous nous intéressons à la production photosensibilisante.

I.1.6.3. Rendement quantique

Le rendement quantique définit l'efficacité d'un processus initié par un photon, et pour une irradiation monochromatique, donc il dépend de la longueur d'onde d'excitation ainsi que du flux photonique incident. Il est donné par l'équation suivante [8-5] :

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules réagissent au cours du processus}}{\text{Nombre de photon absorbés dans le même temps}} \quad \text{Eq I.7}$$

La connaissance de cette valeur nous aide à comprendre le mécanisme des réactions photochimiques [24] :

- 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 issu un photon ne peut exciter qu'une molécule.

I.1.6.4. Types des photosensibilisateurs

I.1.6.4.a. Photosensibilisateurs naturelles

Il existe des photosensibilisateurs animales ou végétales telle que :

- La phycocyanine

La phycocyanine est un pigment bleu présent dans certaines algues. Il est considéré comme un photosensibilisateur non toxique qui est utilisé en thérapie adjuvant dans la thérapie photodynamique des tumeurs (PDT) [25].

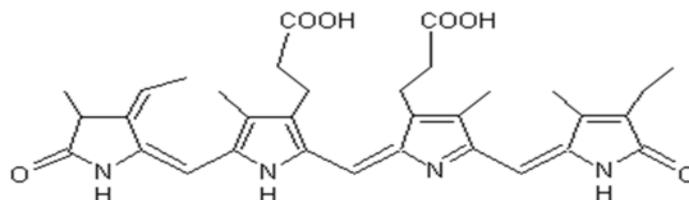


Figure I.1.4: Formule chimique de la phycocyanine

- La fucoxanthine

La fucoxanthine est un pigment xanthophylle de la famille des caroténoïdes. Il donne leur couleur brune à de nombreuses algues. Elle est notamment contenue dans le wakame, algue utilisée dans la cuisine japonaise. La caractéristique principale de ces pigments est leur faculté à absorber les longueurs d'onde sur l'intervalle 500-560 nm, couvrant la plage de couleur bleu-vert sur le spectre de la lumière visible (n_1).

C'est aussi un photosensibilisateur qui pourrait détruire les cellules cancéreuses via activité pro-oxydante qui bloque les modèles cellulaires par l'ajout un d'antioxydant [26].

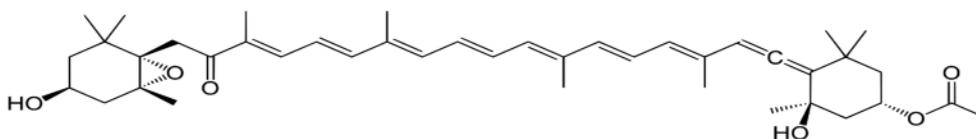


Figure I.1.5: Formule chimique de la fucoxanthine

- Les flavonoïdes

Les flavonoïdes sont naturellement présents dans les fruits et légumes couramment consommés dans l'alimentation humaine. On retrouve aussi ces composés bioactifs dans de nombreuses boissons : vin rouge, bière, lait de soja, thé et chocolat noir.

Extrait à partir des racines de *Afromomum Alboviolaceum*, qui sont très bon photosensibilisant. Ils ont confirmé le pouvoir photosensibilisant de flavonoïde avec des tests et réalisés sur les désinfections de l'eau par photosensibilisation, ce travail met en évidence la génération de l'oxygène singulet par les substances photosensibilisantes dans la purification de l'eau [22].

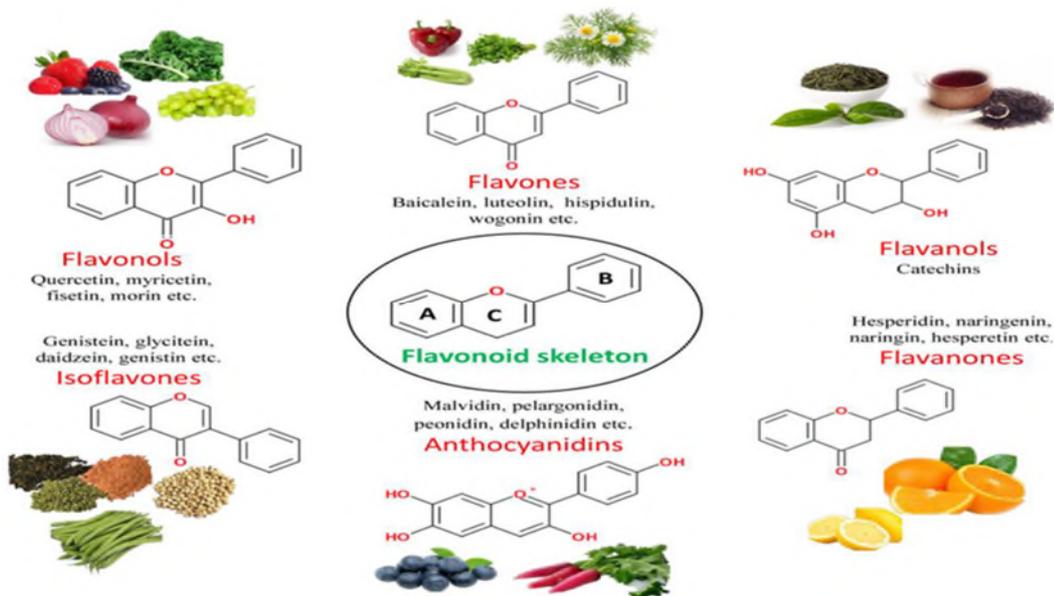


Figure I.1.6 : Formules chimiques des différentes classes du flavonoïde

- 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 [27].

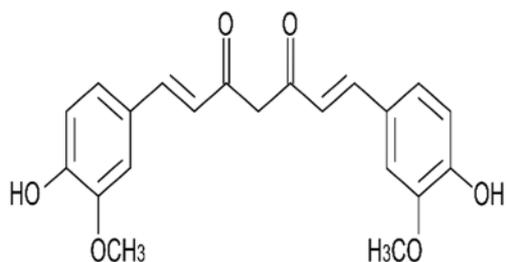


Figure I.1.7 : Formule chimique cétonique des curcumines

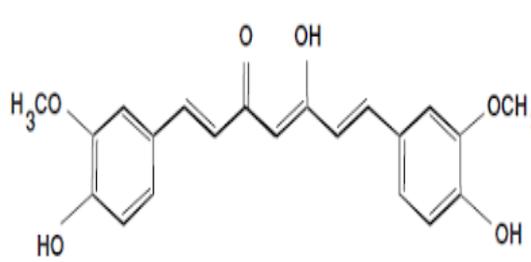


Figure I.1.8 : Formule chimique énolique des curcumines

- 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 590nm [28].

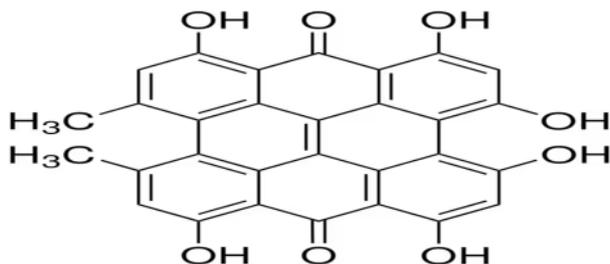


Figure I.1.9 : Formule chimique d'Hypericin

I.1.6.4.b. Photosensibilisateurs synthétiques

- 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 $\Phi=0.76$ [29].

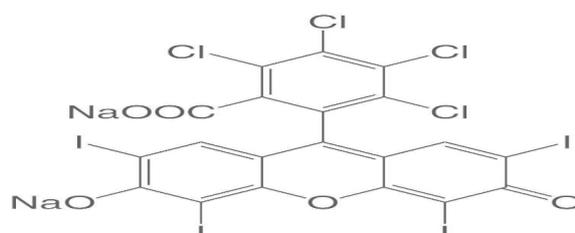


Figure I.1.10 : Formule chimique de rose de bengal

- 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 $\Phi=0,52$ [30].

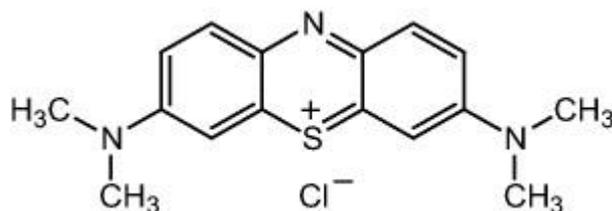


Figure I.1.11 : Formule chimique de bleu de méthylène

- Le Benzophénone

La benzophénone est une cétone bicyclique de formule brute $C_{13}H_{10}O$ [31].

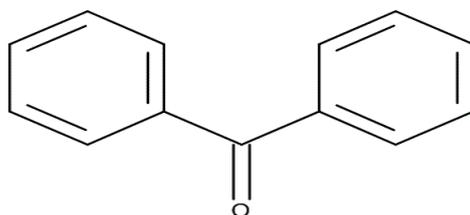


Figure I.1.12 : Formule chimique de Benzophénone

I.1.6.5. Application de la photosensibilisation

L'oxygène singlet peut perdre son énergie ou réagir avec un substrat, ce qui le rend potentiellement nuisible ou bénéfique dans divers domaines, comme les suivants :

- La stérilisation du sang

La croix rouge suisse et allemande utilisent le bleu de méthylène comme photosensibilisateur pour décontaminer le plasma décongelé et détruire les virus. Les phtalocyanines à base de silicium sont également étudiées à cet effet [32].

- La thérapie photodynamique contre le cancer (PDT)

La photothérapie dynamique détruit les cellules tumorales grâce à un photosensibilisateur, une porphyrine, et une lumière focalisée de longueur d'onde adaptée ($\sim 800nm$). Le photosensibilisateur est injecté dans le tissu tumoral, formant de l'oxygène singulet qui détruit les cellules cancéreuses [33].

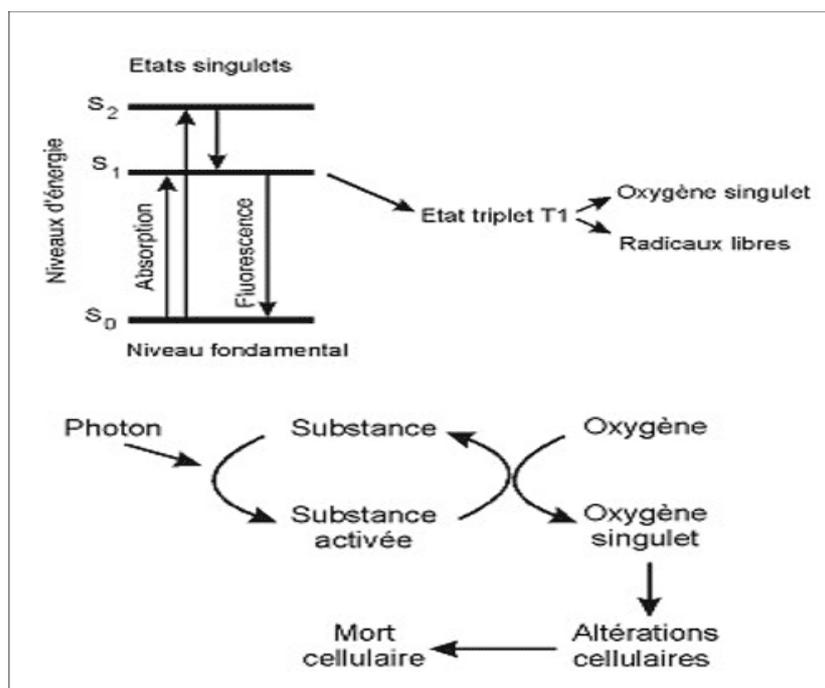


Figure I.1.13 : Mécanisme de la PDT contre le cancer

- Insecticides et herbicides

Les herbicides et insecticides photodynamiques nuisent aux plantes et ravageurs grâce à l'oxygène singulet. Les herbicides photodynamiques perturbent la chlorophylle et les métabolites de L'hème dans les plantes vertes [34].

- La dépollution des eaux

La désinfection de l'eau par la lumière solaire est une technique simple, durable et universellement disponible, ce qui en fait une bonne alternative pour les populations des pays pauvres. Elle implique la désinfection par radiation solaire et le traitement thermique.

L'oxygène singulet photo-sensibilisé est une alternative écologique pour le traitement des eaux usées, contrairement aux méthodes agressives comme le chlore, l'ozone ou le rayonnement UV énergivore [15].

La réactivité de l'oxygène singulet endommage molécules organiques, y compris systèmes biologiques. Intérêt pour dégradation polluants : enzymes microorganismes inefficaces contre oxygène singulet, donc bactéries, champignons et virus sans résistance [35].

L'utilisation des photosensibilisateurs immobilisés sur supports solides pour la désinfection à grande échelle des eaux usées, plus adaptée que la forme libre, car elle permet [29] :

- 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.

Implique un transfert d'électrons entre le sensibilisateur excité et un substrat, produisant des radicaux libres. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène pour former une espèce active d'oxygène [20].

Partie 2 :
Les Betailnes

I.2. Les Bétalaïnes

I.2.1. Introduction

La Bétalaïne, présente dans diverses plantes comme les betteraves, épinards et blettes, est un pigment rouge-violet. Cette molécule, appartenant aux bétacyanines, attire l'attention pour ses multiples effets bénéfiques sur la santé et dans la recherche scientifique. En plus d'être un pigment naturel, la Bétalaïne est étudiée pour ses potentielles propriétés antioxydantes, protégeant contre les maladies cardiovasculaires. Son utilisation dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique offre également de nombreux avantages. Les chercheurs explorent ses propriétés et applications pour mieux comprendre son potentiel en tant que composé bioactif [36]. Cette partie sera consacré à une étude générale sur les Bétalaïnes issus de betterave rouge, et leurs applications en tant que photosensibilisateur.

I.2.2. La betterave rouge

La betterave, *Beta vulgaris*, est une sous-espèce de plantes de la famille des Amaranthaceae, cultivées pour leurs racines charnues, la betterave rouge est aussi utilisée comme un colorant naturel pour la nourriture et les vêtements [2].

Tableau I.2.1 : Taxonomie selon Hequet et al. (2019)

Domaine	Biota
Règne	Plantae
Sous-Règne	Viridiaeplantae
Infra-Règne	Streptophyta
Classe	Equisetopsida
Clade	Tracheophyta
Clade	Spermatophyta
Sous-Classe	Magnolidae
Superordre	Caryophyllanae
Ordre	Caryophyllales
Famille	Amaranthaceae
Sous-Famille	Betoideae
Genre	Beta L
Espèce	Beta vulgaris L
Sous espèce	Beta vulgaris ssp

I.2.2.a. Description botanique

La betterave est une plante bisannuelle avec des racines coniques, rondes ou aplaties. Elle se divise en betteraves à chair rouge pour l'alimentation humaine, betteraves à chair blanche pour le fourrage et moitié sucre et sucre. Les feuilles sont grandes, succulentes, ovales et pétiolées [37].

Les racines développent des tiges anguleuses et ramifiées atteignant un mètre de haut qui produisent des grappes de fleurs vertes (Jouve 2009).

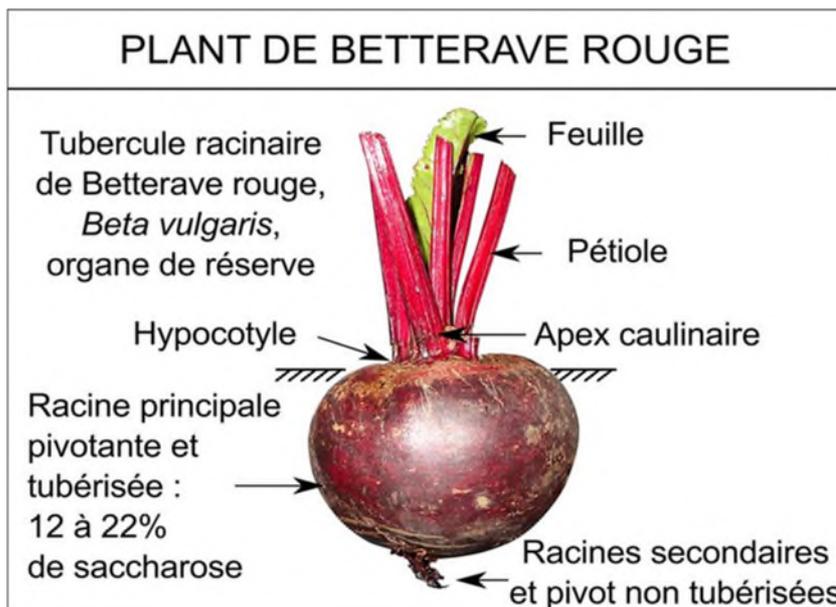
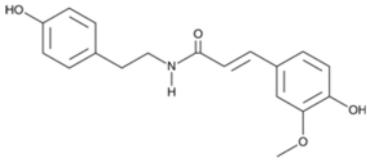
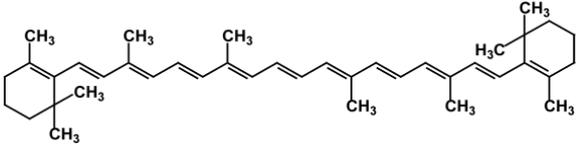
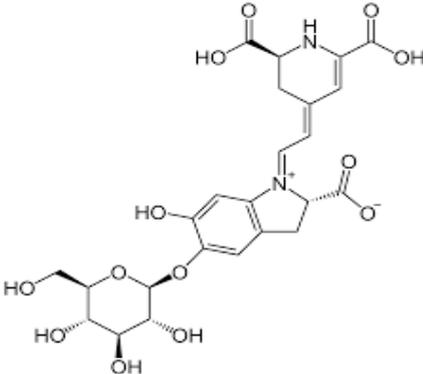


Figure I.2.1 : Morphologie de la betterave rouge [38]

I.2.2.b. La composition chimique de betterave rouge

Tableau I.2.2 : Composition chimique de la betterave rouge

Composition chimique	Types et structure	Référence
<p>Composés phénoliques : Dans les racines, les tiges et les feuilles de betterave contient beaucoup de composés phénoliques, de flavonoïdes, des acides phénoliques [8].</p>	<ul style="list-style-type: none"> Flavonoïdes : la vanilline <p>Figure I.2.2 : Structure chimique de la vanilline</p>	[39]
	<ul style="list-style-type: none"> Acides phénoliques : acide caféique <p>Figure I.2.3 : Structure chimique de l'acide caféique</p>	[40]

	<ul style="list-style-type: none"> • Amides phénoliques : N-trans-Feruloyltryamine  <p>Figure I.2.4 : Structure chimique de N-trans-Feruloyltryamine</p>	[40]
<p>Les caroténoïdes : Les feuilles de betterave contiennent des β-carotène et la lutéine [7].</p>	<ul style="list-style-type: none"> • β-carotène :  <p>Figure I.2.5 : Structure chimique de β-carotène</p>	[41]
<p>Les Bétalaines : La teinte rouge pourpre du tubercule de betterave rouge est due à la présence de pigment hydrosoluble [6].</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Bétanine :  <p>Figure I.2.6 : Structure chimique de la betanin</p>	[39]

I.2.3. Les Bétalaines

Les bétalaines sont des hétérosides, une partie de la molécule (chromophore) est attachée à un ose (sucre simple). Le chromophore dérive de l'acide aminé tyrosine par une synthèse complexe faisant intervenir comme intermédiaire la dihydroxyphénylalanine (DOPA) [9].

Il existe deux catégories de bétalaïne [10] :

- Les bétacyanines, pigments de couleur rouge à violet (bétanine).

mais des fleurs aussi populaires que les belles-de-nuit (mirabilis), les cactus (pitahaya), Figuier de Barbarie [43], les bougainvilliers, les pourpiers [44] (*Portulaca grandiflora*) sont colorés par ces pigments. Certains champignons comme les Amanites et les *Hygrocybes* doivent leur couleur jaune ou rouge aux bétalaïnes.

I.2.5. Stabilité et dégradation

La bétalaïne se dégrade au contact de l'oxygène, la lumière et la chaleur, ainsi elle est plutôt utilisée dans les produits congelés, en poudre ou à durée de conservation courte [45].

La couleur des bétalaïnes se stabilise lors de l'ajout d'un antioxydant pour réduire l'oxydation, ou par l'ajout des acides organiques comme l'acide ascorbique et l'acide citrique de faible concentration pour éviter la dégradation du pigment.

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 [46].

La sensibilité de la bétalaïne à l'oxygène est la plus élevée dans les produits à forte teneur en eau et/ou contenant des cations métalliques (par exemple le fer et le cuivre), les antioxydants comme l'acide ascorbique et les séquestrants peuvent ralentir ce processus, ainsi qu'un emballage approprié [47].

I.2.6. Les facteurs influençant sur les bétalaïnes

La bétalaïne se dégrade au contact de l'oxygène, la lumière et la chaleur, ainsi elle est plutôt utilisée dans les produits congelés, en poudre ou à durée de conservation courte.

- Le pH

Les bétalaïnes sont stable dans un intervalle de pH limité entre 3 et 7, si le pH se dépasse cette intervalle le pigment se dégrade [48].

- La température

Les bétalaïnes se dégradent si la température est supérieure à 50°C, Il vaut mieux être entre 30°C et 45°C, ces pigments restent stables si elles sont stockées à 4°C [49].

- La lumière

La lumière augmente la réactivité des bétalaïnes par l'excitation des électrons π dans le chromophore de ces pigments [46].

- Activité de l'eau et de l'oxygène

Plus la valeur d'activité de l'eau (a_w) est grande, le clivage des bétalaïnes est rapide, les molécules sont alors clivées par l'action de l'eau et déstabilisées [49].

En augmentant la quantité de l'eau, la solubilité de l'oxygène augmente aussi, ce qui provoque la déstabilisation des bétalaïnes. [49] les températures ambiantes sont recommandées pour éviter les effets de l'oxygène.

I.2.7. Effets thérapeutiques de Bétalaïnes

Les Bétalaïnes ont des effets thérapeutiques et peuvent être utiles pour prévenir et traiter plusieurs maladies tel que :

- Antioxydant : Les bétalaïnes possèdent de fortes propriétés antioxydantes. Elles neutralisent les radicaux libres et réduisent le stress oxydatif, ce qui peut aider à prévenir les dommages cellulaires et à ralentir le vieillissement cellulaire [48].
- Anti-inflammatoire : Les bétalaïnes ont démontré des effets anti-inflammatoires. Elles peuvent réduire l'inflammation en inhibant les enzymes pro-inflammatoires et en modérant la réponse inflammatoire du corps [50].
- Anticancer : Certaines études suggèrent que les bétalaïnes peuvent avoir des effets anticancéreux. Elles peuvent inhiber la croissance des cellules cancéreuses et induire l'apoptose (mort programmée des cellules cancéreuses) [51-52]
- Hépatoprotecteur : Les bétalaïnes peuvent protéger le foie contre les dommages. Elles aident à réduire les niveaux de lipides et de cholestérol dans le foie et à prévenir les maladies du foie [53].
- Cardioprotecteur : En raison de leurs propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires, les bétalaïnes peuvent également offrir une protection contre les maladies cardiovasculaires. Elles aident à améliorer la santé des vaisseaux sanguins et à réduire le risque d'athérosclérose [54].

- Neuroprotecteur : Les betalaines peuvent avoir des effets protecteurs sur le cerveau. Elles peuvent aider à prévenir les maladies neurodégénératives en réduisant le stress oxydatif et l'inflammation dans le cerveau [55].
- Antimicrobien : Ces pigments ont montré des propriétés antimicrobiennes contre diverses bactéries et champignons, ce qui peut aider à prévenir et à traiter les infections [56].

I.2.8. Méthode d'extraction des Betalaines

L'extraction de la bétalaïne est un procédé important dans divers domaines comme l'industrie agroalimentaire, la cosmétique et la recherche scientifique.

Il existe de nombreuses façons d'extraire la bétalaïne, le pigment rouge présent dans les betteraves. Certaines des méthodes les plus courantes sont l'extraction solide-liquide, l'extraction par soxhlet, l'extraction assisté par ultrasons ou micro-ondes, l'utilisation de fluides super critiques et l'application de champ électriques pulsés. Ces méthodes d'extraction utilisées en raison de leurs rendements élevés et de la récupération efficace des pigments [57].

On mentionne les méthodes les plus pratiques :

- Extraction solide-liquide

Cette méthode classique est utilisée généralement pour extraire la bétalaïne, car elle est facile et peu coûteuse.

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 [49].

- Macération à froid

Cette méthode consiste à laisser macérer une plante dans un solvant (huile, alcool, eau) pour en extraire ses principes actifs. On peut obtenir différents types de macérats selon le solvant utilisé [58].

Cette technique est souvent utilisée pour les plantes aromatiques peu concentrées en molécules aromatiques ou qui sont sensibles à la chaleur de la vapeur d'eau lors de la

distillation tel le jasmin, la betterave, le frangipanier, etc.... pour obtenir un macérat sous forme d'absolue après solubilisation et filtration [58].

Ces pigments étant plus solubles dans l'eau et peut soluble dans les autres solvants comme l'éthanol. Peuvent être extraits les betteraves rouges à l'aide des solvants suivant : eau acidifiée, mélange eau-alcool, ou solution alcoolique acidifiée.

- Extraction par ultrason

Cette méthode consiste à utiliser des ondes sonores pour extraire les principes actifs des plantes telles les vitamines, les polyphénols, etc. Elle est souvent utilisée pour obtenir des extraits de plantes à partir de matières premières difficiles à extraire [58].

Cette méthode augmente les rendements d'extraction dans lequel des rendements optimaux d'extraction des bétalaïnes des tiges de betterave séchées : 129mg de bétacyanines/ 100g de poids sec et de 532mg de bétaxanthines/ 100g de poids sec ont été obtenus en appliquant des ultrasons à travers une sonde [46].

I.2.9. Application des Bétalaïnes

- Application alimentaire

La Betanin est un colorant alimentaire rouge noté E-162 dans l'Union européenne, ou 73.40 par la Food and Drug Administration (FDA) [59-60].

Les bétalaïnes peuvent être utilisées pour colorer les aliments neutres ou peut acides en raison de la grande stabilité de sa couleur dans une gamme de ph compris entre 3 et 7 [61].

- Les films alimentaires

Les films alimentaires en macromolécules biologiques sont écologiques et se dégradent facilement. Ils protègent contre l'humidité et l'oxygène, préservent la qualité et prolongent la conservation des produits en évitant la croissance microbienne, les changements de texture et les réactions chimiques 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 [47].

- Teinture textile

Les Bétalaïnes sont des colorants textiles extraits des fruits d'opuntia ficus-indica, appliqués sur la laine. Les paramètres qui influencent le processus de teinture sont le pH, la durée, la température et la concentration en sel [47].

- Teinture cosmétiques

Les pigments naturels tel que les bétalaïnes d'Hylocereus polyrhizus ont été utilisés dans les cosmétiques pour créer un rouge à lèvres sans colorants synthétiques, avec des huiles d'olive, de noix de coco et des graisses végétales [47].

- Les cellules solaires

Les Bétalaïnes sont utilisées dans les cellules solaires à colorant pour convertir la lumière en électricité. L'efficacité dépend de l'absorption du spectre visible et de l'interaction avec le dioxyde de titane. Cela offre une alternative écologique et renouvelable aux cellules solaires conventionnelles [47-62].

- 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 [62].

Partie 3 :
Les argiles

I.3. Les argiles

I.3.1. Introduction

Les argiles sont des minéraux argileux présents dans les roches, libérés dans le sol par l'altération. Ils se définissent comme des phyllo-silicates, des minéraux en paillettes silicatées, incluant la kaolinite, le chlorite, l'attapulgite et la sépiolite. Ces minéraux sont utilisés dans divers domaines tels que la géo-ingénierie, le génie civil, l'agronomie, et l'économie pour leurs propriétés diverses. Les argiles sont des matériaux polyvalents, utilisés depuis longtemps par l'humanité pour la poterie et la construction. Leur utilisation est variée et essentielle dans de nombreux secteurs, en raison de leur diversité et de leurs propriétés uniques [63].

I.3.2. Généralité

Historiquement, en géologie et science du sol, le terme argile correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2 μm dans une roche. Cette coupure granulométrique est héritée des études pétrographiques effectuées par microscopie optique à la fin du XIX siècle. Les cristaux présentant alors une taille inférieure à 2 μm n'étaient pas reconnaissables et classés sous l'appellation argile [64]. Aujourd'hui, l'appellation argile diffère en fonction des domaines d'étude. Ainsi, en géotechnique, où l'on s'intéresse avant tout au comportement mécanique des sols, on désigne par argile les matériaux de granulométrie inférieure à 4 μm (entre 4 et 50 μm , on parle de limon). En science des argiles, l'argile ne correspond pas à une coupure granulométrique, mais à des minéraux. Le terme est alors utilisé pour décrire les phyllo-silicates et plus particulièrement les minéraux argileux [64].

Ces derniers sont classés en trois grandes familles selon l'épaisseur des feuillets (0,7 ou 1 ou 1,4 nm), qui correspondent à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al, Ni, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Na, K, etc.). L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation) ou s'assèche (contraction) pouvant provoquer des fissures. Un matériau sec qui contient beaucoup de minéraux argileux happe à la langue (absorbe de l'eau en formant une pâte plastique) [65].

I.3.3. Classification des argiles

La classification des phyllo-silicates repose sur un ensemble des critères, la plus classique est celle basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. La figure I.3.1 présente les principales familles de minéraux argileux [31].

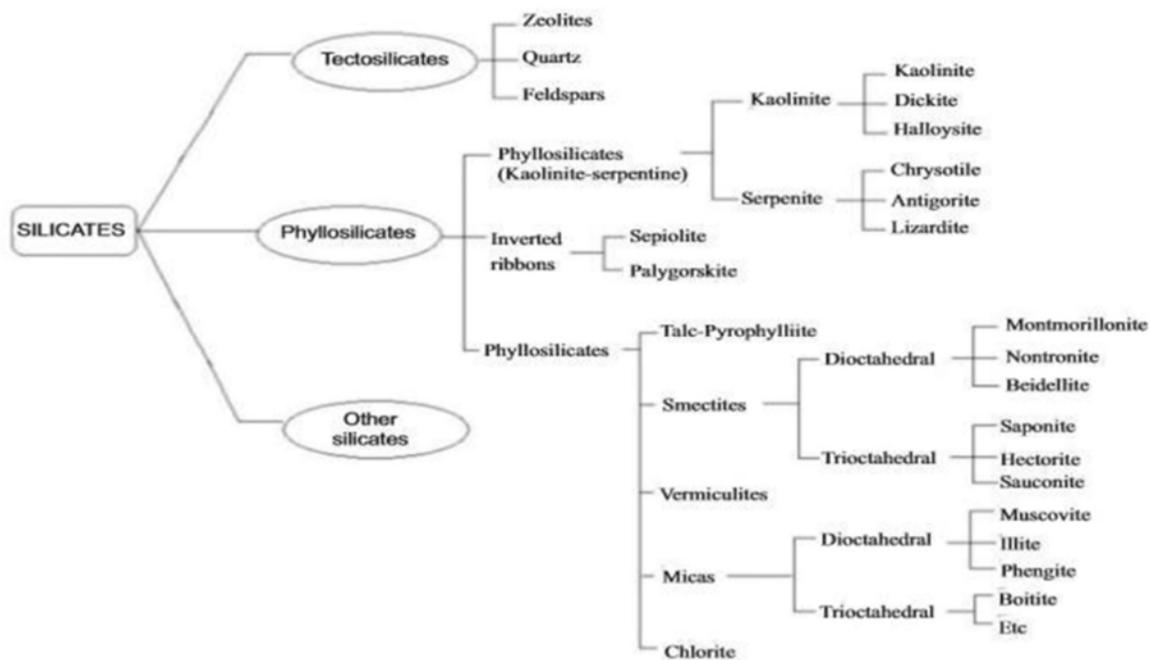


Figure I.3.1 : Classification des argiles (Mukherjee S.2013)

I.3.4. Structure et formation des argiles

Les argiles désignent de très fines particules de matière arrachées aux roches par l'érosion ainsi que les minéraux argileux ou phyllo-silicates, Ces dernières observées au microscope ont la forme de plaquettes, ce qui explique leur plasticité. La plupart de ces particules proviennent de la désagrégation de roches silicatées : du granite (mica et feldspath), du gneiss ou encore des schistes. Les argiles sont constituées d'alternances de feuillets contenant de l'aluminium et des feuillets contenant de silicium. Le silicium formant un tétraèdre, et l'aluminium formant un octaèdre [66]. Lorsqu'elles s'agencent dans l'espace, se crée une alternance de couches octaédriques et tétraédriques ainsi que des espaces interfoliaires. C'est dans ces espace que se niche l'essentiel du « frigo du sol », c'est-à-dire les éléments nutritifs du sol [67].

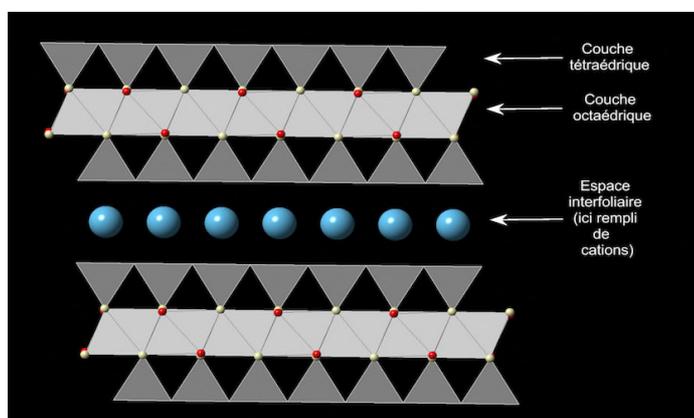


Figure I.3.2 : Structure des feuilles d'une argile

I.3.5. Propriétés des argiles

Parmi les différents avantages que possèdent les argiles, quelques propriétés physiques et chimiques méritent d'être soulignées [68-69] :

- Capacité de gonflement en présence d'eau.

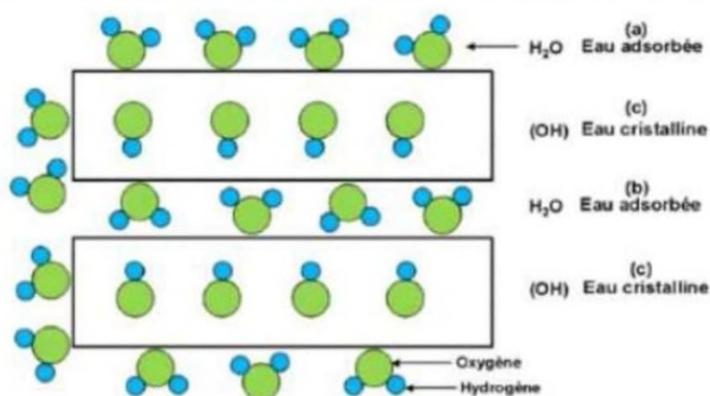


Figure I.3.3 : Localisation de l'eau dans les particules argileuses

- Une surface importante pour un volume faible : leur petite taille et leurs formes particulières confèrent aux argiles une surface spécifique très élevée.
- La capacité d'échange des éléments avec leur environnement : en fonction des substitutions dans les feuillets d'argiles, ceux-ci présentent une charge électrique négative. Pour la compenser, les argiles (smectites, illite...) fixent des cations en position interfoliaire (Na, Ca, K). Ces cations entourés d'un nombre variable de molécules d'eau, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement et de plasticité et ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles. Ils ont aussi la possibilité de s'échanger avec ceux contenus dans la solution environnante en fonction du degré d'affinité pour la surface de l'argile. Cette capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante et mesurable expérimentalement.

La CEC dépend du type d'argile. Elle est faible pour l'illite, le chlorite et la kaolinite mais importante pour la vermiculite et les smectites [70].

- La capacité de fixer certains éléments à leur surface : Dans certaines conditions (pH,....), les argiles ont la capacité de fixer une molécule ou un ion grâce à la présence de charge et de sites réactionnels (SiOH ou AlOH) à leur surface.

Les argiles sont capables d'acquérir d'autres propriétés par différentes modifications chimique, physique et/ou thermique. Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'application très vastes [70].

I.3.6. Les argiles les plus courants

Les liaisons existantes entre les feuillets influencent la tendance de la structure des argiles à se dilater en présence de l'eau, qui par infiltration entre les couches, conduit au phénomène de gonflement [31]. On distingue deux classes d'argiles en fonction de leur capacité d'adsorption :

- Les argiles gonflantes : cette classe se scinde en deux groupes, les Smectites (Figure I.3.4) (Montmorillonite, Saponite, Hectorite et Beidillite) et la Vermiculite [31].
- Les argiles non gonflantes : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'Illite, Chlorite et Kaolinite [31].

Les argiles gonflantes présentent un grand pouvoir adsorbant et accueillent un volume d'eau beaucoup plus important lors de leur hydratation par comparaison aux argiles non gonflantes [31].

La composition et la structure des principaux adsorbants argileux sont présentées ci-après.

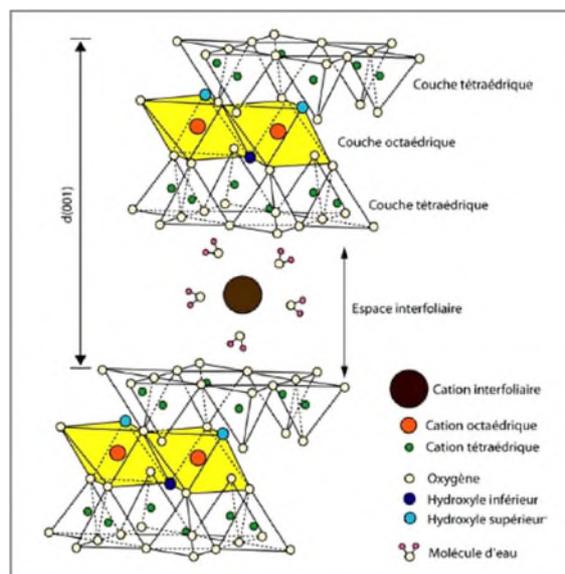


Figure I.3.4 : Présentation schématique de la structure d'une smectite [31]

I.3.6.1. Bentonite

La bentonite est principalement constituée de minéraux argileux de smectites comme la montmorillonite, la saponite, l'hectorite, la nontronite et la beidellite. La représentation chimique de la bentonite est la suivante : $(\text{Na})_{0.7}(\text{Al}_{1.3}\text{Mg}_{0.7})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$. Le minéral

argileux est caractérisé par une structure d'aluminosilicate 2:1, comprenant des couches octaédriques centrées sur l'aluminium et réparties entre deux couches tétraédriques centrées sur le silicium (Figure 1.3.5). Sa surface porte une charge négative due à la substitution isomorphe des ions aluminium (III) octaédriques par des ions métalliques comme le fer (II) et le magnésium (II) de valences inférieures. Des substitutions similaires peuvent se produire dans les couches tétraédriques où les ions de silicium (IV) sont remplacés par des ions d'aluminium (III) de valence inférieure. La charge de surface négative qui en résulte est neutralisée par des cations échangeables comme H, K, Na et Ca^{2+} se trouvant dans les régions inter-lamellaires des feuilletts. Le Na et le Ca^{2+} sont généralement présents sous forme d'emplacements interchangeables dans les structures naturelles des bentonites [31].

Les applications industrielles et commerciales exploitent principalement les propriétés exceptionnelles de la bentonite, qui se caractérise par un gonflement, une grande surface d'adsorption et d'échange. Le minéral est utilisé dans son état d'extraction ou après un prétraitement par activation à la soude ou à l'acide, par échange d'ions et par des procédés de chauffage. La bentonite est utilisée pour l'assainissement des sols et des eaux, pour l'adsorption de substances dangereuses telles que les métaux lourds et les polluants organiques. Elle est employée comme agent de coagulation des eaux usées et utilisée pour la déshydratation des boues dans les procédés de traitement des eaux usées. Les argiles de bentonite servent de liant pour les émaux céramiques et les sables de fonderie dans les fonderies de fer et d'acier. Elles sont utilisées pour le forage de puits de pétrole et de gaz profonds et servent à produire des nanocomposites et des agents décolorants pour le raffinage des huiles alimentaires [71].

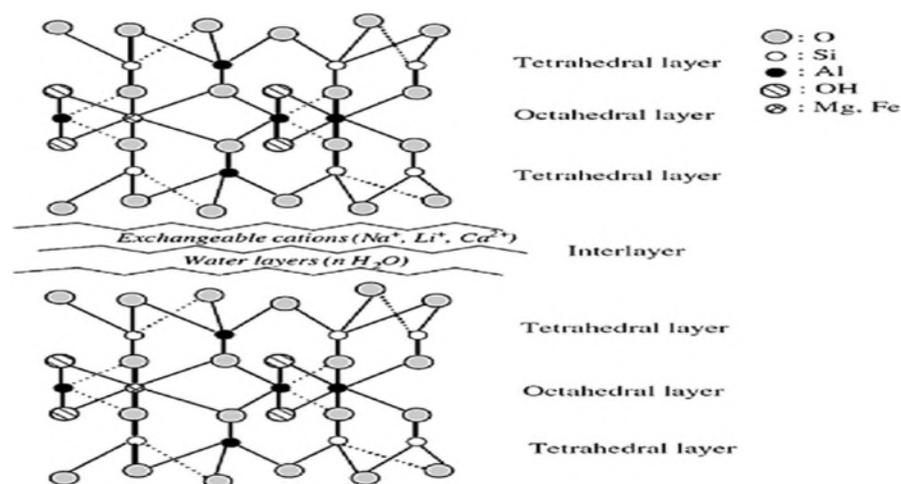


Figure I.3.5 : Structure de la bentonite [31]

I.3.6.2. Montmorillonite

La montmorillonite est le minéral argileux le plus commun du groupe des Smectites, dont la formule chimique générale est donnée ci-dessous : $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$ [72]. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques T-O-T (Figure I.3.6). Les trois couches sont reliées entre elles par des points d'oxygène tétraédriques et des groupes hydroxyles octaédriques. La substitution isomorphe des ions d'aluminium (III) octaédriques peut se faire par des ions de métaux de faible valence comme le fer (II) et le magnésium (II). Le même phénomène se produit dans les couches tétraédriques où les ions de silicium (IV) sont remplacés par des ions d'aluminium (III) de faible valence. Les inclinaisons structurales de cette substitution donnent une charge de surface négative nette qui est équilibrée par des cations échangeables interlamellaires comme H^+ , K^+ , Na^+ et Ca^{2+} . La montmorillonite présente d'excellentes propriétés de gonflement et de capacités d'échange de cations. Les molécules polaires peuvent pénétrer dans la région inter-couche en provoquant une expansion du réseau. Les variations de la distance inter-lamellaire sont déterminées par les cations présents dans la région [31].

Cette argile possède des propriétés particulières [73] :

- Une faible cohésion entre les feuillets, ce qui facilite le clivage dans l'eau avec une grande dispersion.
- En l'absence du clivage, l'eau et ses électrolytes se placent entre les feuillets et les éloignent les uns des autres en causant le gonflement de ces argiles.
- Sa surface spécifique peut aller jusqu'à $800 \text{ m}^2.g^{-1}$, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.
- La surface de la Montmorillonite présente une grande dispersion et une importante réactivité, notamment vis-à-vis des ions OH^{-1} .

Les montmorillonites sont utilisées dans des applications industrielles polyvalentes. Elles servent de matériaux bruts dans les produits thérapeutiques et pharmaceutiques. Les nanocomposites de montmorillonite ont été appliqués pour traiter des affections topiques en utilisant son activité antimicrobienne [74]. Dans l'industrie pétrolière et gazière, les montmorillonites constituent des matériaux de forage à base d'eau, utilisés dans le forage des puits profonds. Leurs propriétés de gonflement et de séchage sont également exploitées dans des revêtements de montmorillonite pour contenir les déchets radioactifs. L'activation acide des montmorillonites renforce leur activité catalytique en modifiant leurs propriétés

d'intercalation et d'échange. Les argiles montmorillonites modifiées sont également utilisées dans l'assainissement du sol et de l'eau en tant que piègeurs de métaux lourds grâce à leurs capacités d'absorption brillantes [71].

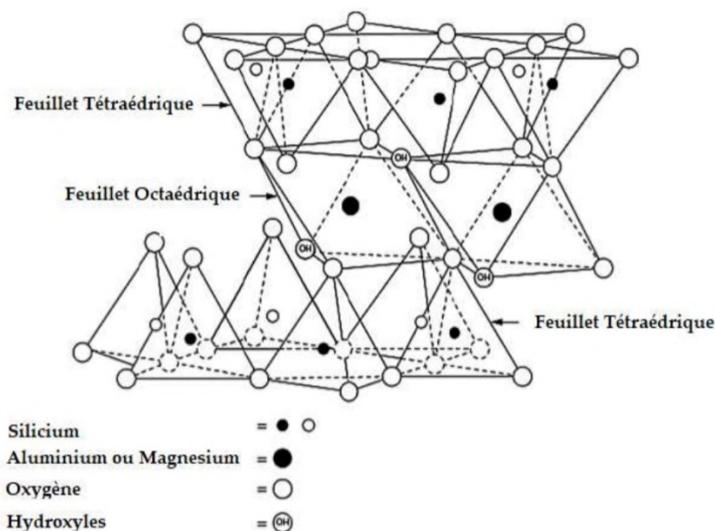


Figure I.3.6 : Structure de la Montmorillonite [75]

I.3.6.3. Kaolinite :

La kaolinite est principalement composée d'argile blanche, dont la composition chimique est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [72]. Les variantes colorées de l'argile kaolinite contiennent généralement des impuretés ou de grandes quantités d'autres minéraux comme la montmorillonite ou des oxydes de fer. La structure d'aluminosilicate 1 :1 comprend une feuille tétraédrique centrée sur du silicium et une feuille octaédrique centrée sur l'aluminium (Figure 1.3.7). Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes fortes qui empêchent la dilatation, par conséquent, la distance de base a une valeur faible de l'ordre de 7Å . Il en résulte un empilement difficile à dissocier et une stabilité dans l'eau qui ne peut ni circuler ni gonfler [73].

La surface de la kaolinite peut porter une petite charge négative résultant de la substitution isomorphe des ions de silicium tétraédriques. C'est un minéral argileux non gonflant et il n'y a pas de possibilités d'échange dans la région interlamellaire, c'est pourquoi les kaolinites offrent des surfaces plus petites et des capacités d'échange de cations en comparaison avec les groupes d'argile gonflants comme la montmorillonite [71].

Le minéral argileux est principalement utilisé dans les procédés de fabrication de la céramique et du papier. Les fines particules blanches de kaolinite présentent une grande capacité d'adsorption de l'eau et retiennent fortement l'émail coloré, ce qui en fait un matériau

très adapté à l'application dans la céramique. Il est également utilisé comme matériau de remplissage et de revêtement dans la production de papier de haute qualité avec une surface blanche et lisse et une résistance élevée [76].

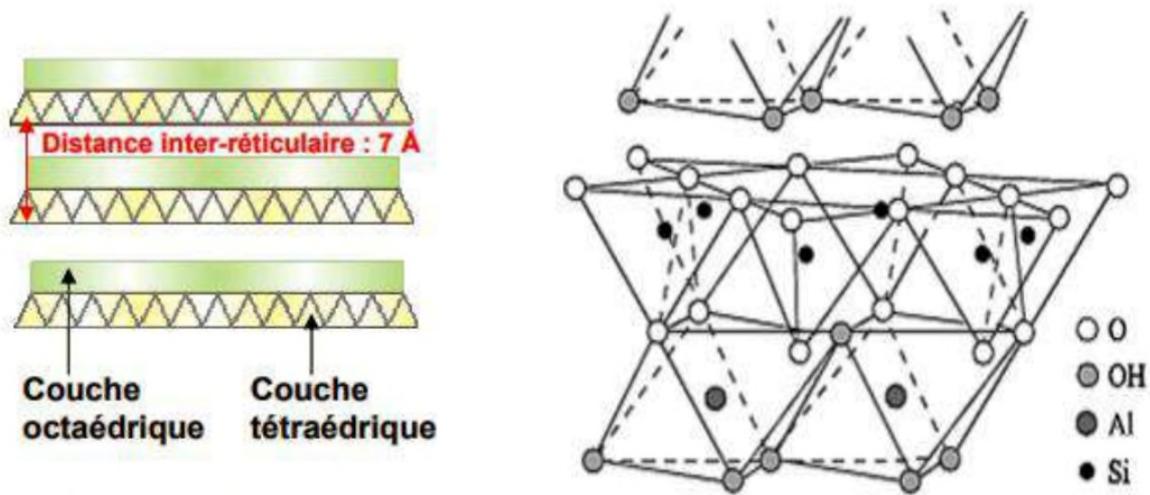


Figure I.3.7 : Présentation schématique de la structure d'une kaolinite [31]

I.3.6.4. Illite

Les illites sont des aluminosilicates 2 :1, avec une représentation chimique $(K, H_3O)Al_2(Si_3Al)O_{10}(H_2O, OH)_2$. L'illite se trouve principalement dans les roches sédimentaires comme les schistes. Le réseau cristallin est constitué de deux feuilles tétraédriques centrées sur le silicium et d'une feuille octaédrique centrée sur l'aluminium. Les trois couches sont interconnectées par des pointes d'oxygène tétraédriques et des groupes hydroxyles octaédriques (Figure 1.3.8). Les centres en aluminium ne sont présents que sur les deux tiers des sites des feuillettes d'octaèdres, tandis que d'autres sont vacants. Les ions de silicium (IV) dans la couche tétraédrique sont peu susceptibles d'être remplacés par des ions d'aluminium (III) de faible valence. Par conséquent, la structure conserve un rapport silice/alumine plus élevé par rapport à la montmorillonite. Ensuite, la charge de surface négative est neutralisée par les ions K^+ interlamellaires, et certains ions peuvent être échangés par des éléments comme le H^+ , le Ca^{2+} et le Mg^{2+} . Les illites sont des minéraux argileux non gonflants, illustrés par les faibles propriétés d'hydratation des ions K^+ inter-lamellaires. L'illite est un constituant clé dans la production de poteries, de carreaux de faïence, de céramiques, et de briques de construction [71].

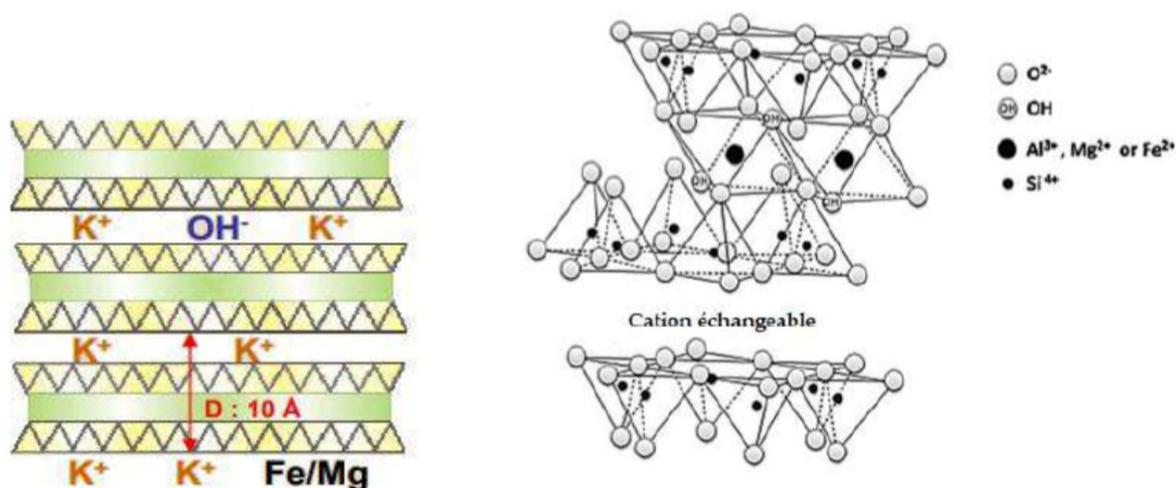


Figure I.3.8 : Présentation schématique de la structure d'une illite

I.3.7. Modification des argiles

Les argiles minérales peuvent être modifiées afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes, et obtenir des matériaux microporeux à structures rigides avec de grands espacements interfoliaires [31].

Ces modifications qui sont de types physico-chimiques basées sur l'échange ionique conduisent généralement et selon la nature de la modification à des adsorbants hydrophobes, mais aussi à des catalyseurs hétérogènes [31].

Dans ce contexte, divers chercheurs ont utilisé les argiles modifiées dans plusieurs domaines comme la catalyse, le traitement des eaux, la nanotechnologie (élaboration des nanocomposites) [31].

A) Activation des argiles

L'activation se fait par une attaque d'un acide comme catalyseur. L'acide est adsorbé sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} par les ions H^+) cette modification crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [77].

B) Intercalation des argiles

L'intercalation des argiles a permis de préparer des argiles de natures très diverses selon la nature des agents intercalants (composés organiques, métaux tris- chélates, complexes organométalliques, tensions actifs...etc.) [31].

Les produits issus sont classés dans trois grandes catégories :

- Complexes inorgano- argileux en poudre CIAP.
- Complexes organo- argileux en poudre COAP.
- Complexes organo-inorgano-argileux en poudre COIAP.

Les CIAP sont très stables thermiquement, et se caractérisent par une grande distance basale, une forte acidité et des propriétés texturales très importantes. Plusieurs études ont été effectuées dans la synthèse des CIAP à base d'aluminium [78], d'aluminium et de chrome [79], et de fer [80-81].

Les COAP hydrophobes et organophiles sont obtenus en intercalant les argiles par des agents modificateurs tels que les ions alkylammoniums [82] les alcools (C2 à C18) [83], 1,4-diazobicyclo (2,2,2) octane [84], tétraméthyl ammonium et tétraméthyl phosphonium [85], les halogénures de cétyle pyridinium [86], l'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTMAB) [87-88], le tétraphényl-phosphonium (TPP) [89] et le benzyle diméthyl octadecyl chlorure d'ammonium (ODBAC) [90].

La préparation des COIAP se fait par co-insertion d'un tensioactif aux complexes inorgano-argileux (CIA) afin de conférer à ces matrices un caractère hydrophobe et organophile. L'hydrophobie de ces matériaux s'explique par les différentes orientations des ions de tensioactif ainsi que les mécanismes de leur fixation [31].

Les ions de tensioactif s'adsorbent sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires assurant le grand espacement interlamellaire de l'argile. Nous citons par exemple, les travaux de Jiang et al, qui ont intercalé des montmorillonites par des polycations d'aluminium, puis co-adsorbé avec les cations de l'hexadecyltriméthyl ammonium (HDTMA) [31].

I.3.8. Utilisations des argiles

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. Après cuisson, elle donne un objet résistant et (si émaillé ou porcelaine) imperméable.

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques : adsorption et absorption des molécules et physiques : taille des particules [91].

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions, craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques. Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés [92].

I.3.9. Adsorption de composés organiques par des argiles intercalées par des tensionactifs

Les propriétés d'adsorption sont sensiblement affectées par la structure chimique, arrangement moléculaire et densité de charge des organoargiles [93-94]. L'intercalation de tensioactifs cationiques change la nature de l'argile d'hydrophile à hydrophobe. Ceci favorise l'adsorption des composés organiques. Par ailleurs, l'affinité d'adsorption vis-à-vis des composés pharmaceutiques, substances aromatiques (benzène et dérivés) et acides organiques est beaucoup plus élevée que celle de phénol et pesticides [95-96]. Le tableau I.3.1 montre l'étendue d'adsorption de ces substances par des argiles intercalées.

Tableau I.3.1 : Publications relatives à l'adsorption de composés organiques et mécanisme

[97]

Argiles	Tensioactifs	Mécanismes d'intercalation	Polluants	Mécanismes d'adsorption	Réf
Vermiculite	Decyl-ammonium	Échange cationique	Herbicide (2,4-D)	Intéraction moléculaire et/ou pont ionique	[98]
Bentonite	Hexadecyl trimethyl ammonium bromide	Échange cationique	Phénol	Interaction Van der Waals	[97]
Kaolinite	Octadecyle-trimethyl-ammonium bromide	Échange cationique	Pesticides (Linuron)	Non présenté	[97]

Bentonite	Tetradecyl trimethyl bromide	Échange cationique	Phénol	Interaction hydrophobe	[97]
-----------	---------------------------------	-----------------------	--------	---------------------------	------

1.3.10. Paramètres influençant l'adsorption par des argiles modifiées par des tensioactifs

Les paramètres qui influencent l'adsorption de polluants par des argiles modifiées par des tensioactifs, à base d'ammonium quaternaire [97], se présentent comme suit :

A- Charge de tensioactifs (% CEC)

La quantité de tensioactifs dans l'argile a un effet significatif sur le degré d'adsorption. Ce dernier augmente avec la charge de tensioactifs jusqu'à 150% de CEC, en raison soit des interactions de Van der Waals, plus fortes entre l'adsorbat et la surface d'argile modifiée, soit d'un effet de cloisonnement accru en cas de charge plus élevée. Toutefois, la capacité d'adsorption a été réduite en raison d'une charge en tensioactifs supérieure à 150% de CEC. La réduction de la capacité d'adsorption peut être due à l'occupation complète des couches internes de l'argile, entraînant une fixation plus faible. En outre, l'adsorption est également contrôlée par le nombre de groupes alkyles de tensioactif [97].

B- Propriétés de l'argile non traitée

Les propriétés de l'argile originelle, à modifier, ont également un effet notable sur la capacité d'adsorption. Dans une étude de Celeis et al., deux montmorillonites (MMT) provenant de Wyoming (riche en Na) et d'Arizona (riche en Ca) ont été modifiées avec HDTMA et utilisées dans l'élimination d'herbicides. Leur capacité d'adsorption respective étaient différentes. La MMT riche en Ca a montré un espacement basal de 24 Å contre 18 Å pour MMT riche en Na. Ce résultat est corroboré par des résultats similaires dans le cas de l'adsorption de différentes molécules organiques [97].

C- pH

Le processus d'adsorption est influencé de manière significative par le pH de la solution. Le pH contrôle la dissociation de l'adsorbat organique, entre anion, cation ou neutre. Alors que la capacité d'adsorption n'est pas affectée par le pH pour les molécules neutres, elle diminue considérablement lorsque le composé organique se déprotonise sous forme anionique, en raison de l'effet répulsif des interactions électrostatiques entre l'anion adsorbé et l'argile chargée négativement. Toutefois, plus la concentration en tensioactifs augmente, moins la capacité

d'adsorption est influencée par le pH. Dans ce cas, la surface se charge positivement ce qui favorise l'interaction entre l'imazaquin anionique et la surface externe des organoargiles [97].

D- Dosage de l'adsorbant

L'effet du dosage de l'adsorbant sur l'efficacité de l'élimination des chlorophénols a fait l'objet d'une étude par Zhang et al., où le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) et de cetyltriméthylammonium (CTAB) ont été utilisés pour modifier la montmorillonite. Bien que la quantité adsorbée par l'argile non modifiée n'ait pas été affectée par l'augmentation de la dose d'adsorbant, l'élimination de chlorophénol a augmenté pour les argiles modifiées en raison du nombre plus élevé de sites vacants disponibles. Des résultats similaires ont été observés pour l'élimination des molécules de composés phénoliques. Cependant, Yu et al. ont rapporté que la capacité d'adsorption du phénol et dérivés phénoliques a diminué lorsque la quantité d'adsorbant a augmenté [97].

E- Temps de contact

Le temps de contact est d'une importance économique pour les applications du monde réel quant à l'élimination de polluants. Il est établi que le processus d'adsorption augmente fortement au début jusqu'à ce que la concentration d'équilibre soit atteinte. On observe dès lors une baisse de la quantité adsorbée, en raison de l'augmentation des interactions adsorbat-adsorbat [97].

F- Concentration initiale

L'adsorption à l'équilibre augmente avec la concentration initiale de la solution organique, conséquence directe de l'augmentation de la force motrice (gradient de concentration entre la solution et la surface de l'argile). Néanmoins, et simultanément, le pourcentage d'élimination des matières organiques diminue [97].

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif de ce travail, c'est la Co-adsorption d'un photosensibilisateur naturel, la Bétalaine sur une argile intercalée par le CTAB, et la mise en forme des matériaux.

Ce chapitre est divisé en deux parties principales pour bien expliquer la méthode adoptée.

Première partie :

- Les produits et les matériaux utilisés.

Seconde partie :

- Protocole expérimentale :
 - Préparation de la matière végétale.
 - Extraction des Bétalaïnes.
 - Intercalation de l'argile.
 - Adsorption du pigment sur l'argile modifiée
 - Préparation des films PVC/argile-organophile/bétanin.
- Etude de la photodégradation
- Les techniques de caractérisation des films.

II.2. Produits et matériaux utilisés

- **La bentonite naturel NBt**

Dans cette étude la bentonite utilisée est la bentonite naturelle de Hammam Bouhrara dans la carrière de Maghnia [99]. Fournie par l'Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux (ENOF) [100], de formule chimique :

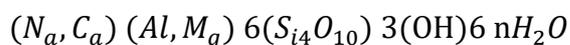


Tableau II.1: Composition chimique de bentonite brute utilisée

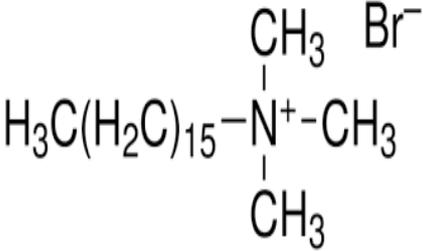
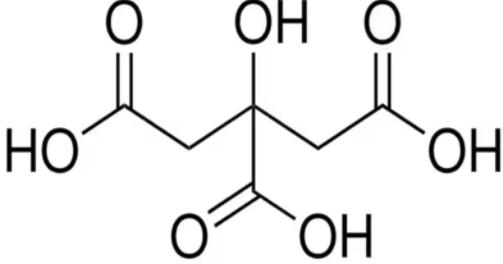
Composition	S_iO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	C_aO	$N_{a_2}O$	K_2O	T_iO_2	A_s	PAF
% en poids	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11

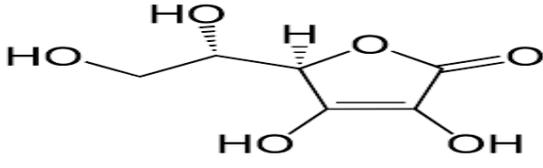
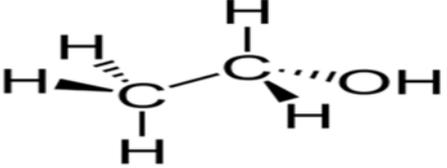
PAF : perte au feu à 900°C.

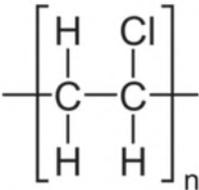
- **Produits utilisés**

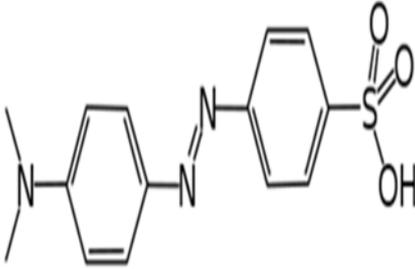
Les produits utilisés ont été résumés dans le tableau (II.2) suivant :

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

Produits utilisés	Structure chimique	Propriétés physico-chimiques
<p>Bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)</p>	 <p>Figure II.1 : Structure chimique de CTAB</p>	<p>Formule brute : $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3Br$ $M = 364.447 \text{ g/mol}$ [101] $Pf = 237 \text{ à } 243 \text{ °C}$ [102] Apparence : Poudre blanche à l'odeur discrète [102] Solubilité : 55 g/L à 20 °C [102]</p>
<p>Acide citrique (Ac) Acide 2-hydroxypropane-1,2,3-tricarboxylique Acide tricarboxylique</p>	 <p>Figure II.2 : Structure chimique de l'acide citrique (Ac)</p>	<p>Formule brute : $C_6H_8O_7$ $M = 192.12 \text{ g/mol}$ [101] $D = 1.66$ $pK_a = 3.13, 4.76, 6.40$ à 25 °C [103] $Pf = 153 \text{ °C}$ [104] Apparence : cristaux incolores (anhydre), cristaux blancs, faiblement déliquescents (monohydrate) [106]. Solubilité : soluble dans l'eau [104]</p>

<p>Acide ascorbique (Aa)</p> <p>Acide organique (antioxydant)</p>	 <p>Figure II.3 : Structure chimique de l'acide ascorbique (Aa)</p>	<p>Formule chimique : $C_6H_8O_6$</p> <p>$M=176.13$ g/mol [101]</p> <p>$D= 1.65$</p> <p>$pK_a= 4.1, 11.8$</p> <p>$P_f= 189$ à $193^\circ C$</p> <p>Aspect : Cristaux blanc</p> <p>Solubilité : Facilement soluble dans l'eau, Soluble dans l'éther éthylique, l'éther de pétrole, le toluène et le chloroforme.</p>
<p>Ethanol</p> <p>Alcool éthylique</p> <p>Formule brute : C_2H_6O</p>	 <p>Figure II.4 : Structure chimique de l'éthanol</p>	<p>Formule brute : C_2H_6O</p> <p>Apparence : liquide incolore, d'odeur caractéristique [107]</p> <p>$D=0,7893$ [108]</p> <p>$M=46.068$ g/mol [101]</p> <p>T° (d'ébullition)= $78.37^\circ C$ [107]</p> <p>T° (de fusion) = $-114.1^\circ C$ [107]</p> <p>Solubilité : dans l'eau : miscible [107]</p>
<p>Tétrahydrofurane (THF)</p>		<p>Formule brute : C_4H_8O</p> <p>Apparence : liquide incolore, très volatil,</p>

	 <p>Figure II.5 : Structure chimique du THF</p>	<p>d'odeur caractéristique [109]</p> <p>Masse molaire : 72.105 g/mol [101]</p> <p>Masse volumique : 0.89 g/cm³ [101]</p> <p>T° fusion : -108.5 °C [101]</p> <p>T° ébullition : 66°C [101]</p> <p>Solubilité : dans l'eau : miscible [101]</p>
<p>Polychlorure de vinyle (PVC)</p>	 <p>Figure II.6 : Structure chimique du PVC</p>	<p>Formule brute : (C₂H₃Cl)_n / n = 700 à 1500</p> <p>Masse molaire : 62.498 g/mol</p> <p>Masse volumique : 1.38 g/cm³ [110]</p> <p>T° transition vitreuse : 80°C [110]</p> <p>T° fusion : >180°C [111]</p>
<p>Méthyl Orange</p> <p>L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO).</p>		<p>Forme acide : C₁₄H₁₅N₃O₃S</p> <p>Apparence : cristaux orange</p> <p>M = 305,353949 g/mol</p>

	 <p data-bbox="563 589 1050 674">Figure II.7 : Formule topologique de l'hélianthine</p>	<p data-bbox="1121 192 1315 224">Sel de sodium:</p> <p data-bbox="1121 244 1334 275">$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$</p> <p data-bbox="1121 322 1422 353">M = 327,335778 g/mol</p> <p data-bbox="1121 400 1342 432">pKa = 3.39 [112]</p> <p data-bbox="1121 479 1437 564">Solubilité : 5.20 g/l dans l'eau à 20°C</p>
--	--	--

II.3. Protocole expérimental

II.3.1. Extraction de pigment

II.3.1.1. Préparation des betteraves rouges

Quelques betteraves rouges sont lavées à l'eau soigneusement pour éliminer toute la saleté présente en surface. Elles sont ensuite épluchées pour récupérer les pelures et les tiges, qui seront légèrement broyées puis séchées et conservées dans des récipients hermétiques à température ambiante et à l'abri de la lumière jusqu'à son utilisation.



Figure II.8 : Epluchures de betteraves rouges en forme fraîche, broyé et sèche

II.3.1.2. Extraction de pigment par macération à froid

Le pigment rouge de betteraves ou la Bétaïne est très sensible à la lumière et la chaleur, c'est pourquoi nous réalisons cette extraction à température ambiante et à l'abri de la lumière avec un solvant :

Eau/Acides : mélange de 15 ml d'eau avec 0.1% d'acide ascorbique et 0.5% d'acide citrique [151].

Le mélange est filtré chaque 20 minutes, puis le résidu est replongé dans le solvant aussi pendant 20 minutes. L'opération est répétée jusqu'à la disparition de la couleur rouge.

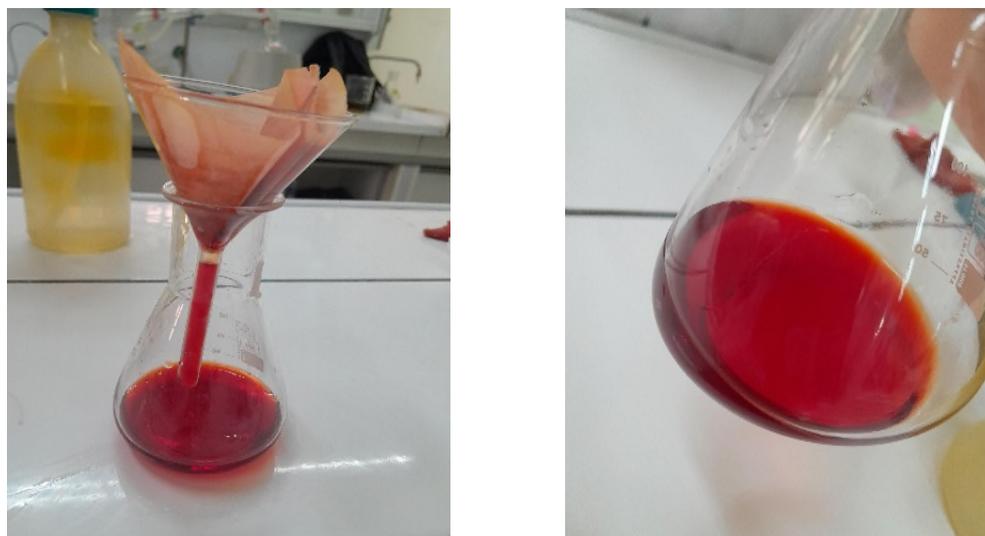


Figure II.9 : Filtration du mélange

Pour évaporer le solvant, une quantité d'éthanol est ajoutée avec un rapport de 4% d'eau / 96% d'éthanol [113] : 240 ml d'éthanol est ajouté à 10 ml de solvant et évaporée avec l'évaporateur rotatif à 45°C sous une rotation de 210 rpm.

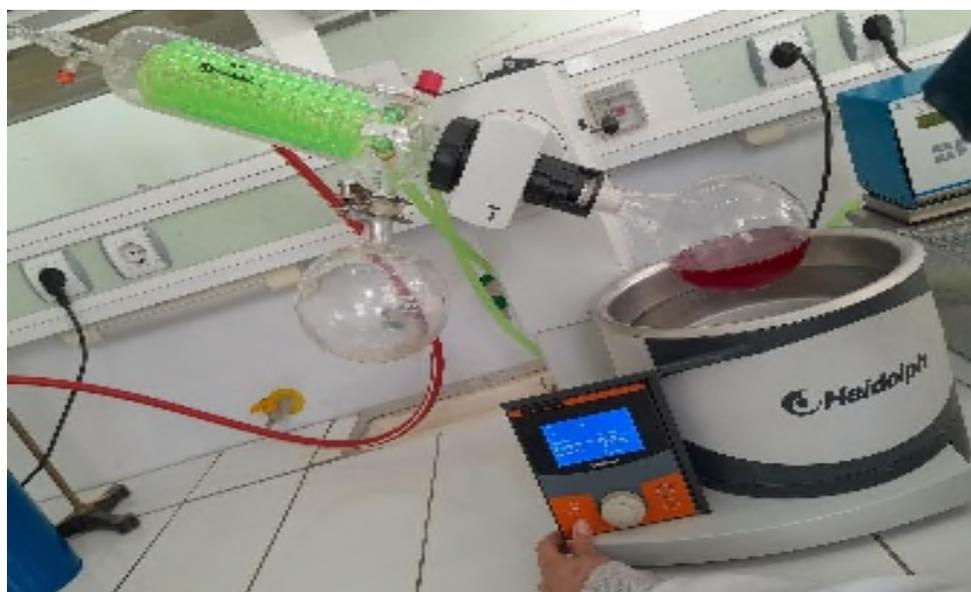


Figure II.10 : L'évaporateur rotatif

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



Figure II.11 : Le pigment obtenu

Le rendement de l'extraction est calculé par l'équation suivante :

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

II.3.2. Modification des argiles

II.3.2.1. Intercalation d'argile

La bentonite utilisée a une propriété hydrophile, alors le CTAB est ajouté pour créer des argiles organophiles par les étapes suivantes :

Tout d'abord 10 g d'argile sont dispersés dans 1000 ml d'eau, et laisser sous agitation pendant 24 heures. La solution du CTAB est préparée en dissolvant 2.18 g de CTAB dans 200 ml d'eau, puis ajoutée goutte à goutte à l'argile gonflé dans l'eau, et laisser sous agitation pendant 12 heures à température ambiante [37].

Ensuite, l'argile intercalée est soigneusement lavée avec de l'eau en plusieurs fois, puis elle est centrifugée à 6000 tours pendant 20 minutes pour séparer la phase liquide de la phase solide. La partie solide de l'argile est récupérée et séchée dans une étuve à 40°C pendant 24 heures [37].

Après séchage l'argile est tamisée par un tamis de porosité de 53 μm .



Figure II.12 : Argile intercalée humide et sèche

II.3.2.2. Adsorption du pigment sur l'argile modifiée

Quatre solutions contenant le pigment en différentes quantités est préparées comme suit :

- Solution 1 : 0.05 g du pigment avec 250 ml d'eau (5%).
- Solution 2 : 0.1 g du pigment avec 250 ml d'eau (10%).
- Solution 3 : 0.15 g du pigment avec 250 ml d'eau (15%).
- Solution 4 : 0.2 g du pigment avec 250 ml d'eau (20%).

Le processus d'adsorption de pigment sur l'argile est réalisé par l'ajout de 1g d'argile modifiée à chaque solution sous une agitation. Ensuite cette argile est centrifugée à 6000 tours pendant 20 minutes pour récupérer la phase solide de l'argile et sécher dans une étuve à 40°C pendant 24 heures.

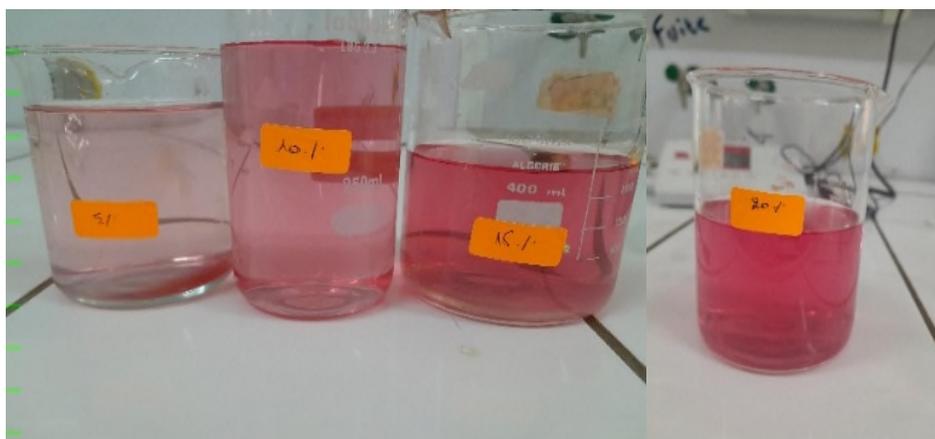


Figure II.13 : Les différentes solutions du pigment

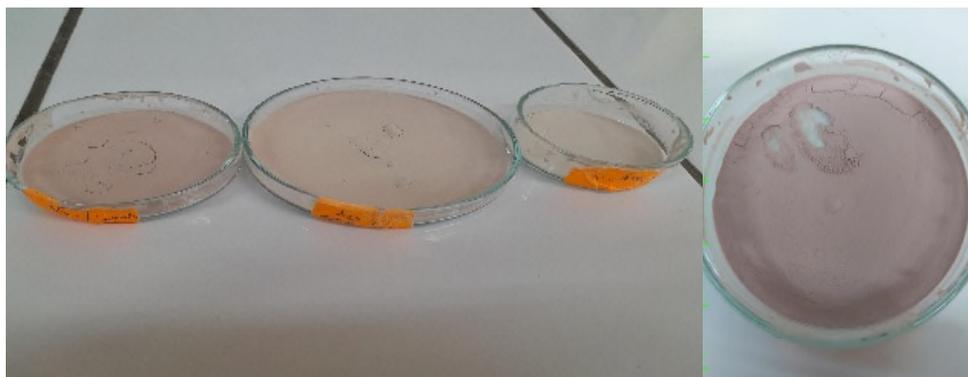


Figure II.14: Les différents pourcentages des poudres obtenues d'argile modifiée plus le pigment Pg-Cta-Bt après séchage

II.3.3. Préparation des films

Pour chaque pourcentage de la poudre obtenue Pg-Cta-Bt, trois échantillons des films PVC/Argile-organophile/Betanin sont préparés à différentes quantités comme suit :

0.2 g de PVC est ajoutées progressivement à 10 ml du THF sous une agitation, puis différentes quantités de la poudre obtenue d'argile modifiée plus le pigment (Pg-Cta-Bt) est ajouté. Le mélange est versé dans une boîte pétrie de même surface, et laisser sécher pendant quelques heures à l'aire libre.

Ces films préparés sont conservés à l'abri de la lumière, et à température ambiante.



Figure II.15 : Un échantillon de film PVC/Argile-organophile/Betanin

II.3.4. Etude de la photodégradation

Afin d'étudier l'adsorption du méthyl orange qui est considéré comme un polluant, par les films préparés à base de Betanin et l'argile intercalée, une solution mère du MO est préparée en dissolvant 0.5 g de cristaux (MO) dans 1L d'eau. Des solutions filles sont préparées en différents concentration : 50 mg/L, 25mg/L et 10mg/L dans des fioles de 50 ml.



Figure II.16 : Les solutions de méthyle orange

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, les solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible à la longueur d'onde maximale 465nm du colorant au pH choisie.

➤ Application des films dans la photodégradation

Le film est coupé en quatre morceaux, un morceau est mis dans un bécher avec 50 ml de méthyl orange à différentes concentrations, le bécher est conservé en noir pendant une heure pour établir l'équilibre adsorption-désorption. Ensuite, la solution est exposée à une source lumineuse en présence d'oxygène moléculaire, en réalisant des prélèvements chaque 30 min et les analyser par spectroscopie UV-visible pour déterminer les absorbances et le rendement de photodégradation par l'équation suivante :

$$R_{\%} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad \text{Eq II.2}$$

Où C_0 est la concentration initiale du polluant (mg/L), C est la concentration au temps t (mg/L), A_0 est l'absorbance initiale du polluant et A est l'absorbance au temps t .

Pour réaliser ça, on a choisi de tester deux modes d'exposition différentes :

- Exposition au soleil : dans ce cas l'irradiation lumineuse provient du soleil et l'oxygène de l'injecteur d'air.



Figure II.17 : Photo représente le mode d'exposition au soleil

- Exposition à une lampe visible du sodium à pression 500watts : dans ce cas l'irradiation lumineuse provient de la lampe et l'oxygène de l'injecteur d'air.



Figure II.18 : Photo représente le mode d'exposition à la lampe visible du sodium à pression 500watts

➤ Réutilisations des films

Afin de savoir la possibilité de la réutilisation des films, chaque film utilisé est récupéré et rincé avec l'eau distillée, puis passé par la même manipulation et réutiliser dans la même concentration de solution.

II.3.5. Méthodes de caractérisation

La caractérisation des différents films a été réalisée par la spectroscopie IR à transformée de fourrier couplée à l'ATR (FTIR-ATR) et la diffraction des rayons X (DRX).

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

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique analytique basée sur l'interaction des rayons X avec la matière cristalline. Lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un matériau cristallin, il est diffracté selon des angles spécifiques déterminés par la structure atomique du cristal. Cette diffraction produit un motif d'interférences qui peut être analysé pour obtenir des informations sur la structure cristalline du matériau, selon la loi de Bragg [114] :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad \text{Eq II.3}$$

Où d est la distance inter réticulaire, θ est l'angle d'incidence des rayons X, n est un entier et λ est la longueur d'onde des rayons X [115].

La DRX est largement utilisée pour identifier et caractériser les phases cristallines dans un échantillon, déterminer les dimensions de la maille cristalline et analyser la densité électronique au sein du cristal. Cette technique permet également de mesurer des contraintes internes, de détecter des modifications structurales et d'analyser la texture des matériaux cristallins [116].

Elle est particulièrement utile dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, notamment en minéralogie, en géologie, en métallurgie, en biologie, et en pharmacologie, pour des applications telles que l'identification des minéraux, l'étude des matériaux composites, et la caractérisation des structures de protéines complexes [117-116].

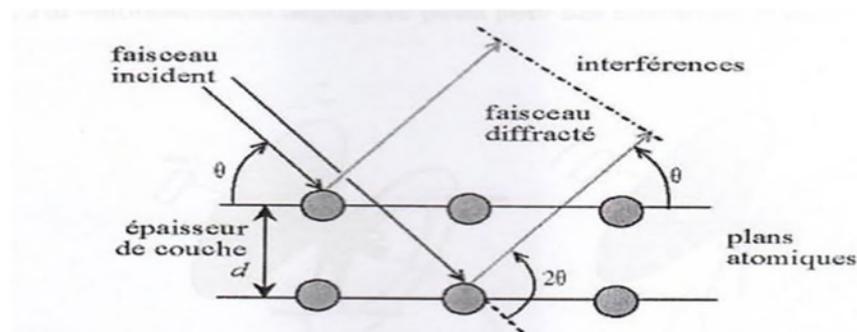


Figure II.19 : Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices [118]

- **La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier couplée à L'ATR (FTIR-ATR)**

L'ATR-FTIR est une méthode puissante et versatile pour l'analyse chimique de surface, offrant des avantages significatifs en termes de simplicité et de rapidité. Cependant, ses

limitations doivent être prises en compte lors de l'interprétation des résultats, notamment en ce qui concerne la profondeur de pénétration et les besoins en préparation de surface. 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 leur modification chimique [119].

✓ Principe de spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Cette technique analyse les vibrations moléculaires et les rotations dans les matériaux en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge. Chaque type de liaison chimique absorbe des fréquences spécifiques, produisant ainsi un spectre unique qui peut être utilisé pour identifier des substances [120].

✓ Principe de réflexion totale atténuée (ATR) :

Dans l'ATR, un faisceau infrarouge est dirigé dans un cristal de haute densité optique, tel que le diamant ou le germanium. Lorsque la lumière infrarouge frappe l'interface entre le cristal et l'échantillon à un angle critique, elle est réfléchiée de manière totale. Cependant, une petite partie de la lumière (onde évanescente) pénètre légèrement dans l'échantillon, permettant l'analyse de sa surface [120].

✓ Avantages de ATR-FTIR :

- Non destructif : Cette méthode n'endommage pas l'échantillon, ce qui permet d'analyser des objets précieux ou sensibles [121].
- Peu de préparation d'échantillon : Contrairement à d'autres techniques IR qui nécessitent des préparations complexes, l'ATR-FTIR peut analyser des échantillons directement [121].
- Rapide et polyvalent : Elle est capable d'analyser une large gamme de matériaux, y compris les solides, les liquides et les gels, en quelques minutes [121].

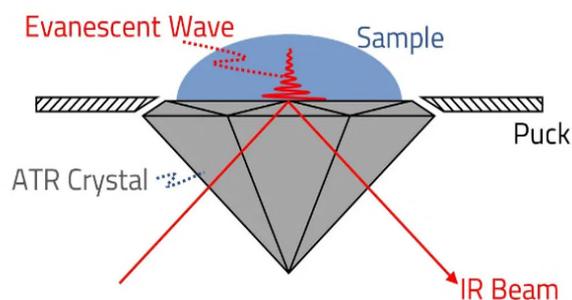


Figure II.20 : Mode de fonctionnement de FTIR-ATR

Chapitre III

Résultats et discussion

III. Résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus qui sont divisés en trois parties : l'extraction de pigment, l'élaboration des films PVC/Argile-organophile/Betanin et la photodégradation de méthyl orange.

III.2. Extraction de pigment

On remarque aucune dégradation de pigment, même après plus d'une semaine de conservation la couleur reste violette-rouge ce qui confirme le rôle des acides organique pour réduire l'oxydation de pigment, assurer sa stabilité et ralentir sa dégradation [49].



Figure III.1 : Extrait obtenue

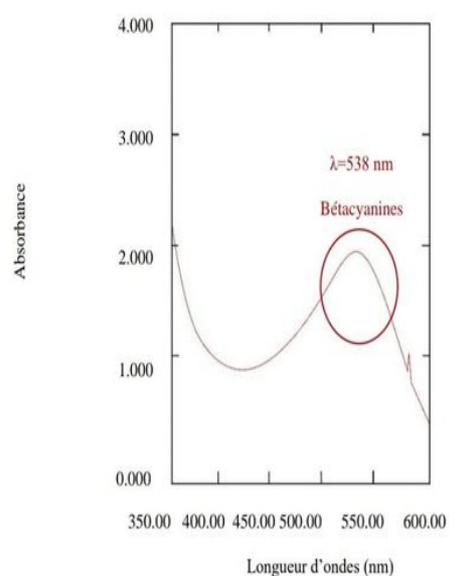


Figure III.2 : Spectre UV-visible du pigment

L'extrait obtenue après l'évaporation a un aspect visqueux car la betterave est riche en sucre.



Figure III.3 : Aspect de l'extrait de betterave

Le rendement obtenu en utilisant ce solvant est de :

$$R_{\%} = \frac{16.5}{30} \times 100 = 55\%$$

Le rendement est en parfaite accord avec celui retrouvé dans la littérature 53.75% [24].

III.3. Préparation et caractérisations physico-chimiques des argiles modifiées

III.3.1. Caractérisation physico-chimique de l'argile intercalée par FTIR-ATR

Les spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiées sont représentés dans la figure III.4. Les deux bandes d'absorptions intenses à 2930 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements méthyles $-CH_2$ et méthylène $-CH_3$ qui sont caractéristiques du CTAB. La bande intense observée vers $1050-1000\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de liaisons silicate Si-O présentes dans la bentonite [129]. Ces bandes apparaissent dans les spectres des argiles, et qui prouve une bonne intercalation de l'argile, donc la concentration choisit de CTAB n'a pas dépassé la CCM [31].

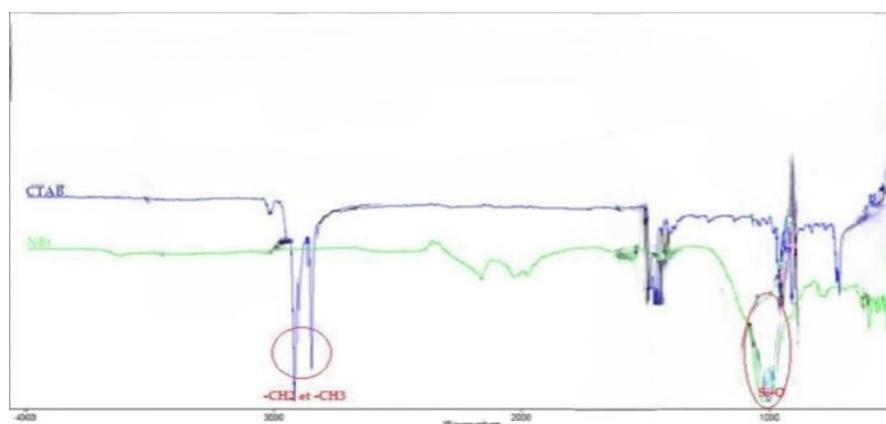


Figure III.4 : Spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiée [31]

III.3.2. Caractérisation physico-chimique de la Bentonite/CTAB/Betanin par FTIR-ATR

Les poudres (15% Pg-Cta-Bt, 30% Pg-Cta-Bt) ont été analysées par spectroscopie FTIR-ATR, ainsi que le pigment brute (la Betanin) [24].

Les spectres FTIR-ATR des poudres modifiées du pigment brut sont représentés dans la figure III.5 [24].

La présence d'une bande d'adsorption très large 3700-3000 cm^{-1} , dans le spectre du pigment brut est attribué aux vibrations d'élongation de la liaison -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 cm^{-1} sont caractéristique de la bentonite, elles sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons -OH de la couche tétraédrique 3620 cm^{-1} , et aux vibrations de valence OH- Fe^{+3} 3440 cm^{-1} qui élargissent la bande d'adsorption de la bentonite [121-122].

La bande intense observée à 1030 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan [123].

Les deux bandes d'absorptions observés dans les deux spectres des poudres (15% Pg- Cta-Bt, 30% Pg Cta-Bt), à 2930 cm^{-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 [124], 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 cm^{-1} attribuées aux fonctions C=C et C=N.

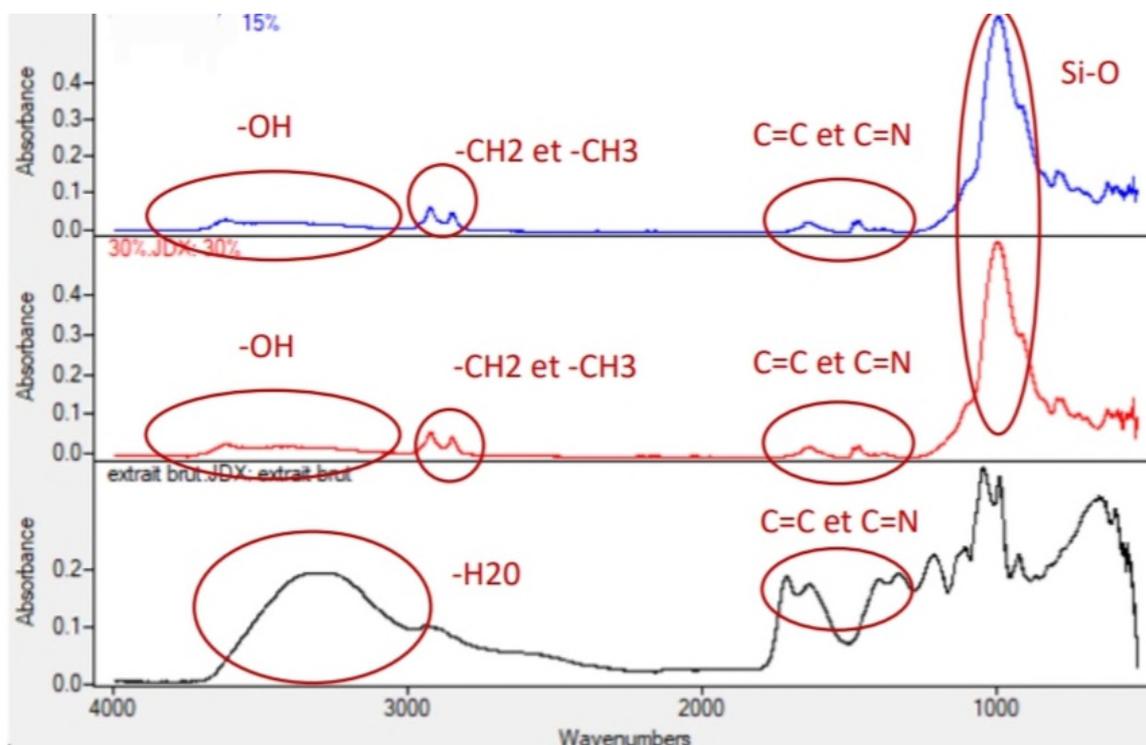


Figure III.5 : Spectres FTIR-ATR de la Bentonite/CTAB/Betanin (Pg-Cta-Bt) [24]

III.3.3. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différentes poudres % Pg-Cta-Bt (1%, 10%, 20%, 30%), sont donnés dans l'intervalle angulaires $2 < 2\theta < 40$, et sont représentés dans les figures suivantes [24]:

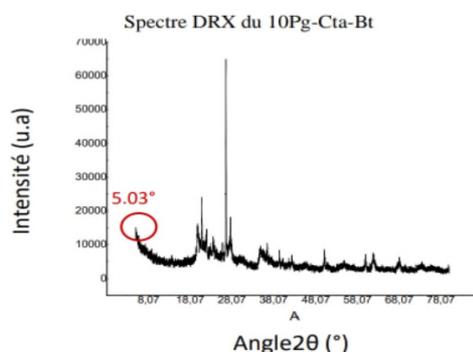
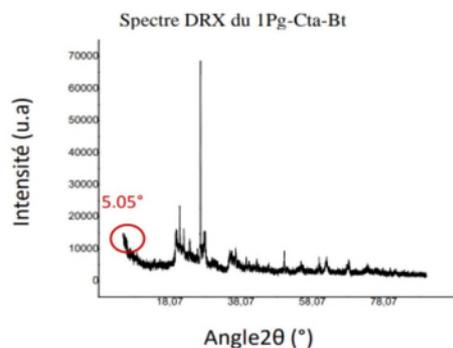


Figure III.6 : Spectre DRX du 1%Pg-Cta-Bt

Figure III.7 : Spectre DRX du 10% Pg-Cta-Bt

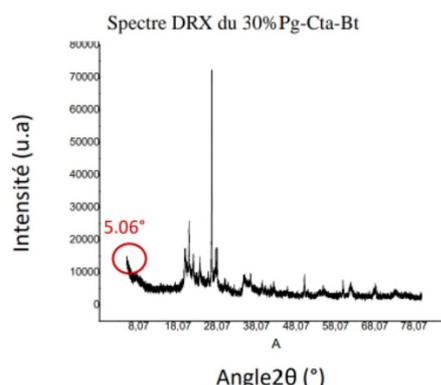
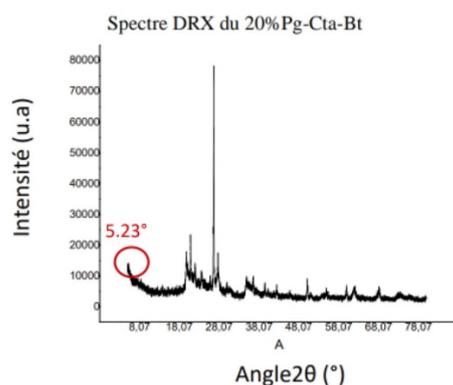


Figure III.8 : Spectre DRX du 20%Pg-Cta-Bt

Figure III.9 : 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%) [24].

Poudres Pg-Cta-Bt	1%	10%	20%	30%	Bentonite
2θ	5.06	5.03	5.02	5.01	6
Distance Interréticulaire(A°)	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 14.71A° pour la bentonite naturelle [125], 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 [124].

III.4. Préparation et caractérisations physico-chimiques des films PVC/Argile-organophile/Betanin

III.4.1. Analyse par spectroscopie FTIR-ATR

Les films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%, 10% et 20% sont analysés par spectroscopie FTIR-ATR, ils sont représentés dans les figures ci-dessous.

La bande d'absorption observée vers $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au groupes hydroxyle (OH-), qui sont présents dans la structure de la bentonite [126]. La bétanine contient des groupes aminés (N-H), qui peuvent également contribuer à des bandes dans cette région [120].

Les deux bandes situées vers $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux chaînes alkyles longues (C-H), spécifiquement CH_2 (vibration asymétrique) et CH_3 (vibration symétrique). Ces bandes sont caractéristiques du CTAB [127].

La structure conjuguée de la bétanine montre la bande vers $1500-1450\text{ cm}^{-1}$ [128], qui est due au fonction C=C.

La bande intense observée vers $1050-1000\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de liaisons silicate Si-O présentes dans la bentonite [129].

Les structures aromatiques ou conjuguées dans la bétanine montreront des bandes vers $600-700\text{ cm}^{-1}$.

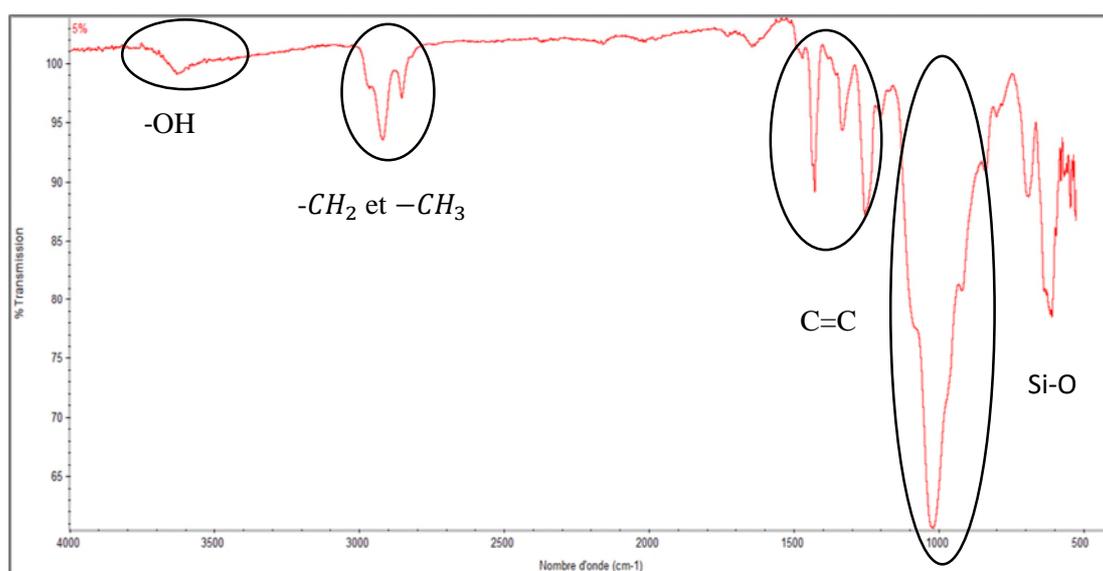


Figure III.10 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%

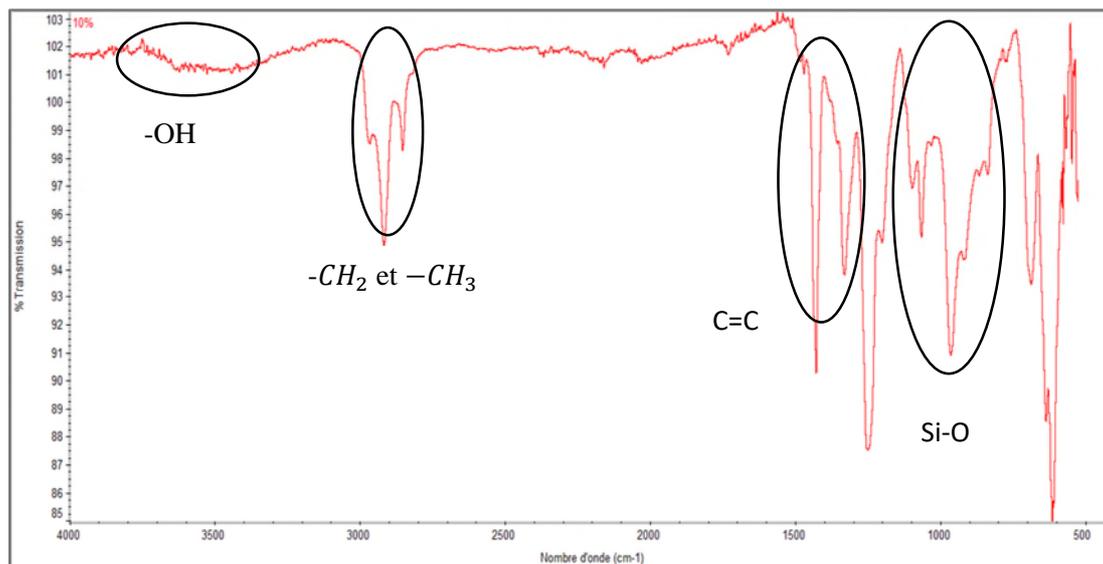


Figure III.11 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 10%

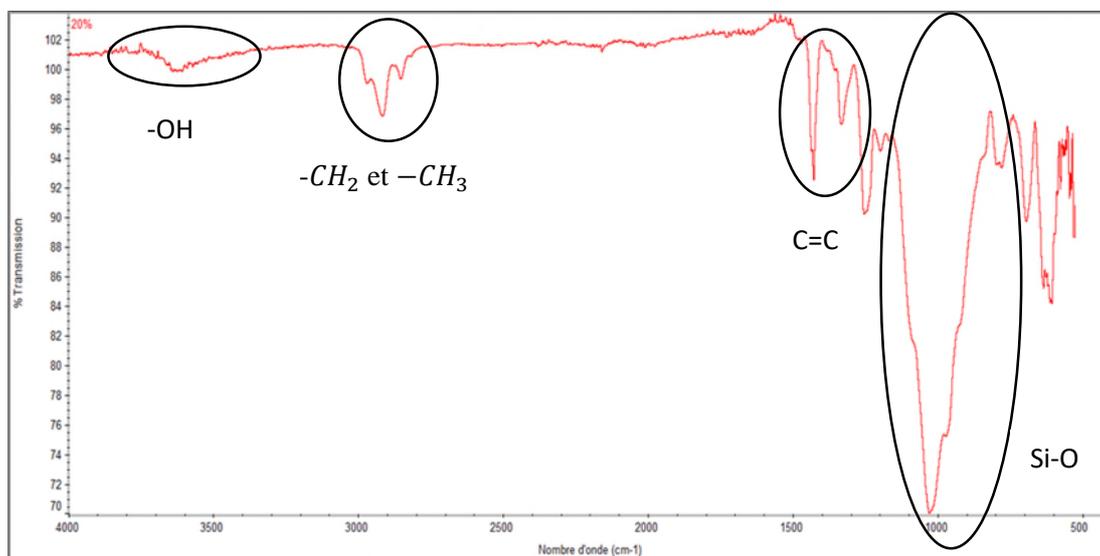


Figure III.12 : Spectre FTIR-ATR de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 20%

III.4.2. Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différents films PVC/Argile-organophile/Betanin 5%, 10% et 20%, sont donnés dans l'intervalles angulaires $0 < 2\theta < 10$, et sont représentées dans les figures suivantes :

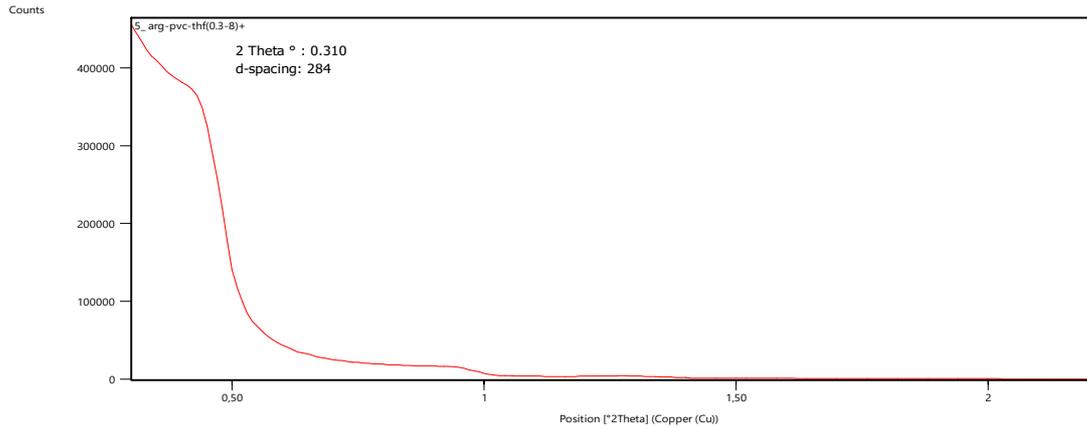


Figure III.13 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%

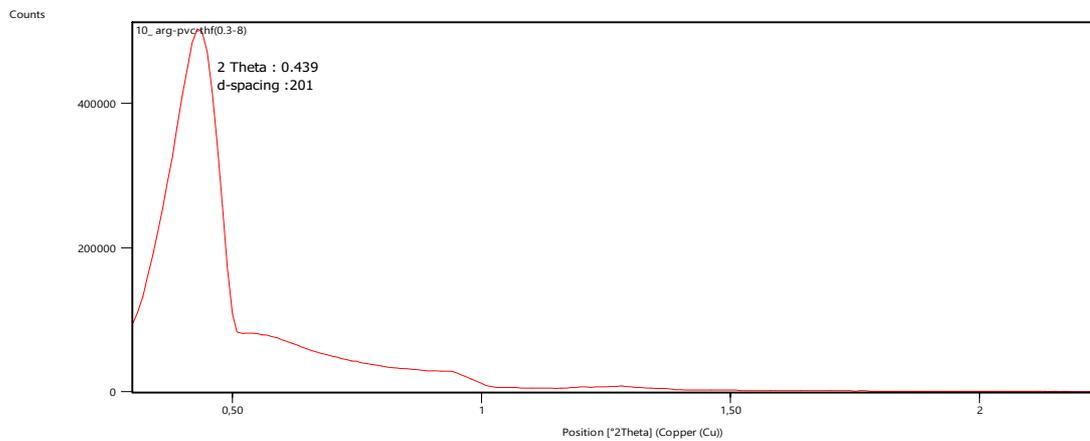


Figure III.14 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 10%

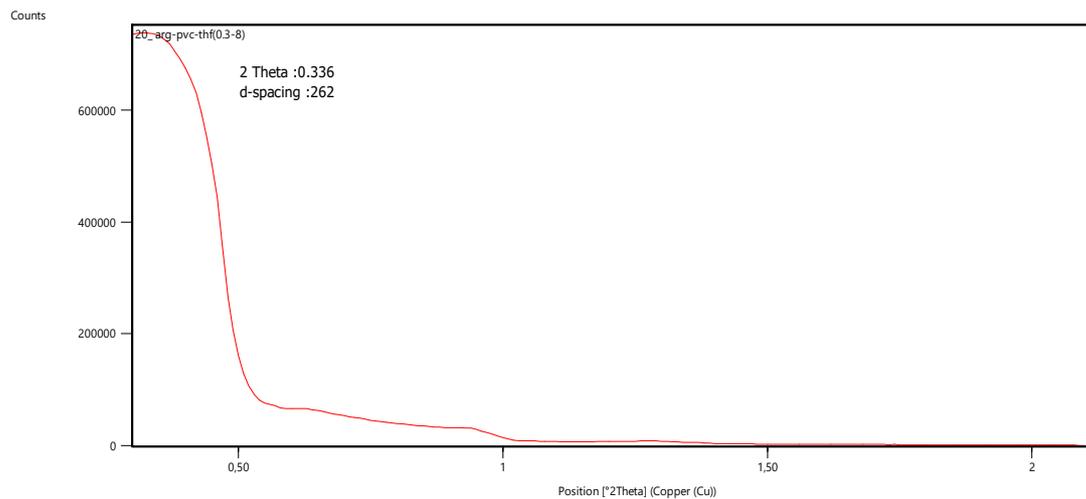


Figure III.15 : Diffractogramme de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 20%

La distance interréticulaire de chaque film PVC/Argile-organophile/Betanin est calculée par la loi de Bragg et donne les résultats suivants :

Tableau III.2 : Distance interréticulaire des films PVC/Argile-organophile/Betanin

Films	5%	10%	20%
2θ	0.310	0.439	0.336
Distance interréticulaire (Å)	284.96	201.23	262.91

Le dépôt de Pg-Cta-Bt sur le PVC a provoqué une augmentation remarquable de la distance basale. En revanche, la distance est restée pratiquement inchangée ($14,71 \text{ \AA}$) de la bentonite naturelle. Donc, l'augmentation de la distance interréticulaire résulte principalement de l'intercalation des chaînes de PVC dans les espaces créés entre les feuillets d'argile modifiés par le CTAB [132].

III.5. Adsorption du polluant sur les films PVC/Argile-organophile/Betanin

Avant de faire le test de la photodégradation, un contact est établi entre le film PVC/Argile-organophile/Betanin et la solution polluante pendant une heure dans l'obscurité, pour établir l'équilibre adsorption-désorption.

Tableau III.3 : L'absorbance de méthyl orange avant le contact

Concentration de polluant (mg/l)	10	25	50
L'absorbance avant le contact	0.593	1.717	3.266

Après 48 heures, la solution devient transparente ce qui indique que le film a été adsorbé tout le polluant et bien désinfecter la solution comme vous voyez dans la figure (III.16) :

**Figure III.16 :** Adsorption du MO sur le film PVC/Argile-organophile/Betanin

III.6. Tests de la photodégradation

Les tests de la photodégradation sont réalisés sur deux différentes concentrations de méthyl orange (25mg/l et 50mg/l).

Les essais des différents films sont réalisés selon deux modes d'expositions, une exposition aux rayons solaires avec un injecteur d'air, et une autre exposition à une lampe visible de 500watts avec un injecteur d'air.

Avant chaque test de la photodégradation, les films sont mis en contact avec la solution polluante dans l'obscurité pendant une heure pour établir l'équilibre adsorption-désorption à un pH = 3 choisie pour la stabilité du photosensibilisateur.

La photodégradation du méthyl orange seul sans photosensibilisateur a été étudié par Peng Chen et Yumeng Liang, les résultats ont démontré que le méthyl orange sans ajout, ne se dégrade pas sous irradiations lumineuse [130].

III.6.1. Influence du temps d'irradiation

Les résultats de la photodégradation de 25mg/l et 50mg/l de MO sur les différents pourcentages des films PVC/Argile-organophile/Betanin en fonction du temps d'irradiation, sous les deux modes d'expositions sont illustrés dans les tableaux suivants :

- Test de photodegradation de 25mg/l de MO

Tableau III.4 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

Temps (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	285	330	398
Absorbance	1.633	1.652	1.305	0.883	0.675	0.563	0.392	0.370	0.306	0.202	0.170	0.085
Taux (%)	4.89	3.78	23.99	48.59	60.68	67.21	77.16	78.45	82.17	88.23	90.09	95.04

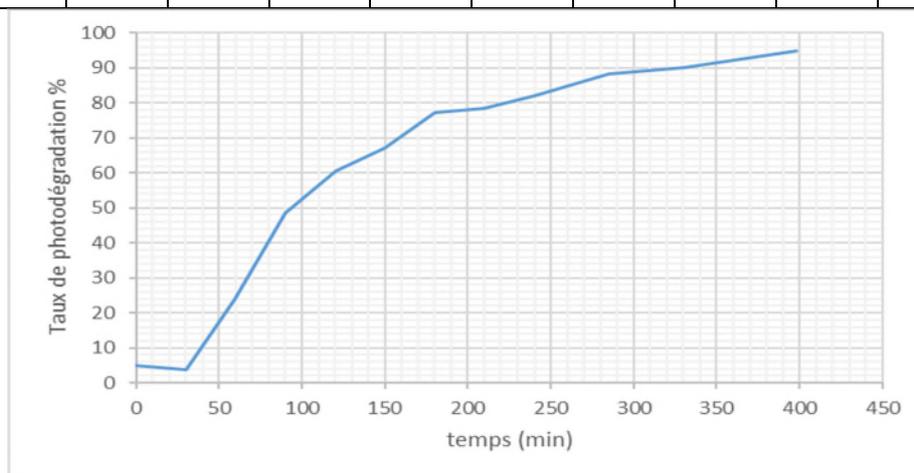


Figure III.17 : Cinétique de la photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

Tableau III.5 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 10% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

Temps (min)	0	45	105	165	225
Absorbance	1.699	1.398	0.719	0.434	0.274
Taux (%)	1.04	18.57	58.12	74.72	84.04

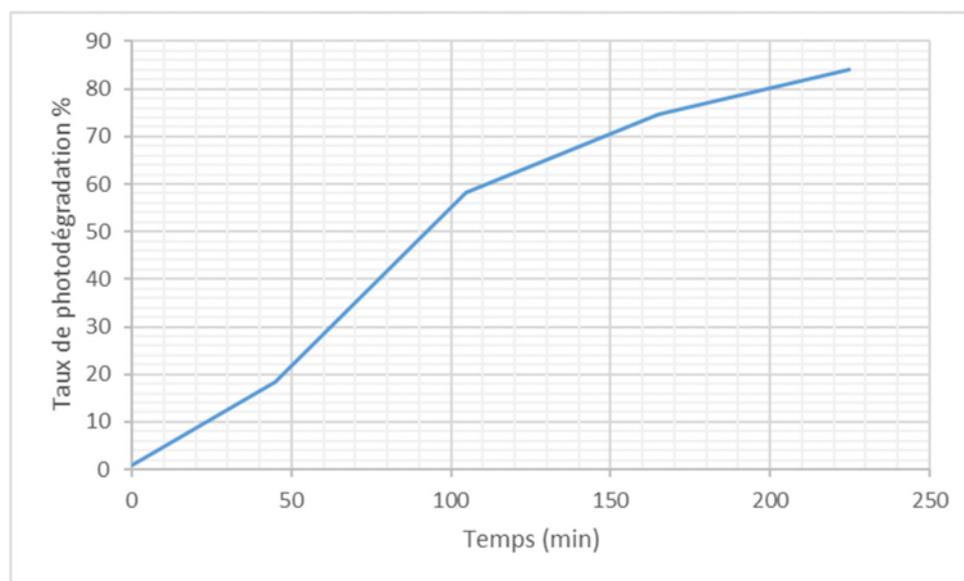


Figure III.18 : Cinétique de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 10% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

Les courbes représentent l'évolution de la dégradation du méthyl orange (25mg/l) par les différents films en fonction du temps, sous le premier mode d'exposition (soleil + injecteur d'air), les résultats obtenus montrent de très bons pourcentages de photodégradation, avec un rendement maximal de 95.04% obtenue avec le film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% et de 84.04% obtenue avec le film PVC/Argile-organophile/Betanin de 10%.

La photodégradation de méthyl orange sur le film de 5% augmente très lentement au début du processus, par contre la photodégradation de polluant sur le film de 10% augmente rapidement, ceci confirme le rôle de photosensibilisateur dans la photodégradation, alors on peut dire que plus la quantité du photosensibilisateur est grande, plus que la photodégradation devient rapide.

Tableau III.6 : Absorbance et taux de photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition à la lampe visible de 500watts + injecteur d'air)

Temps (min)	0	45	75	105	150	205	250	295	365	425	485
Absorbance	1.810	1.607	1.510	1.493	1.412	1.369	1.326	1.297	1.100	1.046	0.969
Taux (%)	5.41	6.40	12.05	13.04	17.76	20.26	22.77	24.46	35.93	39.07	43.56

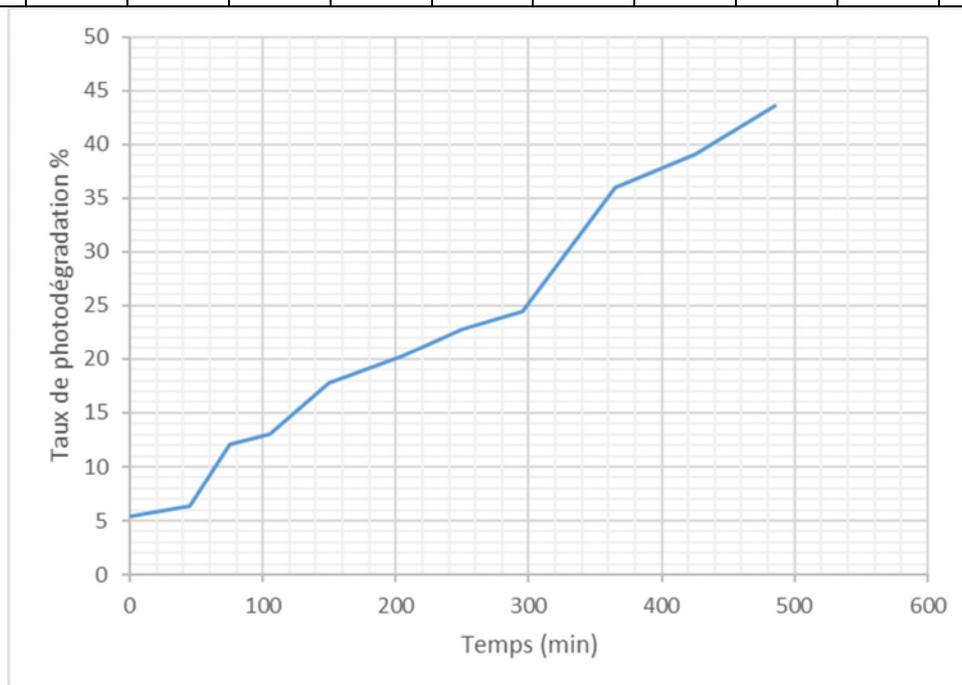


Figure III.19 : Cinétique de la photodégradation de 25mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition à la lampe visible de 500watts + injecteur d'air)

La courbe représente l'évolution de la dégradation du méthyl orange (25mg/l) par le film en fonction du temps, sous le seconde mode d'expositon (lampe visible de 500watts + injecteur d'air), les résultats obtenus montrent des pourcentages de photodégradation moins satisfaisant, avec un rendement maximal de 43.56% obtenue avec le film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%.

Par comparaison des résultats des deux modes d'exposition on a remarqué que le mode d'exposition au soleil est plus efficace, plus rapide et donne des bons résultats que le mode d'exposition à la lampe visible qui est très lent et donne des résultats moins satisfaisants.

- Test de photodégradation de 50mg/l de MO

Tableau III.7 : Absorbance et taux de photodégradation de 50mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

Temps (min)	0	30	160	220	280	340	400	460	520
Absorbance	2.994	2.722	2.610	2.018	1.604	1.406	1.341	1.167	1.073
Taux (%)	8.32	16.65	20.08	38.21	50.88	56.95	58.94	64.26	67.14

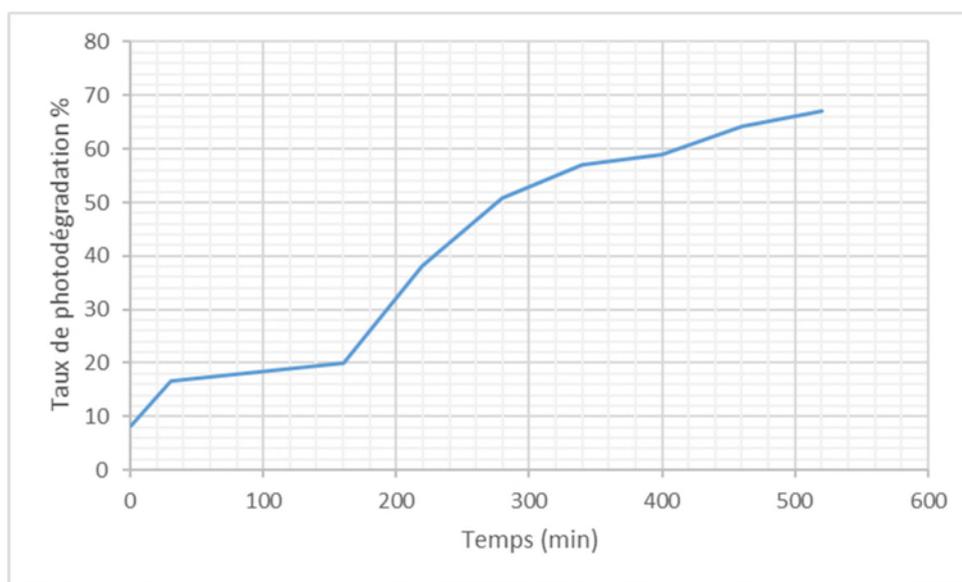


Figure III.20 : Cinétique de photodégradation de 50mg/l du MO sur un films PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% en fonction du temps (exposition au soleil + injecteur d'air)

La courbe représente l'évolution de la dégradation du méthyl orange (50mg/l) par le film en fonction du temps, sous le premier mode d'exposition (soleil + injecteur d'air), les résultats obtenus montrent des pourcentages de photodégradation satisfaisant, avec un rendement maximal de 67.14% obtenue avec le film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%.

III.6.2. Influence de la concentration initiale du méthyl orange sur la photodégradation

Ce test de photodégradation a été effectué en variant la concentration initiale du méthyl orange de 25mg/l et 50mg/l, en maintenant le pH optimal = 3 constant.

La comparaison entre les deux résultats de concentrations 25 mg/l et 50 mg/l sur le film contenant 5% de pigment met en évidence que la dégradation du méthyl orange, devient plus significative à mesurer que sa concentration initiale diminue.

Le taux de dégradation est de 95.04% après 398 min d'exposition au soleil pour une concentration de 25mg/l, et de 67.14% après 520 min d'exposition au soleil pour une concentration de 50mg/l, on peut donc dire que le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du polluant, qui entraîne en conséquent une diminution de la capacité d'absorption de la lumière visible par le photosensibilisateur (effet écran) [131].

III.7. Test de réutilisation

Le test de réutilisation a été réalisé sur le film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5%, sous le premier mode d'exposition (soleil + injecteur d'air), dans une solution du méthyl orange de concentration de 25mg/l après une durée d'exposition de 398min, les résultats sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau III.8 : Absorbance et taux de photodégradation de film PVC/Argile-organophile/Betanin de 5% réutilisée

Nombre d'utilisation	1 ^{ère}	2 ^{ème}	3 ^{ème}
Absorbance	0.085	0.265	0.615
Taux %	95.04	84.56	64.18

Les résultats de la réutilisation obtenus montrent des pourcentages très satisfaisant de la photodégradation, ce qui signifie que le film PVC/Argile-organophile/Betanin on peut le réutiliser plus qu'une seule fois donc il est efficace dans la photodégradation et que la bétanine est un bon photosensibilisateur dans la photodégradation de ce polluant par photosensibilisation dans l'eau.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était la mise en forme d'un matériau en utilisant un polymère thermoplastique, le PVC et une substance naturelle, la betanin extraite de betteraves rouges afin de l'utiliser comme un photosensibilisateur dans la photodégradation de méthyl orange qui est choisi comme un polluant organique.

Alors, le présent travail avait trois parties principales :

- La première partie représente l'extraction de pigment rouge, la betanin par macération à froid.
- La deuxième partie concerne l'intercalation de l'argile (la bentonite) par le CTAB et la co-adsorption de pigment sur l'argile intercalée.
- La troisième partie comprend la préparation des films à base de PVC, argile intercalée et la betanin ainsi la caractérisation de ces films par spectroscopie infrarouge FTIR-ATR et la diffraction des rayons X DRX pour les utiliser ensuite dans l'élimination de méthyl orange par photodégradation.

Les résultats de caractérisation obtenus nous confirment la co-adsorption de la betanin sur la bentonite modifiée avec le CTAB.

Les propriétés photosensibilisantes de la betanin ont été exploitées pour développer une application dans le domaine de la photodégradation des polluants organiques.

Le rendement obtenu de Betanin est de 55%, donc est en parfaite accord avec celui retrouvé dans la littérature 53.75% .

Le test de la photodégradation de méthyl orange sur le film contenant 5% de la betanin atteint une valeur de 82.17% après 240 min d'exposition au soleil, elle est lente par rapport l'application sur le film contenant 10% de la betanin qui atteint une valeur de 84.04% après 225 min d'exposition au soleil.

Le test de la réutilisation de film contenant 5% de pigment après 398 min d'exposition au soleil atteint la valeur de 84.56% dans la deuxième utilisation et 64.18% dans la troisième utilisation. Ce qui confirme qu'on peut utiliser ces films en plusieurs fois.

L'avantage principale des films PVC/argile-organophile/Betanin dans la photodégradation des polluants organiques est :

- ✓ Les films PVC/argile-organophile/bétanine sont des matériaux photocatalytiques efficaces pour la photodégradation des polluants organiques.
- ✓ L'argile organophile dans le PVC peut servir de support aux catalyseurs métalliques, tandis que la bétanine agit comme un photosensibilisateur.

- ✓ Ces films peuvent décomposer les polluants organiques grâce à la lumière solaire, offrant une solution durable pour le traitement de la pollution.

Enfin, cette étude a montré que la bentonite peut être utilisée comme adsorbant de polluants organiques après modification, et l'efficacité de la betanin dans la photodégradation par photosensibilisation. Néanmoins, des ajustements ou des recherches complémentaires sont encore nécessaires.

Perspective

Les résultats obtenus dans cette étude nous offrent les perspectives suivantes :

- Caractérisation des films par d'autres méthodes comme la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la Brunauer-Emmett-Teller (BET).
- Utiliser d'autres photosensibilisateurs extraits à partir d'autres matières végétales.
- Utiliser d'autres formes de matériaux comme les billes.

Références bibliographiques

- [1] Galière, T. (2016). MLa photothérapie dynamique : « principe et applications » thèse de doctorat. Université Toulousec-Paul Sabatier.
- [2] DeRosa, M. C, Crutchley, R. (2002), Photosensitized singulet oxygen.
- [3] Barbara J. Finlayson-Pitts et James N. Pitts Jr: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.
- [4] Michael R. Hoffmann, Susan T. Martin, Wonyong Choi, Detlef W. Bahnemann, Photocatalysis: Fundamentals and Applications, 978-0471579003, Wiley-Interscience, 1995.
- [5] 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.
- [6] Vidòczy, T. (1992). Type I and Type II photosensitized reactions: reasons for dispute. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 14: 139-142.
- [7] Smith Kendric C. (1989). The science of photobiology école de médecine de L'université de stanford.
- [8] Belhadj, H. Schili, 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.
- [9] 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).
- [10] Rouessac, F. et Rouessac, A. (1997). « Analyse Chimique Méthode et techniques instrumentales modernes ». Paris Milan Barcelone.
- [11] 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).
- [12] Valeur Bernard. (2004). « Invitation à la fluorescence moléculaire » de Boeck Supérieur.

- [13] Kavarnos, G. J. Turro, N. J. (1986). Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence, and examples. *Chemical Reviews*. 86(2) :401-449.
- [14] Francisco Manjon, Montserrat Santana-Magaña, David Garcia- Fresnadillo, Guillermo Orellana (2014). « Are silicone-supported [C60]-fullerenes an alternative to Ru (ii) polypyridyls for photodynamic solar water disinfection ». *Photochemical & Photobiological Sciences*. 13: 397-406.
- [15] 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.
- [16] Barry Halliwell et John M.C. Gutteridge, *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford University Press, 2015. Pp. xxxviii + 905. Price GBP 70.00 (paperback, ISBN 9780198717485), GBP 125.00 (hardback, ISBN 9780198717478).
- [17] Braun, A. M. Maurette M. T. Oliveros E.(1986). *Technologie photochimique* Presses polytechniques romandes Lausanne 510-667.
- [18] Ahsan U. Khan, « Myeloperoxidase singlet molecular oxygen generation detected by direct infrared electronic emission », *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 122, no 2, 31 juillet 1984, p. 668-675 (lire en ligne [archive]) DOI 10.1016/S0006-291X (84)80085-6.
- [19] Francis Wilkinson, W. Phillip Helman et Alberta B. Ross, « 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*, vol. 24, no 2, 1995, p. 663-679 (lire en ligne [archive]) DOI 10.1063/1.555965.
- [20] R. S. Mulliken, « Interpretation of the Atmospheric Oxygen Bands, Electronic Levels of the Oxygen Molecule », *Nature*, vol. 122, 6 octobre 1928, p. 505-505.
- [21] 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.
- [22] Teddy Makuba SUNDA, Nicolas Kalulu Muzele TABA et Papy Mola MBALA Contribution à l'étude de la désinfection de l'eau par photosensibilisation avec des extraits de plantes.

- [23] A.I. DRIOUECH, A. BOUCHELACHEM, l'évaluation des propriétés photosensibilisantes de la phycocyanine greffée sur le chitosane, Thèse de master, Université Saad Dahleb Blida 1,2019-2020.
- [24] C. BOUDJETTOU, A. OUFERHAT « Valorisation d'un déchet alimentaire pour le traitement des eaux issue des rejets industriels », Thèse de master, UNIVERSITE de BLIDA1,2022-2023
- [25] CW Zhang, ZM Yin et YPK Ou, (1995) Exploitation et utilisation de la phycobiliprotéine; Journal chinois des médicaments marins; no. 3, pp. 52-53
- [26] Laurent PICOT ;(2013) Lutte contre les cancers grace aux pigments de microalgues Université de Rochelle.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] Kanofsky, J. R. (2008). Determining the mechanism for photosensitized oxidation. *Medicine and Neurology Services Line, Hines, Illinois.*
- [30] R.W. Redmond. J.N. Gamlin, (1999). A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules. *Photochem. Photobiol.* 70: 391-445.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Laurence PERSSONI ;(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 et physico-chimie des polymères.

- [34] C.A. Rebeiz, K.N. Reddy, O.B. Nadihalli, J. Velu, J. (1990) Organic photochemistry: principles and application, *Photochem. Photobiol*, 52,1099.
- [35] 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
- [36] Georgina von Elbe et Ute C. Wrolstad, (*Food Chemistry*, 2003), "Betalains: A Class of Red and Yellow Indole-Derived Pigments".
- [37] Bourrier, T., (2006). Intolérances et allergies aux colorants et additifs. *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique*, 46(2) 68–79. Allergies.
- [38] Vasilica Popescu, Alexandra Cristina Blaga, Melinda Pruneanu et Irina Niculina Cristian, « Green Chemistry in the Extraction of Natural Dyes from Colored Food Waste, for Dyeing Protein Textile Materials », *Polymers*, vol. 13, no 22, 9 novembre2021, p. 3867 (ISSN 20734360, PMID 34833166, PMCID 8621441, DOI 10.3390/polym13223867, lire en ligne [archive], consulté le 15 décembre 2023).
- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] Herzberg, G. (1950). Rotation-vibration spectrum of the HD molecule. *Nature*, 166: 563-563.
- [43] J. Escribano, M. A. Pedreño, F. García-Carmona et R. Muñoz, « Characterization of the antiradical activity of betalains from *Beta vulgaris* L. roots », *Phytochem. Anal.*, vol. 9, 1998, p. 124–127.

- [44] FC Stintzing, A Schieber and R Carle (2002). Betacyanins in fruits from red-purple pitaya, *Hylocereus polyrhizus* (Weber) Britton & Rose. *Food chemistry*, vol. 77, no1, pp. 101-106.
- [45] Trezzini GF, Zrýd J-P (1990) *Portulaca grandiflora*: a model system for study of the biochemistry and genetics of betalain synthesis. *Acta Horticulturae* 280 : 581-585.
- [46] Anonymous, « Beetroot [archive] », NATCOL (consulté le 17 janvier 2008).
- [47] 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.
- [48] STRACK, Dieter, VOGT, Thomas, et SCHLIEMANN, Willibald. (2003), « Recent advances in betalain research ». *Phytochemistry*, 62(3) :247-269.
- [49] Khan, M. 1. (2016). Stabilization of betalains : A review. *Food Chemistry*, 197:1280-1285.
- [50] Kujala, T. S., Loponen, J. M., Klika, K. D., Pihlaja, K. (2000). Phenolics and betacyanins in red beetroot (*Beta vulgaris*) root: Distribution and effect of cold storage on the content of total phenolics and three individual compounds.” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*”, 48(11), 5338-5342. Doi :10.1021/jf000523q.
- [51] Ravichandran, K., Ahmed, A. R., Knorr, D., Smetanska, I. (2012). The effect of different processing methods on phenolic acid content and antioxidant activity of red beet. « *Food Research International* », 48(1), 16-20. Doi :10.1016/j.foodres.2012.02.005.
- [52] Kapadia, G. J., Azuine, M. A., Sridhar, R., Okuda, Y., & Tsuruta, A. (2011). Chemoprevention of lung and skin cancer by *Beta vulgaris* (beet) root extract. « *Cancer Letters* », 100(1-2), 211-214. Doi :10.1016/S0304-3835(96)04130-7.
- [53] Kanner, J., Harel, S., & Granit, R. (2001). Betalains—a new class of dietary cationized antioxidants. « *Journal of Agricultural and Food Chemistry* », 49(11),5178-5185. Doi:10.1021/jf010456f.
- [54] Tesoriere, L., Butera, D., Pintaudi, A. M., Allegra, M., & Livrea, M. A. (2004). Supplementation with cactus pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit decreases oxidative stress in healthy humans: a comparative study with vitamin C. “*American Journal of Clinical Nutrition*”, 80(2), 391-395. Doi :10.1093/ajcn/80.2.391.

- [55] Martucciello, S., Pignataro, B., Larocca, M., Cimini, A., & D'Angelo, B. (2016). Betanin, a natural antioxidant from beetroots, reduces oxidative stress and inflammation in the brain of mice subjected to a high-fat diet. "Journal of Nutritional Biochemistry", 37, 85-94. Doi: 10.1016/j.jnutbio.2016.08.008.
- [56] Castellar, R., Obón, J. M., Alacid, M., & Fernández-López, J. A. (2006). Color properties and stability of betacyanins from *Opuntia* fruits. "Journal of Agricultural and Food Chemistry", 54(2), 431-437. Doi :10.1021/jf051882v.
- [57] Francisco Delgado-Vargas et Octavio Paredes-Lopez, "Food Chemistry" de H.-D. Belitz et "Natural Colorants for Food and Nutraceutical Uses".
- [58] 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.
- [59] Miguel, M. G. (2018). « Betalains in some species of the Amaranthaceae family: A review ». *Antioxidants*, 7(4): 53.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] Polturak, G., A. (2018). « La Vie en Rose »: Biosynthesis, sources, and applications of betalain pigments ». *Molecular plant*, 11(1): 7-22.
- [63] Bruce Velde, "Introduction to Clay Minerals: Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance".
- [64] Bruce Velde et Alain Meunier, *the Origin of Clay Minerals in Soils and weathered Rocks*, Springer, 2008 (ISBN 3540756337).
- [65] Identification macroscopique des minéraux et roches.
- [66] CAILLÈRE S., HENIN S. et RAUTUREAU M., 1982. *Minéralogie des argiles*, 2 tomes, Masson, Paris.

- [67] Brady, Nyle C., and Ray R. Weil. *The Nature and Properties of Soils*. 15th edition. Pearson, 2020.
- [68] Chergui Souad 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),
- [69] 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.
- [70] Brahami Y. étude de la co-adsorption des espèces organiques et inorganique sur argiles pontées mixtes, mémoire de magister, Université de Saad Dahleb Blida, janvier 2012.
- [71] Shaikh S.M.R., Nasser M.S., Hussein I., Benamor A., Onaizi S.A., Qiblawey H. (2017) Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Sep. Purif. Technol.* 187: 137–161
- [72] Awad A. M, Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., S. Adham (2019) -Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology.* 228: 115719-115757.
- [73] Etem, G. (2014) -*Encyclopedia of Astrobiology: Montmorillonite*. Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- [74] Zhang L., Chen J., Yu W., Zhao Q., Liu J. (2018), Antimicrobial nanocomposites prepared from montmorillonite/Ag⁺ /Quaternary Ammonium Nitrate. *J. Nanomater.*2018:1-7.
- [75] Rahmani A.R. Jorfi, S. Asgari G. Zamani, F. Almasi H. Masoumi, Z. (2018) - Acomparative study on the removal of pentachlorophenol using copper-impregnated pumice and zeolitel *J. Environ. Chem. Eng.* 6: 3342–3348.
- [76] Mukherjee S., (2013)-*The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment*. Co-published by Springer, with Capital Publishing Company, New Delhi, India.
- [77] Ur Rehman M. S., Munir M., Ashraq M. Rashid N., Nazar M. F., Danish M., Han J. I., (2013)-Adsorption of brilliant Green Dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical Engineering Journal.* 228: 54- 62.

- [78] Lahav N., Shani U. and Shabtai J. (1978)-Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxyl-aluminium montmorillonite. *Clays Clay Miner.* 26: 107-115.
- [79] Zhao D., Yang Y., and Guo X. (1995)-Synthesis and characterization of hydroxyl CrAl pillared clays. *Zeolites.*15:59-66.
- [80] Yuan P., He H., Bergaya, F., Wu D., Zhou Q., and Zhu J. (2006)-Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure. *Microporous and Mesoporous Materials.* 88: 8- 15.
- [81] Timofeeva M. N. and Khankhasaeva S. T., Chesalov Yu.A., Tsybulya S.V., Panchenko V. N., Dashinamzhiлова E. T., (2009)-Synthesis of Fe, Al-pillared clays starting from the Al, Fe polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental.* 88: 127-134.
- [82] Barrer R. M., MacLeod D. M. (1955)-Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Trans, Faraday Soc.* 51: 1290-1300.
- [83] Brindley G. W., Ray S. (1964)-Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols. *Amer. Mineral.* 49: 106-115.
- [84] Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. (1986)-Clay-Organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays Clay Miner.* 34: 581-585.
- [85] Lawrence M. A. N., Kukkadapu R.K. and Boyd S.A. (1998)-Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and Tetramethylphosphonium- exchange montmorillonite. *Appl. Clay. Sci.* 13: 13- 20.
- [86] Lee S. H., Song, D. I., Jeon Y. W. (2001)-An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. *Environ. Technol.* 22: 247- 254.
- [87] Yilmaz N., Yapar S. (2004)-Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonite. *Applied Clay Science.* 27(3-4): 223- 228.
- [88] Anirudhan T.S., Ramachandran M. (2006)-Adsorption removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay. *Journal of Colloid and Interface Science.* 299: 116- 124.

- [89] Giora R., Ynon K., Ilan B., and Yotam G. (2007)-Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water. *Appl. Clay Sci.* 36(1-3): 182- 190.
- [90] Yan Z., Xiao-Yin Jin A., Hongfu L., and Zu-Liang C. (2011)-Synthesis characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater. *Chemical Engineering Journal.* 166: 179- 183.
- [91] B. Velde 1992. *Introduction to Clay Minerals. Chemistry, Origins, Uses and Environmental Significance.* ix + 198 pp. London, Glasgow, New York, Tokyo, Melbourne, Madras: Chapman & Hall. Price £14.95 (paperback). ISBN 0 412 37030 1.
- [92] Baron, A.B., Lonvier, J., Millet, J., Sierra, R. and Voinovitch, I. (1971) *L'analyse minéralogique des sols argileux.* Eyrolles, Paris, 50 p.
- [93] K.S. Abou-El-Sherbini, E.A.M. Elzahany, M.A. Wahba, S.A. Drweesh, N.S. Youssef, Evaluation of some intercalation methods of dimethylsulphoxide onto HCl-treated and untreated Egyptian kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 137 (2017) 33-42,
- [94] B.D. Mistry, *Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*, Oxford Book Company, Jaipur, India, 2009.
- [95] P.J. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier Waltham, 2011.
- [96] K. Sun, Y. Shi, X. Wang, J. Rasmussen, Z. Li, J. Zhu, Organokaolin for the uptake of pharmaceuticals diclofenac and chloramphenicol from water, *Chem. Eng. J.* 330 (2017) 1128-1136, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.057>.
- [97] Salaa F. « Intercalation d'une argile de type 1 :1 par HDTMA et application à la co-adsorption de produits pharmaceutiques », thèse de Doctorat, Université de Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem N° d'ordre 2021.
- [98] T. De Oliveira, R. Guégan, Coupled organoclay/micelle action for the adsorption of diclofenac, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 10209-10215, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03393>.
- [99] Suzzoni, A. (2019). « Evolution de la structure des minéraux argileux lors de leurs interactions avec des tensioactifs anioniques ». Thèse de doctorat, université Sorbonne.

- [100] Bouras, O. (2003). » Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [101] Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 [archive] », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [102] Entrée « n-Cetyl-N, N, N-triméthylammonium bromide » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail), accès le 15 mars 2021 (JavaScript nécessaire).
- [103] Robert N. Goldberg, Nand Kishore et Rebecca M. Lennen, « Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 31, no 2, juin 2002, p. 231-370 (DOI 10.1063/1.1416902, Bibcode 2002 JPCRD. 31..231G, lire en ligne [archive]).
- [104] Citric acid RN : 77-92-9 [archive] sur ChemIDplus.
- [105] ACIDE CITRIQUE [archive], Fiches internationales de sécurité chimique.
- [106] ACIDE CITRIQUE, MONOHYDRATE [archive], Fiches internationales de sécurité chimique.
- [107] ETHANOL (ANHYDRE) [archive], Fiches internationales de sécurité chimique.
- [108] « Tableau (Éthanol) Page D-236 CRC Handbook of Chemistry and Physics » [PDF] (version du 30 octobre 2012 sur Internet Archive).
- [109] TETRAHYDROFURANNE [archive], Fiches internationales de sécurité chimique.
- [110] Entrée du numéro CAS « 9002-86-2 » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail), accès le 8 février 2009.
- [111] Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels et Mark T. Berard, *PVC Handbook*, Munich, Hanser Verlag, 2005, 1^{re} éd., 723 p.
- [112] David R. Line, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84^e éd., 2003/2004, CRC Press, 2004.
- [113] Morrison, R. T., & Boyd, R. N. "Chimie organique". De Boeck Supérieur. PEARSON INDIA; 7th edition (January 1, 2010). ISBN-10: 9788131704813. ISBN-13: 978-8131704813. 125 p.

- [114] Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-Ray Diffraction* (3rd ed.). Prentice Hall.
- [115] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin, *Solid State Physics*. 1976.
- [116] Pecharsky, V. K., & Zavalij, P. Y. (2009). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* (2nd ed.). Springer.
- [117] Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (2nd ed.). Wiley.
- [118] Frédéric SERNA, Jean LAGNEAU, Jean-Marc CARPENTIER, « La diffraction des rayons X : Une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques », Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS.
- [119] 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.
- [120] Wrolstad, R. E., & Culver, C. A. (2012). *Color Quality of Fresh and Processed Foods*. Springer.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] 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.
- [124] 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.

- [125] 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.
- [126] Farmer, V. C. (1974). *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society.
- [127] Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Academic Press.
- [128] Kugler, F., Stintzing, F. C., & Carle, R. (2007). Identification of betalains from UV/Vis spectra and HPLC. *Phytochemical Analysis*, 18(1), 20-28.
- [129] Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1-10.
- [130] 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.
- [131] 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.
- [132] Z. Zeffouni, B. Cheknane, F. Zermane, S. Hanini, L. Aoudjtid, S. Igoudd, Synthesis and characterization of a novel hybrid film based on polyvinyl chloride/modified clays/photosensitizers: application to pollutants photodegradation. *A Laboratory of Physical Chemistry of Interfaces of Materials Applied to the Environment, University of BLIDA 1, Algeria*.