

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Technologie des matériaux

Intitulé du mémoire

La photodégradation d'un polluant organique par une argile modifiée

Présenté par :

Mr. BENKHIRA Ilyes

Encadré par :

Dr. CHEKNANE Benamar

Année universitaire 2015/2016

DEDICASES

A mon fils Islam

A ma femme

A ma mère et mon père

A ma belle mère et mon beau père



Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail sans le soutien de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de mon projet de recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de « recherche ».

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire EEDD du Département de Génie des Procédés, Faculté Technologie de l'Université de Blida 1 (USDB), sous la direction de monsieur BOURAS Omar, que je le remercie de m'avoir bien accueilli dans son laboratoire.

Mon Promoteur monsieur Benamar CHEKNANE, Maitre de Conférences « A » au même département, à qui j'exprime mes profonds remerciements pour l'aide considérable qu'il m'a apporté et pour son encouragement, son œil critique, la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger ce travail de mémoire de master.

Je remercie mon Co-promoteur monsieur DEMED Hamoud pour m'avoir permis de travailler sur cette partie de recherche, pour son soutien et son aide à l'élaboration de ce travail.

J'adresse mon immense gratitude à madame ZERMANE Faiza, Maitre de Conférences « A » au même département et responsable du master « Technologie des matériaux », pour l'attention, les conseils, les encouragements, la patience et l'amabilité dont elle a fait preuve tout au long de ce travail, mais également sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés. Enfin, j'ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier les membres de jury, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير مواد طينية عضوية هجينة جديدة ، والذي يمكن أن يمتص بشكل فعال وتحلل الملوثات العضوية السامة في الماء تحت أشعة الضوء المرئية ($\lambda < 450$ نانومتر) و الأوكسجين O_2 . في هذه الدراسة، التحلل الضوئي يستخدم الضيائي (جزيئات البورفيرين) المثالي لتوليد الأوكسجين الاحادي الناتج عن الإشعاع المرئي ووجود O_2 و الذي أجري في محلول مائي في ظل وجود جزيئات مادة TNT والمواد الطينية الهجينة MSPx. تمت عملية تحديد الخصائص وكذا دمج المواد الطينية العضوية (MS) مع تركيزات مختلفة من مادة البورفيرين (P) بواسطة انكسار الأشعة السينية (XRD) ، تحويل فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) وكذلك المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) من أجل الحصول على المعلومات البنيوية والمورفولوجية لمختلف العينات. تم إعداد المواد الطينية العضوية (MS) من الإقحام كاتيونات cetyltrimethylammonium (CTA+) في الطبقات الداخلية لمساحيق المونتموريلونيت. من أجل إضافة خصائص التحلل الضوئي لمادة البورفيرين P إلى المواد MS ، أدرجت جزيئات البورفيرين (P) بنجاح في الطبقات الداخلية للمواد الطينية العضوية (MS) . التحميل الأمثل لنسبة وزن مادة البورفيرين P كان حوالي 15%. أجري تحديد تركيز مادة TNT البقية في المحلول بواسطة UHPLC كما تم تعيين مختلف الجزيئات المحللة ضوئياً بواسطة (GC / MS) . لقد أثبتت نتائج هذه الدراسة أنه إضافة إلى أن المادة الطينية العضوية الهجينة MSP15% توفر منطقة نافرة للماء تستقطب الملوثات العضوية ولكن أيضاً بيئة مرنة للتحلل الضوئي لجزيئات TNT التي تم امتصاصها (نسبة التحليل الضوئي 58.57%) مع تشكيل جزيئات 1،3،5- ترينتروبنزن، 2، 4- نيتروفينول 4،6- دينترو-او-كريسول بواسطة الأوكسجين الاحادي الناتج عن التفاعل الضوئي لجزيئات البورفيرين المدمجة في المادة الطينية العضوية الهجينة.

الكلمات المفتاحية: التحليل الضوئي ، التحفيز الضوئي ، إمتزاز، الأكسدة الضوئية ، المواد الطينية العضوية، البورفيرين، تطهير المياه، المجمعات الطينية العضوية-الغير العضوية .

RESUME

Le but de cette étude consiste à la préparation et la caractérisation d'une argile modifiée hybride MSPx, qui est utilisée dans l'adsorption et la photodégradation des contaminants organiques toxiques (TNT) en solution aqueuse aérée sous une irradiation de lumière visible. Dans cette étude, la photo-oxydation attribuée à l'oxygène singulet, obtenu par une irradiation de lumière visible, a été réalisée dans une solution aqueuse contenant des molécules de TNT en utilisant des matériaux hybrides MSPx. Les analyses structurales et morphologiques des matériaux hybrides MSPx sont réalisées en s'appuyant sur la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (FTIR) ainsi que sur des observations en microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats de la caractérisation des matériaux hybrides obtenus révèlent de bonne propriété morphologique et structurale des MSPx. Les résultats montrent que l'adsorption du TNT sur les matériaux hybrides MSPx préparés a été négligeable (taux d'adsorption 2%) pour un temps de réaction de 3 heures. Ceci nous a donc permis de bien situer l'efficacité propre de la photodégradation. Les résultats de la photodégradation ont montré que le matériau

hybride MSP15% offre non seulement une zone hydrophobe pour l'adsorption du contaminant organique, mais fournit également un environnement flexible pour la photodégradation des molécules de TNT adsorbées (avec un taux maximal d'environ 58,57%, en formant les molécules de 1,3,5-trinitrobenzène, 2,4- dinitrophénol et 4,6-dinitro-o-crésol par l'action de l'oxygène singulet produit par la réaction de photosensibilisation des molécules de la porphyrine cointercalées dans MS.

Mots clés : Photodégradation; photosensibilisation ; photo-oxydation ; *TNT*; argiles organophiles; Porphyrine; Purification des eaux polluées ; complexe organo-inorgano-argileux.

ABSTRACT

The aim of this study is to develop such a new hybrid based on organoclay materials, which can effectively adsorb and photodecompose organic toxic contaminants in water and which could operate under visible-light ($\lambda >450$ nm) irradiation and O₂ atmosphere. In this study, photodegradation using a representative photosensitizer (Porphyrin molecules) for generation of singlet oxygen produced by visible-light irradiation under the presence of O₂ was carried out in an aqueous solution with TNT molecules in the presence of MSPx hybrid materials. The synthesis and characterization of a hydrophobic clay (MS) with different concentrations of Porphyrin (P) were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy as well as Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to get structural and morphological information on the samples. The MS powders were prepared by intercalating the cetyltrimethylammonium cations (CTA⁺) into montmorillonite interlayers. In order to add the photodecomposition properties of P to the MS compound, the Porphyrin (P) molecules were successfully incorporated into the interlamellar space of MS compound. The optimal loading of P was about 15 wt %. The substrate concentrations were subsequently analyzed by UHPLC and the identification of the photodegradation products was performed by gas chromatography/mass spectroscopy (GC/MS). The result demonstrates that MSP15% not only offers a hydrophobic zone for enrichment of organic contaminants but also provides a flexible environment for destruction of the sorbed TNT molecules (R=58.57%), forming 1,3,5-Trinitrobenzene, 2,4-Dinitrophenol et 4,6-Dinitro-o-cresol molecules by the singlet oxygen produced by the photosensitization reaction of the cointercalated P molecules.

Key words: Photodegradation; photosensibilisation ; photo-oxydation ; *TNT*;
Hydrophobic clay; Porphyrin; Purification of polluted water; Organic/inorganic
hybrid materials.

Table des matières

RÉSUMÉ

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1 : LES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

1.1 Théorie de la photosensibilisation	3
1.1.1. Introduction	3
1.1.2. Les réactions de photosensibilisation	3
1.1.3. Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation	3
1.1.4. Mécanisme de production de l'oxygène singulet	4
1.1.5. Application de l'oxydation photosensibilisée.....	5
1.2. Les photosensibilisateurs.....	6
1.2.1. Propriétés idéales d'un photosensibilisateur	6
1.2.2. La photodégradation des photosensibilisateurs.....	7
1.2.3. Les Porphyrines	7
1.2.3.1 Structure des Porphyrines	7
1.2.3.2 Caractérisation spectrale des Porphyrines.....	8
1.2.3.3 Domaines d'applications des porphyrines.....	9

CHAPITRE 2 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Travaux antérieurs relatifs à la photodégradation des polluants organiques en solution aqueuse	10
2.2. Les argiles	20
2.2.1. Introduction	20
2.2.2. Structure cristalline des minéraux argileux.....	20
2.2.3. Les argiles modifiées	21
2.2.4. Adsorption sur les argiles	22
2.2.4.1 Types d'adsorption	22
2.2.4.2 Nature du mode d'adsorption.....	23
2.2.4.3 Les principaux facteurs influençant l'adsorption.....	23

CHAPITRE 3: MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1. Introduction	24
-------------------------	----

3.2. Propriétés des produits utilisés	24
3.3. Préparation et modifications des matériaux argileux	25
2.3.1 Purification et homoionisation sodique de la montmorillonite M.....	25
2.3.2 Le traitement organophile de la Montmorillonite sodique MS	26
2.3.3 Préparation des matériaux hybrides MSPx	27
3.4. Caractérisation des matrices adsorbantes	28
2.4.1 Méthodes de caractérisation	28
3.5. Application à l'adsorption	31
2.5.1 Caractéristique de l' adsorbats utilisé	31
2.5.2 Protocole expérimental de l'adsorption.....	32
2.5.3 Protocole expérimental de la photodégradation.....	32
3.6. Techniques de quantification de l'adsorbat restant (TNT)	34
2.6.1 Chromatographie liquide à haute performance HPLC	34
2.6.2 Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	35
3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption	36

CHAPITRE 4: RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Caractérisation physico-chimique	37
4.1.1 Analyse par UV-Visible	37
4.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	38
4.1.3 Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	40
4.1.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	41
4.2. Résultats de l'adsorption de TNT	44
4.3. Résultats de la photodégradation de TNT	45
4.3.1 La modélisation des cinétiques de photodégradation	47
4.4. Identification des produits de la photodégradation du TNT	50
4.5. Mécanisme réactionnel de la photodégradation du TNT	52

CONCLUSION GÉNÉRALE

54

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

APPENDICE

- A. Liste des symboles.
- B. Matériel utilisé pour la caractérisation des matériaux hybrides MSPx.
- C. Examen au microscope électronique à balayage des adsorbants préparés.
- D. Résultats de l'étude cinétique par UHPLC.
- E. Résultats de l'identification des photo-produits de TNT par GC/MS.

C H A P I T R E I

LES RÉACTIONS PHOTOCHEMIQUES

C H A P I T R E I I

S Y N T H È S E B I B L I O G R A P H I Q U E

C

HAPITRE III

MATÉRIELS ET MÉTHODES

CHAPITRE VI

RÉSULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION

La contamination actuelle des sols et des eaux de ruissellement par le TNT est étendue et représente un problème écologique mondial qui a débuté par suite des activités militaires intenses lors de la première Guerre Mondiale [1]. Il a été l'explosif le plus largement utilisé dans les munitions depuis plus de 150 ans. Les niveaux de TNT les plus élevés ont été produits à la fin de la Seconde Guerre Mondiale, la production mondiale était alors estimée à 150 ktonnes par mois [2]. Cette contamination peut avoir des origines différentes : la production industrielle, le stockage, les tests d'armement, les entraînements, les explosions civiles ou militaires. Dans les environs proches des usines de fabrication des munitions, de très hauts niveaux de pollution peuvent être retrouvés, concentrés dans des surfaces réduites. Ils sont principalement dus aux anciennes méthodes de décontamination des eaux usées. En effet, anciennement, les eaux résultant de la synthèse des explosifs étaient déversées dans des lagunes pour permettre la décantation des polluants. L'eau ainsi décontaminée était ensuite redirigée vers les rivières avoisinantes [3]. Au cours du temps, de grandes quantités de résidus d'explosifs et de leurs produits de transformation se sont accumulés dans ces lagunes. De nos jours, les eaux usées sont filtrées sur charbon actif avant de rejoindre le circuit commun de traitement de l'eau. Sur les sites militaires, les niveaux de pollution sont plutôt bas et diffus, ils résultent de l'absence de combustion ou de la combustion incomplète des explosifs durant les tests et les entraînements. Quelle que soit l'origine de la contamination, elle pose un problème important à cause de la possible introduction de ces molécules ou de produits de transformation dans les chaînes alimentaires lors de la revégétalisation de ces sites mais aussi dans les eaux d'écoulement et les nappes phréatiques.

En conséquence, pour dépolluer des sols contaminés par des explosifs, les technologies employées doivent être suffisamment robustes pour traiter des contaminations multiples, variées et anciennes. Les explosifs étant des composés organiques, les sols contaminés par ces explosifs peuvent être dépollués par des traitements physico-chimiques, bio-dépollution et phyto-dépollution. Les traitements chimiques bien maîtrisés à l'heure actuelle ont un effet négatif sur l'environnement. Certes la pollution est diminuée voire supprimée mais les dégâts sur le site freinent considérablement la revégétalisation naturelle du site. La meilleure technique disponible actuellement pour traiter les eaux contenant des

explosifs est l'adsorption sur charbon actif. Ce traitement est trop onéreux pour être envisagé à grande échelle. Pour les mêmes raisons que celles invoquées pour les produits organiques en général, la photodégradation semble donc être une méthode envisageable et efficace pour la dépollution des explosifs, elle représente un faible coût et a un impact positif sur l'environnement.

La photodégradation d'un composé organique dans un sol constitue une voie minoritaire de dégradation. Cependant, de nombreuses études ont montré que ces processus ne devaient pas être négligés dans certaines conditions et pour certaines molécules à la surface des sols. Etant donnée la structure complexe des sols, nous nous sommes intéressés au constituant majoritaire : la partie inorganique (les argiles). Ces milieux restent complexes et la photodégradation d'un composé organique dans ces milieux est souvent induite par des réactions aussi bien directes qu'indirectes.

Le but de ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation d'un photocatalyseur hybride qui est un aluminosilicate lamellaire (Montmorillonite Sodique), éventuellement modifié organiquement (CTAB), contenant un photosensibilisateur (porphyrine) qui est un chromophore organique intercalé dans les espaces interfoliaires d'aluminosilicate susceptible d'absorber la lumière visible et/ou ultraviolette et d'induire des réactions chimiques de photosensibilisation, cela peut traiter les polluants organiques dissous dans les eaux de nappe et peut conduire à leurs minéralisation (transformation en eau, gaz carbonique et sels) par l'action conjuguée de la lumière visible et du photosensibilisateur (photo-oxydation). Les mécanismes d'oxydation sont la plupart du temps gouvernés par l'addition d'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, sur des molécules de TNT sensibles à cette espèce réactive de l'oxygène. L'un des avantages de cette méthode est que les produits partiellement oxydés peuvent être récupérés par désorption. On couple donc ici la production photo-induite et très efficace d'oxygène singulet avec les propriétés d'adsorption de la montmorillonite. Nous nous sommes principalement intéressés à l'aspect cinétique (très peu abordé dans la littérature). Ces dernières pouvant induire des réactions photoinduites par l'absorption de photons. Nous nous sommes également intéressés à l'aspect analytique en identifiant, par la technique GC/MS, les photoproduits formés.

Ce travail préliminaire est un début pour des études photochimiques futures au laboratoire.

CHAPITRE 1

LES REACTIONS PHOTOCHEMIQUES

1.1. Théorie de la photosensibilisation

1.1.1. Introduction

La transformation photochimique est l'une des principales voies de dégradation des polluants organiques non-hydrolysables et peu biodégradables. Cette voie réactionnelle peut être de deux types : on parle de phototransformation « ou photolyse directe » si le polluant absorbe lui-même les radiations solaires et de phototransformation photoinduite « ou photosensibilisée » lorsque les polluants n'absorbent pas la lumière solaire. Leur phototransformation peut être sensibilisée ou induite par excitation d'autres espèces chromophores : composé photosensibilisateur, acides humique et ions nitrates et nitrites qui peuvent conduire à la formation d'espèces réactives capables de transformer les polluants organiques [4].

1.1.2. Les réactions de photosensibilisation

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [4].

1.1.3. Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation

Les mécanismes de photosensibilisations sont initiés par l'absorption de lumière ($h\nu$) par un photosensibilisateur (P), qui, sous l'effet de cette irradiation, passe à un état excité (P^*). En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition. Selon la définition établie par Foote [5], le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le

photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactions (Figure 1.1).

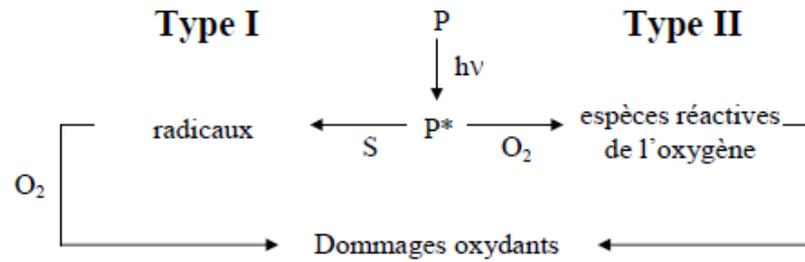
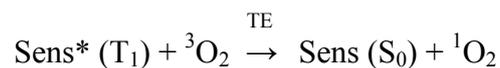
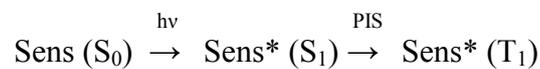


Figure 1.1 : Les réactions photochimiques de type I et II faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état triplet suite à son activation par la lumière.

1.1.4. Mécanisme de production de l'oxygène singulet

La photosensibilisation commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur (noté *Sens*), qui passe alors d'un état fondamental singulet (S_0) à un état excité triplet (T_1) par passage intersystème (*PIS*). Ensuite, le sensibilisateur excité (T_1) active l'oxygène par un transfert d'énergie (*TE*), le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O_2) à un état excité singulet (1O_2) [6]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes :



Les états excités du sensibilisateur peuvent également perdre leur énergie par des processus radiatifs ou non. Ainsi l'état excité singulet (S_1) peut revenir à l'état fondamental (S_0) par désactivation fluorescente (FI) ou par conversion interne (CI) tandis que l'état excité triplet (T_1) se désactive par phosphorescence (Ph) ou par passage intersystème (PIS). (Figure 1.2).

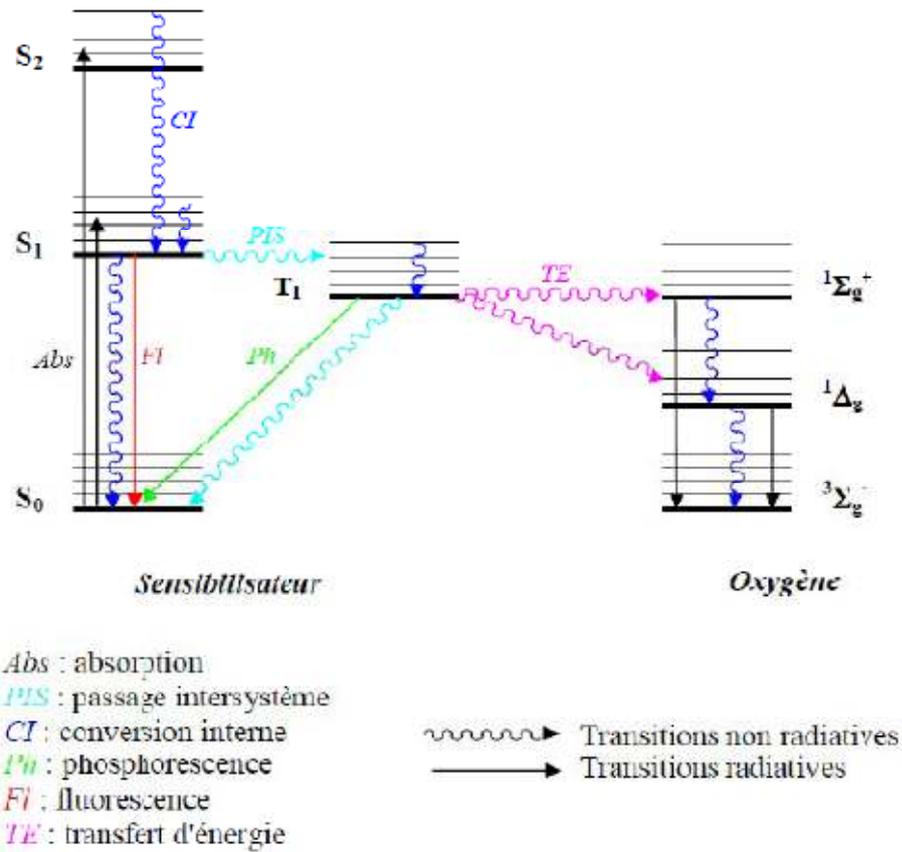


Figure 1.2 : Production d'oxygène singlet par photosensibilisation.

1.1.5. Application de l'oxydation photosensibilisée

Les sensibilisateurs d'oxygène singlet jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus de photooxydation naturels, comme la photodégradation des polymères, la purification des eaux, etc. Leur emploi comme source d'oxygène singlet s'étend aussi bien à des réactions à l'échelle préparative que pour des utilisations médicales (photothérapie du cancer).

Dans l'environnement, c'est surtout l'oxydation photochimique ou photosensibilisée qui peut concourir à la transformation des hydrocarbures exposés à la lumière solaire dont le rayonnement ultraviolet excite certaines molécules. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent être impliqués :

- 1) activation de l'oxygène moléculaire par une molécule de sensibilisateur excitée, produisant de l'oxygène singlet qui réagit avec une molécule d'hydrocarbure pour former un hydroperoxyde qui se décompose lui-même en radicaux initiateurs de chaînes sous l'effet de radiation UV ; un exemple de sensibilisateur est le bleu de méthylène;

2) réaction photochimique d'un sensibilisateur avec l'oxygène moléculaire, produisant des radicaux oxydés qui initient l'oxydation radicalaire en chaîne d'un hydrocarbure ; un exemple de sensibilisateur est le 1-naphtol ;

3) excitation d'une molécule de sensibilisateur et réaction avec une molécule d'hydrocarbure pour former des radicaux qui réagissent avec l'oxygène moléculaire pour former des radicaux oxygénés initiateurs de chaînes ; un exemple de sensibilisateur est le xanthane qui peut initier l'oxydation de paraffine.

1.2. Les photosensibilisateurs

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci. les colorants coumariniques (par exemple des céto-coumarines comme la Coumarine), les colorants xanthéniques (par exemple le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine,), les colorants acridiniques, les colorants thiazoliques, les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (par exemple le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [7].

1.2.1. Propriétés idéales d'un photosensibilisateur

Le choix du photosensibilisateur est d'une importance capitale pour permettre une photosensibilisation efficace. Ainsi, le composé photosensibilisant doit répondre aux critères généraux suivants:

- Le domaine d'absorption de cette molécule doit être situé dans le visible ou l'UV et impérativement dans une région spectrale où le composé à oxyder n'absorbe pas; de cette façon, on évite des réactions secondaires indésirables.
- Le photosensibilisateur doit être inerte vis-à-vis de l'oxygène singulet et des composés à oxyder: il n'interviendra donc pas dans les réactions photochimiques.
- L'énergie de l'état triplet T_1 du photosensibilisateur doit être supérieure à celle de l'oxygène singulet afin que le transfert d'énergie soit efficace.
- La durée de vie de l'état triplet T_1 doit être assez longue afin de permettre une bonne interaction entre le photosensibilisateur et l'oxygène à l'état triplet.

- Le rendement quantique de la CIS $S_1 \rightarrow T_1$ doit être le plus grand possible pour permettre un bon peuplement de l'état triplet T_1 ; les désactivations de tout autre type devront donc être des processus secondaires de faible importance [8].

1.2.2. La photodégradation des photosensibilisateurs

La plupart des photosensibilisateurs utilisés dans le processus de photodégradation des composés organiques toxiques, tels que les porphyrines et leurs dérivés, subissent une dégradation progressive au cours de l'irradiation, appelée photoblanchiment, qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière [9]. Le photoblanchiment met en jeu deux mécanismes [10] :

- La photodégradation « true photobleaching » qui correspond à une modification profonde de la structure du photosensibilisateur qui se fragmente, conduisant à la formation de plusieurs photoproduits n'absorbant pas ou peu la lumière visible,
- La phototransformation « photomodification » qui correspond à une perte de l'absorbance ou de la fluorescence du photosensibilisateur à certaines longueurs d'onde mais le chromophore est conservé.

La plupart des cas, les processus de photoblanchiment correspondent à une oxydation du photosensibilisateur à l'état fondamental. La dégradation du photosensibilisateur peut être induite par des espèces réactives de l'oxygène autres que l'oxygène singulet, comme le peroxyde d'hydrogène ou l'anion superoxide, produites au cours de l'irradiation. Cependant, l'oxygène singulet joue un rôle prépondérant dans le photoblanchiment des porphyrines [11] et des chlorines [12].

La diminution de la concentration du photosensibilisateur par photoblanchiment s'accompagne d'une diminution de la consommation photochimique en oxygène au cours de l'irradiation [11].

La phototransformation présente l'avantage d'induire la formation de photoproduits pouvant eux même servir de photosensibilisateurs [13].

1.2.3. Les porphyrines

1.2.3.1 Structure des Porphyrines

Les porphyrines sont des macrocycles aromatiques fortement conjugués avec 18 électrons π . Leur structure est constituée de quatre unités pyrroliques liées entre elles par des ponts méthines (figure 1.3).

Cette forte conjugaison leur confère une stabilité importante et une forte absorption dans le visible. En fonction du pH du milieu, sa structure hétérocyclique peut se comporter soit comme une dibase ou un diacide. Leurs quatre azotes donneurs dirigés vers l'intérieur du macrocycle, leur confère un très fort effet chélation. Elles peuvent être métallées par presque tous les métaux. On parle ainsi de porphyrines « métallées » au détriment de base « libre » (figure 1.3).

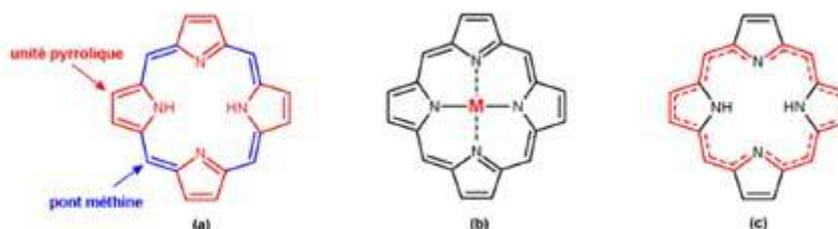


Figure 1.3 : (a) Porphyrine base libre ; (b) Porphyrine métallée ; (c) Représentation du système de 18 électrons π aromatiques.

1.2.3.2 Caractérisation spectrales des porphyrines

Afin d'évoquer leur très forte coloration, les macrocycles tétrapyrroliques ont été nommés « porphyrine », du grec « porphura » (pourpre). La forte conjugaison des porphyrines due à la présence de nombreux électrons π leur confère la propriété d'absorption dans le domaine du visible. Ainsi le spectre d'absorption des porphyrines bases libres se présente classiquement par la présence d'une forte bande d'absorption entre 400 et 430 nm : c'est la bande de Soret (figure 1.4). Celle-ci sera fine si la molécule est pure, large si la molécule est dimérisée .

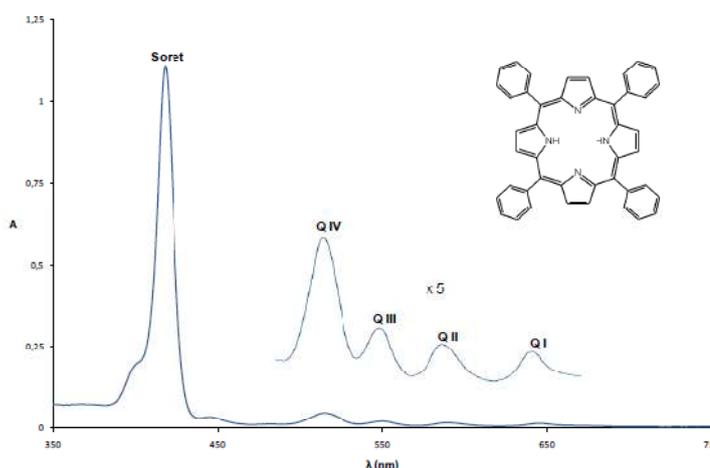


Figure 1.4 : Spectre UV-visible caractéristique d'une porphyrine base « libre » : la H₂TPP (dans le CHCl₃).

A côté de la bande de Soret, on détecte quatre autres bandes d'intensité dix à vingt fois plus faible; ce sont les bandes Q visualisées entre 480 et 700 nm, notées respectivement I, II, III et IV [14]. Le nombre et l'intensité de ces bandes sont très variables et dépendent de plusieurs facteurs tels que le type et la nature de la substitution, l'absence ou la présence d'un métal, etc. En général, on rencontre quatre grands types de spectres: étio, phyllo, rhodo et oxorhodo. (figure 1.5). [15]

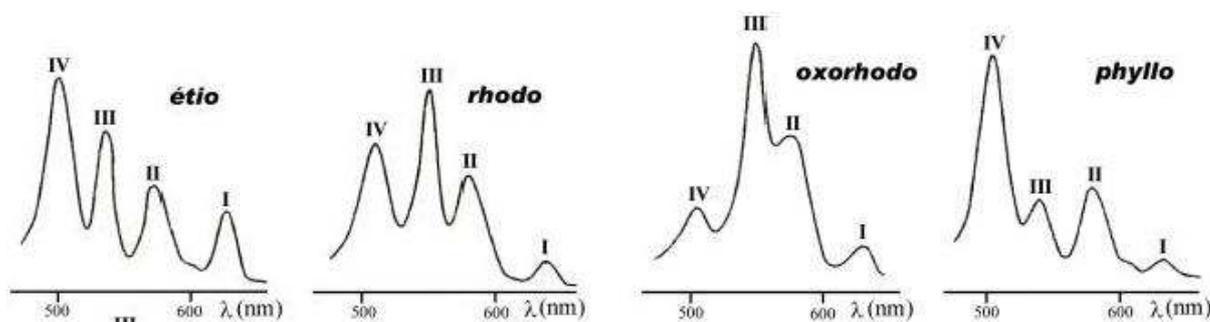


Figure 1.5 : Profil des bandes Q pour les quatre principaux types de spectres d'absorption de porphyrines bases libres.

1.2.3.3 Domaines d'applications des porphyrines

Les porphyrines présentent des propriétés chimiques remarquables dont les quatre azotes donneurs dirigés vers l'intérieur du macrocycle plan confèrent un très fort effet chélatant aux porphyrines. Sous leur forme chélatée, ils forment de puissants systèmes oxydoréducteurs. Ils peuvent ainsi être utilisés dans l'époxydation des oléfines, l'hydroxylation d'alcane, mais aussi comme catalyseur dans des clivages oxydatifs. Les porphyrines trouvent également d'autres applications comme l'oxydation photo-induite des composés organiques (la cellulose par exemple) et la photodécomposition de l'eau. [16] Ces dernières années, les macrocycles tétrapyrroliques métallés ou non se sont révélés être d'excellents candidats pour la conception de dispositifs moléculaires photoniques. Dans ce domaine, le champ d'application des macrocycles tétrapyrroliques est vaste ; élaboration de cristaux liquides [17], exploitation des propriétés d'optique non linéaire de matériaux résultant de l'assemblage de porphyrines pour le développement de systèmes de communication optique, de stockage de données.

CHAPITRE 2

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Travaux antérieurs relatifs à la photodégradation des polluants organiques en solution aqueuse

Les nitroaromatiques et les explosifs constituent une classe importante de polluants organiques. A cet effet, plusieurs études ont été réalisées récemment sur la détermination de la nature des intermédiaires de dégradation photochimique, de l'influence de divers paramètres physico-chimiques, du mécanisme de photodégradation, de la nature du photosensibilisateur immobilisé sur des argiles modifiées et l'influence de ses caractéristiques sur le cours de la réaction. Parmi ces études, nous citons ceux de :

JEMLI. M et al [18] ont étudié en 2000, l'efficacité de la photodésinfection des eaux usées secondaires par la porphyrine tétra-cationique $T_4MP_{\gamma}P$ en fonction de la concentration du photosensibilisant, du temps d'exposition à la lumière, et du type de microorganismes au niveau d'un pilote de laboratoire où on utilise la lumière visible artificielle. Les résultats obtenus montrent que la photosensibilisation des eaux usées secondaires par la $T_4MP_{\gamma}P$ et par la lumière visible permet l'obtention d'une eau conforme aux exigences des normes en vigueur en Tunisie pour l'irrigation des cultures maraîchères et des espaces verts au contact du public. Pour une concentration égale à 3 $\mu M/l$ de $T_4MP_{\gamma}P$, la prolongation du temps d'exposition à la lumière peut constituer une alternative afin d'améliorer la qualité microbiologique de l'eau usée. Elle peut compenser l'effet de l'agitation, de l'élévation du taux d'oxygène et d l'augmentation de la concentration en porphyrine. L'oxygène dissous joue un rôle capital dans les processus réactionnels des réactions photodynamiques. L'élévation de 2 mg/l de la concentration du milieu en oxygène dissous permet une amélioration du taux d'abattement des indicateurs de pollution. Pour la récupération de la porphyrine résiduelle après phototraitement, trois types de sol sableux ont été testés en fonction de leur teneur en argile. A partir de 5% d'argile la porphyrine est totalement retenue par les complexes adsorbants du sol. De même la diatomite permet une rétention de 98 % de la porphyrine résiduelle.

Afin de parvenir à une meilleure élimination et décomposition du n-nonylphénol (Np) de l'eau polluée (<1 mg / l), **Ryo.S** et al [19], ont synthétisé et caractérisé, en 2002, une

argile hydrophobe (HpC) intercalée avec un photosensibilisateur qui est la phtalocyanine de cuivre (CuPC). Les résultats de cette étude ont montré que ce catalyseur hybride HpC/CuPC a complètement éliminer les molécules Np en les adsorbant à partir de la solution aqueuse par l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyle du Np et les cations CTA⁺ dans les espaces interfoliaires.

Ensuite, de manière significative, les molécules adsorbés Np sont décomposées en quinonemethane par l'oxygene singulet produit par la réaction de photosensibilisation des molécules CuPC excité par une lumière visible de 620 nm.

De leur coté, **Chitralikha.D** et al, en 2004 [20] ont étudié la photodégradation du p-nitrophénol (PNP) dans une solution aqueuse par un agent oxydant fort (peroxyde d'hydrogène) en présence de rayonnements UV émis par deux sources de lumière ultraviolette différentes, à savoir une lampe à vapeur de mercure à faible pression 8 W et une lampe à vapeur de mercure à haute pression moyenne 125 W pour évaluer son effet sur la photodégradation. La dégradation et la décoloration complète du substrat sont atteintes en 5 heures avec une lampe à vapeur de mercure 8 W et 2 heures avec une lampe à vapeur de mercure 125 W. La concentration initiale en substrat a été maintenue à 1×10^{-4} mol / L. Le procédé de photo-oxydation a été fortement dépendant du pH de la solution aqueuse et la minéralisation complète du p-nitrophénol a été réalisée par l'action conjuguée de la lumière UV et H₂O₂ qui ont généré des radicaux hydroxyles ayant un potentiel d'oxydation très élevé.

Dans le contexte, **Meiqin.H** et al ont étudié en 2004 [21] la photodégradation de 4-chlorophénol (4-CP) à l'aide d'un photosensibilisateur qui est l'aluminium tétra sulfo phtalocyanine, immobilisé sur une résine commerciale AmberliteIRA400, sous une irradiation de la lumière visible ($\lambda > 450$ nm) dans un milieu aqueux aérée à un pH de 12. Le catalyseur présente une forte adsorption de 4-CP. Plusieurs intermédiaires ont été formés par l'oxydation de 4-CP, comme l'acide fumarique, la benzoquinone, l'hydroquinone, qui ont été fortement adsorbés sur le catalyseur en affectant la réaction de photosensibilisation. Pour remédier à ce problème, l'ajout de H₂O₂ a été efficace pour éliminer les intermédiaires colorés, par conséquent récupérer l'activité du catalyseur. Le sensibilisateur immobilisé est stable et peut être utilisé à plusieurs reprises en présence d'H₂O₂. Le chargement optimal du photosensibilisant dans le catalyseur est d'environ 1,0% en poids.

De leurs part, **ZHIGANG.X** et al, en 2005 [22] ont étudié la photodégradation des phénols par une argile modifiée avec un agent tensioactif cationique, cetyltriméthylammonium bromure (CTMA) et intercalée par un photosensibilisateur qui est la Phtalocyanine d'Aluminium (AIPC). Sous la lumière visible ($\lambda > 450$ nm), ce matériau hybride présente une activité remarquable de photodégradation des polluants récalcitrants à savoir le phénol, le 4-chlorophénol, le 4-nitrophénol, le 2,4-dichlorophénol, et le 2,4,6-trichlorophénol dans un milieu aqueux aéré. La cinétique suit l'équation de Langmuir-Hinshelwood. Le chargement de l'AIPC conduit à une légère expansion de la distance basale de l'argile modifiée par le surfactant de 1,82 à 2,15 nm, mais aussi une diminution de sa capacité d'adsorption. Le chargement optimal de l'AIPC est environ 0,25% en poids. Les résultats ont montré que la bentonite modifiée par le surfactant offre non seulement une zone hydrophobe pour l'enrichissement des contaminants organiques mais fournit également un environnement flexible pour la destruction des polluants adsorbés par l'oxygène singulet généré in situ. Après quatre expériences répétées, l'adsorption et le taux de dégradation du 2,4,6 trichlorophénol ont été progressivement diminué, en raison de certains produits intermédiaires formés et adsorbés sur la surface du catalyseur.

Dans leurs travaux, **Zhigang.X** et al, ont étudié aussi en 2005 [23] la photodégradation de de 2,4,6 trichlorophénol (TCP) dans un milieu aqueux sous une irradiation de la lumière visible ($\lambda > 450$ nm) à l'aide d'un photosensibilisateur qui est l'aluminium palladium (II) phthalocyaninesulfonate (PdPcS), co-inséré dans une argile modifiée. Ce matériau hybride a été non seulement un bon adsorbant du TCP, mais il a également présenté une activité remarquable pour l'oxydation du TCP par l'intermédiaire de l'oxygène moléculaire singulet, généré in situ à partir de la photosensibilisation de PdPcS. Une déchloration complète de TCP a été atteinte après une oxydation totale du TCP. Le taux de dégradation initial de TCP a augmenté avec l'augmentation de la quantité d'adsorption initiale de TCP, le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition de TCP. La constante de vitesse d'oxydation du TCP augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent tensio-actif intercalées de dodécyltriméthylammonium de cetyltriméthylammonium et octadécyltriméthylammonium. Les résultats ont montré aussi que le chargement du PdPcS a conduit à une diminution remarquable de l'adsorption du TCP, en raison du blocage partielle des sites. Le chargement optimal du PdPcS est 1,0% en poids .Le catalyseur a été caractérisé par

adsorption d'azote, la diffraction des rayons X, la spectroscopie de réflectance diffuse visible, et l'adsorption du TCP, a révélé que les PdPcS incorporés, principalement sous la forme d'un monomère photoactif, coexistaient avec le agent tensio-actif dans les couches intermédiaires intercalées du bentonite. Sept expériences répétées ont démontré que l'argile composite a été relativement stable et peut être utilisé à plusieurs reprises pour la l'adsorption et la dégradation du polluant TCP par l'intermédiaire de l'oxygène moléculaire et de la lumière visible.

De même, **Eloïse.M** et al, en 2006 [24] ont étudié la photodégradation du 4-nitrophénol (4-Np) sous une irradiation de lumière visible dans un milieu aéré, en présence de tetrasulfophtalocyanine de zinc ($ZnPCS_4$), octacarboxyphtalocyanine de zinc ($ZnPC(COOH)_8$) et un ZnPC sulfoné contenant un mélange de différents dérivés sulfonés ($ZnPCS_{mix}$), comme photocatalyseurs. Les résultats de cette étude ont montré que le $ZnPcS_{mix}$ est le catalyseur le plus efficace en terme de rendement quantique le plus élevé pour la photodégradation de 4-Np et la stabilité du catalyseur. Toutefois $ZnPC(COOH)_8$ se dégrade facilement au cours de la catalyse, mais il a un rendement quantique supérieur (Φ_{4-Np}) pour la photodégradation de 4-Np que le reste des complexes. Les valeurs de Φ_{4-Np} ont été étroitement liés aux rendements quantiques de l'oxygène singulet Φ_{Δ} et à l'agrégation. Les constantes de vitesse pour la réaction avec le 4-Np étaient $k_r = 0,67 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour $ZnPCS_{mix}$ et $2,8 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour $ZnPC(COOH)_8$.

A la même année, **Hideyuki.K** et al [25] ont étudié, l'époxydation du cyclohexène par les molécules d'oxygène catalysées par des complexes de cobalt porphyrine immobilisés sur les couches intermédiaires de la montmorillonite. Ces matériaux hybrides ont des mésopores avec un diamètre moyen d'environ 12 nm et leur surface spécifique a augmenté en proportion de la quantité des complexes de cobalt porphyrine intercalées. Il a été prouvé que le complexe de cobalt porphyrine intercalé entre les couches de la montmorillonite fonctionne comme un agent de pontage. Un des catalyseurs d'argile pontée, qui a été préparé en intercalant un le complexe de cobalt [méso-tétrakis (1-éthyl-3-pyridinio) porphyrinato] dans la couche intermédiaire de la montmorillonite, a montré la plus forte activité catalytique formant le 1,2-époxy cyclohexylméthyle en présence d'isobutyraldéhyde. Il est suggéré que la montmorillonite contribue à la stabilisation du complexe de cobalt porphyrine, et joue également un rôle dans l'accélération de l'oxydation en activant les molécules d'oxygène par l'intermédiaire de l'interaction électrostatique tridimensionnelle avec des molécules adsorbées.

Dans une autre étude consacrée à l'oxydation du colorant azoïque Disperse Orange 3 (DO3) par le peroxyde d'hydrogène, catalysée par un photosensibilisateur qui est (5,10,15,20-tétrakis (4-pyridyl N-méthyl) porphyrine fer (III)), immobilisé sur la montmorillonite K10, FeP-K10, **Valéria P. B** et al [26] ont montré en 2007 que le système FeP-K10 / H₂O₂ est efficace pour la décoloration du colorant DO3, en particulier à un pH de 3,0. Le catalyseur a été relativement stable et pourrait être recyclé plusieurs fois, conduisant à de bons rendements. Les produits d'oxydation du DO3 ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse. L'hydroperoxyde de tert-butyle et l'iodosylbenzène ont également été utilisés comme oxydants aussi, donnant naissance à un produit d'oxydation principal qui est le 4-nitroaniline. Le système étudié est un bon modèle biomimétique des enzymes oxydatives, étant un agent décolorant pour les colorants azoïques.

Dans un autre laboratoire, **Matthieu.M** [27] s'est intéressé dans sa thèse de doctorat en 2007 à étudier le comportement photochimique du composé organophosphoré azinphosméthyle (AZM) et de sa molécule modèle, la benzotriazone, en solution aqueuse. Pour ces deux composés, l'efficacité de la photodégradation est plus importante lorsque l'énergie d'excitation augmente. Ceci est très certainement dû à des différences de réactivité des états excités ou à des coupures homolytiques faisant intervenir le groupement triazone. La dégradation sous excitation directe de l'AZM conduit à la formation de la benzotriazone qui se dégrade à son tour pour former l'acide anthranilique. L'étude d'un autre composé organophosphoré, le cyanophos, a été menée dans l'eau. Sa dégradation sous excitation directe fait intervenir les états excités triplet et singulet. Ces états vont réagir selon différents processus : coupures homolytiques, hydrolyses et oxydations.

Les principaux photoproduits sont le 4-cyanophénol, le cyanophos-oxon et l'acide [(dimethoxyphosphorothioly) oxy] benzoïque.

L'étude de la dégradation sous irradiation lumineuse de l'azinphos-méthyle a été ensuite menée sur argiles (kaolinite, bentonite) et à la surface d'un oxyde de fer (goethite). Le dépôt du pesticide dans l'argile modifie les propriétés spectroscopiques permettant une meilleure absorption de la lumière solaire. De plus, la photodégradation de l'AZM apparaît être efficace, en enceinte Suntest, sur toutes les supports étudiés. La vitesse de la réaction dépend essentiellement de la nature du support, de l'épaisseur du milieu, du degré d'humidité et du taux de fer(III). La dégradation de l'azinphos-méthyle intervient par des processus issus d'une excitation directe et par des processus photoinduits par les argiles ou

l'oxyde de fer. La formation de radicaux hydroxyles a été mise en évidence par RPE et par des mesures de fluorescence. La photodégradation de l'AZM conduit, entre autre, à la formation et la persistance de l'azinphos-méthyle oxon, de toxicité très élevée.

Dans les travaux de **BOUZIANE.N** en 2007 [28] qui a étudié l'élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Certains paramètres opératoires dont l'impact est de première importance ont été pris en compte à savoir la concentration en substrat, teneur en TiO_2 , flux photonique, pH, température, nature du catalyseur et présence des anions et de capteurs d'électrons. Concernant l'effet de la concentration en herbicide, les expérimentations réalisées dans le domaine choisi (5 à 20 mg.L^{-1}) en solutions aqueuses ont permis de dégager deux observations principales :

- la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale de MLN.
- le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition de cet herbicide.
- En outre, nous avons pu montrer que le pH de la solution présente un impact important sur la constante de vitesse ; un maximum est observé au voisinage du pHPZC du TiO_2 . À pH acide ($\text{pH} < 5$), la constante de vitesse dépend non seulement du pH du milieu réactionnel mais aussi de la nature de l'acide utilisé. En plus des ions chlorure qui inhibent la réaction photocatalytique, les ions nitrate, généralement présents dans les eaux naturelles, semble n'avoir aucun effet sur le processus de dégradation de MBT, ce qui oriente aussi vers l'hypothèse d'un impact limité de l'adsorption de ces ions sur celle de MBT.
- Quant à la masse du catalyseur, elle est nettement mise en évidence dans le domaine de concentrations élevées de TiO_2 . En effet, la constante de vitesse augmente avec la teneur du catalyseur jusqu'à une limite qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur et de l'agrégation de ces particules, comme il a été reporté dans la littérature.
- En ce qui concerne l'incidence du flux photonique irradiant, il résulte de ces travaux que l'utilisation d'une seule lampe est largement suffisante pour l'obtention d'un meilleur rendement de disparition de MBT. En effet, l'irradiation avec deux ou trois lampes engendre une diminution significative du taux de

dégradation. Cette diminution peut être expliquée par la prédominance de la recombinaison très rapide des paires e/h^+ sur l'oxydation du substrat.

ZAKARIA.R a étudié en 2010 [29] l'influence de différents paramètres affectant la photocatalyse hétérogène d'un colorant azoïque de textile (Orange II), la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1 et il est bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Une meilleure disparition de l'Orange II est observée pour un pH basique (pH=11). Dans le cas des procédés de Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2) et Photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_{254}$) la dégradation de l'Orange II dépend du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ et de la valeur du pH. L'efficacité maximale de la dégradation a été constatée pour les deux systèmes pour un pH ≈ 3 et un rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0 = 5$. Le procédé de photo-Fenton a permis de réduire à 50% le temps nécessaire pour la dégradation, il nécessite peu de réactifs et d'énergie et peut donc être appliqué à la décontamination des effluents pollués par les colorants.

REMACHE.W a étudié en 2011 [30] la dégradation de polluants organiques photoinduite par l'hématite (minerai naturel Algérien) en milieu aqueux hétérogène selon quatre systèmes : hématite / UV, hématite /acide oxalique / UV, hématite / H_2O_2 / UV, hématite / TiO_2 / UV. Les deux polluants choisis pour cette étude sont : le 2-chlorophenol et le 4-chlorophenol. Ces deux substrats ont une photoréactivité différente, résultant de la position de l'atome de chlore dans la molécule. Les études réalisées au cours de ce travail ont montré l'efficacité d'hématite à photoinduire la dégradation des substrats étudiés sous irradiation solaire, cependant les cinétiques de dégradation sont très lentes sous irradiation monochromatique à 365 nm. L'activité catalytique d'hématite a été évaluée en dégradant le 2-CP et le 4-CP en présence de l'acide oxalique, sous irradiation artificielle, cette dégradation est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles. Cependant l'alcalinisation du milieu inhibe complètement la réaction. En outre les résultats obtenus avec l'acide oxalique sont particulièrement encourageants pour l'application de la photocatalyse sous illumination solaire. La dégradation du 2-CP et 4-CP par le système hématite / H_2O_2 /UV a été examinée. Il a été observé que l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans une suspension d'hématite ($1g.L^{-1}$) et en milieu acide améliore fortement la vitesse de disparition des deux substrats, par ailleurs la vitesse de dégradation dépend de la concentration du peroxyde d'hydrogène et du pH. Le mécanisme réactionnel de dégradation fait intervenir les radicaux $\cdot OH$. Le couplage hématite / TiO_2 / UV a montré un

effet négatif sur l'activité photocatalytique de TiO_2 en raison de recombinaison des charges.

Dans un autre laboratoire, **BELHADJ. H** a étudié en 2011 [31], le comportement photochimique du colorant photosensibilisateur (rose de Bengale) par différents procédés d'oxydation avancée en milieu aqueux. Le procédé par couplage (H_2O_2 / UV) a montré une grande efficacité d'élimination du rose de Bengale grâce à l'action de la lumière sur la photo-réactivité à la fois du RB et du H_2O_2 . La transformation du RB présente une cinétique d'ordre 1. La dégradation photocatalytique du rose de Bengale a été étudiée à 365 nm en utilisant le TiO_2 degussa P25 et l'hématite. L'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de disparition du rose de Bengale a été étudié à différentes concentrations de TiO_2 (0 à 2 g/l) et à différentes concentrations de colorant pour mieux comprendre la cinétique et la capacité de rétention du rose de Bengale. D'autre part la photodégradation du phénol a été étudiée dans des systèmes produisant des radicaux hydroxyles et de l'oxygène singulet en présence de particules de TiO_2 Degussa P25, de photosensibilisateur (rose de Bengale) et dans un système combiné (rose de Bengale- TiO_2) en présence de la lumière polychromatique entre 300 et 450 nm. Lorsqu'on utilise le semi-conducteur TiO_2 (1g.L^{-1}), la dégradation du phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95%. Cette disparition est due à la formation des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) plus réactifs et moins sélectif qui attaquent le substrat. L'illumination du rose de Bengale ($\lambda_{\text{irr}} > 365\text{nm}$) qui se présente en solution aqueuse à pH naturel est une voie de production des radicaux $^1\text{O}_2$ et de dégradation du phénol. Cette dégradation est une réaction susceptible d'avoir lieu dans l'environnement. Dans le système combiné (phénol-rose de Bengale- TiO_2) / UV, la disparition du phénol est plus efficace par rapport au système (phénol-rose de Bengale) / UV. Cependant, cette efficacité reste inférieure à celle observée pour TiO_2 / UV seul.

De leur côté **Alahiane. S** et al, en 2012 [32], ont étudié la photodégradation du colorant indigo carmine à température ambiante dans une suspension aqueuse de TiO_2 en présence du système UV/ O_2 . L'irradiation du mélange réactionnel est effectuée avec une lampe à vapeur de mercure HPK 125. Le photocatalyseur testé dans cette étude est préparé par l'hydrolyse du tétraisopropoxyde de titane (TIPT) dans l'eau, puis calciné à 600°C (TiO_2 "600°C"). La cinétique de photodégradation a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, tels que le type de catalyseur (pour comparaison), la concentration en colorant, la masse du photocatalyseur et le pH initial. Les résultats obtenus nous ont permis de

montrer que TiO_2 "600°C" est plus actif comparé aux catalyseurs commerciaux TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat" et TiO_2 "Fluka" pour l'adsorption et la photodégradation de l'indigo carmine. Le temps de photodisparition totale de ce polluant en solution est au bout de 30 minutes d'irradiation seulement en présence de TiO_2 "600°C". Alors qu'avec TiO_2 "Degussa P-25", TiO_2 "Millennium PC-500", TiO_2 "Hombicat-100" et TiO_2 "Fluka", ce temps est respectivement de 120, 150, 180 et 330 minutes. La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, par laquelle la constante de vitesse k et la constante d'équilibre d'adsorption KLH ont été évaluées. L'effet de l'addition de certains ions (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- et CH_3COO^-) et de l'eau oxygénée sur la vitesse de photodégradation de l'indigo carmine a été également étudié. Ces résultats montrent que la photocatalyse est une technique très adaptée pour l'épuration des eaux renfermant de l'indigo carmine.

Sarah Miller.K en 2012 [33] a étudié la dégradation de Fenton du 2, 4, 6-Trinitrotoluène (TNT) à des pH neutres avec des concentrations différentes de fer. Dans cette étude, au maximum 44% du TNT a été éliminé avec 0,75 et 1 mM de fer. La réaction de dégradation du TNT a cessé après 1,5 minute en raison de la précipitation du fer à des valeurs de pH proche de la neutralité. Les concentrations élevées en fer ont entraîné une diminution du taux de dégradation due au surplus de fer qui agit comme un capteur de radicaux. Lorsque β -cyclodextrine, la carboxyméthyl- β - cyclodextrine et polyethylene glycol (PEG, MW 200, 400, or 600 g/mol) ont été ajoutés à la réaction, une augmentation de la dégradation a été observée; cependant, l'inhibition de la dégradation du TNT a été observée à des faibles concentrations de fer. L'augmentation du taux de la dégradation du TNT à une concentration plus élevée en fer est le résultat de la formation de complexes binaires et ternaires et à la formation de radicaux secondaires qui sont plus efficaces en terme de dégradation du TNT.

Des études ont été menées sur le mécanisme de dégradation fenton avec le polyethylene glycol PEG en comparant des constantes de vitesse de dégradation Fenton avec d'autres nitroaromatiques et en suivant la production de nitrate d'ammonium avec et sans le PEG 400.

Sans PEG, les constantes de vitesse de dégradation Fenton pour le 2-nitrotoluène était 10 fois celui de la TNT; cependant avec le PEG, les constantes de vitesse de TNT sont 10 fois plus grand que les constantes de 2-nitrotoluène. Donc le 2-nitrotoluène est beaucoup plus facilement oxydé que le TNT et TNT est beaucoup plus facilement réduit que le 2-

nitrotoluène, il est évident que la dégradation Fenton de TNT avec le PEG passe par une voie réductrice. L'analyse des produits ioniques des réactions de Fenton a montré qu'en l'absence de PEG seulement le nitrate a été produit. EN présence du PEG, la production de nitrate a diminué et l'ammonium a été produit. Les productions d'ammonium dans les réactions en présence du PEG indiquent qu'un système de voie réductrice se produit.

Pour leur part, **Drozd.D** et ses collaborateurs [34] se sont intéressés en 2014 à synthétiser et caractériser un nouveau type de matériau hybride qui est obtenu par une intercalation d'un photosensibilisateur cationique, Phtalocyanine de cuivre (CuPC) dans une argile modifiée (CTA/Mont) contenant des nanocristaux de TiO₂. Ils ont étudié à la fois la capacités d'adsorption et d'oxydation photocatalytique sous irradiation de lumière visible vis-à-vis d'un composé organique toxique qui est le Bisphénol A (BPA). Les résultats ont montré que le matériau hybride préparé a adsorbé une quantité suffisante de BPA par l'interaction hydrophobe entre BPA et de l'espace intercalaire du CTA/Mont. En outre, il a été constaté que la présente matière hybride a photodégradé les molécules de BPA adsorbées sous UV et/ou par un rayonnement de lumière visible jusqu'à une déminéralisation complète. Les produits finaux de la photodégradation étaient CO₂, H₂O.

Dans un autre laboratoire, **Goto.T** et al en 2015 [35] se sont intéressés à préparer un matériau hybride par une intercalation d'un complexe métallique photosensibilisateur, le tris (2,2'-bipyridine) ruthénium (II) dans les espaces interfoliaires d'un phyllosilicate, saponite synthétique et le composé d'intercalation a en outre été complexé avec des nanoparticules d'anatase afin d'obtenir un film photocatalyseur hybride transparent. Ce film de catalyseur est monté dans un réacteur à écoulement sous une irradiation de lumière visible pour photodégrader et décomposer l'acide acétique en milieu aqueux et pour une N-alkylation de la benzylamine avec de l'éthanol. Le réacteur photocatalytique est robuste, sans une décomposition de la couche de catalyseur qui a été collé à la poly (éthène-co-tétrafluoro-éthylène). Le réacteur peut être utilisé de façon répétée sans perte d'activité catalytique. Le temps de la réaction peut être changé en modifiant le débit d'écoulement pour obtenir des rendements de réaction souhaités.

Dans leurs travaux, **Goto.T** et al en 2016 [36] se sont intéressés à utiliser le même matériau hybride pour photodégrader le benzène en phénol (oxydation photocatalytique) dans un milieu aqueux sous une irradiation de la lumière visible. L'addition du phénol à la solution initiale du benzène a été efficace pour améliorer le rendement de la réaction et la sélectivité du produit. Le rendement maximal de la photodégradation du benzène sous une

irradiation de lumière visible la lumière visible est $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ et la sélectivité du phénol 72 et 96%, respectivement, lorsque les concentrations initiales du benzène et du phénol sont 600 et 83 000 ppm.

2.2. Les argiles

2.2.1. Introduction

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement remarquables de part leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliquer en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'intérêt qui lui est accordé se justifie par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence des charges sur leur surface, leur possibilité d'échanger les cations et par une large disponibilité dans la nature [37].

2.2.2. Structure cristalline des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires (Le Pluart 2002). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représenté sur la figure 2.1.

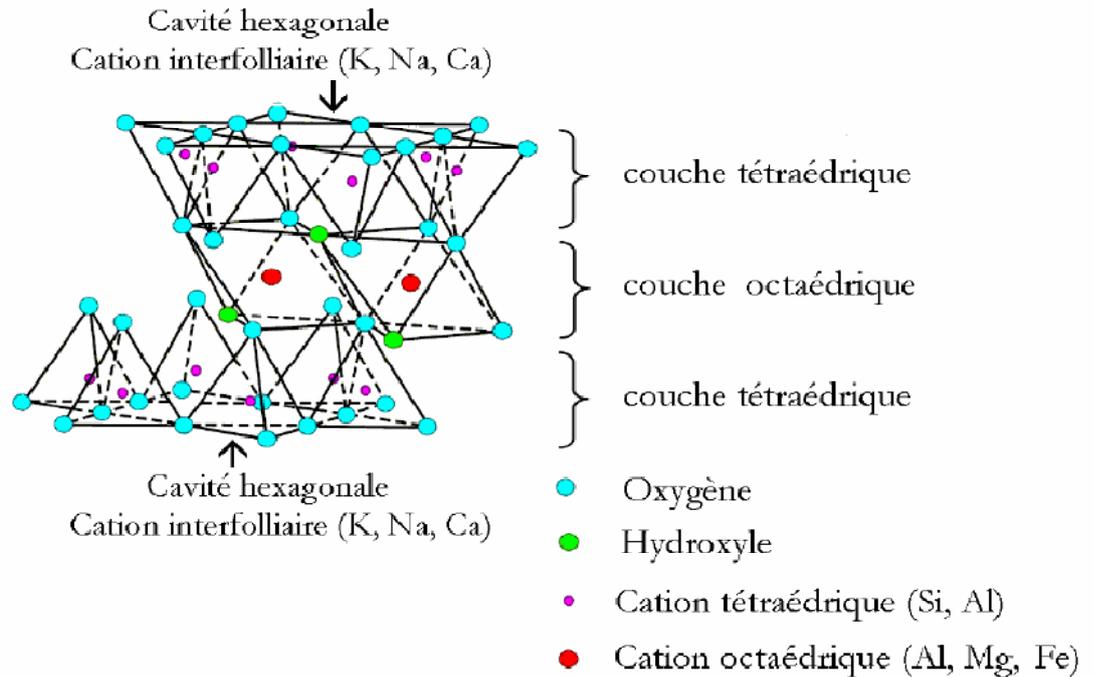


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [38].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Caillère et al. 1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires (tétraédrique et octaédrique) peuvent venir se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). Ces éléments s'organisent de façon plane pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure est dite trioctaédrique.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+} , ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

2.2.3. Les argiles modifiées :

Les modifications des argiles naturelles par différentes techniques physico-chimiques ou thermiques apportent à l'argile des propriétés variables selon le type de modification. Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques sont transformées

par traitement avec de la soude en bentonites sodique, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par la solubilisation des carbonates, la dissolution périphérique des smectites et permet surtout l'obtention de bentonite acide (bentonite-H). Le pontage des argiles par l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes conduit à l'obtention de matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire et thermiquement très stables [39]. La modification d'argiles par greffage de molécules tensioactives cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi qu'une augmentation de la distance basale du minéral argileux. Une simple réaction d'échange permet d'effectuer cette modification en s'appuyant sur la capacité d'échange cationique (CEC) des argiles [40].

Une solution alternative aux photocatalyseurs à base de TiO_2 consiste à modifier les argiles en fixant des photosensibilisateurs organiques sur des matrices organiques. Dans ces conditions, les mécanismes d'oxydation sont la plupart du temps gouvernés par l'addition d'oxygène singulet, $^1\text{O}_2$, sur des polluants sensibles à cette espèce réactive de l'oxygène. Sous certaines conditions, ces matériaux hybrides peuvent être régénérés et utilisés sur plusieurs cycles, comme le dioxyde de titane [41, 42]. Cette méthode peut s'avérer complémentaire pour l'oxydation de certains polluants. L'un des avantages de la méthode est la possibilité de choisir des photosensibilisateurs actifs en lumière visible. L'autre avantage est que les produits partiellement oxydés peuvent être récupérés par désorption. On couple donc ici la production photo-induite et très efficace d'oxygène singulet avec les propriétés d'adsorption des ces argiles modifiées [42].

2.2.4. Adsorption sur les argiles

La sorption est définie comme étant la rétention de substances à la surface des solides : mécanisme d'échange d'ions, complexation de surface et précipitation de surface.

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'une argile (solide) par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté.

2.2.4.1 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [43, 44].

A) Adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [43, 44]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [43].

B) Adsorption chimique

Appelée également chimisorption, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 10 Kcal/mol) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [45]. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont la protonation et l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [43].

2.2.4.2 Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [44, 46] :

- Liaison de London-Van Der Waals ;
- Liaison ionique ;
- Liaison hydrogène ;
- Liaison covalente ;
- Liaison par transfert de charge ;

2.2.4.3 Principaux facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [45] :

- La polarité et la polarisabilité des molécules adsorbées ;
- La taille de ces molécules ;
- La nature de leurs groupements fonctionnels ;

- Leur pK_a ;
- Leur solubilité ;
- La composition du milieu adsorbant (teneur en argile, en matière organique, en eau, température, ...) ;
- Le pH du milieu **[43]**.

CHAPITRE 3

Matériels et Méthodes Expérimentales

3.1. Introduction

Le but de cette étude consiste à l'élaboration et la caractérisation d'une argile modifiée hybride MSPx, qui est utilisée dans l'adsorption et la photodégradation des contaminants organiques toxiques (TNT) dans l'eau en utilisant une irradiation de lumière visible.

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail et ensuite nous allons décrire les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux à savoir le MEB, DRX, IRTF et la spectrométrie UV-Visible et les techniques de quantification de TNT à savoir UHPLC et GC-MS, suivi d'une description du protocole expérimental de la photodégradation ainsi que la cinétique d'adsorption.

3.2 Propriétés des produits utilisés

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Propriétés des produits utilisés.

Produits	Formules	Puretés (%)	Fournisseurs
Hexadécyltriméthylammonium bromide (CTAB)	$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$	98	BIOCHEM Chemopharma
5,10, 15, 20-Tetra(4-Pyridyl)-Porphyrine	$C_{40}H_{26}N_8$	97	Sigma-Aldrich
Acide nitrique	HNO_3	69	Panreac PA-ACS
Chromate de potassium	K_2CrO_4	99.5	MERCK
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	99.8	PROLABO
Chloroforme	$CHCl_3$	>98	MERCK
Sulfate de Sodium anhydre	Na_2SO_4	99	MERCK

3. 3. Préparation et modification des matériaux argileux:

3.3.1 Purification et homoionisation sodique de la bentonite (M):

L'argile utilisée dans toutes les expériences de ce travail provient du même lot de bentonite naturelle extrait du gisement de Maghnia fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux, Alger), sa composition chimique est donnée dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	TiO₂	PAF
55-65%	12-19 %	1-3,4 %	1-2 %	2-3,4%	1-3 %	0,5-1,8%	0,20 %	8,20 %

PAF: perte au feu à 900 °C.

Dans le but d'éliminer les phases cristallines indésirables (quartz, calcite, feldspath,...etc.) et rendre cette argile homoionique sodique, nous avons procédé à une purification par traitement sodique qui est réalisée selon la procédure suivante [39, 47]:

- 1- Nous dispersons une masse de 500 g de bentonite brute dans 5 L d'eau distillée que nous soumettons à une agitation pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.
- 2- Après une décantation prolongée d'environ 8 h, l'eau surnageante est remplacée par un même volume d'une solution de chlorure de sodium (1N). Cette opération est répétée 5 fois, sous agitation de 4 h, afin de s'assurer de l'homoionisation sodique totale de la bentonite initiale. Cette étape est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau distillée dans le seul but d'éliminer l'excès des ions chlorures encore présents dans la suspension argileuse. Dans ce cycle d'opérations, chaque lavage est effectué après une agitation de 4 h suivie d'une décantation de 24 h.
- 3- La suspension montmorillonitique ainsi obtenue est mise dans plusieurs éprouvettes de 2 L afin de réaliser la séparation granulométrique humide. Les prélèvements de la fraction inférieure à 2 µm ont été réalisés à une profondeur de 10 cm de la surface libre après 8 h de repos grâce à la pipette de "Robinson-Kohn". Cette opération est effectuée autant de fois que nécessaire, jusqu'à épuisement total de la montmorillonite. La séparation solide-liquide est réalisée en utilisant une

centrifugeuse type "MWLT 62" ce qui permet de récupérer la fraction réelle de la montmorillonite.

- 4- Les sels encore présents sont éliminés grâce à la dialyse. Celle-ci consiste à immerger des sacs perméables en acétate de cellulose, contenant la fraction de montmorillonite déjà centrifugée, dans des béciers remplis d'eau distillée. L'eau d'immersion est changée toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.
- 5- La montmorillonite obtenue après dialyse est séchée modérément dans une étuve à 40 °C pendant 3 jours. Elle est symbolisée dans la suite de notre travail par montmNa.

3.3.2 Le traitement organophile de la Montmorillonite sodique (Mont-Na)

La méthode utilisée pour rendre l'argile organophile est l'échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire, cette méthode consiste à remplacer les cations compensateurs par des cations organiques contenant une longue chaîne alkyle. Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ammoniums quaternaires.

Cette méthode permet d'augmenter l'espace interfoliaire, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale ou de biais) qui se range en fonction de la taille et la concentration de molécules de surfactant soit en structure monocouche, bicouche, couche pseudo-trimoléculaire ou en structure paraffinique inclinée.

L'arrangement moléculaire détermine la distance interfoliaire d_{001} [48]. Une représentation schématique d'arrangement des surfactants entre les galeries d'argile est montrée dans la figure 3.1.

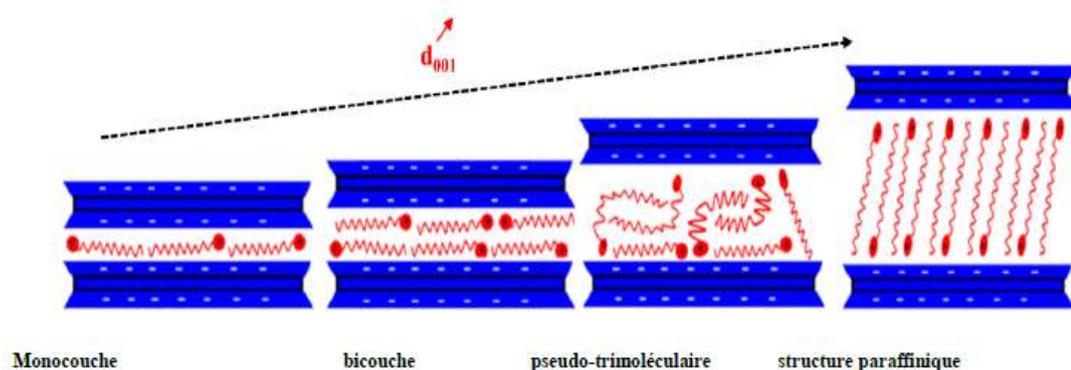


Figure 3.1: Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.

La procédure suivie dans le traitement organophile de la montmorillonite sodique (CEC= 89 meq/g) est basée sur l'intercalation des molécules du tensioactif cationique (CTAB) dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite sodique selon les conditions opératoires suivantes optimisées antérieurement [49]:

La manipulation consiste à préparer une suspension de 0,5 % en dispersant une masse m (g) de la montm- Na dans un volume V (mL) d'eau Milli-Q. Le traitement de la suspension montm-Na avec la solution de CTAB à une concentration égale à 0.324g/l (1 fois la CEC) est réalisé avec un débit de 1 goutte/sec en utilisant une ampoule à décompter. L'homogénéisation du mélange est réalisée à l'aide d'un agitateur mécanique. Après co-intercalation, le mélange est laissé sous agitation encore pendant quatre heures de contact pour assurer une bonne insertion des molécules de CTAB. La montmorillonite organique solide est obtenue par filtration, soumise à plusieurs lavages à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de CTAB. L'argile adsorbante finale notée montm-CTAB est ensuite séchée dans l'étuve à 40 °C et broyée.

3. 3.3 Préparation des matériaux hybrides (MSPx)

La procédure de préparation de la solution pontante fournissant le matériau hybride noté MSPx consiste à mélanger goutte à goutte une solution de la porphyrine (Figure 2.2), dissoute dans de l'acide nitrique à pH=1, par une suspension argileuse de 0.5 % (montmorillonite organophile MS) sous agitation intense pendant 12 heures. Le pourcentage massique de la porphyrine dissoute dans le mélange final a été varié de 2 à 20% (avec un pas de 5) par rapport à la masse totale de la poudre de la montmorillonite organophile (MS).

Enfin, nous procédons à une séparation solide/liquide par centrifugation en utilisant une centrifugeuse de type HERMILE Z300 à une vitesse de rotation de 3500 tours/min pendant 10 minutes, après deux lavages successifs à l'eau ultrapure Milli-Q (pH \approx 5,8) obtenue à l'aide d'un système de distillation de type PURELAB. Les matériaux hybrides MSPx sont séchés dans une étuve à 40 °C pendant 24 heures et conservés à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

Le photosensibilisateur utilisé dans la préparation du support MSPx possède la structure suivante [14]:

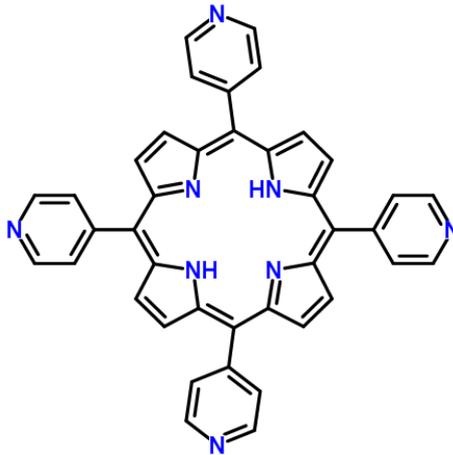


Figure 3.2 : La structure du photosensibilisateur (P) utilisé dans l'élaboration des différents matériaux hybrides MSPx.

3. 4. Caractérisation des matrices adsorbantes

Une connaissance précise des propriétés texturales et structurales (la distance interlamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (S_{sp}), la porosité des argiles contribue à une meilleure identification et quantification des différents constituants de ces matériaux et à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces propriétés nécessitent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser ces matériaux. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure et la morphologie des différents supports solides élaborés.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier IRTF et le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectrométrie UV-Visible.

3.4.1. Méthodes de caractérisation

3.4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une de ces techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [50, 51] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange. Les diffractogrammes sont obtenus en

enregistrant l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau incident, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction (eq. 3.1). A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés aux distances interréticulaires de la famille de plans $\{hkl\}$ qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d_{001} et les plans hkl correspondants :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Eq. 3.1}$$

Où λ : la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$).

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

L'appareil utilisé est un diffractomètre « PANalytical XPERT-PRO » travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du cuivre ($1,54060 \text{ \AA}$) et comprenant un monochromateur arrière en graphite associé au détecteur X'Celerator, couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données (voir appendice B). La puissance utilisée est de 45 kV et l'intensité est de 30 mA, la vitesse de rotation ($0,01 \text{ }^\circ \cdot \text{s}^{-1}$) avec un pas de 0.0170° et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle 2θ variant de 5 à 90 degrés.

3.4.1.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié.

La méthode consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement électromagnétique. Quand la fréquence du rayonnement correspond à une fréquence de vibration des molécules exposées, il se produit un phénomène d'absorption. Ceci se traduit par un pic d'absorption sur le spectre en absorbance.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 500 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type " JASCO FT/IR-4200 " (voir appendice B).

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse (avec une résolution 4 cm^{-1} et une vitesse de balayage 2 mm/sec); la préparation de la pastille consiste à mélanger l'échantillon avec du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

3.4.1.3. Examens en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur le faisceau d'électrons qui vient balayer la surface et interagir avec l'échantillon. Des interactions se produisent entre les électrons incidents et les atomes de la cible, engendrant des émissions secondaires. En utilisant des détecteurs appropriés, il est alors possible de faire des images de la surface (électrons secondaires pour des images topographiques ou électrons rétrodiffusés pour des images de composition).

La micrographie des différents échantillons ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage de marque FEI type Quanta 650 couplé à un spectromètre à dispersion énergétique de marque Bruker muni d'un détecteur XFlash detector 5030 avec une résolution de moins de 133 eV à Mn $K\alpha$ (voir appendice B).

Ce microscope offre une observation haute résolution dans des conditions dites environnementales avec une pression de gaz dans la chambre pouvant aller jusqu'à 26 mbar . Ceci donne l'avantage de pouvoir observer des échantillons sans aucune préparation.

Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacé ligne par ligne de façon à balayer la zone à analyser, il est porté à un potentiel de 15 kV , la distance entre le faisceau incident et l'échantillon est de 10 mm .

Afin de quantifier les molécules de TNT restantes, nous avons utilisé trois modes de caractérisation à savoir la spectrophotométrie UV-visible, la chromatographie liquide à haute performance HPLC et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS).

3.4.1.4. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre « JASCO V-530 » (voir appendice B). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm . Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise.

D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est en fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur du trajet optique(ℓ).

Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par extrapolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

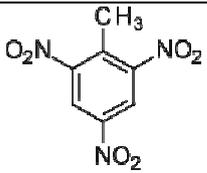
3.5. Application à l'adsorption et à la photodégradation

Après avoir préparé les différents supports, nous procédons à l'application des cinq matrices adsorbantes (MSP2, 5, 10, 15 et 20%) en système discontinu en présence d'un micropolluant hydrosoluble et susceptibles de polluer les eaux notamment celles de surface.

3.5.1. Caractéristique de l'adsorbat (TNT) utilisé

Le polluant utilisé dans notre étude est le 2,4,6-Trinitrotoluène (TNT). Il fait partie fait du groupe des nitroaromatiques (Ar-NO_2) caractérisés par un cycle aromatique sur lequel sont greffés trois groupements nitrés, Le TNT est obtenu par nitration du toluène, une contamination par le TNT est donc souvent accompagnée d'impuretés de dinitrotoluène (2,4-DNT, 2,6-DNT et 3,4-DNT) et de nitrotoluène (2-NT, 3-NT et 4-NT).

Le Tableau 3.3 : Les principales caractéristiques physiques et chimiques de TNT [3].

Composé chimique	2, 4, 6-trinitrotoluène (TNT)
Structure chimique	
Numéro de CAS	118-96-7
Apparence	cristaux incolores à jaunes
Poids moléculaire (g/mol)	227,13
Densité à 20°C (g/cm ³)	1.654
Solubilité dans l'eau à 20°C (mg/l)	130
Solubilité dans l'acétone à 20°C (mg/l)	130
Point de fusion	80,1 °C
Point d'ébullition	240°C
pKa	11.99

3.5.2 Protocole expérimental de l'adsorption

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation du TNT par photosensibilisation, nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption du matériau hybride MSPx vis-à-vis du substrat (TNT) en l'absence de rayonnement visible. Pour ce faire, une quantité de 4 mg de chaque matériau hybride préparé MSPx a été dispersée dans un volume de 100 ml d'une solution aqueuse de TNT d'une concentration de 4 mg/l, cette suspension est agitée pendant 3 heures à pH naturel de la solution (pH=5,5) et à température ambiante ($T = 20^{\circ}\text{C}$), afin de permettre l'établissement de l'équilibre d'adsorption des molécules de TNT sur les différents matériaux hybrides préparés. Des prélèvements sont effectués après 180 minutes de contact. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 μm de diamètre) pour éliminer les particules du matériau hybride utilisé. Les filtrats sont analysés par UHPLC.

3.5.3 Protocole expérimental de la photodégradation

La photodégradation du TNT est effectuée dans un réacteur de volume maximal de 250 ml, représenté sur la figure (2.4). C'est un bécher thermostatique double enveloppe pour la circulation de l'eau de refroidissement, fabriqué par SCHOTT DURAN.

L'émission du rayonnement visible est assurée par une lampe au sodium à haute pression (une lampe à décharge à haute pression), de type « MAZDA ML 400 Watts » à travers une solution filtrante (1mM de Chromate de potassium K_2CrO_4 dans une solution aqueuse de Carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration 0,22 M [22]), dont La lumière émise par la lampe est jaune/orange, d'une température de 2000K à 2200K. Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de sodium excités par décharge électrique entre deux électrodes (figure 3.3).

La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel. L'alimentation de la solution en oxygène est assurée par une pompe à injection d'air (figure 3.4).

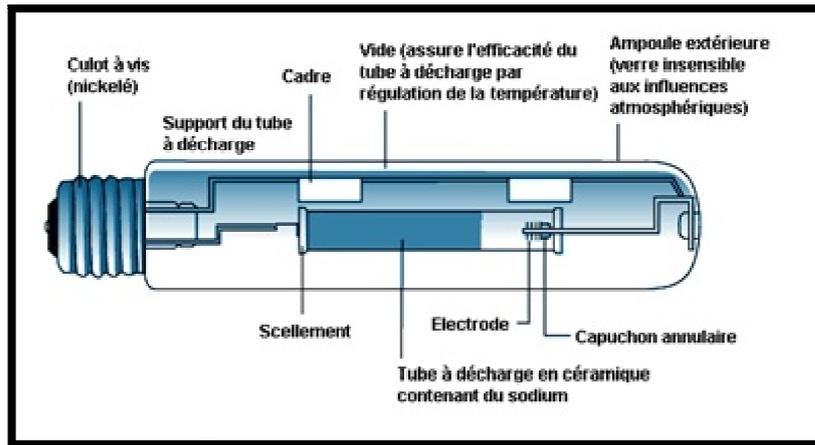


Figure 3.3 : Constitution d'une lampe à vapeur de sodium haute pression.

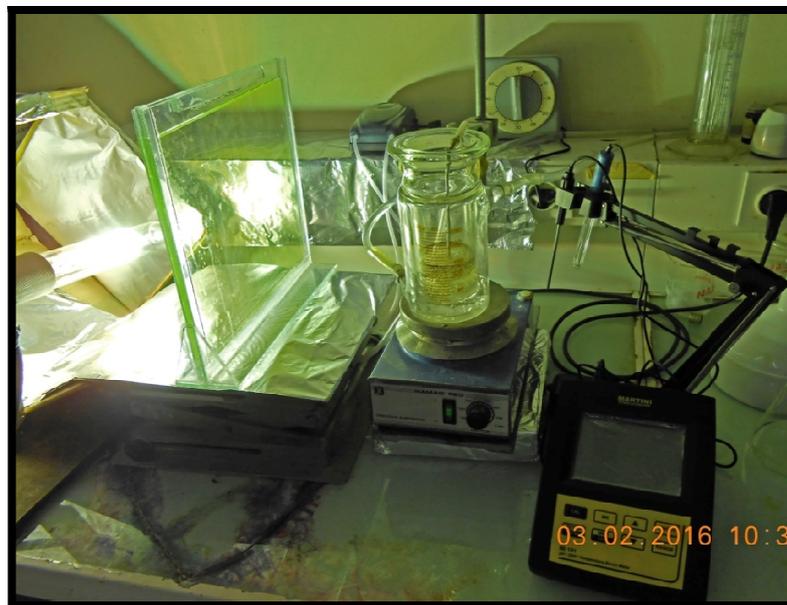


Figure 3.4 : Montage utilisé pour la photodégradation du TNT en solution aqueuse.

La procédure utilisée pour l'étude de la cinétique de photodégradation consiste à irradier des volumes constants de 100 mL de TNT en présence des masses constantes d'adsorbant MSPx ($m = 40 \text{ mg}$) avec une lampe fluorescente émettant une lumière polychromatique visible ($\lambda > 450 \text{ nm}$). Les irradiations ont été effectuées dans un milieu aéré à pH naturel de la solution ($\text{pH} = 5,5$) et à température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$). Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variant entre 5 min et 180 minutes d'irradiation de lumière visible. Les échantillons prélevés sont filtrés sur filtre Millipore (0,45 μm de diamètre) pour éliminer les particules du matériau hybride utilisé. Les filtrats sont analysés par UHPLC dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm.

3.6. Techniques de quantification de l'adsorbat restant (TNT)

3.6.1. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est une technique basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile et la détection du produit séparé se fait par spectrophotométrie. Nous avons travaillé en phase inverse où la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire est apolaire.

Afin de suivre la cinétique de photodégradation du TNT, nous avons utilisé un appareil UHPLC à barrette d'iodes de type Agilent Technologies, model: 1260 Infinity contrôlé par un logiciel pour la mémorisation et le traitement des chromatogrammes (voir appendice B). Le système UHPLC est équipé de :

- Une pompe binaire assurant la circulation de la phase mobile à travers la colonne avec un débit de 0,1 – 5 mL/min pour une pression allant jusqu'à 600 bars.
- Le dégazeur haute performance Agilent 1260 Infinity , modèle G4225A, est composé de quatre chambres à vide séparées avec des tuyaux semi-perméables, une pompe à vide et un ensemble de contrôle.
- L'échantillonneur automatique haute performance 1260 Infinity possède une plus grande plage de pression (jusqu'à 600 bar) permettant l'utilisation de la technologie de colonne UHPLC
- Compartiment à colonnes thermostaté 1290 Infinity ; maintient une température comprise entre 10 °C en dessous de la température ambiante et jusqu'à 100 °C à un débit de 2,5 ml/min et 80 °C à un débit allant jusqu'à 5 ml/min, respectivement.
- D'un détecteur à barrettes diode variable (à huit longueurs d'onde) modèle DAD-1260 Infinity.
- Les vannes à remplacement rapide Agilent 1200 Infinity prennent en charge différentes applications de vannes difficiles à savoir une sélection de deux colonnes, l'enrichissement de l'échantillon, le rinçage de l'échantillon, alterner la régénération des colonnes.

La phase mobile est un mélange Acétonitrile ACN 70%, Eau ultrapure 30%, 0,1% Acide formique concentré, une colonne analytique UHPLC C18 à particules de 2,7 µm de longueur 100 mm et de 2,1 mm de diamètre a été utilisée afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics. Le débit de l'éluant est de 0,5 mL. min⁻¹, le

volume d'injection est de 10 μL . La température 30°C et le temps d'analyse 10 minutes.

3.6.2. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse qui combine les performances de la chromatographie en phase gazeuse, pour la séparation des composés d'un échantillon, et de la spectrométrie de masse, pour la détection et l'identification des composés en fonction de leur rapport masse sur charge. Cette technique permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances présentes en très petites quantités, voire en traces en comparant ses spectres de masse obtenus avec ceux présents dans une base de données qui constitue une aide à l'identification des composés.

Afin d'identifier les sous-produits de la photodégradation du TNT en solution aqueuse, nous avons sélectionné l'échantillon (MSP15, 180 minutes d'irradiation) dont la photodécomposition du TNT a été maximale (le taux de photodégradation a atteint 58.57%). Cet échantillon a été analysé au moyen d'un système GC-MS 'SHIMADZU GCMS-QP2010' Plus équipé d'un détecteur de masse sélectif en mode d'ionisation impact électronique (voir appendice B) précédé d'une extraction liquide-liquide qui consiste à mettre en contact notre échantillon avec un solvant (Chloroforme) dans un tube fermé de manière étanche (1.5 ml de l'échantillon + 1ml de Chloroforme), le mélange est ensuite agité afin d'établir un équilibre entre les deux phases. La séparation des deux phases a été effectuée ensuite par un séchage de la phase aqueuse à température ambiante.

L'extrait est récupéré puis séché par l'ajout de Sulfate de Sodium anhydre pour éliminer les gouttelettes d'eau, avant d'être filtré avec un micro-filtre de 0.45 μm puis injecté dans le système chromatographique.

Les sous-produits de la photodégradation du TNT ont été séparés sur une colonne capillaire type DB5 avec une phase stationnaire apolaire (30 m*250 μm , épaisseur de la phase stationnaire 0.25 μm), la sortie de la colonne est introduite directement dans la source du système spectromètre de masse (MS) à travers une interface. La température du four a été programmée comme suivant: la température initiale a été fixée à 60°C puis, elle a été élevée jusqu'à 250 °C par une montée de 6 °C/min, cette température a été gardée fixe durant 14 min. Le gaz éluant a été l'hélium à un débit de 0.5cm³.min⁻¹ avec un rapport split de (1 :80). Quand à l'injecteur et le détecteur, ils ont été programmés à la même

température, à 250 °C. L'ionisation par impact électronique, des différents solutés élués, a été faite à une énergie de 70 eV.

3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans cette partie, deux modèles ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption et à la photodégradation.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origin (version 8). Ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas étudié.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. Caractérisation physico-chimique

La caractérisation des cinq argiles modifiées notées MSP2, MSP5, MSP10, MSP15 et MSP20 est effectuée afin d'évaluer, à la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis-à-vis de la photodégradation du polluant (TNT).

4.1.1. Analyse par UV-Visible

Afin de confirmer la co-insertion du photosensibilisateur (P) dans la Montmorillonite organophile (MS), les mélanges de la préparation des différents matériaux hybrides MSPx (matrice adsorbante MS + photosensibilisateur P) ont été analysés par UV-Visible avant et après lavage afin de déterminer les concentrations résiduelles de la Porphyrine. Sachant qu'un seul lavage avec l'eau ultrapure était suffisant pour éliminer toute la quantité de la porphyrine non insérée dans le matériau hybride MSPx (Disparition de la couleur verte du mélange).

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (figure 4.1) qui représente les valeurs d'absorbance en fonction des concentrations de la porphyrine dans le mélange lors de la préparation des différents matériaux hybrides.

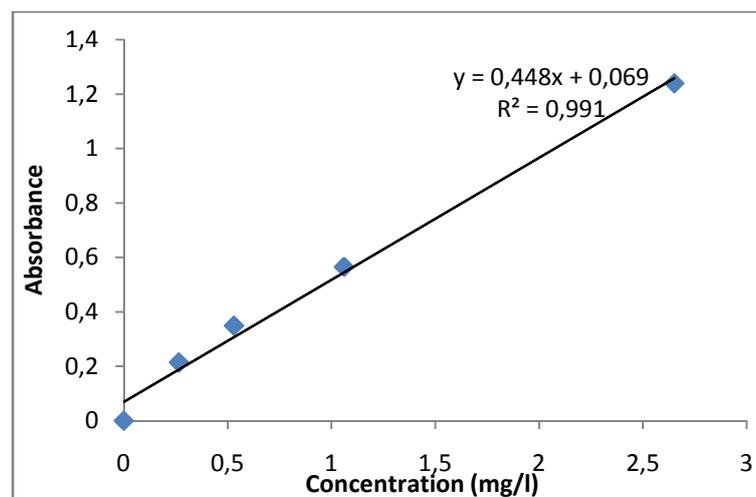


Figure 4.1 : Courbe d'étalonnage UV-Visible de la porphyrine dans le mélange de préparation des matériaux hybrides MSPx.

Les différentes concentrations de la porphyrine co-intercalée ont été tracées en fonctions de la concentration de la porphyrine ajoutée (figure 4.2).

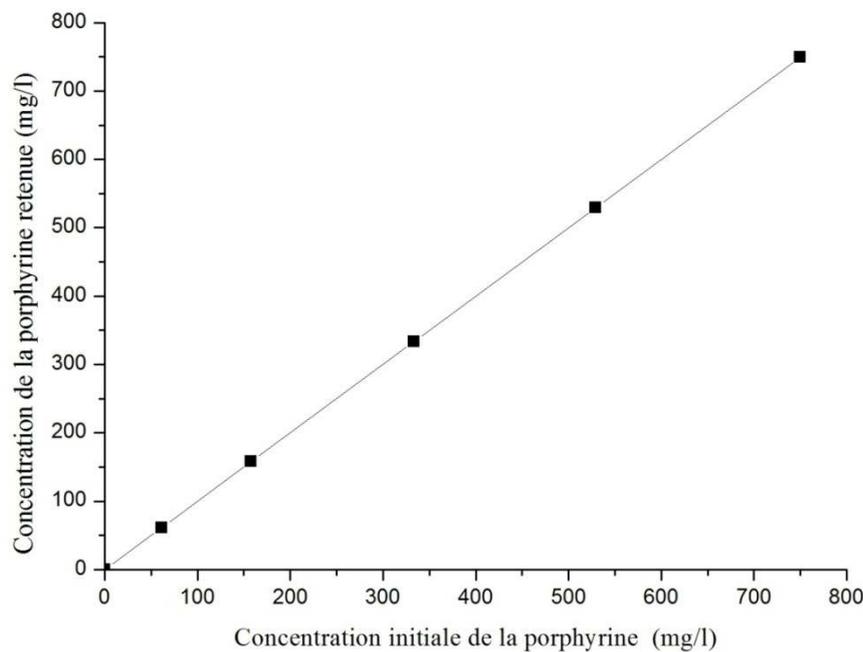


Figure 4.2 : La dépendance de la quantité de Porphyrine ajoutée à la montmorillonite organophile en suspension (MS) par rapport à la quantité de Porphyrine retenue.

La figure 4.2 montre que la quantité de la porphyrine (P) retenue augmente linéairement avec l'augmentation de la concentration du photosensibilisateur (P) ajouté, ne montrant aucune saturation par rapport aux pourcentages choisis dans cette étude. Ce qui signifie que la quantité de la porphyrine perdue (non insérée) est négligeable.

4.1.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux argiles précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) ainsi que ceux des différentes argiles modifiées sont donnés dans la figure 4.3 ci-dessous.

Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras et al. [39, 49] ont montré globalement que la distance basale $d(001)$ de la montmorillonite dépend essentiellement du type et des conditions d'intercalation des espèces polycationiques dans les espaces interfoliaires du minéral argileux. Le Tableau 4.1 présente les valeurs des distances interfoliaires $d(001)$ de ces échantillons.

L'étude des diffractogrammes des différents échantillons présentés sur la figure 4.3 révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines :

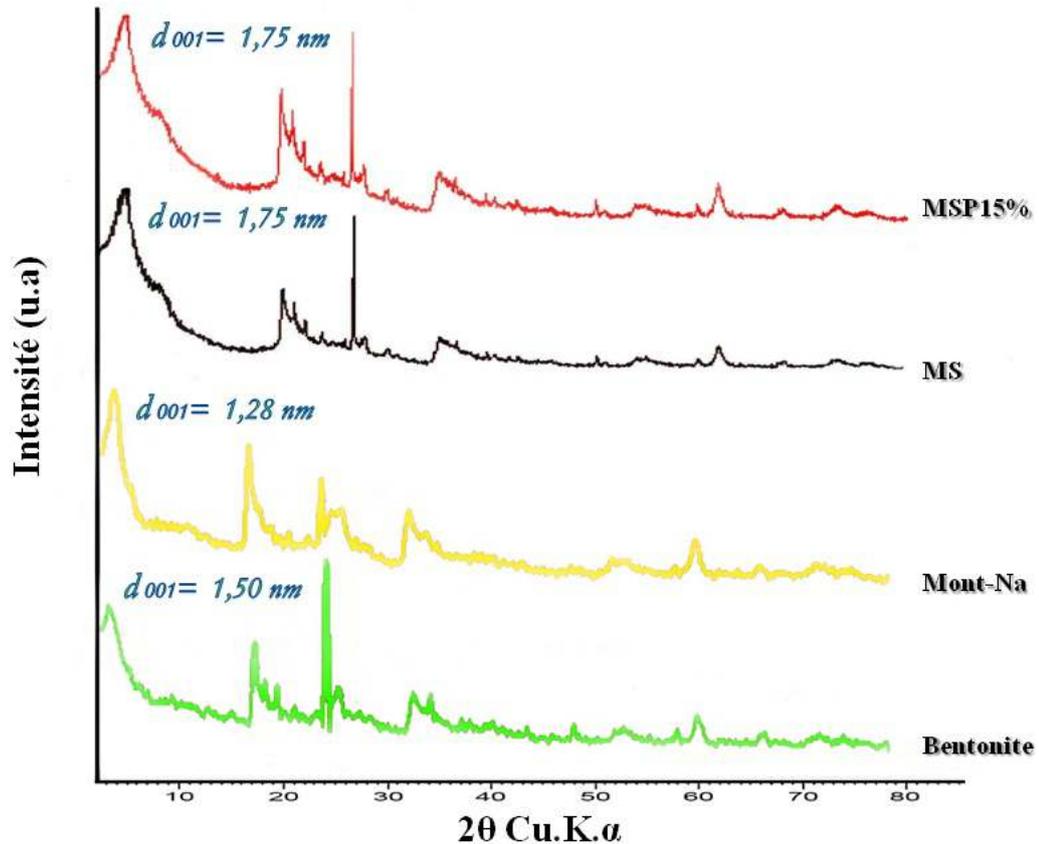


Figure 4.3 : Diffractogrammes des différents échantillons étudiés.

- La bentonite brute est caractérisée par quatre pics, le premier est situé à $15,037 \text{ \AA}$ (**001**) et les trois autres sont à $4,508 \text{ \AA}$ (**110**), $2,567 \text{ \AA}$ (**200**) et $1,501 \text{ \AA}$ (**060**). [52]
- La Mont-Na présente un pic à $2\theta = 7,033^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire $d_{001} = 12,802 \text{ \AA}$ avec une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines attribuées particulièrement au quartz (située à $2\theta = 27^\circ$) et une intensification de certaines raies, caractéristiques de la montmorillonite, gênées initialement par les phases cristallines indésirables localisées à $2\theta = 6$ et 29° . Le traitement sodique de la montmorillonite conduit à la diminution de la distance réticulaire, elle passe de $15,037$ à $12,802 \text{ \AA}$, cette diminution est due à l'échange des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ par les ions de sodium Na^+ ce qui confirme réellement une bonne purification de la bentonite.
- L'intercalation du tensioactif dans les galeries interfoliaires de la Montmorillonite sodique a conduit à l'augmentation du pic principal d_{001} de $1,28 \text{ nm}$ à $1,75 \text{ nm}$. Ce qui indique que le surfactant utilisé (CTAB) a été bien intercalé dans l'espace interlamellaire de la Montmorillonite sodique (MS). Cette organophilisation

permettant à une hydrophobie croissante vis-à-vis de polluant organique (le TNT) et par conséquent l'augmentation du pourcentage de son élimination.

- Pas de changements observés sur le pic principal d_{001} après la co-insertion de la porphyrine à 15%, il est admis que les molécules du photosensibilisateur (P) sont arrangés à l'intérieur des espaces vacants de la Montmorillonite organique (MS).

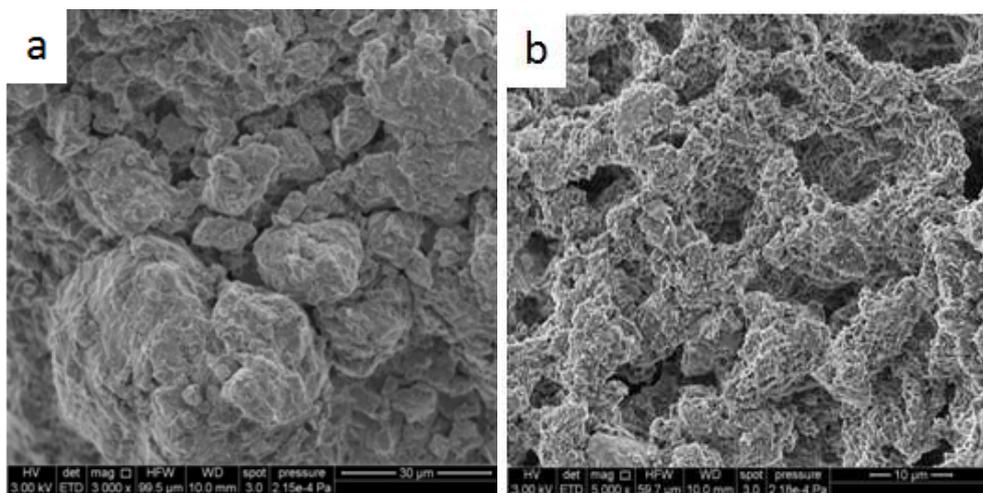
Tableau 4.1 : Distances réticulaires des différentes argiles étudiées (brute, purifiée et modifiée).

Type d'adsorbant	Distance réticulaire d_{001} (Å)
La bentonite naturelle (B)	15
La Montmorillonite sodique (M)	12.8
La Montmorillonite organique (MS)	17.5
Le matériau hybride (MSP20)	17.5

4.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive en énergie de rayon X (EDS) a été utilisée dans le seul but d'examiner la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées.

Les résultats de l'analyse de MEB de nos matrices adsorbantes sont donnés dans les images suivantes (Figur 4.4) :



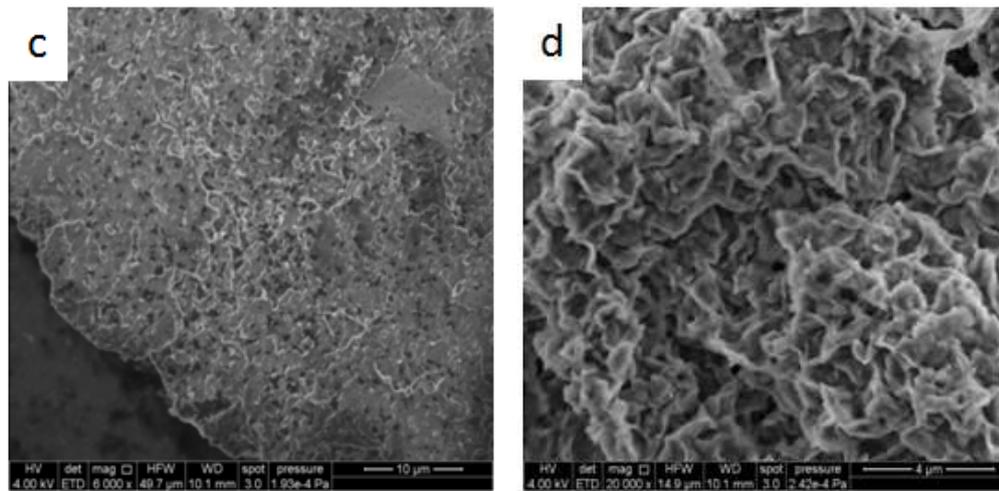


Figure 4.4 : Images MEB montrant la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées : (a) : Mont-Na, (b) : MS et (c), (d) : MSP20%.

Les examens superficiels au microscope électronique à balayage relatifs à la matrice adsorbante hybride MSP20% confirment l'uniformité du recouvrement de la surface par le photosensibilisateur (P), il est constaté une croissance uniforme du dépôt comme le montre l'exemple de la photographie donné par la figure 3.4.

La surface (MSP20%) semble d'une structure plus fine, régulière et ordonnée; la présence d'une certaine microporosité reste apparente bien que sa taille soit faible par rapport à la matrice adsorbante MS.

4.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les résultats de l'IR/TF des différents échantillons sont donnés sous forme de spectres (Figure 4.5) exprimant l'absorbance en fonction des longueurs.

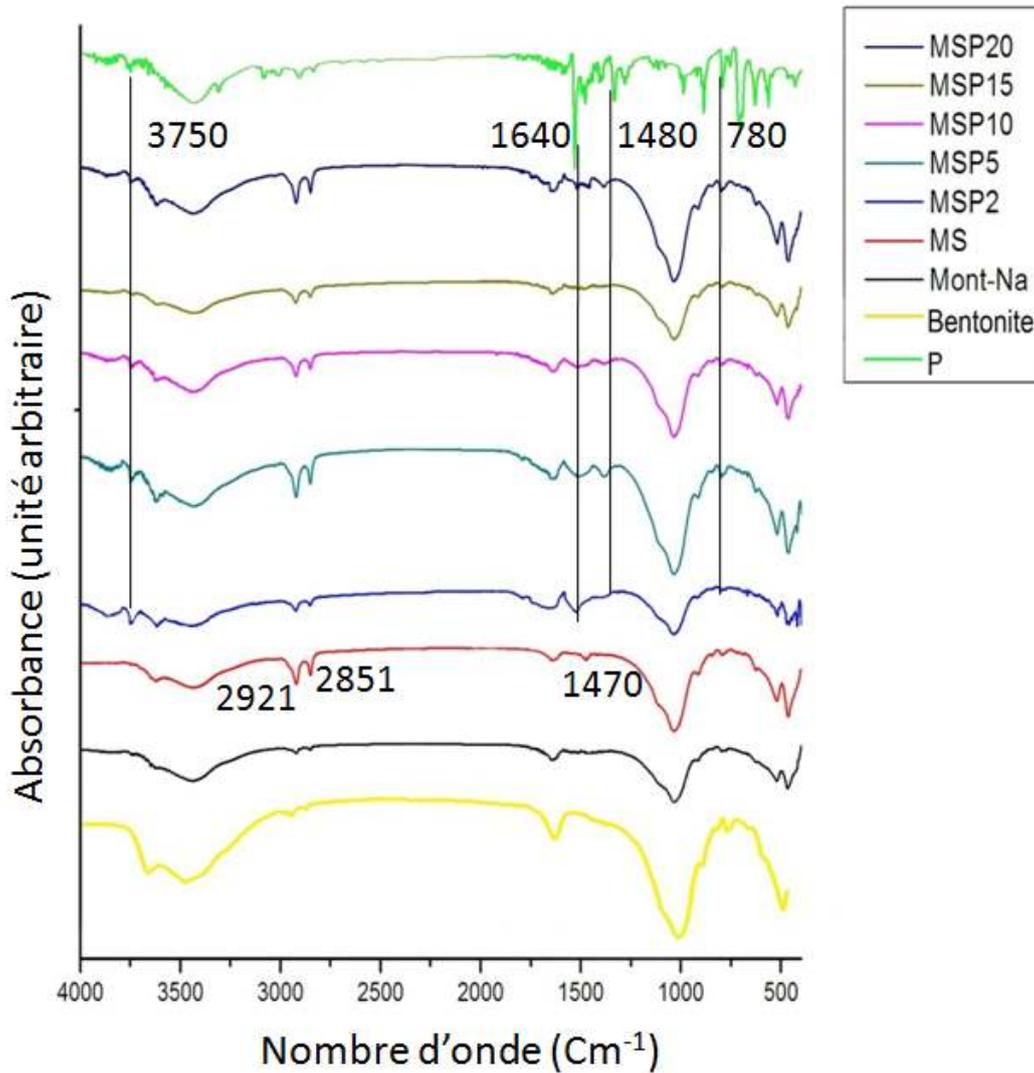


Figure 4.5 : Spectres IR du photosensibilisateur (P), de la Bentonite et les différentes argiles modifiées Mont-Na, MS et MSPx.

a)- La bentonite

L'analyse de ce spectre montre les principales bandes d'absorption des modes de vibration des différents groupements fonctionnels :

- Une bande d'absorption centrée vers 3620 cm^{-1} qui est relative aux vibrations d'élongation des groupements OH liés aux cations octaédriques Al (Al-OH-Al) [53] et la bande à 3440 cm^{-1} est due aux vibrations de valence OH- Fe^{+3} qui élargie la bande d'adsorption.
- La bande centrée à 1642 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux. [54]

- Les bandes d'adsorption allant de 1000 à 500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation des ions octaédriques substitués aux groupes hydroxyyles et la bande intense observée à 1030 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O dans le plan. [55]
- La bande centrée à 915 cm^{-1} n'est pas attribuée uniquement aux vibrations de déformation des liaisons Al-OH-Al mais elle est attribuée aussi à la présence de kaolinite. [56]

b)- La montmorillonite sodique

- Comme dans le spectre de la bentonite, il ya la bande caractéristique des vibrations de déformation H-O-H des molécules d'eaux (1637 cm^{-1}).
- La bande correspondant aux vibrations de valence de la liaison Si-O (située entre 1000 - 500 cm^{-1} et centrée vers 1034 cm^{-1}).
- Le spectre de la montmorillonite sodique illustre aussi des bandes caractéristiques aux vibrations de déformation liées aux substitutions dans la couche octaédrique (entre 920 et 525 cm^{-1}).

c)- La montmorillonite organophile

L'examen des spectres de la montmorillonite organophile (MS) nous permet de tirer que le tensioactif (CTAB) utilisé est co-adsorbé par la montmorillonite sodique à cause de l'apparition des bandes de vibration de valence symétrique (allant de 2852 à 2850 cm^{-1}) et asymétrique (allant de 2925 à 2923 cm^{-1}) de CH_2 .

d)- Les matériaux hybrides MSPx :

L'examen des spectres de la Porphyrine (P) et les différents matériaux hybrides MSPx nous permet de dire que le photosensibilisateur (P) utilisé est bien inséré dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite organophile (MS) à cause de l'apparition des bandes de vibrations asymétrique C-N=C (située 1486 cm^{-1}). Les bandes d'absorption dues aux vibrations d'élongation attribuées à C = C et C = N dans le cycle aromatique pyridyle de porphyrine situés entre 1640 cm^{-1} et 1420 cm^{-1} [57]. Les pics à 780 cm^{-1} attribués aux liaisons C-H en raison des vibrations de flexion hors-plan dans les cycles de pyrrole et pyridine [58].

4.2. Résultats de l'adsorption de TNT

La figure 4.6 montre les profils UHPLC des l'échantillons de TNT en solution aqueuse après 3 heures d'adsorption par les matériaux hybrides MSPx à l'obscurité.

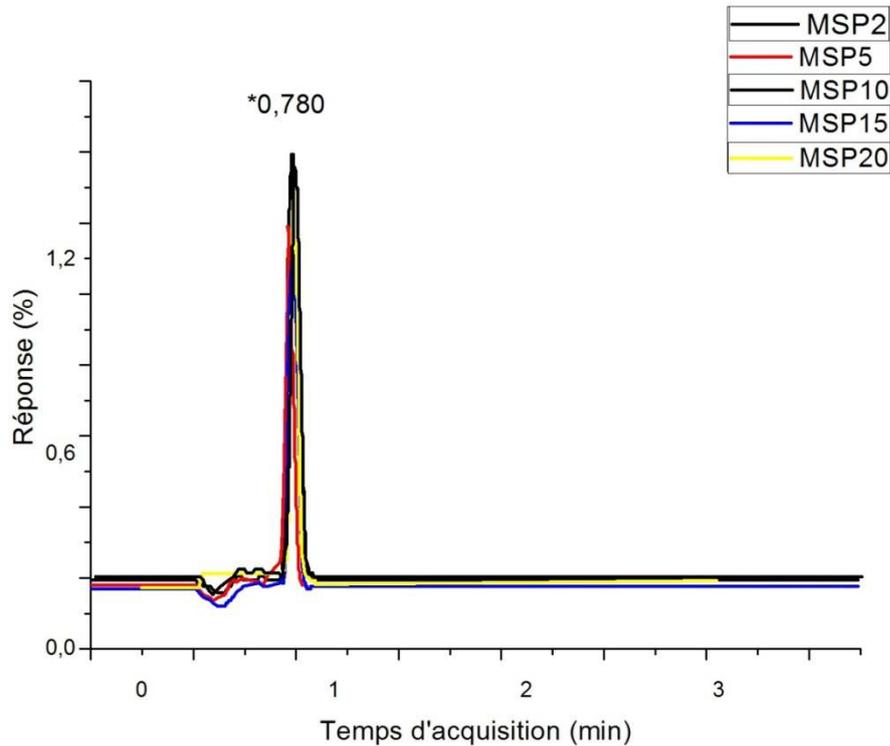


Figure 4.6 : Evolution de la concentration du TNT dans le mélange à l'obscurité : [TNT] = 4 mg/l, MSPx = 40 mg, pH = 5.5, suivie par HPLC.

A la lumière des résultats présentés dans la figure (4.6) nous observons que le chromatogramme de notre substrat (TNT) n'a subi aucune variation principalement sur le plan structural du fait qu'aucun pic n'a apparu. Les différentes concentrations résiduelles de TNT ainsi que les rendements d'adsorption des différents adsorbants MSPx sont données dans le tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.2. Les rendements d'adsorption de TNT sur les matériaux MSPx.

	MSP2	MSP5	MSP10	MSP15	MSP20
C_0 (mg/l)	4	4	4	4	4
C_r (mg/l)	3.98	3.96	3.95	3.90	3.92
R (%)	0.5	1	1.25	2.5	2

Les résultats montrés dans le tableau 3.2 montrent que l'adsorption du TNT sur les matériaux hybrides MSPx préparés a été négligeable pour un temps de réaction de 3 heures.

Le faible taux d'adsorption de TNT sur le MSP peut être expliqué par les faibles interactions entre la molécule de TNT qui se trouvent sous forme moléculaire ($\text{pH} = 5 < \text{pK}_a = 11,9$) et l'adsorbant MSP qui est hydrophobe.

Ceci va donc nous permettre de bien situer l'efficacité propre de la photodégradation.

4.3. Résultats de la photodégradation de TNT

Les résultats de la photodégradation de TNT est donnés sous forme de figure exprimant le rapport C/C_0 en fonction du temps d'irradiation (Figure 4.7).

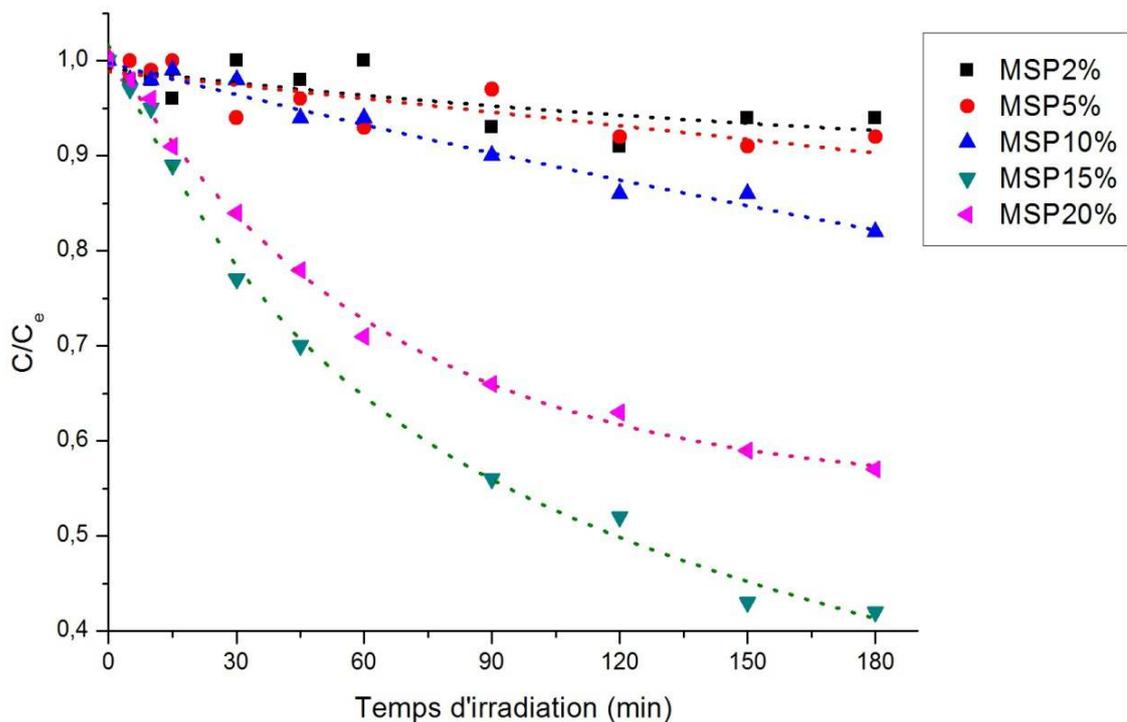


Figure 4.7 : Cinétique de photodégradation du TNT (4 mg/l) par les différents matériaux hybrides MSPx, pH = 5,5; $\lambda_{\text{irr}} > 450 \text{ nm}$.

A la lumière des résultats présentés dans la figure 4.7, les courbes obtenues montrent de façon claire que l'augmentation de la quantité du photosensibilisateur (P) incorporé dans les différentes matrices adsorbantes entraîne une nette diminution de l'abattement du TNT pour un temps donné. Par exemple, pour un temps de 120 minutes de traitement l'abattement réalisé avec le matériau hybride MSP2% est de 9.86% alors que cette valeur passe à 44.54% pour le matériau hybride MSP20%, ceci est expliquer par l'augmentation

de la probabilité de collision des molécules de TNT avec les singulet d'oxygène générés par le photosensibilisateur (P) dans les espaces interfoliaires du matériau hybride MSPx.

Le calcul des différents rendements de l'adsorption et de la photodégradation du TNT en solution aqueuse en utilisant les différents matériaux hybrides MSPx sont résumés dans le tableau 4.2 suivant :

Tableau 4.3 : Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption et de la photodégradation de TNT en solution aqueuse.

Adsorbants	R (%)	R (%)
	Adsorption	Adsorption et photodégradation
MSP2	0.5	10
MSP5	1	10.75
MSP10	1.25	19.25
MSP15	2.5	58.75
MSP20	2	44.75

Il apparaît aussi sur le tableau (4.2) que le trinitrotoluène (TNT), présent initialement à 4 mg/l, se dégrade à 58.57 % au bout de 180 minutes d'irradiation en utilisant le matériau hybride MSP15% alors qu'il est adsorbé à 2,5%. Ce qui explique que le photosensibilisateur (P) subit une dégradation progressive au cours de l'irradiation (photoblanchiment) qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière [59].

Le processus de photoblanchiment correspond à une oxydation de la Porphyrine à l'état fondamental. La dégradation de la Porphyrine peut être induite par des espèces réactives de l'oxygène autres que l'oxygène singulet, comme l'anion superoxyde, produites au cours de l'irradiation [60]. Cependant, l'oxygène singulet joue un rôle prépondérant dans le photoblanchiment de la Porphyrine. La diminution de la concentration du photosensibilisateur par photoblanchiment s'accompagne d'une diminution de la consommation photochimique en oxygène au cours de l'irradiation [61]. Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du photosensibilisateur /substrat avec un rayonnement visible en milieu aqueux, n'est pas facile à réaliser dans la mesure où les conditions opératoires ne sont pas les mêmes, notamment le réacteur, l'intensité de la lumière et la vitesse d'agitation.

- **Conclusion**

Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité de la photodégradation (58,75%) est nettement supérieure à celle de l'adsorption (2,5%).

En effet, les moyennement faibles taux de photodégradation du TNT sont dûs principalement à la :

- La diminution de la concentration de l'oxygène dans le milieu réactionnel s'accompagne d'une diminution de la vitesse de formation de $^1\text{O}_2$ et donc de la vitesse de disparition du substrat.
- Désactivation de l'oxygène singulet (Quenching) résultante d'une compétition entre différente réaction [62].
- l'oxygène conduit également à la désexcitation des états excités par collision, inhibant la luminescence (phénomène d'inhibition) de diverses molécules organiques [63].
- L'oxygène singulet peut également réagir avec le photosensibilisateur (P) à l'état fondamental pour former des produits d'oxydation, (phénomène de photoblanchiment ou de photomodification).

4.3.1 La modélisation des cinétiques de photodégradation

La variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption. En général, on considère les trois étapes limitantes suivantes :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant,
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs,
- la réaction d'adsorption elle-même.

Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés au besoin grâce à l'emploi de deux modèles que nous présentons de la manière suivante: Modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

4.3.1.1 Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [64], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de

liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation 3.1 suivante :

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq 4.1}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg.g^{-1}),

Q_e : la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

k_1 : une constante cinétique.

4.3.1.2 Modèle pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est développé par Ho et al. [65] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante:

$$Q = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad \text{Eq. 4.2}$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : la quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) au temps t ,

Q_{eq} : la quantité de soluté adsorbée (mg.g^{-1}) à l'équilibre

k_2 : une constante cinétique.

Des études antérieures effectuées sur l'utilisation de nombreux biosorbants ont montré que ce modèle s'est avéré beaucoup plus adapté pour décrire les données expérimentales que celui du pseudo ordre 1 [65].

Les résultats obtenus par la modélisation des différentes cinétiques d'adsorption sont résumés dans le tableau 4.3 suivant :

Tableau 4.4: Constantes cinétiques d'adsorption des cinq adsorbants pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

Adsorbants	Modèle du pseudo-premier ordre		
	K_1 min^{-1}	Q mg.g^{-1}	R^2
MSP2	0.007	0.936	0.45
MSP5	0.015	0.938	0.77
MSP10	0.006	2.579	0.96
MSP15	0.01	6.07	0.99
MSP20	0.01	4.37	0.97

Adsorbants	Modèle du pseudo-deuxième ordre		
	K_1 min^{-1}	Q $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2
MSP2	0.003	1.53	0.44
MSP5	0.01	1.28	0.77
MSP10	9,75E-4	4.18	0.96
MSP15	0.0016	8.21	0.99
MSP20	0,003	5,80	0.96

L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption, relatives aux différents matériaux hybrides, sont correctement décrites par le modèle cinétique de premier et de deuxième ordre avec des coefficients de corrélation jugés suffisants ($R^2 > 0,96$) pour les matériaux hybrides MSP10%, MSP15% et MSP20%. La comparaison de la quantité maximale de TNT adsorbé (Q_{max} expérimentale) avec celle prédite par le modèle du pseudo-premier ordre montre l'égalité entre les deux valeurs, ce qui nous mène à retenir le modèle du pseudo-premier ordre comme le modèle le plus représentatif du processus de photodégradation dont les constantes cinétiques apparentes correspondent aux pentes des droites représentant les variations de $\ln(C_0/C)$ en fonction de temps (figure 4.8).

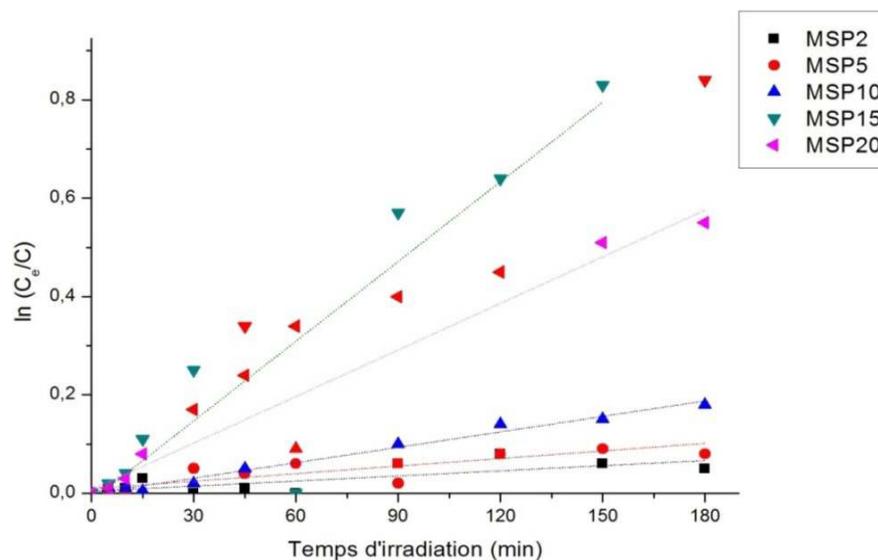


Figure 4.8 : Etude de la cinétique du processus de photodégradation du TNT à $\lambda_{\text{irr}} > 450 \text{ nm}$, $\text{pH} = 5.5$, $T = 20^\circ\text{C}$ pour les différents matériaux hybrides MSPx.

4.4. Identification des produits de la photodégradation du TNT

4.4.1 Identification par UHPLC

La figure 4.9 montre les profils UHPLC de l'échantillon de TNT en solution aqueuse avant et après une photodégradation significative par le matériau hybride MPS15 pendant un temps d'irradiation (3 h).

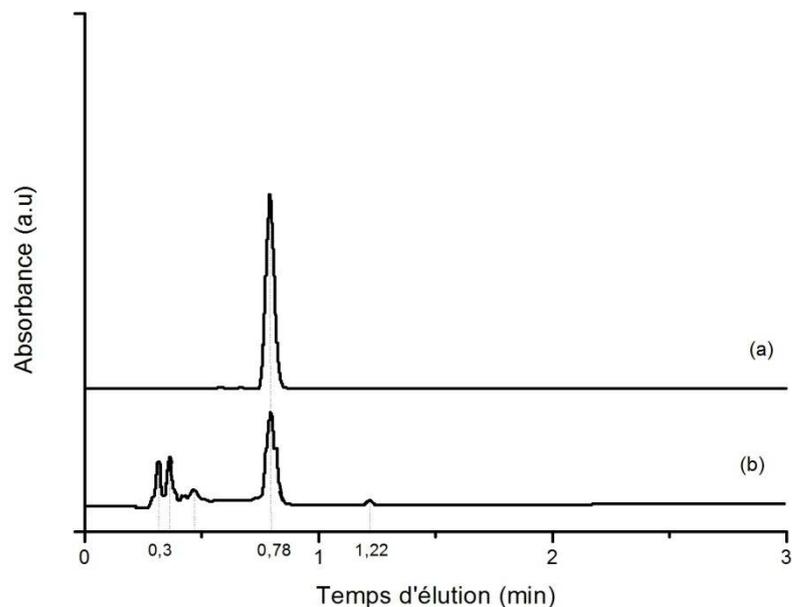


Figure 4.9 : Chromatographe de TNT en solution aqueuse à l'obscurité (a), le TNT en solution aqueuse après 3 heures de photodégradation par le matériau hybride MSP15% dans un milieu aéré (b).

Le chromatogramme du mélange de photodégradation TNT/MSP15% a montré l'apparition de quatre nouveaux pics à 0.3, 0.35, 0.45 et 1.22 minute avec une diminution du pic de TNT ($t_r \sim 0.78$ min).

4.4.2 Identification par GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC-MS s'avère très indispensable pour analyser qualitativement de l'échantillon qui a donné des meilleurs taux de photodégradation du TNT (matériau hybride MSP15, temps d'irradiation 3 heures). En effet, quatre pics ont été détectés dont un pic particulièrement plus intense, à un temps de rétention de 9.30 minutes. Les autres pics sont quant à eux d'intensité faible à moyenne et révèlent la présence de composés minoritaires dans

l'échantillon, à des temps de rétention de 7.20, 8.30 et 10.20 min respectivement. Les résultats de cette analyse par GC-MS sont présentés sur la figure 4.10.

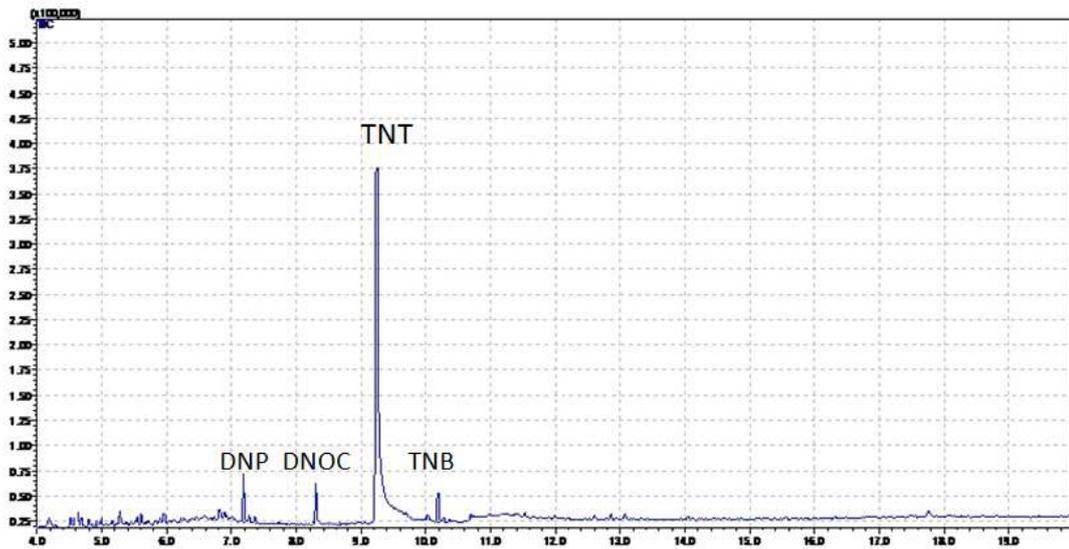


Figure 4.10: Chromatogramme d'une analyse GC/MS réalisée lors de la photodégradation du TNT (4 mg/l) par le matériau hybride MSP15 pendant 3 heures.

L'identification des différents sous-produits de la photodégradation du TNT a été effectuée en comparant le spectre de masses obtenu pour un certain pic avec les spectres de masses de composés connus dans la bibliothèque. Les résultats de l'identification à l'aide du GC – MS se retrouvent au tableau 4.4.

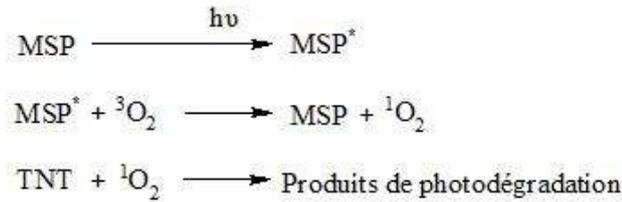
Tableau 4.5 : Les sous-produits du TNT identifiés par GC-MS.

Sous-produit	Formule	Temps de rétention (min)
3, 5-dinitrophénol	$C_6H_4N_2O_5$	7.20
2, 4-dinitro-o-crésol	$CH_3C_6H_2(NO_2)_2OH$	8.30
2, 4, 6-trinitrotoluène	$C_7H_5N_3O_6$	9.30
1, 3, 5-trinitrobenzene	$C_6H_3N_3O_6$	10.20

A travers les résultats obtenus et en se basant sur des données issues d'une recherche bibliographique nous proposons de ce qui suit un mécanisme de photodégradation.

4.5. Mécanisme réactionnel de la photodégradation du TNT

Le mécanisme de photodégradation du TNT en solution aqueuse en présence d'un photosensibilisateur (P) proposé est le suivant ;



A partir des sous-produits de dégradation du TNT qui ont été identifiés par GC-MS, un mécanisme de photodégradation a été proposé, la figure 4.11.

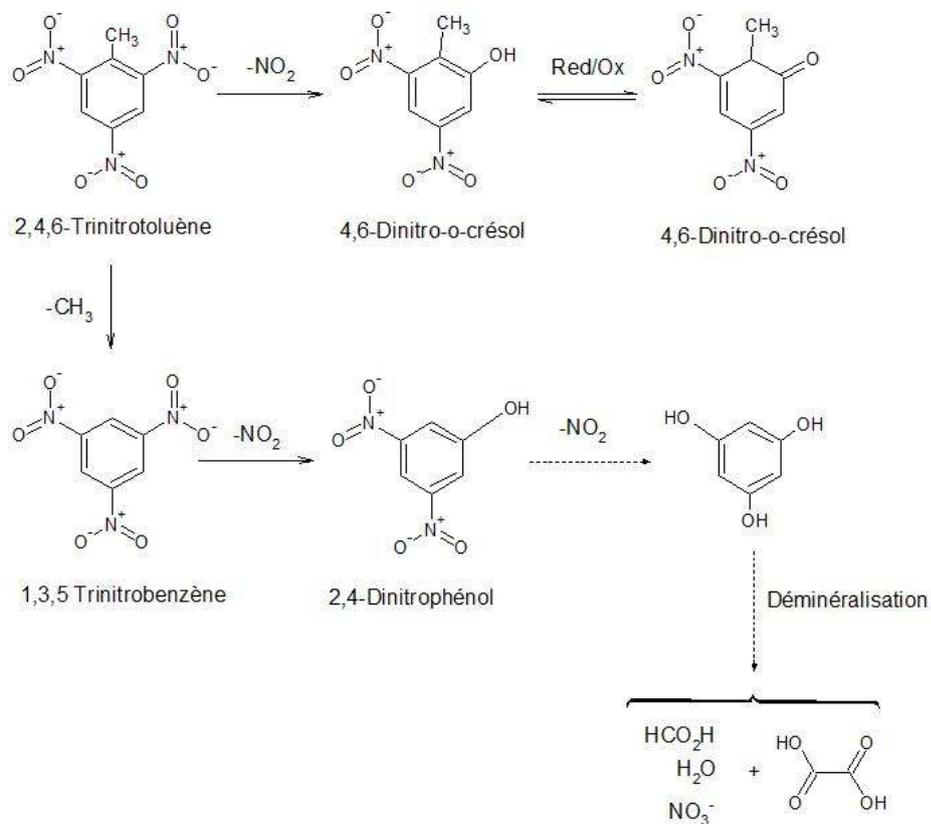


Figure 4.11 : Schéma réactionnel proposé à partir des résultats d'identification des photo-produits par la technique GC-MS.

Une déméthylation de TNT est considérée comme une étape initiale de photodégradation produisant le 1, 3, 5-trinitrobenzène (TNB). Ensuite, une dénitration eu lieu à la position 2 du TNT ou TNB pour former soit le 2,4-dinitro-o-crésol ou le 3,5-dinitrophénol, respectivement. A ce moment, le 2,4-dinitro-o-crésol peut subir une déméthylation pour devenir le 3,5-dinitrophénol (figure 4.12).

D'autres réactions d'oxydation supplémentaires du 3, 5-dinitrophénol pourront produire des dénitrations et une formation d'un alcool (benzène-1, 3,5-Tiol) et par la suite une décomposition du cycle jusqu'à une minéralisation.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif majeur de ce travail de recherche était d'aborder une étude sur l'adsorption et la photodégradation d'un contaminant organique toxique (TNT) dans l'eau sous une irradiation de lumière visible en utilisant cinq argiles modifiées hybrides MSPx sous forme de poudre.

Au cours de cette étude, les supports préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes (DRX, IR/TF, MEB). Les molécules de TNT restantes ont été quantifiées par l'analyse UHPLC, la co-insertion de la Porphyrine (P) par l'argile organophile (MS) a été confirmée par l'analyse UV-visible, et enfin les photo-produits de dégradation du TNT en solution aqueuse ont été identifiés par la technique GC/MS. A travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes :

- ✓ Les cinq matériaux hybrides MSPx préparés se caractérisent par des propriétés hydrophobiques et organophiliques très intéressantes et leur espaces interfoliaires est de l'ordre de 1.75 nm.
- ✓ La co-insertion du photosensibilisateur (P) dans la composition des argiles organophiles (MS) est confirmée à travers les méthodes suscitées (IR/FT, UV-Visible).

L'étude du comportement des cinq adsorbants hybrides préparés MSPx vis-à-vis du TNT en solution aqueuse nous a permis de dégager aussi les renseignements suivants :

- ✓ Les résultats obtenus ont démontré que l'efficacité de la combinaison de l'adsorption/photodégradation est supérieure (avec un taux d'élimination de TNT d'environ 58.75%) comparée à celle obtenue dans le cas de l'adsorption seul (le taux d'élimination de TNT est de 2%).
- ✓ La cinétique de photodégradation du TNT par les différents matériaux hybrides MSPx montre la supériorité du support MSP 15% avec des taux de 58,57% pendant un temps d'irradiation de 3 h, ce qui explique que le photosensibilisateur (Porphyrine) subit une dégradation progressive au cours de l'irradiation (photoblanchiment) qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière.

- ✓ Les cinétiques de photodégradation du TNT par les matériaux hybrides MSPx sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre avec des coefficients de corrélation jugés suffisants ($R^2 > 0,96$) et des quantités prédites quasiment égales à celles obtenues expérimentalement.

Les résultats de l'identification à l'aide du GC – MS nous a permis de proposer un mécanisme de dégradation du TNT par photosensibilisation :

- ✓ Une déméthylation de TNT est considérée comme une étape initiale de photodégradation produisant le 1, 3, 5-trinitrobenzène (TNB).
- ✓ Ensuite, une dénitrification eu lieu à la position 2 du TNT ou TNB pour former soit le 2,4-dinitro-o-crésol (DNOC) ou le 3,5-dinitrophénol (DNP), respectivement.
- ✓ A ce moment, le 2,4-dinitro-o-crésol peut subir une déméthylation pour devenir le 3,5-dinitrophénol.
- ✓ D'autres réactions d'oxydation supplémentaires du 3, 5-dinitrophénol pourront produire des dénitrifications et une formation d'un alcool (benzène-1, 3, 5-Tiol) et par la suite une décomposition du cycle jusqu'à une minéralisation complète du TNT.

Arrivés à ce stade de notre étude, il est clair que cette étude est loin d'être achevée et mérite d'être poursuivie afin d'arriver à une déminéralisation complète du TNT en jouant sur les conditions opératoires.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 :	Les réactions photochimiques de type I et II faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état triplet suite à son activation par la lumière.....	4
Figure 1.2 :	Production d'oxygène singulet par photosensibilisation	5
Figure 1.3 :	(a) Porphyrine base libre ; (b) Porphyrine métallée ; (c) Représentation du système de 18 électrons π aromatiques	8
Figure 1.4 :	Spectre UV-visible caractéristique d'une porphyrine base « libre » : la H ₂ TPP (dans le CHCl ₃).....	8
Figure 1.5 :	Profil des bandes Q pour les quatre principaux types de spectres d'absorption de porphyrines bases libres.....	9
Figure 2.1 :	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (Luckham et al. 1999).....	20
Figure 3.1 :	Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace inter-lamellaire	27
Figure 3.2 :	La structure du photosensibilisateur (P) utilisé dans l'élaboration des différents matériaux hybrides MSPx.....	29
Figure 3.3 :	Constitution d'une lampe à vapeur de sodium haute pression.....	32
Figure 3.4 :	Montage utilisé pour la photodégradation du TNT en solution aqueuse.....	32
Figure 4.1 :	Courbe d'étalonnage UV-Visible de la porphyrine dans le mélange de préparaion des matériaux hybrides MSPx	38
Figure 4.2 :	La dépendance de la quantité de Porphyrine ajoutée à la montmorillonite organophile en suspension (MS) par rapport à la quantité de Porphyrine retenue	39
Figure 4.3 :	Diffractogrammes des différents échantillons étudiés	40
Figure 4.4 :	Images MEB montrant la morphologie des différentes matrices adsorbantes préparées : (a) : Mont-Na, (b) : MS et (c), (d) : MSP20%.....	42
Figure 4.5 :	Spectres IR du photosensibilisateur (P), de la Bentonite et les différentes argiles modifiées Mont-Na, MS et MSPx	43
Figure 4.6 :	Evolution de la concentration du TNT dans le mélange à l'obscurité : TNT (4 mg/l)-pH (5.5) par HPLC	45
Figure 4.7 :	Cinétique de photodégradation du TNT (4 mg/l) en solution aqueuse par les différents matériaux hybrides MSPx, pH =5, 5; $\lambda_{irr} > 450$ nm	46

Figure 4.8 :	Etude cinétique du processus de photodégradation du TNT à $\lambda_{irr} > 450$ nm par les différents matériaux hybrides MSPx	49
Figure 4.9 :	Chromatographe de TNT en solution aqueuse à l'obscurité (a), le TNT en solution aqueuse après 3 heures de photodégradation par le matériau hybride MSP15% dans un milieu aéré (b).....	51
Figure 4.10 :	Chromatogramme d'une analyse GC/MS réalisée lors de la photodégradation du TNT (4 mg/l) par le matériau hybride MSP15 pendant 3 heures	52
Figure 4.11 :	Schéma réactionnel proposé à partir des résultats d'identification des photo-produits par la technique GC-MS	54
Tableau 3.1 :	Propriétés des produits utilisés	25
Tableau 3.2 :	Composition chimique de la bentonite brute (gisement de Maghnia).....	26
Tableau 3.3 :	Les principales caractéristiques physiques et chimiques de TNT	32
Tableau 4.1 :	Distances réticulaires des différentes argiles étudiées (brute, purifiée et modifiée).....	
Tableau 4.2	Les rendements d'adsorption de TNT sur les matériaux MSPx.....	45
Tableau 4.3 :	Les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption et la photodégradation de TNT en solution aqueuse	47
Tableau 4.4 :	Constantes cinétiques d'adsorption des quatre adsorbats pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre	49
Tableau 4.5 :	Les sous-produits du TNT identifiés par GC-MS	52

**LISTE DES ABRÉVIATIONS
ET SYMBOLES**

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
M	Montmorillonite sodique (Mont-Na).	
MS	Montmorillonite organophile (Mont-Na-CTAB).	
P	Photosensibilisateur (Porphyrine)	
MSPx	Matériau hybride (2,5,10,15,20%).	
TNT	2, 4, 6-Trinitrotoluène (polluant organique)	
TNB	1, 3, 5-trinitrobenzène	
DNP	3,5-dinitrophénol	
DNOC	2,4-dinitro-o-crésol	
CTAB	Hexadecyltriméthylammonium Bromide	
CEC	La capacité d'échange cationique	
UHPLC	La chromatographie en phase liquide à ultra performance	
K_{obs}	La constante cinétique apparente de la photodégradation	min^{-1}
$^1\text{O}_2$	L'oxygène à l'état singulet	
$^3\text{O}_2$	L'oxygène à l'état triplet	
Q	la quantité de soluté adsorbée au temps t	mg.g^{-1}
Q_e	la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre	mg.g^{-1}
K_1, K_2	Des constantes cinétiques	min^{-1}
R^2	Le coefficient de corrélation	
t_r	Le temps de rétention	min

**MATÉRIEL UTILISÉ POUR LA
CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX
HYBRIDES MSP_x**



Figure 1 : Le diffractomètre "PANalytical XPERT-PRO".



Figure 2 : Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier " JASCO FT/IR-4200".



Figure 3 : Le microscope électronique à balayage couplé d'un microanalyseur X "FEI type Quanta 650".



Fig 4 : Le spectrophotomètre UV-Visible "JASCO V-530".



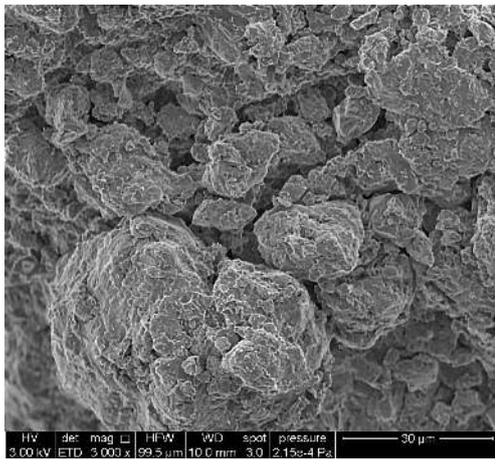
Fig 5 : Le système d'analyse chromatographique en phase gazeuse à ultra performance, UHPLC "Agilent Technologies 1260 Infinity".



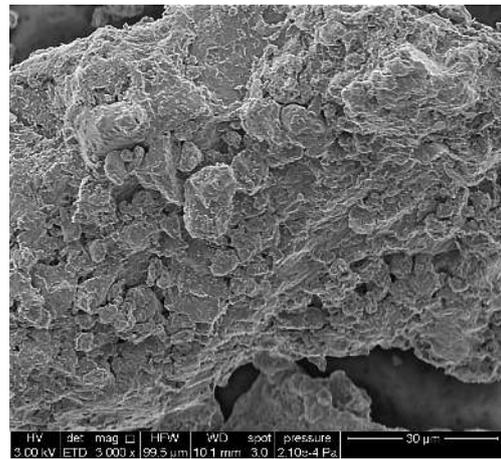
Fig 6 : Le système d'analyse chromatographique en phase gazeuse, "GC-2010", couplé avec un spectromètre de masse "SHIMADZU, modèle GCMS-QP2010 Plus".

EXAMENS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE

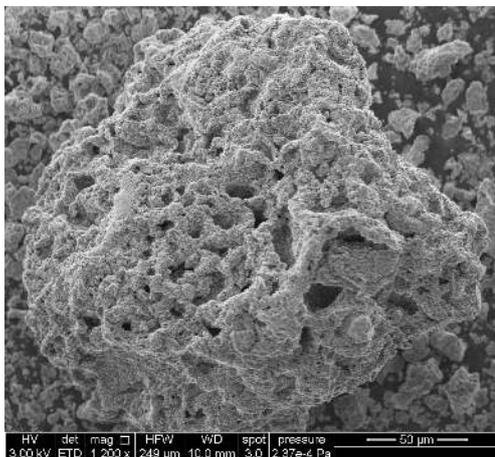
À BALAYAGE DES ADSORBANTS PRÉPARÉS



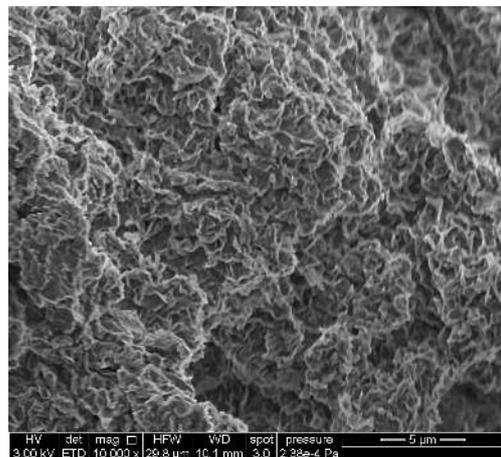
(a)



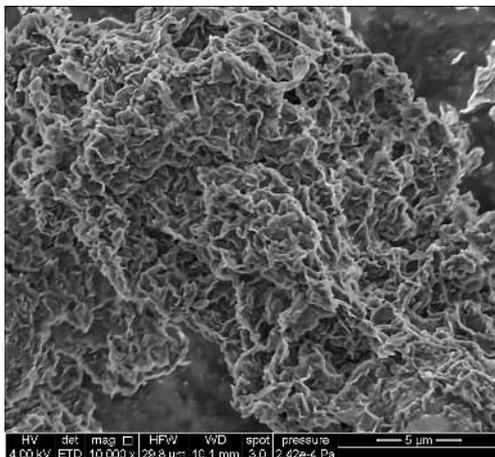
(b)



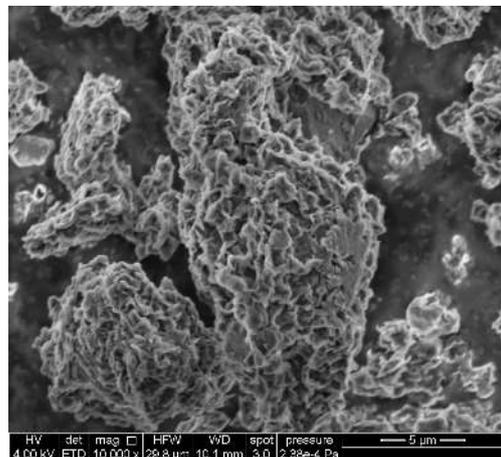
(c)



(d)



(e)



(f)

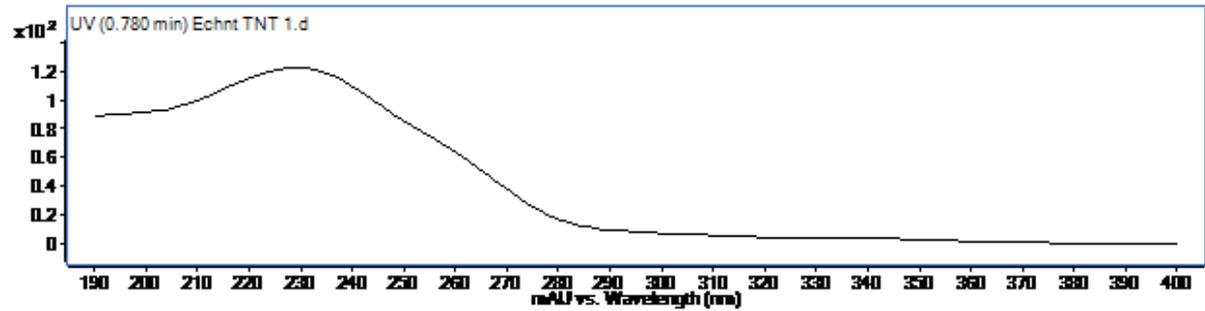
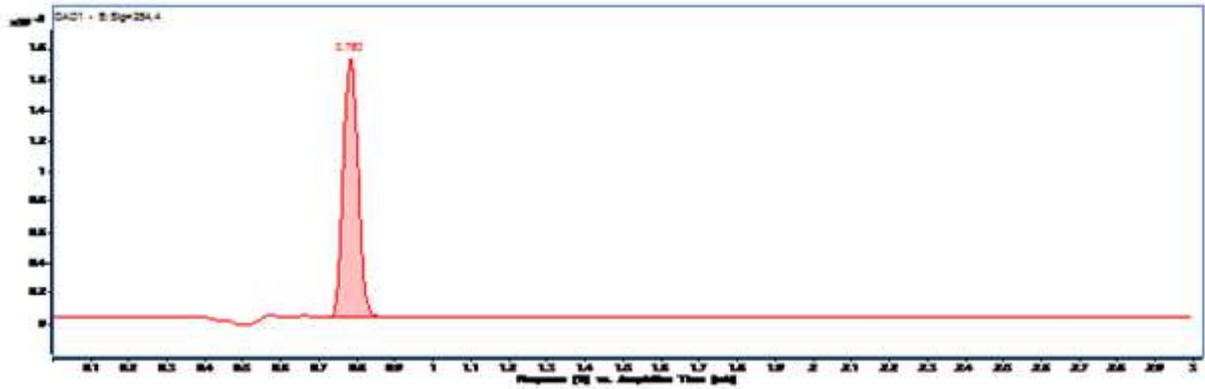
Figure 7 : Examens au MEB des adsorbants préparés,
 (a), (b) Mont-Na (c), (d) Mont-Na-CTAB (e), (f) MSP20%

RÉSULTATS DE L'ÉTUDE CINÉTIQUE

PAR UHPLC

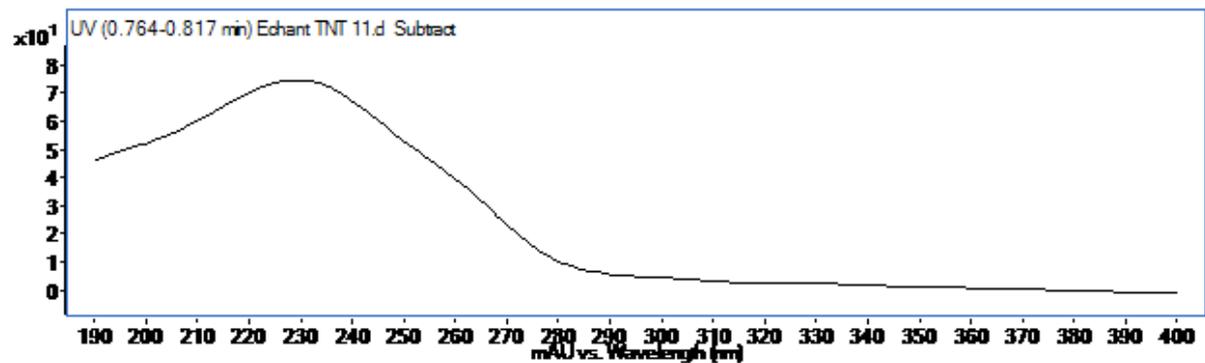
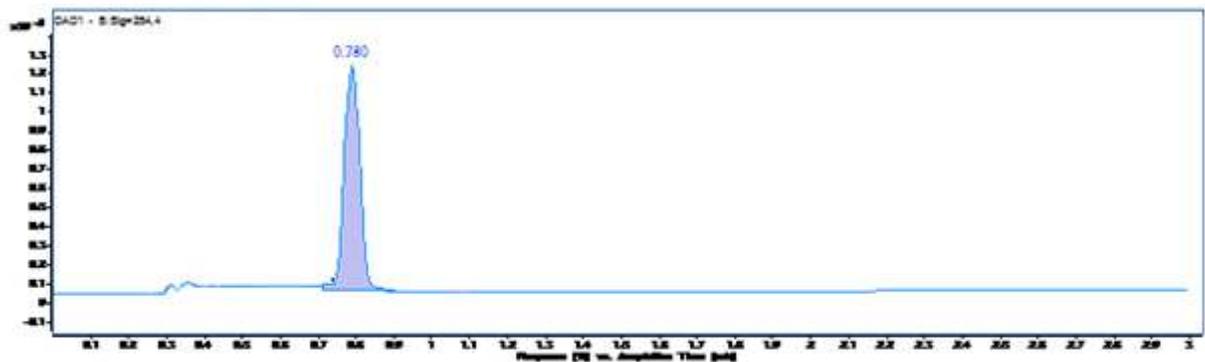
MSP 2%

ECH01: t=0 min



RT	Area	Height
0.78	234.36	86.50

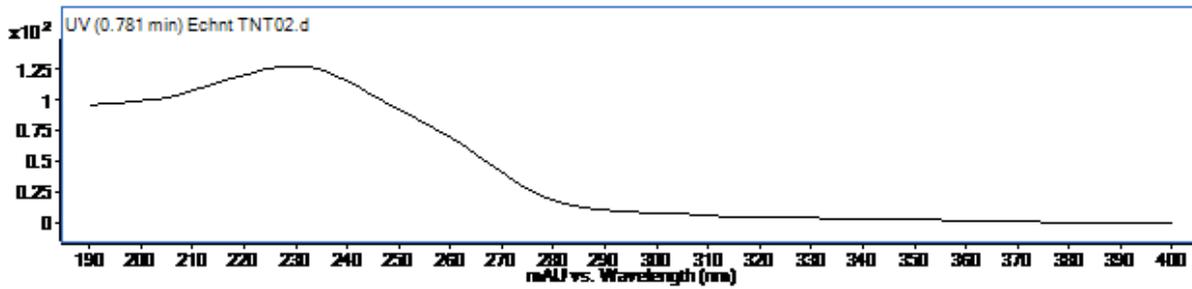
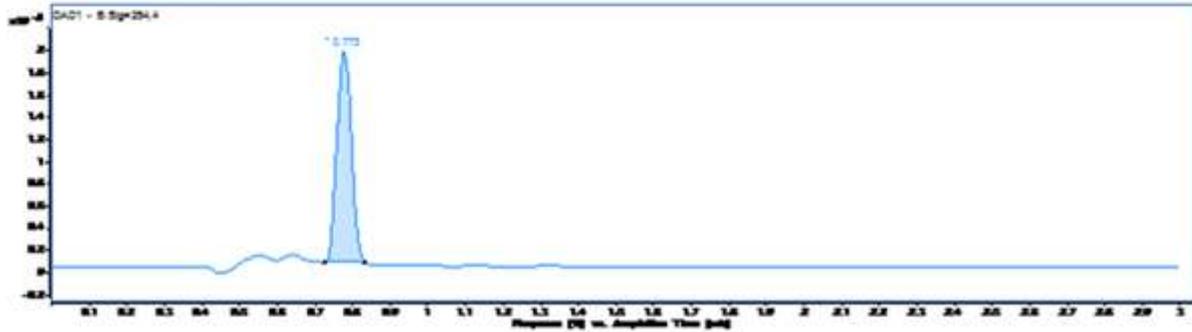
ECH11: t=180 min



RT	Area	Height
0.78	222.29	82.54

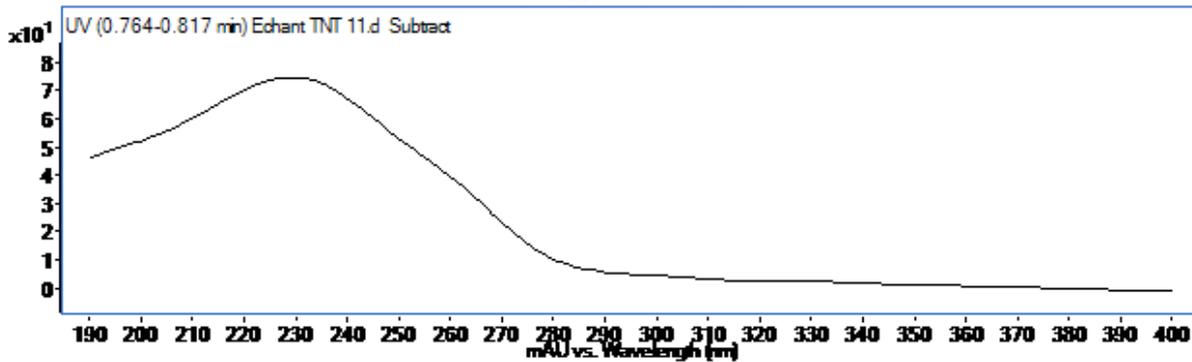
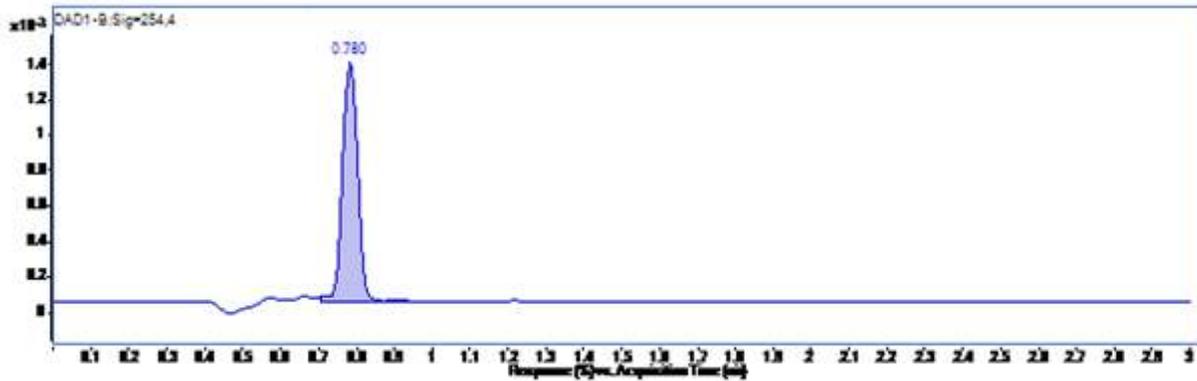
MSP 5%

ECH02: t=5 min



RT	Area	Height
0.78	234.36	86.50

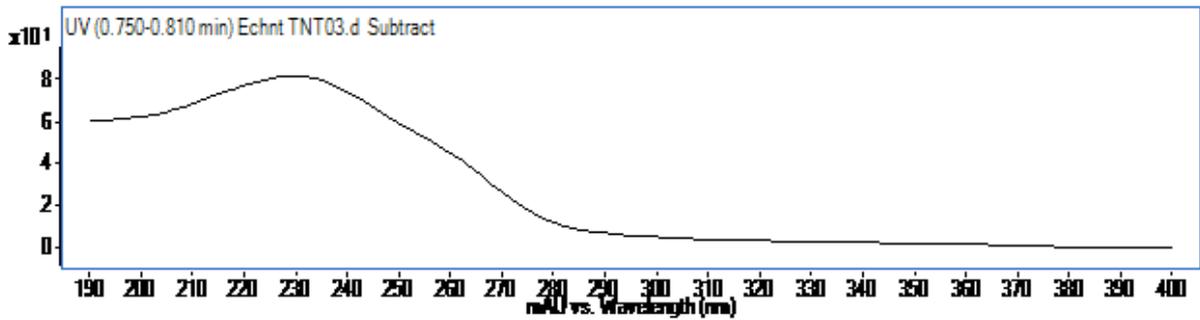
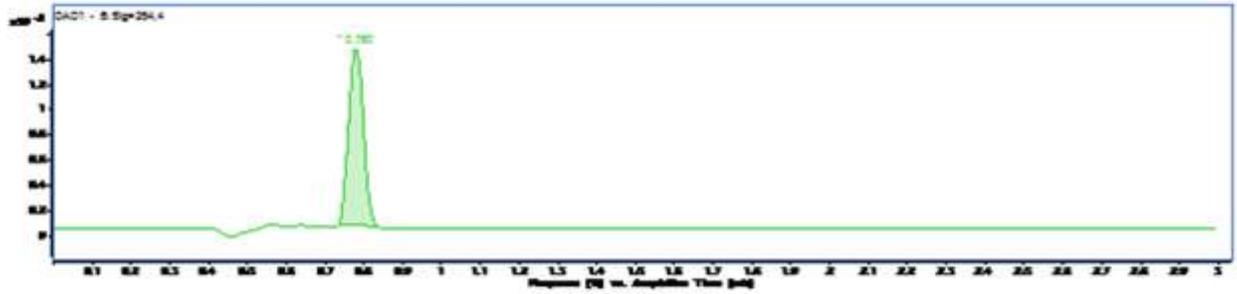
ECH11: t=180 min



RT	Area	Height
0.78	214.86	80.11

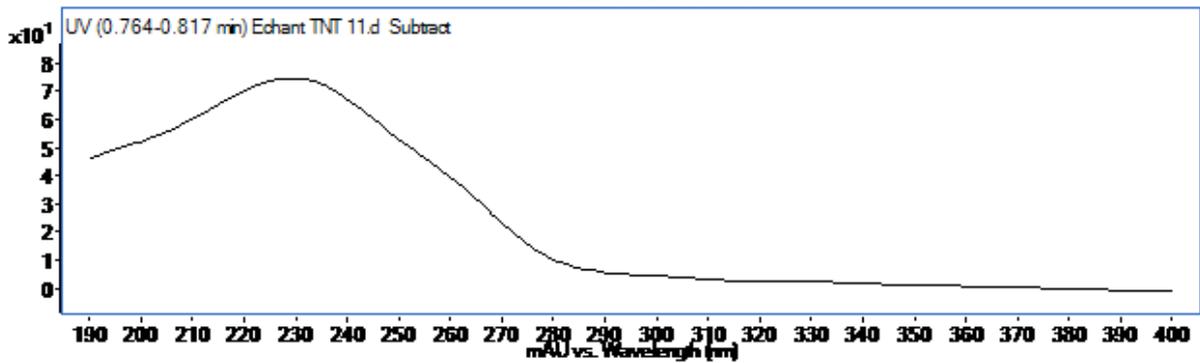
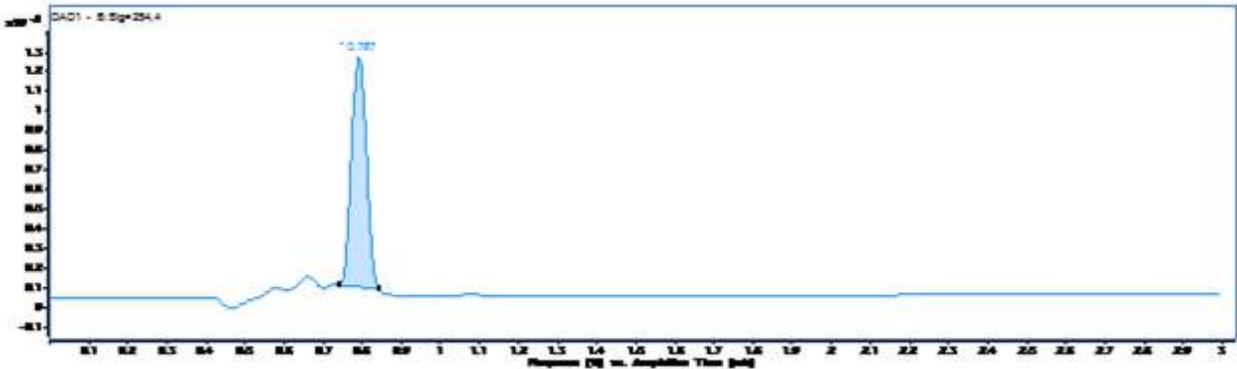
MSP 10%

ECH03: t=10 min



RT	Area	Height
0.78	229.72	84.90

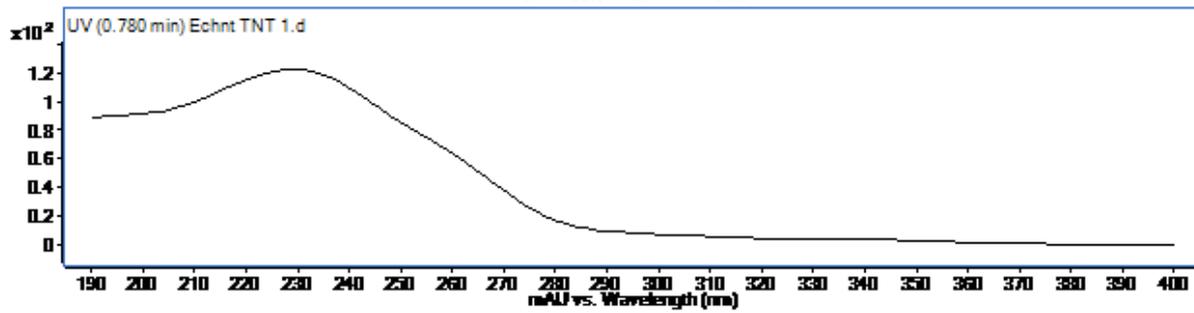
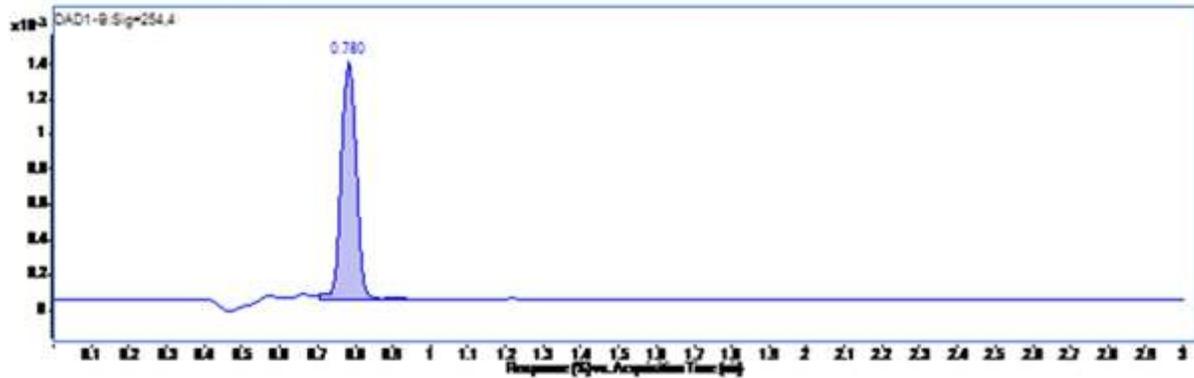
ECH11: t=180 min



RT	Area	Height
0.78	192.56	72.79

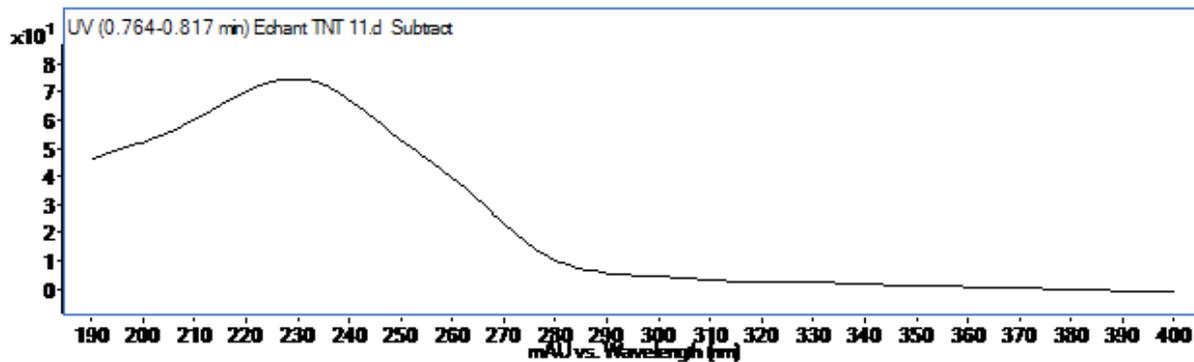
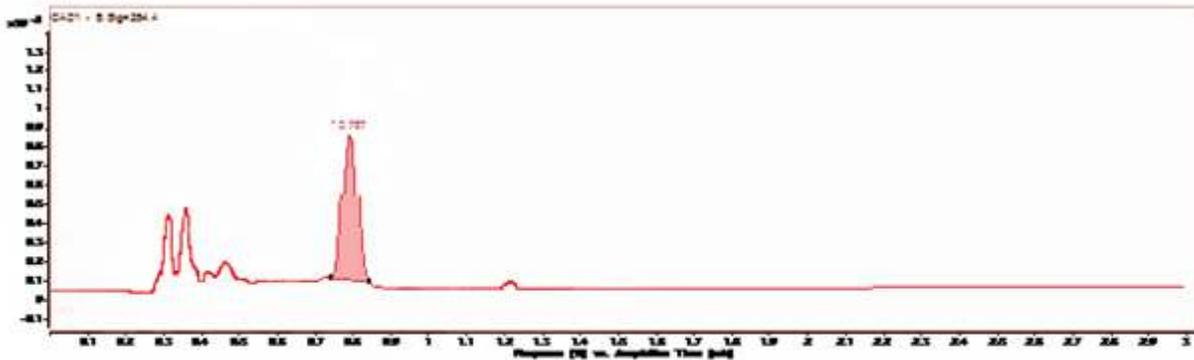
MSP 15%

ECH01: t=0 min



RT	Area	Height
0.78	229.70	84.97

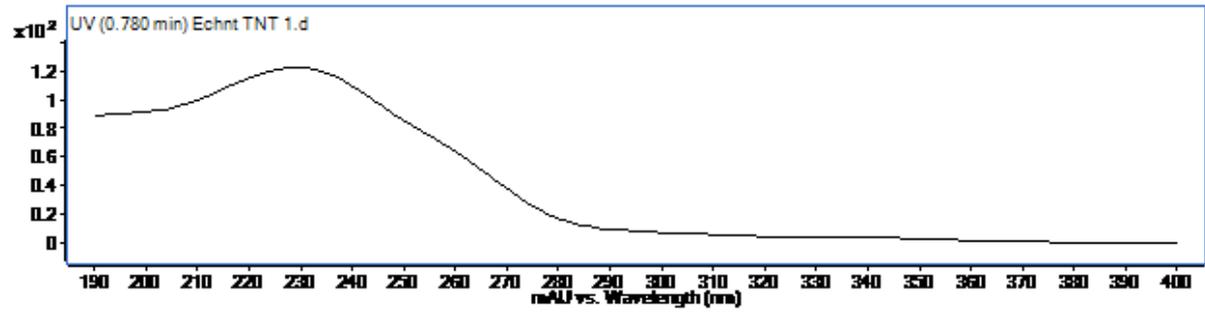
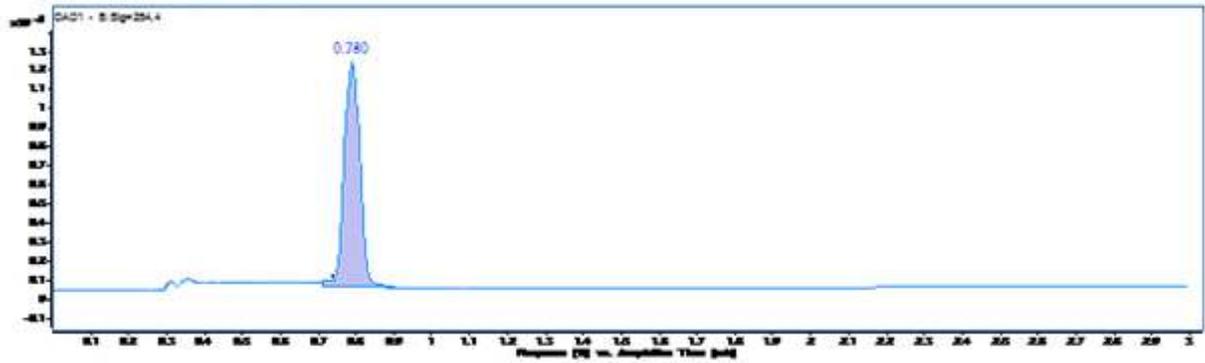
ECH11: t=180 min



RT	Area	Height
0.78	98.76	42.02

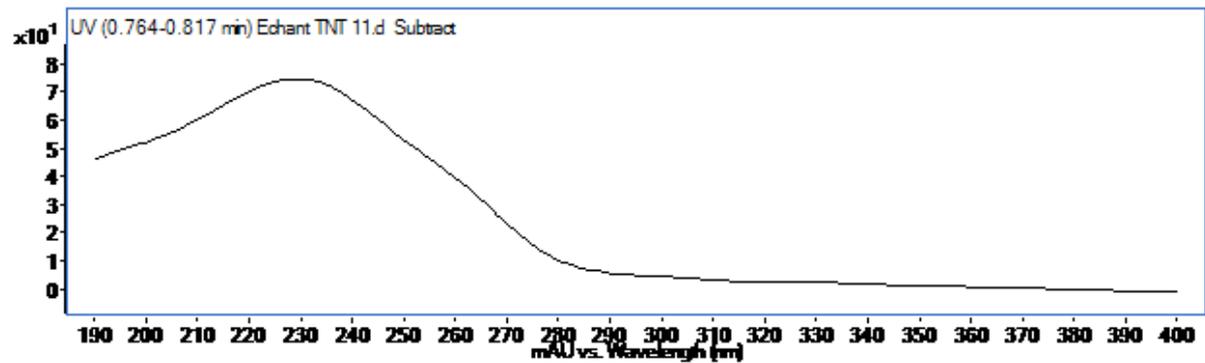
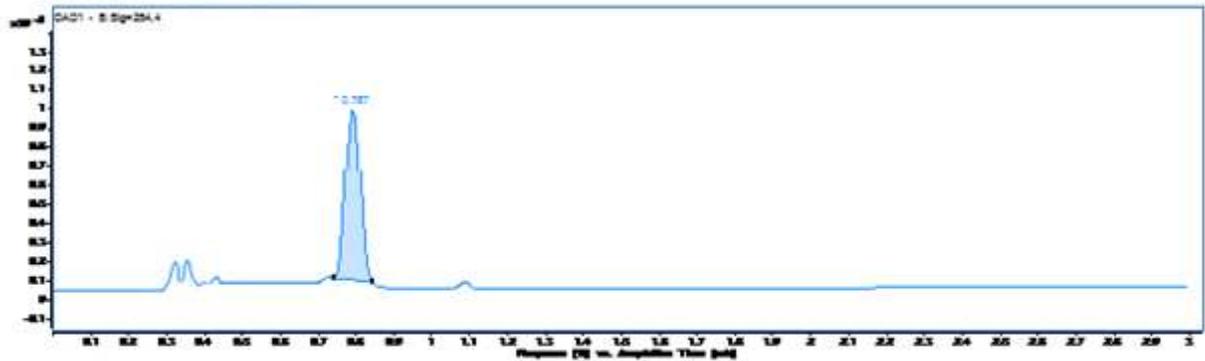
MSP 20%

ECH01: t=0 min



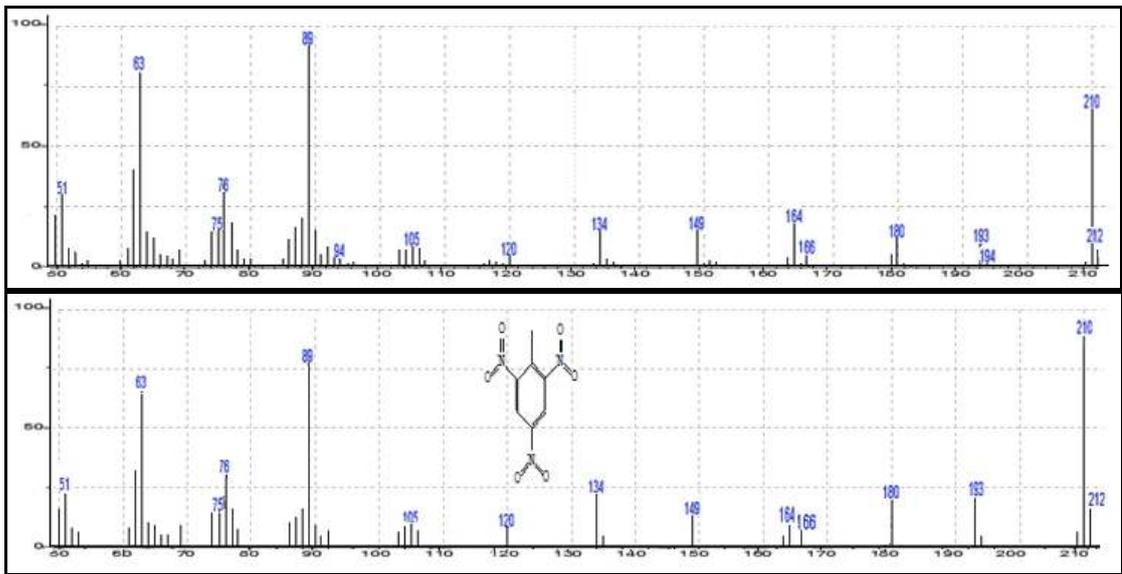
RT	Area	Height
0.78	230.65	85.28

ECH11: t=180 min

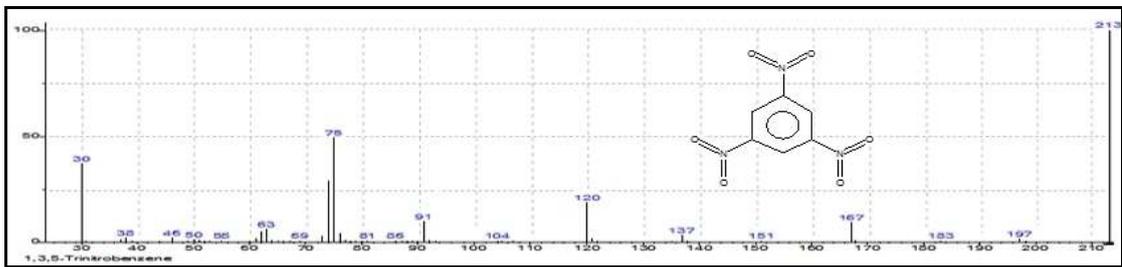
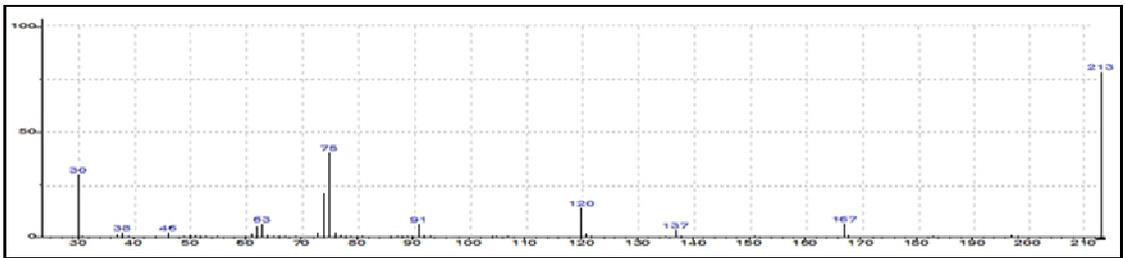


RT	Area	Height
0.78	132.19	52.99

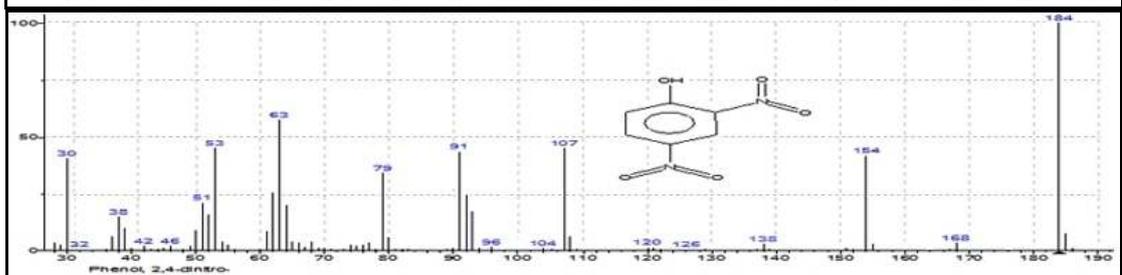
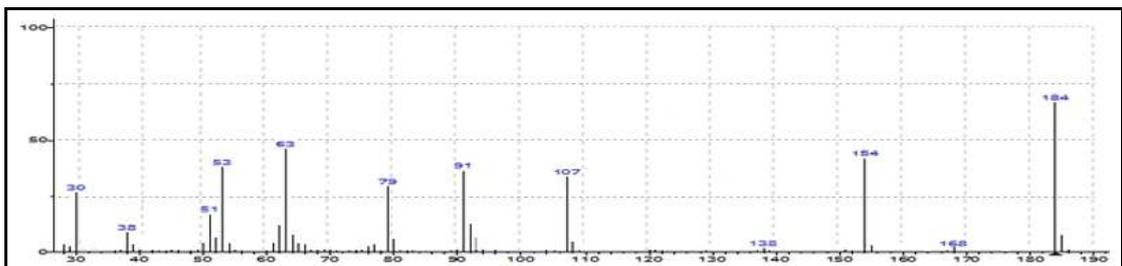
**RÉSULTATS DE L'IDENTIFICATION DES
PHOTO-PRODUITS DE TNT
PAR GC/MS.**



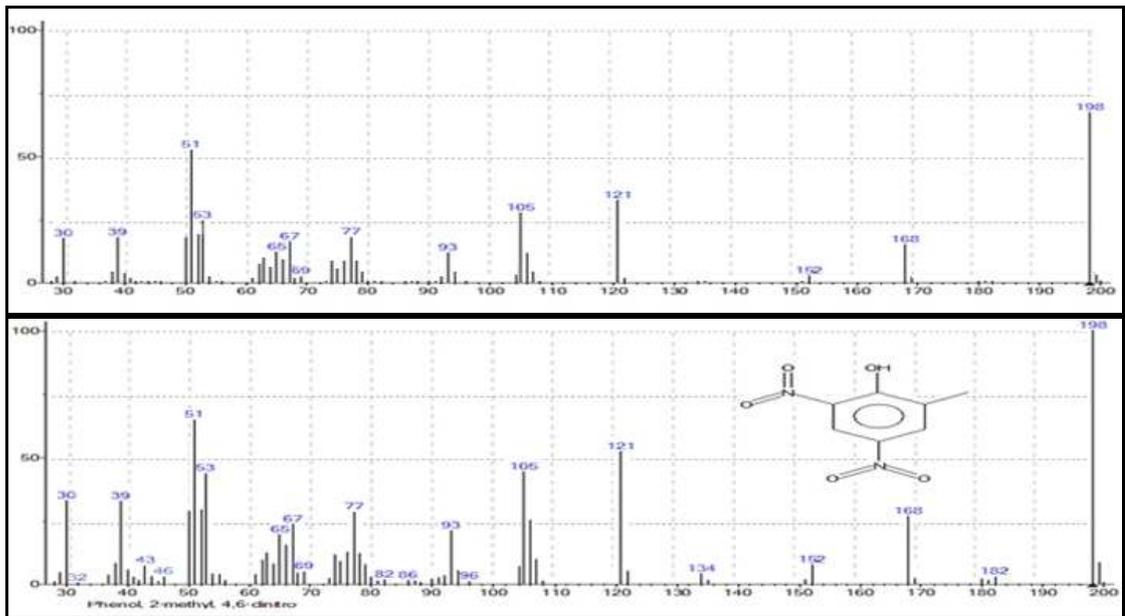
(a) 2, 4, 6-trinitrotoluène.



(b) 1, 3, 5-Trinitrobenzène.



(c) 2, 4 Dinitrophénol.



(d) 4, 6 Dinitro-o-crésol.

Figure 8 : Les spectres de masses des trois photo-produits de TNT identifiées par GC/MS (comparaison avec la base de donnée NIST).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hawari. J, Beaudet. S, Halasz. A, Thiboutot. S and Ampleman. G., «Microbial Degradation of explosives: biotransformation versus mineralization. Applied Microbiology and Biotechnology», Appl Microbiol Biotechnol., vol 54, (2000), 605-618.
2. Comfort. S., «Remediating RDX and HMX contaminated soil and water. In: Bioremediation of Aquatic and Terrestrial Ecosystems», eds, (2006), USA, 263-310.
3. Harvey. SD, Fellows. RJ, Cataldo. DA and Bean. RM., «Analysis of 2,4,6-trinitrotoluene and its transformation products in soils and plant tissues by high-performance liquid chromatography», Journal of Chromatography., vol 518, (1990), 361-374.
4. Von. Tappeiner, H. «Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe», Dtsch Med Wochenschr., 8, (1904), 265-269.
5. Foote, C.S., «Definition of type I and type II photosensitized oxydation», Photochem Photobiol., vol 54, (1991), 659.
6. E. L. Clennan ; «Tetrahedron», vol 47, n°8, (1991), USA, 1343-1382.
7. Foote CS, Ching TY., «Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation», J. Am Chem Soc., vol 97, (1975) 6209-14.
8. AM. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros., «Technologie photochimique 1ère édition», Presses polytechniques romandes, (1986), Lausanne.
9. Rotomskis. R., Bagdonas. S. & Streckyte. G., «Spectroscopic studies of photobleaching and photoproduct formation of porphyrins used in tumour therapy», J Photochem Photobiol, vol B, n°33, (1996), 61-7.
10. Bonnett. R. & Martinez. G., «Photobleaching of sensitisers used in photodynamic therapy», Tetrahedron, vol 57, n°591, (2001), 9513-9547.
11. Georgakoudi. I, Nichols. M.G & Foster. T.H., «The mechanism of Photofrin photobleaching and its consequences for photodynamic dosimetry», Photochem Photobiol vol 65, (1997), 135-44.
12. Hadjur. C, Lange. N, Rebstein. J, Monnier. P, van den Bergh. H & Wagnières. G., «Spectroscopic studies of photobleaching and photoproduct formation of meta(tetrahydroxyphenyl)chlorin (m-THPC) used in photodynamic therapy. The production of singlet oxygen by m-THPC», J Photochem Photobiol vol B, (1998), 45.

13. Ma. L, Bagdonas. S & Moan. J., «The photosensitizing effect of the photoproduct of protoporphyrin IX», *J Photochem Photobiol vol B*, n°60, (2001), 108-13.
14. M. Gouterman, «*Journal of Molecular Spectroscopy*», vol 6, (1961), USA, 138-163.
15. M. Smith M., «*Porphyrins and Metalloporphyrins*», Elsevier Amsterdam, (1975), 910.
16. Lehn J.M., Kirch M., Sauvage J.P., Ziessel R., «Progress in water photolysis as hydrogen source», *La Recherche*, vol 11, (1980), 205.
17. Goodby J.W, Robinson P.S, Teo B.K, Cladis P.E., «*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*», (1980), vol 56, 303-309.
18. JEMLI. M, ALOUINI. Z, SABBAHI. S, et GUEDDARI. M., «Désinfection des eaux usées par la lumière visible pour une réutilisation agricole sans restriction», *Proc.Intern'l Conf. on WATRAMA*, (2000), Tunisia, 133-136.
19. Ryo. S, Daisuke. S, Shino. T, Zhiwei.T., «The removal and photodecomposition of *n*-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol 155, (2003), 223–229.
20. Chitralkha. D, Rashmi. N., «Photo-oxidative degradation of synthetic organic pollutant p-nitrophenol», *Journal of Scientific & Industrial Research*, vol 63, (June 2004), 518-521.
21. Meiqin. H, Yiming. X, Jincal. Z., «Efficient Photosensitized Degradation of 4-Chlorophenol over Immobilized Aluminum Tetrasulfophthalocyanine in the Presence of Hydrogen Peroxide», *Langmuir*, vol 20, (2004), 6302-6307.
22. Zhigang. X, Yiming. X., «Photosensitized Oxidation of Substituted Phenols on Aluminum Phthalocyanine-Intercalated Organoclay», *Environ. Sci. Technol.*, vol 39, (2005), 651-657.
23. Zhigang. X, Yiming. X, Lizhong. Z, Jincal. Z., «Enhanced Photodegradation of 2,4,6-Trichlorophenol over Palladium Phthalocyaninesulfonate Modified Organobentonite», *Langmuir*, vol 21, (2005), 10602-10607.

24. Eloïse. M, Rosalyn. K, Edith. A, Tebello. N., «Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol 261, (2007), 36–42.
25. Hideyuki. K, Fumitaka. N, Tetsutaro. H, Hiroshi. K., «Oxidation of cyclohexene with molecular oxygen catalyzed by cobalt porphyrin complexes immobilized on montmorillonite», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol 258, (2006), 172-
26. Valeria P.B, Andre L.F, Tatiana C.O.M., «Ironporphyrin immobilized onto montmorillonite as a biomimetical model for azo dye oxidation», *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol 61, (2008), 337–344.
27. Matthieu. M., «Photodégradation de pesticides organophosphorés en solution aqueuse et sur argiles : Etude mécanistique», thèse de doctorat Université Blaise Pascal, (2007).
28. BOUZIANE. N, «Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre», thèse de magister Université Mentouri de Constantine, (2007).
29. Zakaria. R. S., «Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène», thèse de magister Université Mentouri de Constantine, (2010).
30. REMACHE. W., «Dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse», thèse de magister Université Mentouri de Constantine, (2011).
31. BELHADJ. H., «Dégradation photochimique du rose de Bengale (Colorant Xanthénique) par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse», thèse de magister Université Mentouri de Constantine, (2011).
32. Alahiane. S, Qourzal. S, El Ouardi. M, Belmouden. M, Assabbane. A, Ait Ichou. Y., «Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ », *J. Mater. Environ. Sci*, vol 4, n°2, (2013), 239-250.
33. Sarah. M. K., «Enhancement in Degradation of Environmental Pollutants: Fenton Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene and Photodegradation of Deepwater Horizon Crude Oil», Thèse de doctorat University de New Orleans, (2012).

34. Dominik D., «Porphyrin–Nanoclay Photosensitizers for Visible Light Induced Oxidation of Phenol in Aqueous Media», *J. Phys. Chem. C*, vol 118, n°17, (2014), 9196–9202.
35. Goto. T, Ogawa. M., «Visible-Light-Responsive Photocatalytic Flow Reactor Composed of Titania Film Photosensitized by Metal Complex-Clay Hybrid», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 7, n°23, (2015), 12631–12634.
36. Goto. T, Ogawa. M., «Efficient photocatalytic oxidation of benzene to phenol by metal complex-clay/TiO₂hybrid photocatalyst», *RSC Adv*, vol 6, (2016), 23794-23797.
37. KWOLEK T., HODOROWICZ M., STADNICKA K. ET CZAPKIEWICZ J. «Adsorption isotherms of homologous alkyldimethylenzylammonium bromides on sodiummontmorillonite», *J. Coll. Interf. Sci.*, vol 264, (2003), 14-19.
38. Luckham, P. F. and Rossi S., «Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions», *Advances in Colloid and Interface Science*, vol 82, n°1, (1999), 43-92.
39. Bouras, O., «Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation», *Thèse Université de Limoges*, (2003).
40. Gloaguen, J.M, Lefebvre J.M., «Nanocomposites polymères/ silicates en feuillets. Techniques de l’Ingénieur», (2007).
41. Cantau C., Larribau S., Pigot T., Simon S., Maurette M.-T., Lacombe S., «Oxidation of noxious sulphur compounds by photocatalysis or photosensitization», *Catal. Today*, vol 122, (2007), 27.
42. Cantau C., Pigot T., Brown R., Mocho P., Maurette M.-T., Benoit-Marquié F., Lacombe S., «Photooxidation of dimethylsulfide in the gas phase: a comparison between TiO₂-silica and photosensitizer-silica based materials», *Appl. Catal. B Environ.*, vol 65, (2006), 77.
43. El Azzouzi M., «Persistance, mobilité et photodégradation de l’imazapyr dans le sol et l’eau», *Thèse de Doctorat d’état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences de Rabat. Maroc.* (1999).
44. Mechrafi E., «Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux», *Thèse de Doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc,* (2002).

45. Mekaoui M., «Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau», Thèse de Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, (2001).
46. Montacer H., «Contribution à l'étude du devenir de la terbuthylazine dans le sol et l'eau», Doctorat d'Etat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, (1999).
47. Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C., Baudu, M., «Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite», Environ. Technol., vol 23, (2002), 405-411.
48. Lagaly G., «Solid State Ionics», vol 22, (1986), 43-51.
49. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., «Synthesis and characterisation of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite», Microporous Mater., vol 8, (1997), 141-150.
50. Brindley, G.W. and G. Brown., «Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph», Mineralogical Society n° 5, London, (1980).
51. Guinier. A., «Théorie et technique de la radiocristallographie», Dunod, Paris, (1964), 740.
52. Gomri Fatima., «Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols», Université de Ferhat Abbas, Sétif, (2010).
53. Vicente-Rodriguez M.A., Suarez M., Banares-Munoz M. A., Lopez-Gonzalez J.D., «Comparative study of removal of octahedral cation and structural modification during acid treatment of several silicates», Spectrochim. Acta Part A, vol 52, 1685-1694.
54. Onal M. «Determination of some physicochemical properties hexalamine reacted sodium bentonite», Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara. Series B, vol 48, n°2, (2002), 1-12.
55. Hassina. Zaghouane. Boudiaf., «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, (2011).
56. Madejova J., Komadel P., Cícel B., «Geologica Carpathica-Series Clay», vol 1, Bratislava, (1992), 9-12.

57. S. Uthayanila, P. Neeraja « Synthesis, characterization and In-Vitro cytotoxic studies of 5,10,15,20 tetra pyridyl porphyrin coordinated to four [Ru (bipy)₂ Cl]⁺ groups », vol 31, n°2, (2015), 867-873.
58. Amanda M. Smelser, Yan-Fen Li, Christopher N. Carmichael, Hou-Yin Zhao, Wei-Ping Pan, Sean Parkin, Bangbo Yan, «Self-assembly of 1D metalloporphyrin array within pseudo-hexagonal channels of polyoxometalates », *Inorganica Chimica Acta*, vol 375, (2011), 122–127.
59. Shen, T., Zhao, Z. G., Yu, Q. et al., «Photosensitized reduction of benail by heteroatom-containing anthracene», *J. Photochem. Photobio. A: Chem.*, vol 7, (1989), 203-212.
60. V. S. Srinivasan, D. Podolski, N. Westrick, and D. C. Neckers, *J. Am. Chem. SOC*, vol 100, (1978), 6513.
61. J. P. Dalle, R. Magous et M. Mousseron-Canet., «inhlbition de l'oxygene singulet», *Pholorheniisrty and Pholobiology*, vol 15, (1972), 411-419.
62. Schweitzer C, Schmidt R., «Physical mechanisms of generation and deactivation of singlet oxygen», *Chem Rev*, vol 103, (2003), 1685-757.
63. N. J. Turro., «Modern Molecular Photochemistry», Benjamin / Cummings, Menlo Park, (1978).
64. Lagergren, S., «Zur theorie der sogenannten adsorption geïoster stoffe. Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens», Handlingar, vol 24, (1898), 1–39.
65. Ho, Y.S., McKay, G., «The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat», *Can. J. Chemical. Eng*, vol 76, (1998), 822–826.