

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 : Procédé de Traitement des Effluents et
Protection de l'Environnement.**

Intitulé du mémoire

**Photodégradation du vert de malachite sur une
couche mince de montmorillonite élaborée par procédé
sol-gel.**

Présenté par :

CHAMMA Dalel Maya

Dirigé par :

Dr. B. Cheknane

Devant les membres du jury:

M^f Bouras président

M^{em} Allel examinatrice

M^{em} Benlamane examinatrice

Année universitaire 2015/2016

ملخص

يتمحور هذا العمل بدراسة الامتزاز و التحليل الضوئي لملون أخضر ،مستخدم في صناعة النسيج في طبقة رقيقة من الممتزات مضاف اليه أزرق الميثيلين. التقنية المستعملة هي تقنية (محلول/هلام).قد تبين ان وقت توازن الامتزاز يقارب 60 دقيقة. دراسة المعاملات التي تؤثر على الامتزاز و التحليل الضوئي بينت أن الشروط الملائمة لإزالة الملون هي : تركيز المولي يعادل 20 مغ/ل في وسط ذو حموضة تعادل 9. مقارنة فعالية الإزالة باستعمال هذه الطبقات الرقيقة بينت فعاليتهم في تطهير المياه.

Summary:

This study reports the photodecomposition and adsorption of malachite green, a cationic dye on a thin layer of montmorillonite added by some méthylène blue used as photosensitizing. the process of elaboration is the method sol-gel. The adsorption experiments demonstrated that adsorption equilibrium is established after one hour. the study of the parameters influencing the adsorption and the photodecomposition shows that the conditions operating optimal of the elimination of malachite green by adsorption coupled with photodecomposition are pH equals 9 with initial dyeconcentration equal to 20mg/L. The comparison of the efficiencies of elimination by using these new thin layers show their efficiency in the field of water treatment.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude de la photodégradation et l'adsorption d'un colorant cationique (Vert de malachite), utilisé dans l'industrie textile et ce sur une couche mince de montmorillonite additionnée du bleu de méthylène utilisé comme photosensibilisateur. le procédé d'élaboration est la méthode sol-gel. Les essais d'adsorption ont montré que l'équilibre s'établit au bout d'une heure (60min). L'étude des paramètres influençant l'adsorption et la photodégradation montre que les conditions opératoires optimum de l'élimination du vert de malachite par l'adsorption couplée à la photodégradation sont : pH égale à 9 avec une concentration initiale égale à 20mg/L. la comparaison des efficacités d'élimination en utilisant ces nouvelles couches montre leur efficacité dans le domaine de traitement des eaux.

Remerciements

En premier lieu, nous remercions le bon Dieu tout puissant qui nous a données la force de mener à terme ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire 126 au niveau du département de génie de procédé de l'université de Blida 1.

Je tien à remercier mon promoteur Mr Cheknane de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration. je tiens à lui remercier pour tous ses conseils et ses critiques.

Je tien aussi à remercier mon co-promoteur Abdallah Otmane, pour l'aide et les précieux conseils dont j'ai bénéficiés au long de cette étude.

Je voudrais à présent, exprimer mes remerciements les plus respectueux à Mme Zermane pour m'avoir aidé quand j'en avais besoin.

Mes remerciements s'adressent également à Mme Zeddami et Mme Oudri, enseignantes à l'université de Blida 1 pour leurs aides, leurs gentillesse et leurs encouragements, qu'elles trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de m'honorer de leur présence pour juger ce travail.

Que tous les professeurs soient remerciés pour la formation qu'ils nous ont prodigué durant notre parcours. Je tiens également à remercier tous les techniciens et administrateurs, du département de Génie des procédés.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

- [1] : H.Sadki , K.Ziat et M.Saidi , « Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée , université Abdelmalek Essaadi , Maroc , juillet 2014.
- [2] : Encyclopédie Larouse, la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques, 2009.
- [3] : Giger, W : substances-traces dans l'environnement : de l'analyse environnementale aux études pratiques de chimiodynamique. EAWAG news 40f, pp : 3-7.(1996).
- [4] : Pagga, U, Brown, D, « the degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests», Chemosphere , V.15, n° 04, (1986), 479-491.
- [5]: 4: M.R. HEDYATULAH, colorants Synthétiques, presse université de France, 1976.
- [6] : Kebiche Ounissa, biodégradabilité , adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvortex d'Ain Djasser.Thèse de magistère Université Iconstantine (1996).
- [7] : Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H,Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} édition.
- [8] : R.Martchenko. Chimie physique et colloïdale, édition école supérieur de Masson.
- [9] : T.Vermulin et M.D.Levari , Adsorption and Ion Exchange , In Perry's chemical Engineers'Hand Book : section 16, 6^{ème} editions, New York, MC Graw.Hi11, 1984
- [10]: D.M .RUTHVEN,principal of adsorption and absorption process, New York , J wiley , 1984.
- [11]: O.ABID, adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses, thèse Institut National polytechnique de Toulouse.
- [12] : A. AZZOUZ. Cinétique chimique, 1ère édition Alger. (OPU), (1991)
- [13] : L. ROBERT; opération unitaire « adsorption », technique de l'ingénieur, j2730 a-9, (2000).
- [14] : R.des jardin, le traitement des eaux [édition de l'école polytechnique de Montréal.
- [15] : ANN. ARBOR. Carbon adsorption hand book. Science publication 1978.

- [16] : A.Chauvel, G.Monnier, sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ;
- [17] : C.A.Jouenne, (traite de céramiques et matériaux minéraux), 7 édition Dunod, paris (1975).
- [18] : Von Tappeiner, H.Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe.Dtsch Med Wochenschr (1904); 8;:265-269.
- [19]: Foot CS, Ching TY. Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. J.Am Chem Soc. (1975).
- [20]: Foote, C.S.Definition of type I and type II photosensitized oxidation. Photochemphotobiol A: chemistry, (1991);54;659.
- [21]: E.L.Clelland; Tetrahedron (1991), 47, 1343-182.
- [22]: Zakaria Redouane Salah , « elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène »,université Mentouri-Constantine, 2010.
- [23] : Belhadj Hamza, « dégradation photochimique du rose de Bengale par différents procédés d'oxydation avancée et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse » , université Mentouri-Constantine, 2011.
- [24] : L.Holland,vacuum deposited thin films,champmann et hall, London (1966).
- [25]: K.zine ali ,these de magister , université houari Boumediene Alger 2003.
- [26] :]: K. Mouhli, K.Tarafi, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [27] : Y. Kagaruma, Phys. Rev. B 38, 14, 9797 (1988).
- [28] : Sébastien Rabastes, PhD thesis, *Université Claude Bernard Lyon (2002)*

- [29] : C.J. Brinker, A.J Hurd, G.C Frye, P.R. Shunkand and C.S. Ashley, J. Ceram. Soc. Japan 99, 862 (1991)
- [30] : dossier technique : le procédé sol gel.
- [31] : Benelmadjat Hannane, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine.
- [32] : ATTALAH MOURAD , Elaboration et caractérisation d,es couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, thèse de magister, université Mentouri , constantine, 2010.
- [33] : C. Schmutz, E. Basset, P.Barboux. Couches minces de phosphates de titane par voie sol-gel. Journal de physique III, EDP, Sciences, 1993,
- [34] : N.E. Demagh , S.Chettouh, A.Guessoum , Etude et caractérisation des dépôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques. Verres, céramiques & composites, vol.2 ,N°2, 6-12.
- [35] : Chelouche Salim, propriétés des fenêtre optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS , thèse de magister université FERHAT ABBAS, Setif,2012
- [36] : A. Peters, H.Freeman.Color chemistry. The designant synthesis of organic dyes and pigments. Elsevier, Amesterdam, 1991.
- [37] : S.Caillere,S.Henin, M.Rautureau (Minéralogie des argiles structure et prpriétés physico chimiques) 2emeédition Masson, Paris(1963).
- [38] : C.E.Marshall,(layer lattices and base exchang clays),Z.Krist 91,433-449,(1935).
- [39] : R. Sasai, D.Sugiyama, S. Takahashi, Z.Tong,"the removal and photodecomposition of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media “ journal of photochemistry and photobiology A: chemistry155 (200) 223-229.
- [40] : (Mohamed Cherif Benachour, "élaboration et caractérisation des couches minces de TiO2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs", thèse magister, Constantine (2011).

[41] : Aoudjit Farid, "synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C5-C6", thèse magister, Boumerdes (2008).

[42] : Bouras Omar « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation), université , thèse de doctorat , université de LIMOGES , 2003.

[43] : Chip Appel ; Lena Q. Ma ;R.Dean Rhue ; Kennelley,E,point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility . Soil and water Science Department, university of Florida 2002,1-17.

Résultats et discussion

Dans cette partie de notre travail nous allons présenter les différents résultats obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

1. Méthode de caractérisation :

1.1 Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF :

L'analyse IRTF est visualisée par la figure suivante :

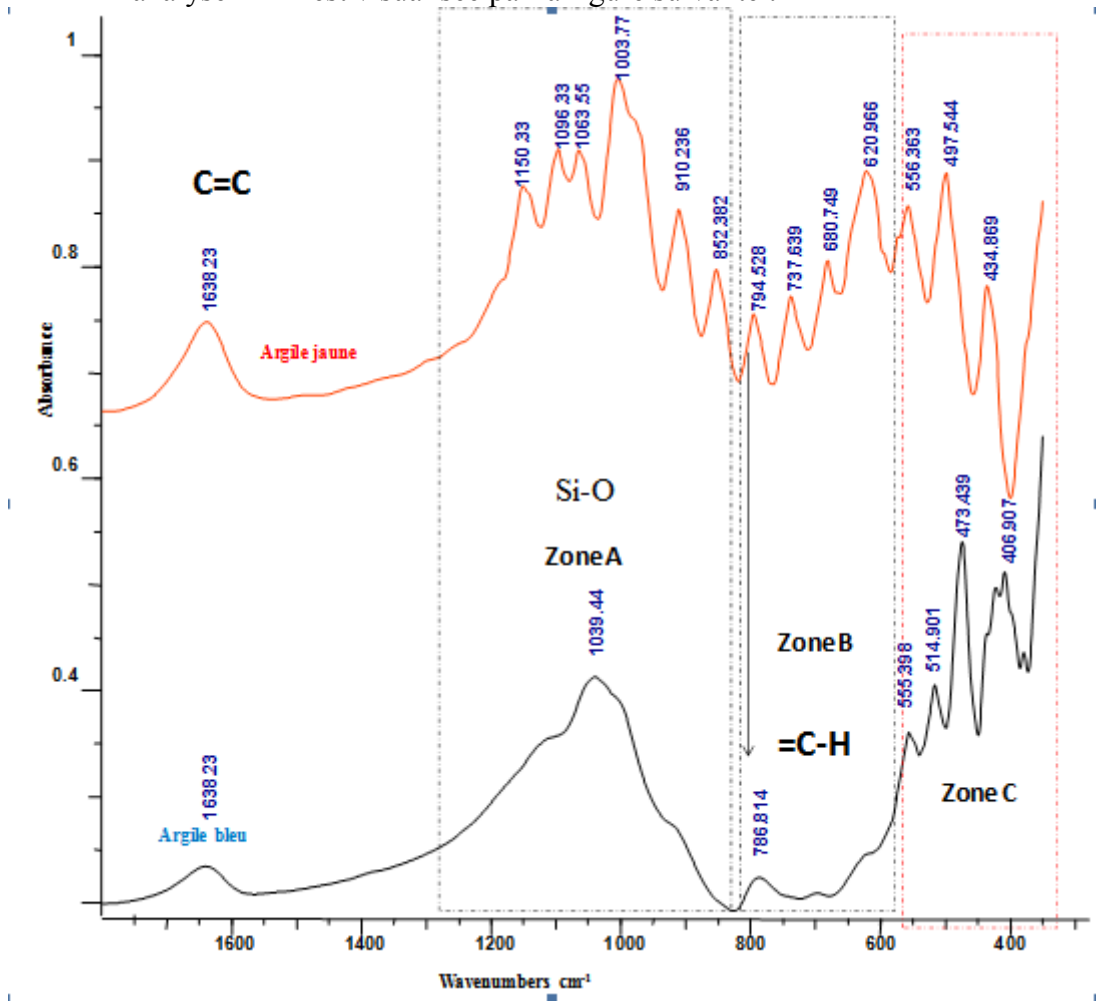


Figure 3.1. Analyse IRTF de la M+BM. Et M entre (400 et 1600 cm^{-1}).

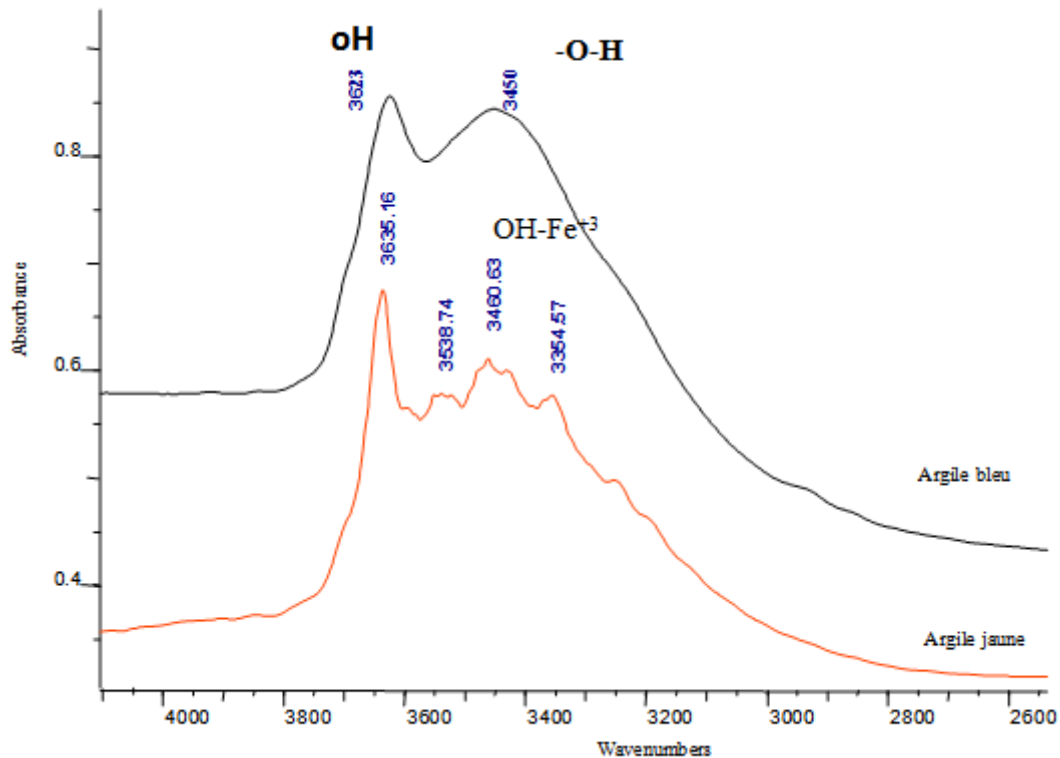


Figure 3.2. Analyse IRTF de la M+BM. Et M entre (2600 et 4000 cm^{-1}).

L'étude des spectres dans la zone 400 et 4000 cm^{-1} met en évidence une série de bandes d'absorption. Ainsi:

- entre 3000 et 4000 cm^{-1} : Pour l'argile jaune utilisée (témoin) correspondant à l'absorption du groupement fonctionnel Hydroxyle OH on note une série de 4 bandes à (3653; 3538; 3460; 3354 cm^{-1}). Cependant, le spectre IRTF de l'argile bleue présente dans la même zone 2 bandes 3623 et 3450 cm^{-1} . Cette modification est due à l'élargissement suite à la présence de l'eau dans la bentonite, en fait, les 4 bandes (3653; 3538; 3460; 3354 cm^{-1}) initialement présentes existaient mais chevauchent pour apparaître sous la forme d'une seule enveloppe (c'est-à-dire : la bande 3450 cm^{-1}). Toutefois, nous tenons à signaler qu'il est impossible d'observer la présence du bleu de méthylène dans la bentonite par la spectroscopie IRTF.
- Par ailleurs entre 1800 et 1550 cm^{-1} , nous avons remarqué la persistance de la bande 1638 cm^{-1} dans les deux spectres de la bentonite témoin (jaune) et bleue. Cette bande serait attribuée au groupement C=C d'une substance organique présente dans la structure de la bentonite.
- entre 1400 et 400 cm^{-1} : le spectre de la bentonite témoin (jaune) possède plusieurs bandes qui ont été regroupées dans trois zones A, B et C (voir la figure

3.1). Quant au spectre de la bentonite bleu, la zone A présente une nette modification qui se traduit par l'apparition d'une seule bande large à 1039 cm^{-1} . Dans la zone B, on trouve que la bande 789 cm^{-1} qui persiste, les autres seraient masquées ou ont disparue. Dans la zone C, les spectres des deux bentonites possèdent les mêmes bandes d'absorption. Toutefois, nous avons noté un léger déplacement de leur maximum d'absorption vers des valeurs plus petites.

1.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

Les diffractogrammes obtenus relatifs aux montmorillonites sont donnés dans les figures ci-dessous.

Les résultats publiés dans la littérature scientifique notamment ceux de Bouras [42] 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.

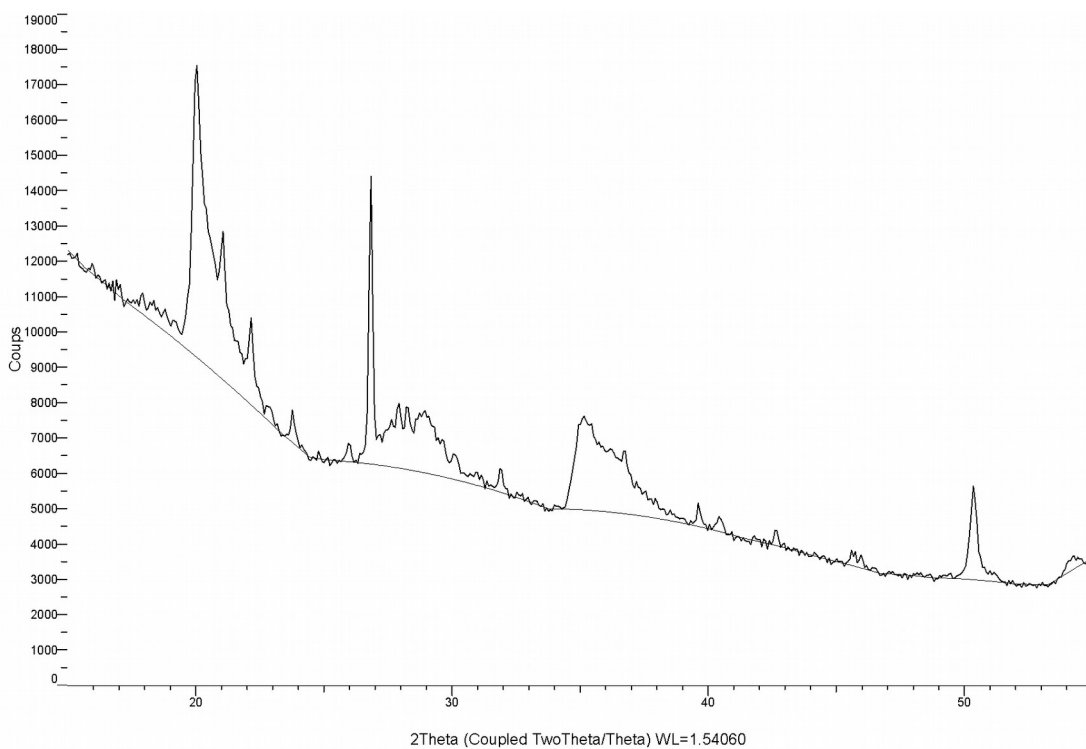


Figure 3.3 Diffractogrammes de la M

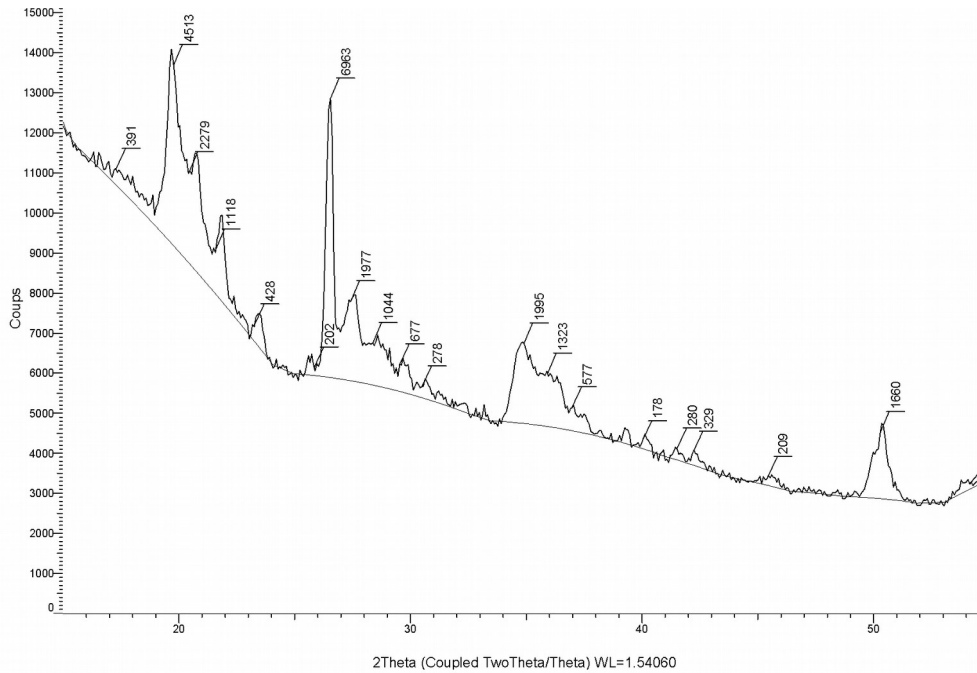


Figure 3.4. Diffractogrammes de la M+BM.

2. Processus de photodégradation :

Les expériences de la photodégradation à $\lambda > 450$ nm ont été effectuées sous agitation. Les rendements de la photodégradation du vert de malachite de l'adsorbant sont donnés dans le tableau de l'annex B.

La figure (3.5) montre l'évolution de la cinétique du processus de dégradation du vert de malachite en fonction du temps d'irradiation. L'effet de la quantité du photosensibilisateur (P) incorporé dans l'adsorbant sur la cinétique de photodégradation du vert de malachite a été étudié dans l'intervalle de concentration massique du photosensibilisateur allant de 2% à 15%.

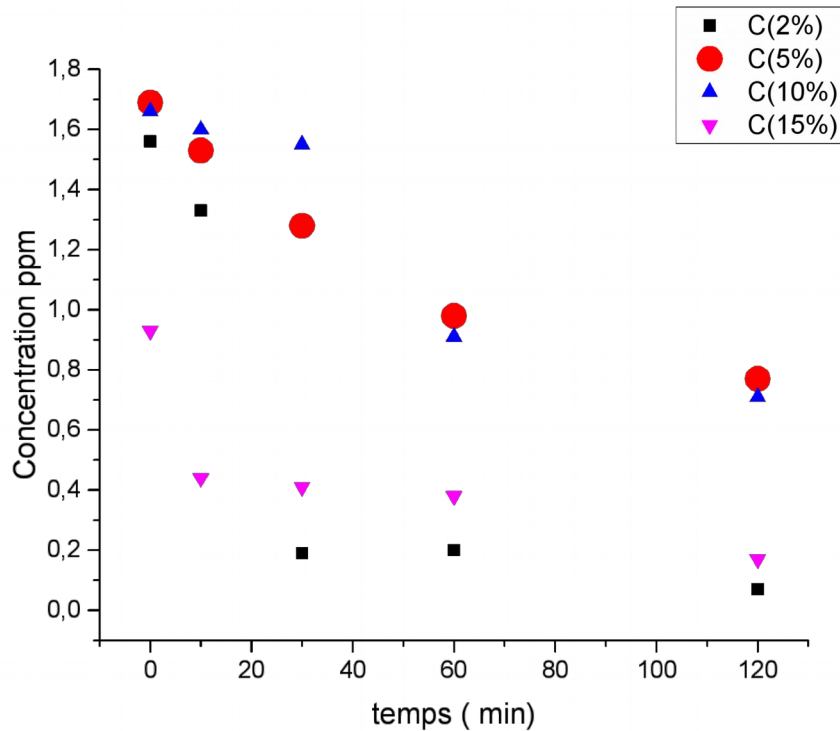


Figure 3.5. Cinétique de la photodégradation du vert de malachite en fonction du temps.

D'après les résultats présentés dans la figure (3.5), les courbes obtenues montrent clairement que la concentration résiduelle du polluant diminue au cours du temps. Les résultats des différents rendements de dégradation sont présentés dans le tableau de l'annex B).

Il apparaît clairement, que le vert de malachite présent initialement à 5mg/L, se dégrade à 77.54% au bout de 120 minutes d'irradiation en utilisant l'adsorbant contenant 2% du photosensibilisateur.

3. Adsorption :

Dans cette partie, on a utilisé la montmorillonite Na (M) seule et la montmorillonite Na avec le photosensibilisateur (le bleu de méthylène) (M+BM).

3.1. Cinétique d'adsorption

Afin de connaître le temps d'équilibre qui correspond à la saturation, le phénomène de transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans aucune réaction chimique a été étudié. L'étude consiste à la mise en contact, en Batch, du polluant et de l'adsorbant, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide au cours du temps.

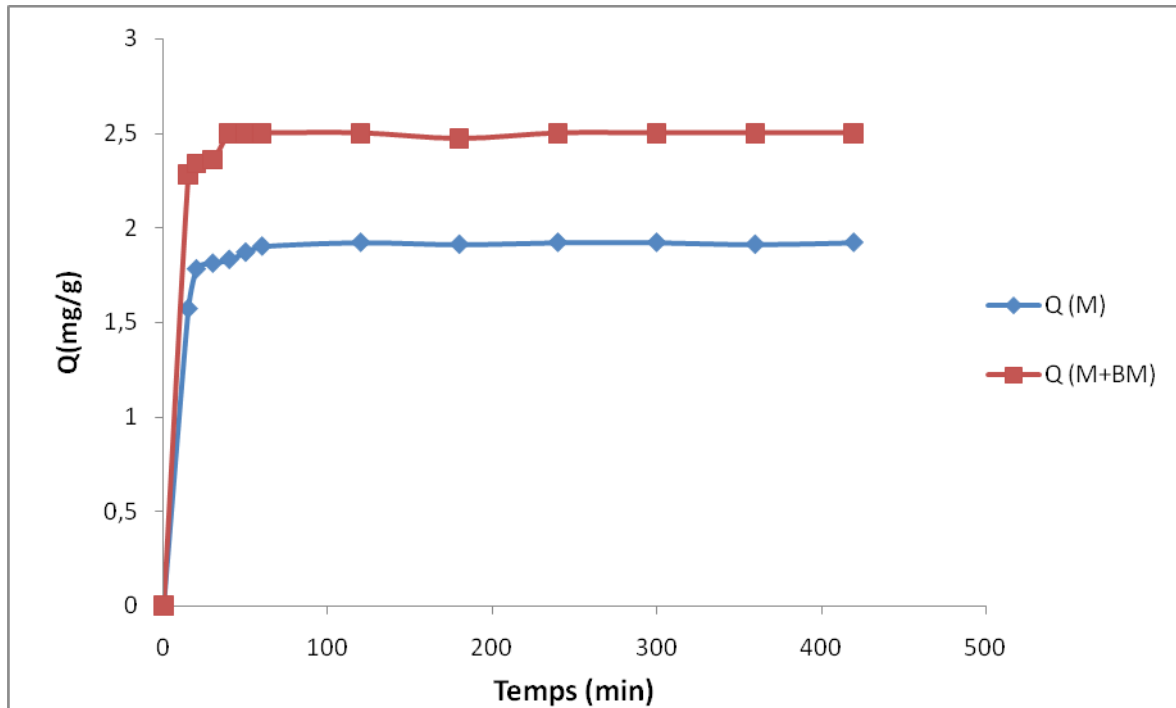


Figure 3.6. cinétique d'adsorption du VM $Q = f(t)$.

Les résultats de la (fig 3.6) montrent que le taux d'élimination sur les différents adsorbants utilisés croît exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat. Aussi, ce dernier est très rapide pour les premières minutes.

De façon générale, l'allure de ces deux courbes permet de mettre en évidence deux zones :

- La première zone de [5 à 60 min] caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat dès les premières minutes de contact adsorbat/ montmorillonite ; montmorillonite+bleu de méthylène. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps. À la fin de cette zone l'équilibre est atteint aux alentours de 60min, ce temps est jugé suffisant pour atteindre l'équilibre pour

l'étude des facteurs influençant l'adsorption du colorant sur la montmorillonite Na et celle additionnée du bleu de méthylène.

- La deuxième zone [60min à 24h] se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

Il est remarquable que l'adsorption du vert de malachite par la montmorillonite additionnée de bleu de méthylène est un peu plus grande que celle de la montmorillonite seule.

3.1.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, des modèles cinétique sont considérés pour analyser les résultats expérimentaux, les modèles utilisés sont :

3.1.1.1 Modèle de pseudo premier ordre :

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 * t \quad (\text{Eq 3.1})$$

Avec :

K_1 : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre ($L \cdot \text{min}^{-1}$).

Q_t : capacité d'adsorption à instant t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

3.1.1.2 Modèle de pseudo deuxième ordre :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e^2 * K_2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{Eq 3.2})$$

Avec : K_2 : constante de vitesse ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Les résultats obtenus lors de la modélisation sont regroupés dans le tableau (3.3) :

Tableau 3.1. Les constantes et les coefficients de corrélations du premier et second ordre pour le M et le M+BM

Echantillon	Pseudo-ordre 1			Pseudo ordre 2		
	Qe(mg/g)	K1(L/min)	R ²	Qe(mg/g)	K2(g/mg.min)	R ²
M	1,9	0,119	0,996	1,95	0,175	0,879
M+ BM	2,488	0,153	0,76	2,53	0,25	0,84

D'après les résultats obtenus, et en comparant les coefficients de corrélation, on constate que la cinétique d'adsorption relatives à la montmorillonite est correctement décrite par le modèle cinétique de pseudo- premier ordre avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.87. Ainsi la comparaison de la quantité du vert de malachite adsorbé maximale (Q_{max} expérimentale) et celle prédite montre l'égalité entre les deux valeurs.

Quant à celle obtenue, pour la montmorillonite additionnée de bleu de méthylène, la cinétique d'adsorption la mieux décrite est celle du pseudo deuxième ordre avec un coefficient de corrélation égale à 0.84.

3.2. Effet du pH :

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, le changement du pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation des groupes fonctionnels sur les sites actifs de surface d'adsorbant [43], car les liaisons avec l'eau y sont minimale. une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une molécule chargée.

On a travaillé dans les conditions d'une température de 27°C, une concentration de 5mg/L du polluant, et une masse de l'adsorbat de 0.1g pour les deux échantillons. Les résultats sont présentés sur les figures (3.7et 3.8).

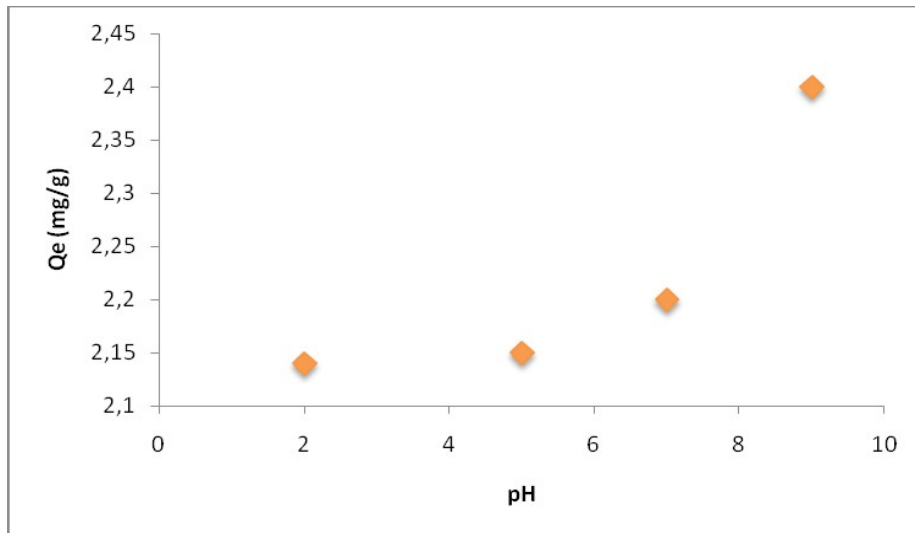


Figure 3.7. Effet du pH par la M

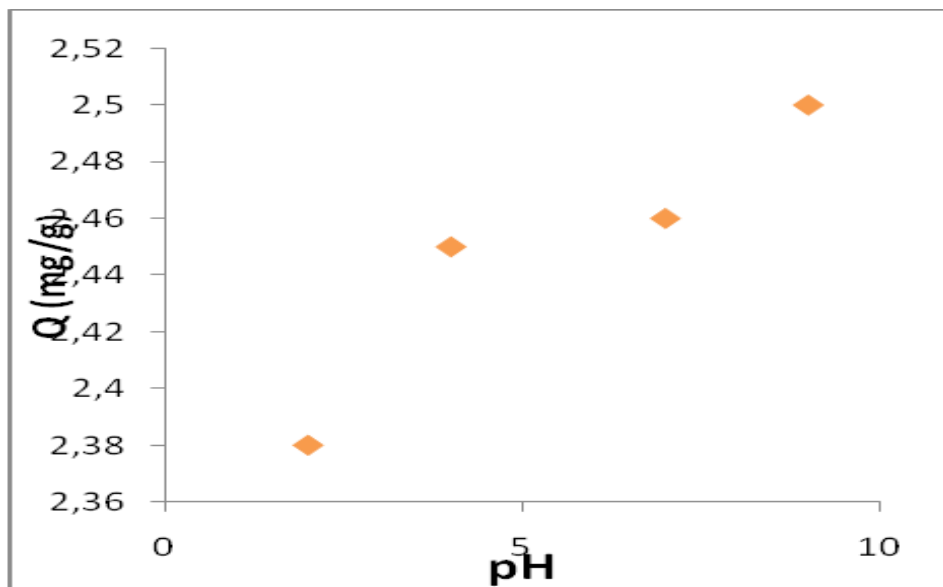


Figure 3.8. Effet du pH par la M+ BM

Le pH optimal varie d'un échantillon à l'autre en fonction du polluant à éliminer.

Pour les deux échantillons, l'adsorption augmente proportionnellement de façon significative avec l'augmentation du pH (figure 3.7, 3.8). Cette augmentation est due aux fortes interactions électrostatiques qui pourraient avoir lieu entre les charges positives du colorant et les charges négatives de surface d'adsorbant. Le PH optimum a été fixé à 9.

3.3 Isotherme d'adsorption :

Les résultats correspondants à l'évolution de la capacité de rétention à l'équilibre Q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/L) sont traduits sous forme de courbes $Q_e = f(C_e)$ (fig 3.9 et fig.3.10). Sachant que les essais ont été réalisés au pH optimum (pH= 9 pour la M+BM et pour la M).

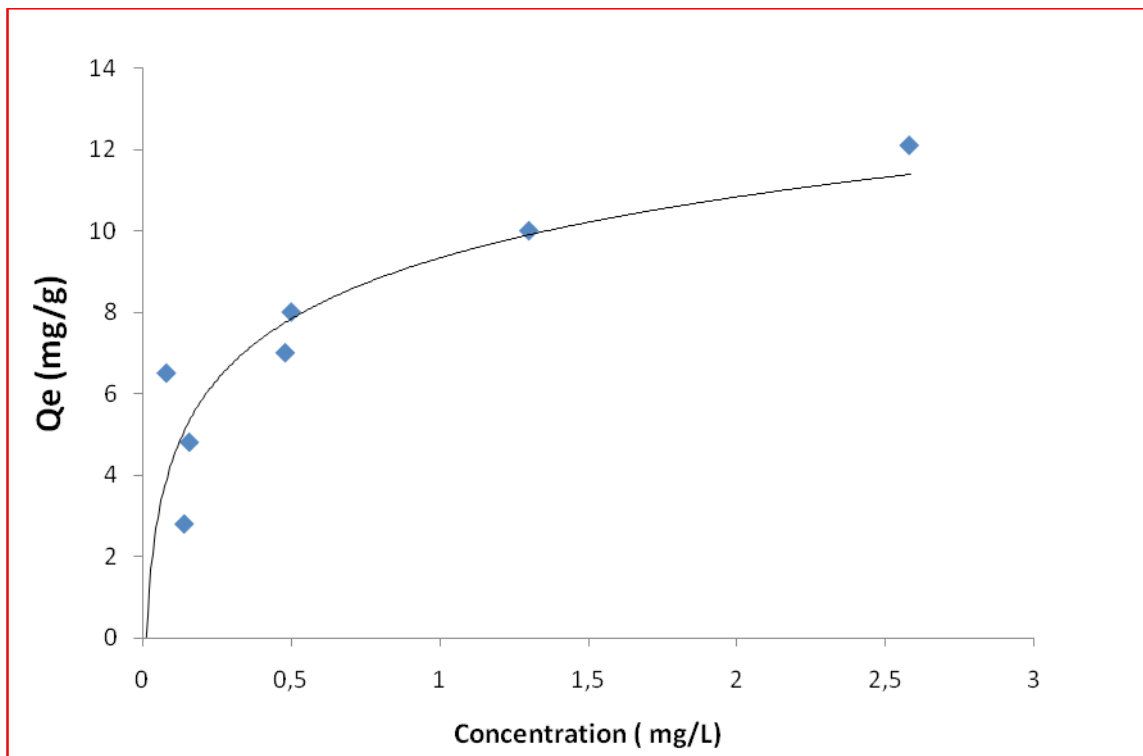


Figure 3.9 : Isotherme d'adsorption du vert de malachite par la M + BM.

De façon globale, l'allure de l'isotherme du vert de malachite par la montmorillonite additionnée de bleu de méthylène montre qu'il s'approche de classe L selon la classification de Gilles. Suivant le modèle de Langmuir qui indique une adsorption à saturation de monocouche.

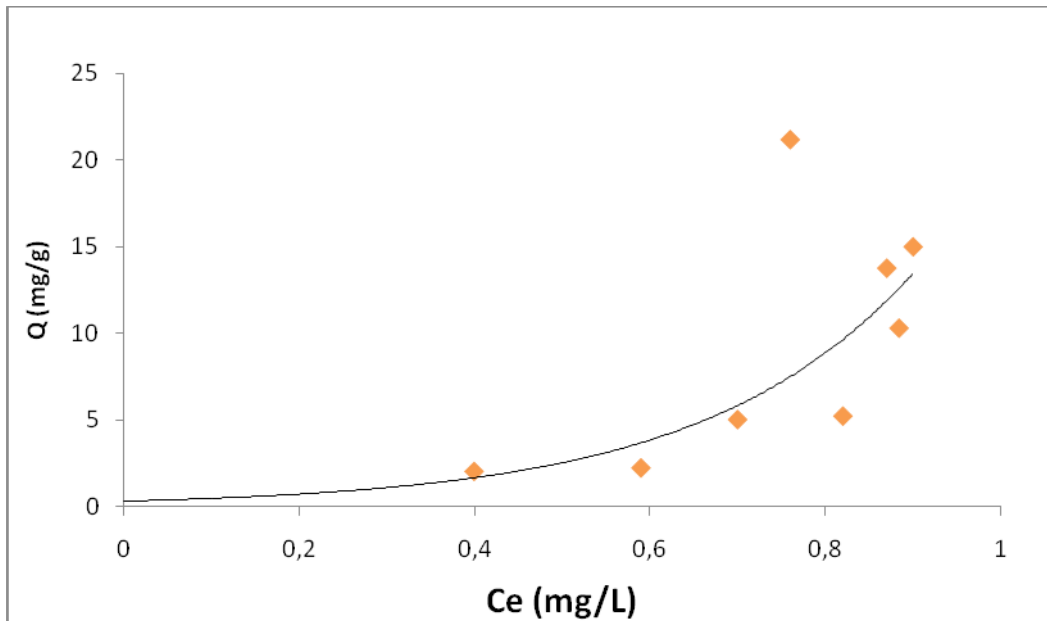


Figure 3.10: isotherme d'adsorption du vert de malachite par la M.

Quant à la 2^{ème} figure, elle est de type S, selon la classification de Gilles, ce qui indique que les molécules ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Dans ces conditions l'adsorption devient plus facile avec le temps.

3.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Deux modèles courants peuvent décrire les isothermes d'adsorption obtenues à savoir langmuir et Freundlich.

✓ Equation du modèle de Langmuir :

L'équation qui caractérise le modèle de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = (Q_m \times K_1 \times C_e) / (1 + K_1 \times C_e) \quad (\text{Eq 3.3})$$

Avec :

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

K_1 : constante relative à l'énergie d'adsorption.

✓ Equation du modèle de Freundlich :

Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide.

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq 3.4})$$

Avec :

Q_e : la capacité d'adsorption en (mg/g).

C_e : la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

K_f et n : constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'affinité et de la capacité d'adsorption. Il est noté que n doit être compris entre 0 et 1 confirmant l'adsorption en monocouche.

Tableau.3.2 Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour les deux échantillons de montmorillonite.

échantillons	Langmuir			Freundlich		
	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	K_1	R^2	$1/n$	K_f	R^2
M	9,5	0,002	0,61	8,93	31,18	0,67
M+ BM	4,62	1,92	0,73	0,32	8,88	0,72

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles, le modèle de Freundlich est plus approprié pour modéliser l'adsorption du Vert de malachite sur la montmorillonite avec ($1/n > 1$), tandis que le modèle Langmuir est plutôt adopté pour la montmorillonite additionné du bleu de méthylène .

3.4 Effet de la concentration en polluant :

On étudie l'effet de plusieurs concentrations du polluant (5 à 20mg/l) sur l'adsorption des deux échantillons. Les résultats correspondants à l'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps sont traduits sous forme de courbes $Q_e = f(t)$ (fig 3.11 et fig.3.12). Sachant que les essais ont été réalisés au pH optimum (pH= 9 pour les deux échantillons).

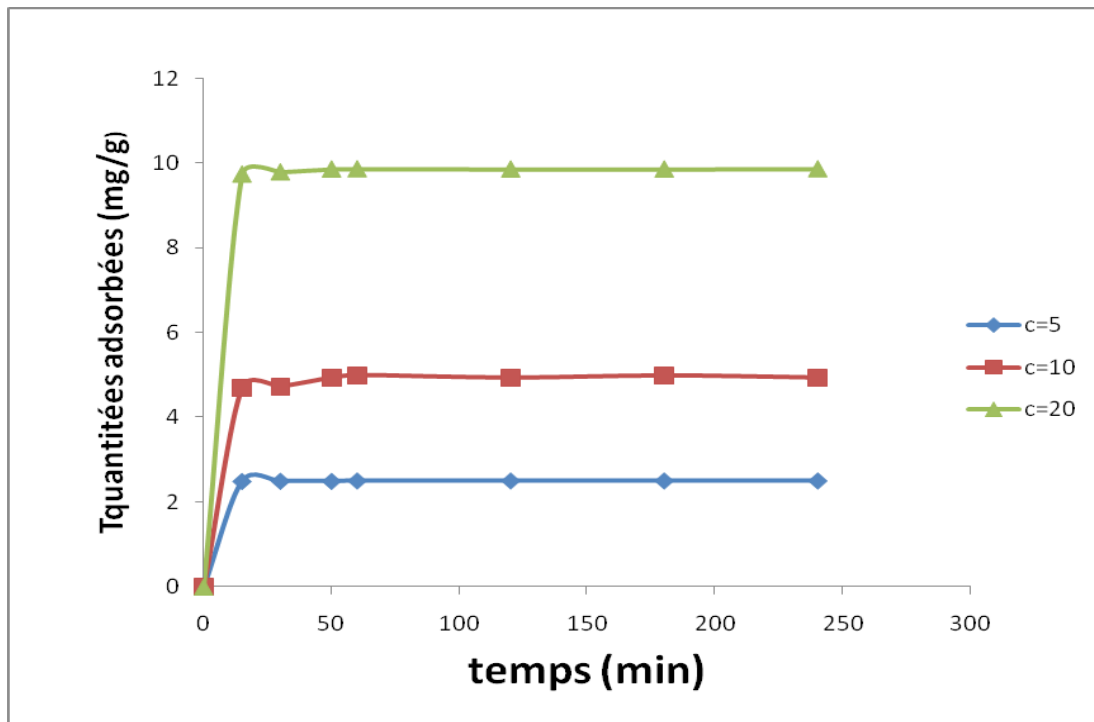


Figure 3.11. Cinétique de la concentration en fonction du temps du M+BM.

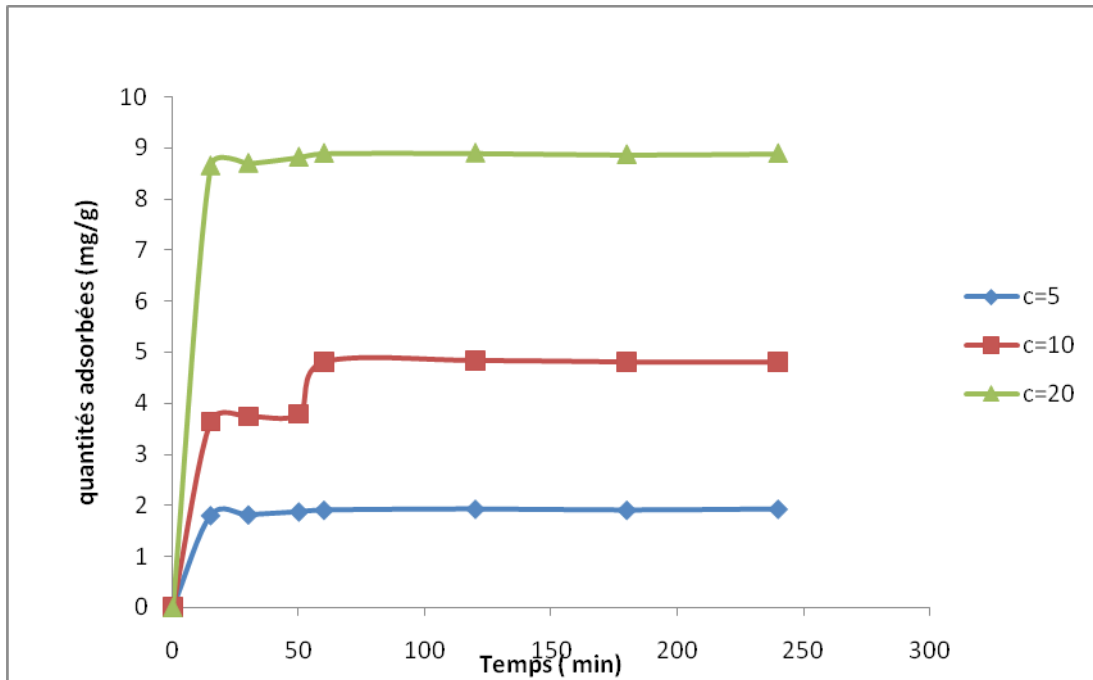


Figure 3.12 Cinétique des concentrations en fonction du temps du M seule.

Ces figures indiquent une augmentation de la capacité de rétention avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et le polluant pour les deux échantillons.

4 préparation de couches mince d'argile avec la méthode sol-gel :

Le film préparé a été élaboré par la méthode sol-gel, il a été déposé selon la technique dip-coating. voici a quoi ressemble le film obtenue.



Figure 3.13. Photo du Film de M+BM par méthode sol-gel.

5 procédé de photodégradation :

Dans cette partie , nous avons étudié la photodégradation du vert de malachite par le film de la montmorillonite additionnée du bleu de méthylène par une lampe en présence d'oxygène.

Les expériences de la photodégradation à $\lambda > 400$ nm ont été effectuées sous agitation. Le pH du milieu été égale à 9. Cette valeur de pH est inférieure au pka du vert de malachite (12.5), ce qui indique qu'il y'a présence de la forme moléculaire de cette dernière.

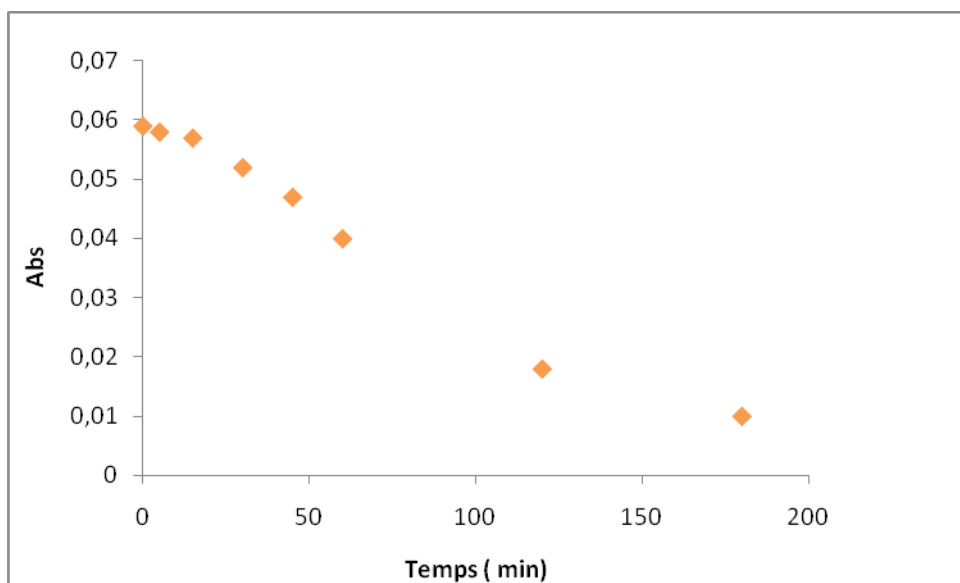
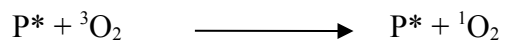
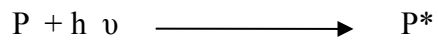


Figure 3.14 : dégradation du vert de malachite en fonction du temps.

La figure (3.13) montre l'évolution du processus de dégradation du vert de malachite ,on peut observer clairement la diminution de l'absorbance aux cours du temps, la dégradation du vert de malachite présent initialement à 20 mg/L a été de 65% pour trois heures sous l'effet de la lumière, ceci est expliqué par l'augmentation de la probabilité de collision des molécules du VM avec l'oxygène singulet généré par le photosensibilisateur (P) dans les espaces interfoliaires du substrat . De ce cas, on constate que cette technique est très efficace pour la dépollution des eaux.

Le mécanisme de photodégradation du vert de malachite (VM) en solution aqueuse en présence d'un photosensibilisateur (P) est le suivant :



En comparaison avec les travaux qui ont été réalisés par Mr, Ben kheira.I , qui a fait 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 plusieurs argiles modifiées, ses résultats ont montré que l'efficacité des deux mécanismes combinés (adsorption / photodégradation) a été supérieure comparativement à l'efficacité de l'adsorption .

Table des matières :

Résumé

Liste des tableaux et figures

Introduction 1

Chapitre 1 : synthèse bibliographique

1. la pollution. 3

2. les colorants textiles 5

3. L'adsorption 7

4. Argiles 12

5. photochimie 13

6. Couches minces 17

Chapitre 2 : matériel et méthode

1. Introduction 24

2. réactifs utilisés 24

3. dispositifs expérimentaux 27

3.1 Méthodes de caractérisation 27

3.2 Essai d'adsorption 29

3.3 Préparation de couche mince d'argile avec la méthode sol-gel 32

3.4 Procédé de photodégradation 35

Chapitre 3 : résultats et discussion

1. Méthode de caractérisation.	37
2. processus de photodégradation.	40
3. Adsorption.	42
3.1 Cinétique d'adsorption.	42
3.2 Effet de pH.	44
3.3 Isotherme d'adsorption.	46
3.4 Effet de Concentration en polluant.	49
4. préparation de couches mince d'argile avec méthode sol-gel.	51
5. procédé de photodégradation.	51
Conclusion	53
Bibliographie	
Annex	

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

1. La pollution :

1.1. Définition :

La pollution désigne la dégradation d'un biotope par l'introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l'écosystème. La pollution d'origine humaine peut avoir un impact très important sur la santé et dans la biosphère comme en témoigne l'exposition aux polluants et le réchauffement climatique qui transforme le climat de la terre et son écosystème, entraînant l'apparition de maladies inconnues jusqu'alors dans certaines zones géographiques, des migrations de certaines espèces, voire leur extinction si elles ne peuvent s'adapter à leur nouvel environnement biophysique.

Les préoccupations environnementales conduisent les gouvernements à prendre des mesures pour limiter l'empreinte écologique des populations humaines.

La notion de pollution est la contamination d'un ou plusieurs composants des écosystèmes (air, eau, sol), d'un organisme ou d'un groupe d'organismes, ou ayant une incidence sur l'écosystème, au delà d'un seuil ou norme. [2]

1.2. Origine de la pollution :

La pollution peut être d'origine humaine ou environnementale :

1.2.1 : pollution d'origine humaine :

Les pollutions d'origine humaine, dites aussi anthropiques, ont de nombreuses formes qui peuvent être locales, ponctuelles, accidentelles, génétique, volontaire, involontaires, etc. cette pollution est une diffusion directe ou indirecte dans l'environnement de polluants. Ce sont souvent des sous produits involontaires d'une activité humaine. Les déchets de produits de consommation courants (emballages, batteries usagées) jetés sans précaution dans l'environnement biophysique et dans l'environnement humain constituent également une source de pollution très fréquente. [2]

1.2.2 : pollution d'origine environnementale :

La pollution d'origine environnementale peut être soit :

- ❖ La conséquence directe ou indirecte de catastrophe naturelles, tel que le volcanisme ;
- ❖ Liée à des phénomènes naturels, tel que les éruptions solaire.

1.3 : pollution des eaux :

Une eau est considérée comme « eau usée » lorsque son état physique ou chimique ou sa composition, sont modifiés par les actions anthropiques et qui l'empêchent de servir à l'état naturel.

1.3.1. L'origine de la pollution des eaux :

En effet l'accroissement de la population mondiale a provoqué une augmentation de l'utilisation des eaux et par conséquent des déchets humains qui sont à l'origine de la pollution organique et biologique .on distingue globalement deux groupes de polluants des eaux :

1.3.1.1. Les polluants chimiques :

Dans cette famille, on peut distinguer d'une part , les polluants organiques qui sont généralement biodégradables(matière organique , les graisses) sauf les composés synthétiques (ex : les diphényles polychlorés) , d'autre part les polluants inorganiques qui sont généralement plus toxiques et non biodégradables comme les métaux lourds (cd, Zn, pb, cr, cu) provenant des activités industrielles, ainsi que des particules agricoles appartenant à cette catégorie. [3]

1.3.1.2. les polluants biologiques :

Ce sont essentiellement les bactéries pathogènes, certains virus et protozoaires qui peuvent infecter l'homme et lui causer des maladies telles que la salmonellose, la shigellose, et la poliomyélite.

2. les colorants textiles :

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, résistance à l'oxydation chimique...). ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [4]

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés « chromophores », les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre. [5]

Tableau 1.1 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

2.1. Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir...etc.

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue les différentes catégories suivantes :

- Les colorants à mordant.
- Les colorants acides.
- Les colorants cationiques.
- Les colorants au soufre.
- Les colorants réactifs.
- Les colorants azoïques insolubles.
- Les colorants plastosolubles.
- Les colorants d'oxydation.

2.2 L'impact des rejets textiles sur l'environnement :

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels.

2.3 Toxicité des colorants :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargé en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc , pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau,

inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganisme...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [6]

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des USA[5]
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0.1mg/l et 2 mg/l respectivement. [7]

3. L'adsorption :

Lorsqu'on immerge un solide dans un liquide, il se forme entre les deux, une couche dont les propriétés sont très différentes de celles du reste de la solution. Si la surface du solide est électriquement chargée (cas des oxydes métalliques, des minéraux en général et des argiles en particulier), l'interface liquide-solide acquiert des propriétés électriques.

Il existe cinq types d'interface selon la nature des deux phases : [8]

Gaz – Solide, Gaz - liquide, Liquide – solide, Liquide – liquide, Solide - solide .

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines. [8]

Le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide.

3.1 Propriétés d'adsorption :

Il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

3.1.1 : Adsorption physique :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température. [9]

3.1.2 : Adsorption chimique :

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat, c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10 kcal/mole.

Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1.2. : Les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6 kcal/mole	>10 kcal/mole
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la	Favorisée par accroissement de la température

	température	
Désorption	Facile	difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

3.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont : l'adsorbat, l'adsorbant et la température de l'adsorption.

3.2.1 L'adsorbant :

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique.[10]

3.2.2 Dimension des pores :

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz.

3.2.3 Nature de l'adsorbant :

On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbant apolaire : ayant plus d'affinité pour les substances non polaire (exemple du charbon, du graphite, etc.).
- Adsorbant polaire : qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective.
- Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant les cations ou les anions seront fixés.

Parmi ces adsorbants polaire, on cite les siliagel et les argiles diverses dont on va utilisée dans notre présent travail.

3.2.4 Influence de l'adsorbat :

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi , les composées aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

3.3 Cinétique d'adsorption :

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption. [11] Ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est admis, en général, que le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus. [12] Ces étapes sont :

- Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption. [13]

3.4 Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse de solide et la concentration de la phase fluide.

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce fait, on introduit des quantités connues de solide dans des volumes de solution à traiter, et après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de la solution [14].

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui repose sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface mais qui reste la plus utilisée.

L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de B.E.T est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

3.4.1 Isotherme de Langmuir :

L'équation de Langmuir a été proposée en 1916, elle est l'une des plus anciennes et des plus classiques.

Cette équation est basée sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est homogène.
- Les molécules adsorbées ne présentent pas d'interaction entre elles
- Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche mono moléculaire sur la surface de soluté.

3.4.2. Isotherme de Freundlich :

C'est dans le domaine des solutions très diluées que l'on a plus d'information sur les isothermes, à cause des divers travaux sur les micropollutions organiques de l'eau, domaine où l'équation de Freundlich est le plus souvent utilisée.

3.4.3 Classification des isothermes :

Gilles et ses collaborateurs ont classé les isothermes en phase liquide/solide, en quatre groupes principaux de courbes.

Courbe du type (S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement.

Courbe de type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Courbe de type (H) : elles ne commencent pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Courbe de type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats.

3.5 Les applications de l'adsorption Liquide /solide:

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses. [15]

Les traitements les plus importants concernent :

- ✓ La purification des divers produits pétroliers.
- ✓ Le traitement des eaux.
- ✓ La dessiccation de produits organiques industriels.
- ✓ La décoloration des jus sucrés.

4 Argiles :

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieurs à deux micromètres qui représentent la phase minérale pure appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption. [16]

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.

4.1 Structure des argiles :

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée, par l'empilement de plans d'anions et de cation associées. Des études montrent que ces couches ne sont que des chaînes tétraédrique et octaédrique, par ailleurs, les études en montrent aussi qu'il existe un espace entre les feuilles s'appelle un espace interfoliaire ou un espace interlamellaire. [17]

4.2 Utilisation des argiles dans le traitement des eaux :

Pour de nombreuses applications techniques, les argiles brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation. Ainsi lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques sont transformées par traitement avec de la soude en bentonite de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus

élevée. Les bentonites fixent certaines protéines instable et permettant ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante.

5. photochimie :

La photochimie, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

D'après les premières lois de la photochimie, celle de Grotthuss-Draper, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence. D'après la seconde loi de la photochimie, la loi Stark-Einstein, chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique. Cette loi, également connue comme la loi de la photo-équivalence, fut énoncée par Albert Einstein, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand Max Planck et le physicien français Louis de Broglie. D'après une loi apparentée, l'importance de la photo-réaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement.

Pour obtenir la dégradation d'une large gamme de composés organiques à caractères polluants, il existe plusieurs moyens. Un des moyens que nous avons choisis est l'utiliser le rayonnement UV/ visible directement ou, dans certains cas, de le coupler au peroxyde d'hydrogène ou à des semi conducteurs. Dans ces deux derniers cas ce genre de combinaison porte le nom de procédés d'oxydation avancés. Ces procédés sont essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par des radicaux OH^* produit in situ par ces systèmes.

5.1 Principe de la photochimie :

La lumière est une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergie lumineuses appelées photons. La longueur d'onde

caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximum ou deux minimum successifs. On distingue ainsi :

- Les rayons γ (de 0.005 à 0.025 nm)
- Les rayons X (de 0.025 à 100 nm)
- Les rayons UV (de 100 à 400nm)
- La lumière visible (de 400 à 800nm)
- Les rayons IR (de 800 à 3000nm)

5.2 Sources lumineuses :

La production de la lumière est liée au phénomène de luminescence d'atomes lourds ou de molécules excitées : les transitions électroniques des états excités vers l'état fondamental peuvent s'accompagner par l'émission des radiations lumineuse.les sources lumineuses peuvent être différenciées suivant la méthode de création des états excités dans le matériau lumineux.

Pour réaliser une transformation photochimique, la lumière doit être absorbée par le réactif. Par conséquent, les fréquences d'émission de la source doivent correspondre le plus précisément possible, aux fréquences d'absorption du produit de départ.la géométrie de la source, en outre définit une surface plus ou moins importante qui permet d'irradier un volume plus ou moins grand.

5.3 Transformation photoinduite (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 le 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. [18]

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 (le rose de bengale et la

excité triplet (T_1) se désactive par phosphorescence (ph) ou par passage inter système (PIS).

5.3.3. Application de la photodégradation dans le traitement des eaux:

Les sensibilisateurs d'oxygène singulet 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 singulet 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.

Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques travaux relatifs à la photodégradation :

Zakaria Redouane a étudié la dégradation de l'orange II par photocatalyse hétérogène en utilisant un système TiO_2/UV . Les résultats obtenus ont permis de montrer que la dégradation photocatalytique de ce colorant a permis un abattement supérieur à 90% pendant 3 heures de traitement selon une cinétique apparente d'ordre 1. [22].

Belhadj Hamza a étudié la photodégradation du phénol dans des systèmes produisant des radicaux hydroxyle et de l'oxygène singulet en présence de particule de TiO_2 , de photosensibilisateur (le 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'il a utilisé le semi conducteur TiO_2 (1g/L), la dégradation du phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95%. [23].

Ryo Sasai, Daisuke Sugiyama, et Shino Takahashi ont étudié la décomposition du n-nonylphenol (NP) par une argile hydrophobe additionné de cuivre phtalocyanine utilisé comme photosensibilisateur. La lumière irradiée en présence d' O_2 à 620 nm a dégradé presque toutes les molécules NP toxiques de l'eau polluée. Il a été trouvé ainsi que l'argile présente des matériaux hybrides organiques, qui peuvent être utilisés comme un catalyseur de nettoyage environnemental.

6. Couches minces :

On appelle couche mince un matériau dont l'une des dimensions, en générale l'épaisseur, est très petite devant les deux autres dimensions. Cette faible distance entre les deux surfaces limites du matériau entraîne une perturbation des propriétés physique selon cette dimension [24]. Ces couches minces jouent un rôle très important en nanotechnologie, de plus elle représente un enjeu économique et cela du fait de la simplicité des techniques de leur mise en œuvre, donc du faible cout de leur élaboration. Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré, et notamment ces deux dernières décennies.

6.1 Synthèse classique des couches minces :

Les méthodes d'élaborations des couches minces sont nombreuses et variées. nous allons détaillé la méthode utilisée dans notre travail « sol-gel ».

- a) déposition chimique en phase en phase vapeur « CVD » ;
- b) pulvérisation cathodique ou sputtering ;
- c) spray pyrolyse ;
- d) Sol-gel.

Le choix d'une technique particulière de synthèse dépend de plusieurs facteurs [25]. Nous citons en autres :

- ❖ Le matériau à déposer ;
- ❖ La nature du substrat ;
- ❖ L'application désirée.

6.2. La méthode sol-gel :

La technique sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. il permet de réaliser des couches minces .ce procédé s'effectue à des températures bases que celles des voies classiques de synthèse.

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines tel que l'encapsulation, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

6.2.1. Description de la méthode sol-gel:

L'appellation sol-gel est une contraction des termes 'solution -gélification'. Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelé « sol ». le gel constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. [26]

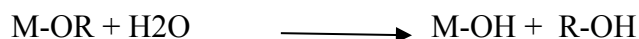
Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en gel est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale** : obtenue a partir de sel métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encor très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement couteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la Condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

6.2.2 . Réactions du procédé sol-gel :

L'élaboration de réseaux d'oxydes par le procédé sol-gel se déroule par des réactions de polymérisations qui se déroulent en deux étapes : l'hydrolyse et la condensatio [26].

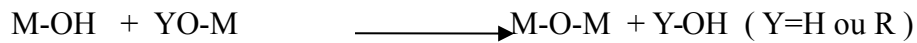
-L'hydrolyse :



Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. la solution ainsi obtenue est appelée sol.

- La condensation :

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce M-O-M. cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec l'élimination d'eau ou d'alcool : [27]



6.2.3. Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation :

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les principes composant intervenant dans l'obtention d'un sol-gel. La solution de départ est constituée en général par :

- Un ou plusieurs précurseur (s) ;
- Un solvant ;
- Un catalyseur (acide, basique) ;
- De l'eau.

Chaque composé doit être dosé précisément pour aboutir aux propriétés du gel désirées. la nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales. Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte le cout du produit réalisé.

6.2.4. Séchage du gel :

L'obtention d'un matériau, à partir du gel passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériau différents :

- Xérogel : séchage classique (évaporation normal entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10 %.

- Aérogel : séchage en conditions supercritiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes. Dans le cas d'un séchage supercritique, le gel donne un « aérogel », structure très ouverte avec une grande macroporosité. Dans le cas d'un séchage classique, les liquides résiduels provoquent des forces de capillarité très importantes qui mènent à la destruction de la macroporosité et aboutissent, finalement, à l'obtention de structures vitreuses. On obtient de cette manière un « xérogel ».

6.2.5 Méthode de dépôt des couches mince sol-gel :

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dépôt des couches sur un substrat donné [28]. Le choix de la méthode de dépôt dépend des caractéristiques du substrat telles que sa géométrie ou sa taille. Voici quelques méthodes les plus utilisées industriellement :

- **Le dip –coating « trempage-tirage »** ;
- **Centrifugation ou spin-coating** : elle consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat.[29] cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelque cm²).
- **L'enduction laminaire ou roll- coating** : On fait défiler le substrat sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

Dans notre cas, on va utiliser la technique trempage-tirage.

6.2.5.1 dip-coating ou « trempage- tirage » :

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le « sol » et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière.

L'épaisseur du film est principalement définie par la vitesse de remontée, la viscosité de la solution et la concentration en « sol ». Il est possible d'obtenir des épaisseurs allant de quelques nanomètres à quelques microns.

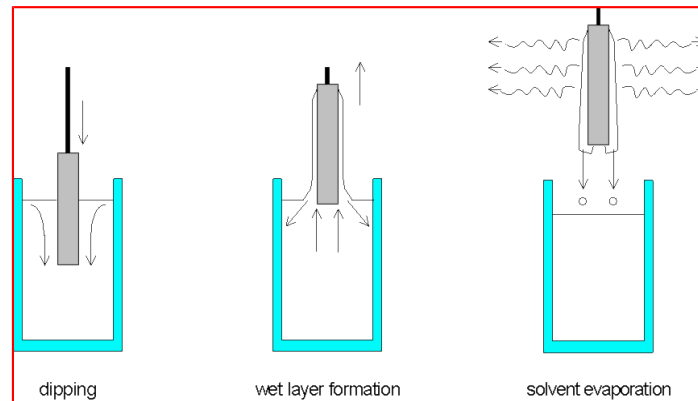


Figure 1.2 : dépôt de couche mince par dip-coating : le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante.

Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

6.2.6 Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel :

Les avantages de la méthode sol-gel sont : [30]

- Faible cout énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frités à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières conventionnelles.
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous différentes formes : couche mince, poudres fines et matériaux massifs.
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Les inconvénients de ce procédé sont : [30] / [31]

- Cout des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- Manipulation d'une quantité importante de solvants.

L'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres.

6.2.7 Travaux réalisés par méthode sol-gel :

Plusieurs travaux ont été réalisés -en utilisant la méthode sol-gel, parmi eux :

Attalah .M, a préparé et caractérisé des couches minces de SiO_2 par voie sol-gel , a partir d'une solution de (tetra-ethyl-ortho-silicate) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.il a mis en évidence l'influence de l'épaisseur et de la température de recuit sur les propriétés optiques et structurales de ces couches.il en a résulté que l'augmentation de la température de recuit améliore l'adhérence de la couche.les couches minces sont transparente dans le visible et opaque dans l'UV, et ceci quelque soit la température et le nombre de trempages. [32]

C.Shmutz, E.Basset , P.Barboux, ont préparé des couches mince de phosphates de titane à partir des solutions colloïdales de précurseurs de phosphates tels que des ferroélectriques (KTiOPO_4) ou des conducteurs ioniques ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) adaptées au dépôt en esters de l'acide phosphorique $\text{PO}(\text{OH})_{3-x}(\text{OR})_x$ (avec $0 < x < 3$ et $\text{R} = \text{Et}, \dots$) et des alcoxydes de titane. [33]

N.E. Demagh , S.Chettouh , A.Guessoum, ont étudiés et caractérisés des dépôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques. Pour ces dépôts, ils ont utilisés des matériaux à base de zinc,titane et la silice. Leurs dépôts a été fait par la méthode dip-coating à l'aide d'un système de tirage vertical à vitesse réglable. Quant à leurs traitements thermiques, a été réalisé dans un four tubulaire à température variant de 450C° à 600C° [34].

-Chellouch .S a élaboré des couches mince de ZnO et de ZnO dopé avec de l'aluminium (0% à 5%) par voie sol-gel.les échantillon ont été calciné s dans différentes température et leur caractérisation a été faite par diffraction des rayons X , la spectrophotométrie UV-visible , EDX(composition chimique) et la microscopie à force atomique (AFM).la DRX a permet de confirmer la formation de ZnO ,quant à la caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible a montré que tous les films présentent une transmission optique supérieur à 80% dans le visible. Le dopage avec 2% d'Al présentent une résistivité minimale.[35]

ANNEXE (A)

A.1.. La courbe d'étalonnage :

La méthode consiste à préparer une solution mère de VM de concentration 1000 mg.L^{-1} de laquelle une série des solutions de concentration bien déterminées (10,20,30, mg.L^{-1}) sont préparées par dilutions successives.

Ces solutions sont analysées par spectroscopie UV-visible qui donne la variation de l'absorbance en fonction des concentrations C_1 (mg.L^{-1}) des solution aqueuses du VM.

A.1. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage du Vert Malachite.

C (mg/L)	0	0.5	1	2	8	10
Abs	0	0.084	0.134	0.218	0.852	0.983

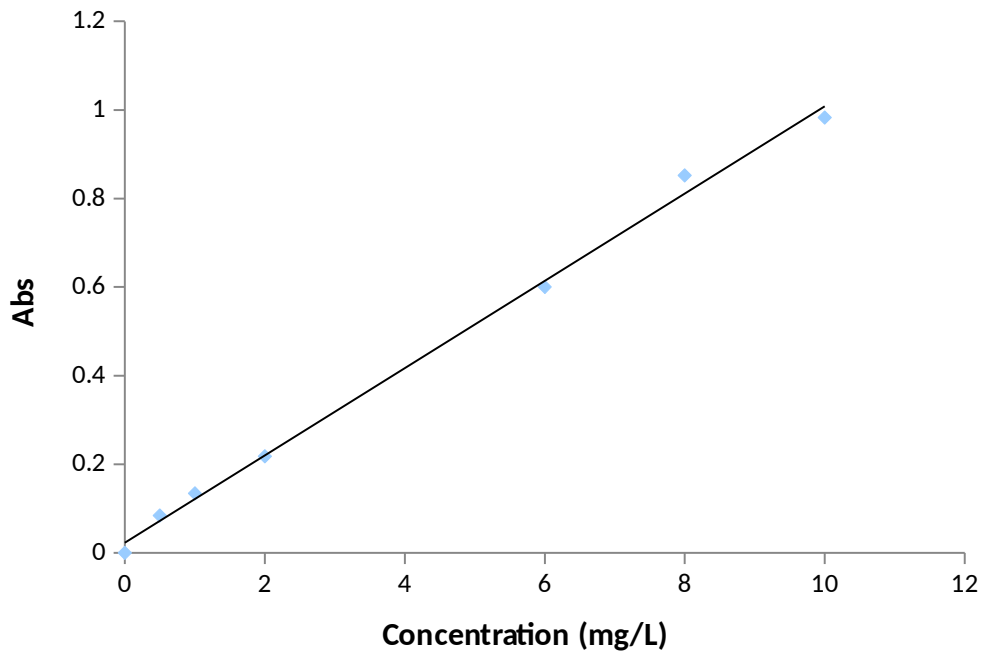


Figure A.1. Courbe d'étalonnage du VM à 27°C.

ANNEXE (B)

B.1. Tableau récapitulatif du choix du pourcentage massique du BM et du volume ajoutée.

% dégradation	Ve (bleu de méthylène) (ml)	% dégradation
2%	2.04	77.54
5%	5.26	45
10%	11.11	60.9
15%	17.64	47.2

ANNEXE (C)

C.1. Tableau récapitulatif de la cinétique d'adsorption du VM par la M et M+BM.

	M+ BM	M
Temps (min)	Q (mg/g)	Q (mg/g)
0	0	0
5	2.212	1.66
10	2.28	1.985
20	2.34	1.786
30	2.36	1.81
40	1.76	1.83
50	2.5	1.868
60	2.5	1.9
120	2.5	1.92
180	2.5	2.03
240	2.52.5	1.9

300	2.5	1.91
360	2.5	1.9
420	2.5	1.92
480	2.5	1.92
1440	2.5	1.92

ANNEXE (D)

D.1. Tableau récapitulatif de l'isotherme d'adsorption de vert malachite .

M+ BM		M	
C (mg/L)	Q (mg/g)	C (mg/L)	Q (mg/g)
0.14	2.79	0.76	21.2
0.15	4.8	0.87	13.76
0.31	3.9	0.884	10.29
0.57	2.76	1.099	7.802
1.17	2.73	1.18	8.08
2.41	6.47	1.386	4.51
0.484	7.51	1.591	3.409
0.08	6.5	1.037	3.38
2.58	12.1	1.07	2.45

ANNEXE (E)

E.1. Tableau récapitulatif de l'effet de pH du vert de malachite .

	M+ BM	M
pH	Q (mg/g)	Q (mg/g)
2	2.376	2.14
4	2.44	2.15
7	2.46	2.2
9	2.5	2.4

ANNEXE F

F.1. Tableau récapitulatif de cinétique de concentration du vert de ma malachite sur M+MB.

	t (min)	15	30	50	60	120	180	240	360	1440
Q (mg/g)	C= 5mg/l	2.48 8	2.49 3	2.4 9	2.5	2.5	2.5	2.4	2.5	2.5
	C=10mg/l	4.7	4.72 6	4.8 5	4.98	4.99	4.98	4.9 9	4.9 8	4.99
	C=20mg/l	9.73 2	9.78 3	9.8 5	9.84 6	9.85 4	9.85 5	9.8 5	9.8 4	4.85

F.2. Tableau récapitulatif de cinétique de concentration du vert de malachite sur M.

	T(min)	10	30	50	60	120	180	240	360
Q(mg/g)	C=10mg/l	3.641	3.736	3.79	4.81	4.821	4.819	4.82	4.81
	C=20mg/l	8.65	8.7	8.82	8.895	8.9	8.88	8.874	8.892

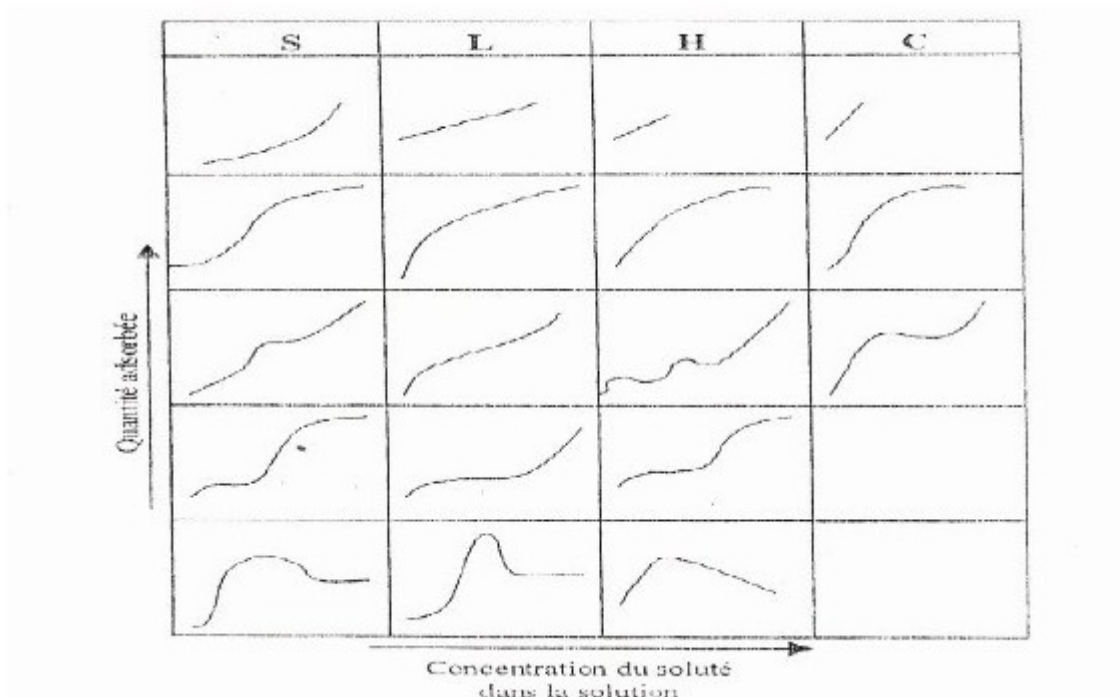
ANNEXE (G)

G.1. Tableau récapitulatif de la dégradation du vert de malachite .

T (min)	0	5	15	30	45	60	120	180
abs	0.059	0.05	0.057	0.052	0.047	0.045	0.03	0.025

Annexe (H)

H.1 Types de courbes d'absorption Liq/ Sol d'après la classification de Gilles et coll (1960).



Annexe (I)

I.1 . Photo d'agitateur de solutions.



Annexe (J)

J.1. photo de spectrophotomètre UV-visible



Chapitre 2 : matériels et méthodes

1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant utilisé qui est dans notre cas le vert de malachite, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, liées aux procédés de traitement que nous avons utilisé à savoir : l'adsorption (traitement non destructeur) et la photolyse.

Dans notre travail, nous avons utilisé la photodégradation comme système de traitement d'eau polluée par un colorant cationique (le vert de malachite). Ce procédé nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile.

Dans cette optique, nous avons utilisé un support adsorbant naturel à base de montmorillonite avec du bleu de méthylène comme photosensibilisateur.

2 Réactifs utilisés :

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité les produits suivants :

- Le bleu de méthylène utilisé comme photosensibilisateur. $C_{16}H_{18}ClN_3S$.
- Le vert de malachite, comme polluant $C_{23}H_{25}ClN_2$.
- La montmorillonite Na en poudre comme adsorbant.

2.1 Description du polluant utilisé :

- vert de malachite :

Le vert de malachite (vert d'aniline ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de Vert de malachite provient du nom du carbonate minéral, la malachite. Il est employé pour traiter les parasites, les infections fongiques et bactériennes dans les poissons et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques. Cependant, en 1992, au Canada, on a montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Cependant, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert de

malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré en chimie. Le vert de malachite possède deux zones de virages, une en milieu très acide et l'autre en milieu très basique. [36].

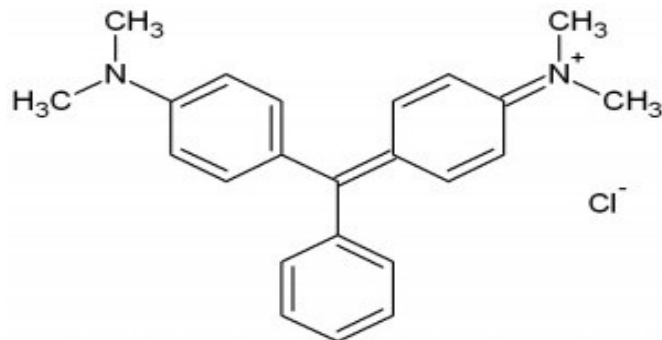


Figure 2.1. Structure du vert de malachite

Tableau 2.1. Caractéristiques du vert de malachite

Nom	vert de malachite
formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire	$364,911 \pm 0,023$ g/mol
Longueur d'onde	617 nm
pka	pKa ₁ : 1,3; pKa ₂ : 12,5
Solubilité	110g/l (H ₂ O, 24°C)

2.2 Adsorbant utilisé :

La montmorillonite fut découverte par D'amour Salve tat en 1847 dans la région de Montmorillon (vienne, France). Ces minéraux argileux sont connus avec le nom commercial « bentonite » qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans WYOMMING (USA) en 1883.[37]

Les montmorillonites sont des minéraux voisins des micas, elle est composée d'unité constituée de deux couches de silicium tétraédriques et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique.

L'une des propriétés les plus remarquables de la montmorillonite est leur grande capacité de gonflement résultant à la présence d'eau dans l'espace interfoliaire, ce gonflement est du aux forces électrostatiques de type de Van Der Walls qui sont vaincue par pénétration d'eau d'un autre liquide polaire dans le domaine interfoliaires. [38]

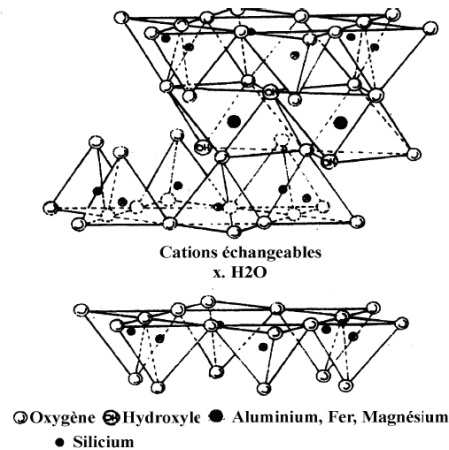


Figure 2.2. Structure de la montmorillonite.

2.2.1 Domaine d'utilisation de la montmorillonite:

Puisque la montmorillonite possède un gonflement important et une grande capacité d'échange elle a connu un champ d'application très varié, sont couramment employées en : chromatographique, papeterie, pharmacie (pour certaines préparations) , peinture et vernis (émulsionnant) ,épuration des eaux usées.

2.3 Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brulure, vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes (GHOSH et BHATTACHARYYA, 2002).

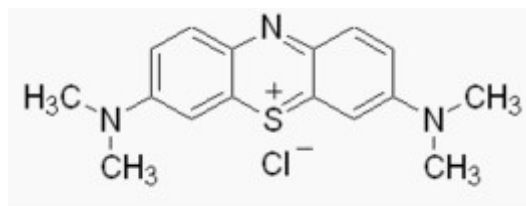


Figure 2.3. Structure du bleu de méthylène

Tableau 2.2. Caractéristiques du bleu de méthylène.

Nom	Bleu de méthylène
formule brute	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Masse molaire	319.852 ± 0,022 g/mol
Solubilité	50g/l (H ₂ O , 20°C)
Longueur d'onde	665nm

3 Dispositifs expérimentaux :

3.1 Méthodes de caractérisation :

3.1.1. Analyse spectroscopie infrarouge à transformée de fourier FTIR :

Les échantillons de montmorillonite ont été analysés par la spectroscopie IRTF afin de déterminer les groupes fonctionnels de surface et localiser les différentes bandes d'absorption caractéristiques de chaque matériau adsorbant de base. Les échantillons broyés finement ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr ultra pure.

3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux 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.2.1). 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 :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Eq. 2.1})$$

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.

3.1.3 Préparation du photo sensibilisateur:

Le bleu de méthylène est utilisé comme un photosensibilisateur avec la montmorillonite Na ; dans notre cas nous avons suivie la procédure donnée par R .Sasai , D.Sugiyama.[39].

La méthode consiste à préparer une solution de bleu de méthylène de concentration de 200 mg.L^{-1} . Une suspension de poudre de montmorillonite est mélangée avec un certain pourcentage massique (2% , 5% ,10% et 15%) de la suspension aqueuse du bleu de méthylène, la solution résultante est remuée , la poudre précipitée est récupérée et séchée.

Une suspension de 0.5% est préparée dans un bécher, c'est-à-dire on mélange 0,5g de montmorillonite avec 100 ml d'eau distillée sous agitation pendant un temps de 3heure. On met le bleu de méthylène dans une burette et on verse goutte à goutte le volume désiré selon le pourcentage utilisé sous agitation pendant une durée 4heures.

La suspension finale est centrifugée dans une centrifugeuse de type sigma à une vitesse maximale de 3600 tr /min pendant un temps 40min, la poudre précipitée est lavée 4 fois avec de l'eau distillée. La poudre finale lavé est alors récupérée dans une boîte pétri en verre et mit dans une étuve pendant toute la nuit à 40°C.

Le pourcentage de dégradation a été calculé par la loi suivante :

$$\% \text{ dégradation} = ((A_0 - A) / A_0) * 100 \quad (\text{Eq.2.2})$$

Avec :

A₀ :l'absorbance initiale.

A : l'absorbance finale.

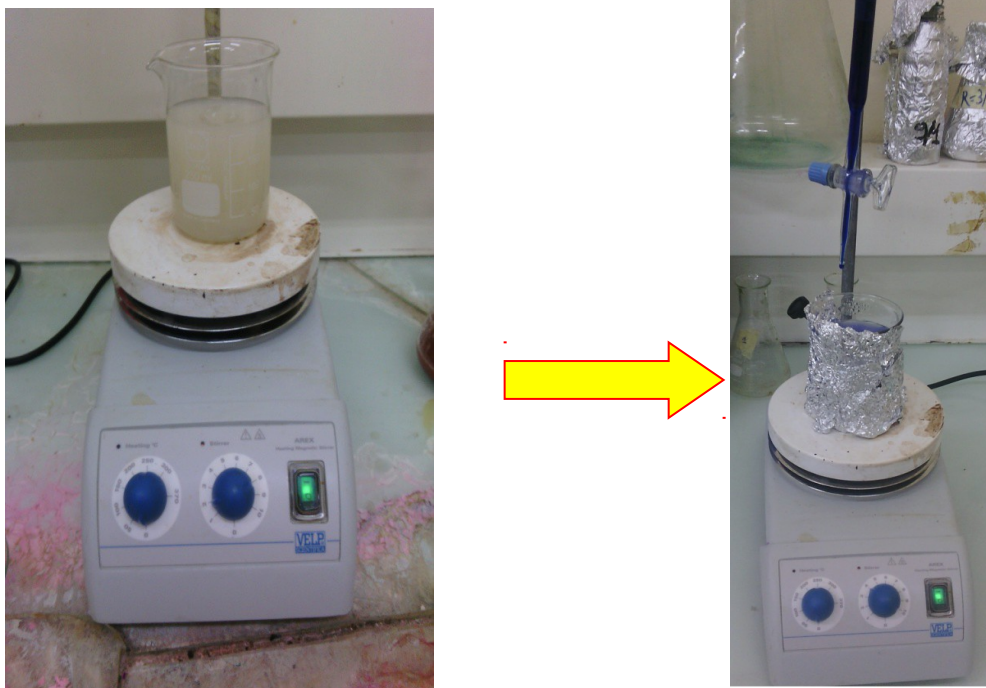


Figure 2.4. Photo montrant la préparation du photosensibilisateur.

3.2 Essais d'adsorption :

Les expériences se sont déroulées en « batch méthode » (dans des flacons fermés de volume de 250ml), à température ambiante (27°C) dans un secoueur à une vitesse de 200 tours/minute.

3.2.1 Cinétique d'adsorption :

Cette étude permet de suivre les variations de concentration du polluant en fonction du temps de contact dont l'objectif étant de déterminer le temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat (ou le temps de saturation) qu'il s'agit du temps à partir duquel la concentration résiduelle en polluant n'évolue plus.

Les essais d'adsorption pour le VM au pH du milieu aqueux (pH=7.5), sont réalisés, à température ambiante (27 °C), à l'aide d'un secoueur de type Edmund Buhler GmbH SM-30 sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250ml.

Le procédé consiste à préparer des masses de 0,1g avec 50 ml de la solution polluante de VM avec une concentration initiale égale à 5mg.L⁻¹. A des intervalles de temps variant entre 5min et 24 heures. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'ondes appropriée ($\lambda_{\max} = 617 \text{ nm}$) après avoir été filtré dans une centrifugeuse pendant 15min à une vitesse de 60 tr/min.

3.2.2 Etablissement de l'isotherme d'adsorption :

L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité d'adsorption.

A température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant Q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mg.L⁻¹).

Pour quantifier la relation entre Q_e et C_e , deux modèles vont être étudiés par les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Les essais sont réalisés par agitation de 50ml de la solution du polluant à 5mg .L⁻¹, avec des masses variant de 0.05 à 0.1g d'argile , dans des flacons fermé de 250ml , sous une

agitation constante de 200tr/min, pendant 1heure, à 27 °C, au pH optimum .Des volumes de chaque échantillon sont soutirés et filtrés .La concentration de la solution polluante est déterminé e à l'aide du spectrophotomètre UV-visible.

3.2.3 Effet du pH :

Le pH de la solution est un facteur déterminant de l'adsorption. Selon la nature du milieu (acide ou basique), le VM ne s'adsorbe pas de la même façon.

L'influence du pH sur l'adsorption du VM a été étudiée en faisant varier le pH de la solution de 4 à 9.

L'effet du pH est réalisé en utilisant un pH-mètre multi-paramètres de la marque (CRISON MM-40). Des échantillons d'argile de masse toutes égales à 0.1g sont mélangés avec 50ml de la solution polluante à 5mg.L⁻¹, dans des flacons de 250ml.

Le pH de la solution est ajusté en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de NaoH ou HCl. les mélanges sont ensuite agités pendant un temps d'une heure à 200tr/min, à 27°C.

Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde λ_{\max} après avoir été filtré.

3.2.4 Effet de la concentration en polluant :

Dans le but d'étudié l'effet de la concentration initiale en polluant, plusieurs essais ont été menés selon la démarche suivante :

Nous avons mis un volume de 50 ml de la solution du polluant de différentes concentrations variant de 5, jusqu'à 20mg/L, avec une masse de 0,1 g d'argile dans des flacons fermé de 250ml. L'ensemble a subit une agitation constante de 200 tr/min de temps variant de 5 min à 24h.

Les conditions opératoires suivantes sont maintenues constantes à savoir :

- pH de milieu : 9 pour les deux échantillons.
- La température : 27°C.
- La masse d'adsorbant : 0.1g.

3.2.5 Détermination de la quantité adsorbée :

Dans le but de déterminer la quantité adsorbée nous nous sommes basés sur la loi de bilan de matière entre le l'adsorbant et l'adsorbat. Ce bilan permet d'écrire l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Eq .2.3})$$

Avec : C_0 : la concentration initiale de la solution du VM (mg.L^{-1}).

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre en (mg.L^{-1}).

Q_t : la quantité adsorbée en un temps t en (mg.g^{-1}).

V : le volume de la solution du VM (L) .

m : la masse de l'adsorbant (g).

3.3 Préparation de couche mince d'argile avec la méthode sol-gel :

Le procédé sol-gel s'effectue à des températures basses, d'où leur originalité. Pour élaborer le dépôt d'argile par ce procédé, nous avons besoin d'utiliser les phases nécessaire suivantes à savoir :

- **Un précurseur** : Dans notre cas nous avons utilisé la montmorillonite Na, le choix se fait en fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer.
- **Un polymère** : le polymère utilisé c'est un hydrofuge liquide d'origine industriel.
- **Le solvant** : Dans le but d'avoir une suspension plus au moins stable nous avons utilisé l'eau distillée comme un solvant.



Figure 2.5. Photo de l'adsorbant utilisé (Montmorillonite + BM)

3.3.1 Préparation de la solution :

Dans un bécher de 25ml, nous avons mis une quantité d'eau distillée sous agitation magnétique à une vitesse moyenne et on verse peu à peu la montmorillonite additionné de bleu de méthylène. Le mélange ainsi obtenu est agité d'une façon continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Après avoir préparé la solution homogène à base d'argile et de bleu de méthylène, des quantités de polymère ont été ajoutées à la solution pour but d'aider le dépôt de la couche d'argile. Le mélange obtenu est alors laissé sous agitation continue pendant 1heure jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

3.3.2 Nettoyage des substrats :

Le choix et préparation des substrats sont essentiels pour permettre l'élaboration de couches minces de bonne qualité .leurs nettoyage est donc une étape très importante car la moindre impureté peut engendrer la contamination et le décollement des couches déposées : il faut éliminer toute trace de poussière. Il faut aussi vérifier l'état de la surface du substrat, qui ne doit comporter aucune rayure, ni de défaut de planéité. [40]

Dans notre cas et pour but de déposer la couche d'argile sous forme d'une couche mince, nous avons utilisé des substrats en verre. Il est indispensable de passer ces derniers au nettoyage.

3.3.3 Dépôt des couches minces :

Le type de dépôt choisi et le dip-coating (trempage-tirage) ; le dépôt s'effectue à l'aide d'un système de trempage.

La technique dip-coating (trempage-tirage) consiste simplement à plonger le substrat dans la solution préparée et le retirer afin d'obtenir une couche d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. À la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

Dans notre cas nous avons préparé un filme de 6 couche, après chaque tirage, le film a été séché par un séchoir pendant 5 à 10 min. A noter que le choix de nombre de couche ainsi que le temps de séchage est arbitraire.



Figure 2.6. dépôt de montmorillonite + BM par la technique dip-coating.

3.3.4 Séchage des couches mince :

L'opération du séchage des couches minces est une étape très importante et très délicate, elle est l'une des causes qui rend la réalisation d'un matériau solide difficile en raison des tensions interne apparaissant lors du séchage et pouvant entrainer la fissuration du matériau. Elle consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. [41]

Dans notre cas, le séchage s'effectue juste après le tirage, dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Cette étape a été suivie par une phase refroidissement des films à l'air libre à des températures ambiante 27°C.

Pour obtenir le décollement des films du substrat, nous avons mis le support obtenu dans l'eau distillée pendant 24 heures.



Figure 2.7. Séchage du film par le séchoir.

3.4 Procédés de photodégradation :

La photodégradation du VM est effectuée dans un réacteur qui est un bécher de 250 ml. L'émission du rayonnement visible est assurée par une lampe à travers une solution filtrante (1 mM de chromate de potassium K_2CrO_4 dans une solution aqueuse de carbonate de sodium Na_2CO_3 de concentration 0.22 M).

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 2.8. schéma de photodégradation.

La procédure utilisée pour l'étude de la photodégradation consiste à irradier un volume de 50ml de VM en présence du film avec une lampe émettant une lumière polychromatique visible ($\lambda >400$ nm). Les irradiations ont été effectuées à un pH égale à 9 et à température ambiante 27°C. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps variant de 5min et 180 minutes d'irradiation de lumière visible.

La dégradation du composé étudié a été suivie en mesurant l'absorbance du mélange réactionnel qui est effectuée à l'aide du spectrophotomètre uv-visible.

Des échantillons sont prélevés pendant la manipulation pour être analysés.

Conclusion :

L'objectif principal de ce présent travail était de faire une étude sur l'adsorption et la photodégradation d'un colorant cationique (vert de malachite) souvent utilisé dans l'industrie textile sous l'irradiation de lumière visible sur une couche mince de montmorillonite additionné de bleu de méthylène utilisé comme photosensibilisateur.

Au cour de cette étude, les adsorbant ont été caractérisés par deux méthodes (analyse spectroscopie infrarouge à transformeur de Fourier IRTF et analyse par diffraction des rayons X.

Les résultats obtenus par rapport à l'adsorption ont démontré que le taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience (60 minutes) et s'amointrit au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Ceci montre que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat .

D'après l'étude de l'influence du pH, on déduit que le pH optimal semble se situer à 9 pour les deux échantillons, aussi à un pH inférieur de cette valeur, le rendement d'élimination est assez faible.

L'étude de l'effet de concentration indique une augmentation de la capacité de rétention avec l'élévation de la concentration initiale.

La dégradation du vert de malachite présent initialement à 20mg/L sur la couche mince de montmorillonite additionné du bleu de méthylène a été de 65% pour trois heures sous l'effet de la lumière .de ce cas, on peut conclure que cette technique est efficace pour la dépollution des eaux.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents, les êtres les plus chers dans ma vie, sans qui je ne serais ce que je suis aujourd'hui, leurs encouragements et leurs sacrifices. Je ne pourrais jamais vous remercier comme vous le méritez. Je prie Dieu le tout puissant de vous garder auprès de nous et de vous donner la santé et la force pour terminer jusqu'au bout.

A ma très chère et tendre tante Soumia qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie.

A mon très chère Mehdi, mon unique et merveilleux frère.

A la mémoire de mes grands pères.

A mes grandes mères

A mes oncles, tantes, cousins et cousines

Pour le réconfort que tu m'as apporté et le courage que tu as insufflé, pour toi qui m'est très chère, a toi Adel qu'il me soit permis de te dédier ce manuscrit.

A mes chères amis : khewla, Asma, Noura, louiza, Imed, Mustapha, Amine, Younes, Hafid , Meriem, Warda, Ihsen, Temezight, Nedjla, Hassina, Rym, , Hadjar, Yesmine et Azzedine, qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce travail .

A ceux qui m'ont aidé dans ce travail : Karim, Souad, Mounira et Abderrazak, je vous remercie infiniment.

A tous ceux que je connais et je n'ai pas cité le nom.

Introduction :

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables, ils nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits).

Les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'organisation mondiale de la santé et l'union Européenne quand à elles ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA).

De leur côté, les chercheurs scientifiques de divers horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie, médecine,..) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollution impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée. Des chercheurs ont ainsi montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en polluants organiques présents dans l'eau. [1]

A l'heure actuelle, le charbon actif est considéré comme l'un des adsorbants les plus polyvalents et de nombreux travaux font ressortir son efficacité, mais son utilisation reste limitée à cause des difficultés de sa régénération et de son cout élevé.[1]. Une solution alternative consisterait à utiliser d'autres matériaux adsorbants efficaces et plus économiques. Notre choix a porté sur un matériau qui se trouve en abondance, c'est l'argile.

Depuis plusieurs décennies, un effort important de la recherche sur les nanomatériaux est consacré au développement et à l'amélioration des méthodes de synthèse. En effet, l'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique, l'optique, la catalyse ou encore la médecine.

De nombreuses méthodes de synthèse aussi bien physiques que chimiques ont été développées pour permettre l'obtention de tels matériaux. Dans ce contexte, les méthodes chimiques de synthèse, plus particulièrement celle de type sol-gel, très attrayantes car elles sont connues pour permettre de synthétiser, à basse température.

Le présent travail a pour objectif de réduire l'impact des colorants basiques comme le vert de malachite par la montmorillonite en utilisant la photodégradation et l'adsorption en utilisant un photosensibilisateur.

Une couche mince d'argile a été préparée par la méthode sol-gel. Elle présente l'avantage d'un faible coût, la possibilité d'obtenir un large éventail de la mise en forme avec des quantités contrôlées.

Il est subdivisé en 3 chapitres :

Le premier chapitre comporte 3 parties :

- La première est consacrée à une synthèse bibliographique qui présentera d'abord des généralités sur la pollution.
- La deuxième partie est réservée à la présentation de l'adsorption et la photochimie en générale.
- Enfin, la dernière partie présente l'étude des méthodes et des techniques d'élaboration de couche mince tout en détaillant la technique sol-gel qui est utilisée dans ce travail.

Le second chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus.

On termine notre travail par une conclusion générale.

Liste des figures

Chapitre 1

- Figure 1.1. Les réactions photo chimiques de type I et II de photosensibilisateur. 15
- Figure 1.2. Dépôt de couche mince par dip-coating :le substrat est immergé dans la solution et remonté à vitesse constante. 21

Chapitre 2

- Figure 2.1. Structure du vert de malachite. 25
- Figure 2.2. Structure de la montmorillonite. 26
- Figure 2.3. Structure du bleu de méthylène. 26
- Figure 2.4. Photo montrant la préparation du photosensibilisateur. 29
- Figure 2.5. Photo de l'adsorbant utilisé (Montmorillonite +BM). 32
- Figure 2.6. Dépôt de montmorillonite + BM par dip-coating. 34
- Figure 2.7. Séchage du film par le séchoir. 35
- Figure 2.8. schéma du procédé de photodégradation. 35

Chapitre 3

- Figure 3.1. Analyse IRTF de la M+BM et la M entre (400et 1600 cm^{-1}). 37
- Figure 3.2. Analyse IRTF de la M et la M+BM entre (2600et 400 cm^{-1}) 38
- Figure 3.3. Diffractogrammes de la M. 39

Figure 3.4. Diffractogrammes de la M+BM.	40
Figure 3.5. Cinétique de la photodégradation du vert de malachite en fonction du temps.	41
Figure 3.6. Cinétique d'adsorption du VM.	42
Figure 3.7. Effet du pH par la M.	45
Figure 3.8. Effet du pH par la M+BM.	45
Figure 3.9. Isotherme d'adsorption du vert de malachite par la M+BM.	46
Figure 3.10. Isotherme d'adsorption du vert de malachite par la M.	47
Figure 3.11. Cinétique de la concentration en fonction du temps du M+BM.	50
Figure 3.12. Cinétique des concentrations en fonction du temps de la M.	50
Figure 3.13. Photo du film de M+BM par méthode sol-gel.	51
Figure 3.14. Dégradation du vert de malachite en fonction du temps.	52

Liste des Tableaux

Chapitre 1

Tableau 1.1. principaux groupes chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante.	6
Tableau 1.2. les principales différences entre les deux types d'adsorption.	9

Chapitre 2

Tableau 2.1. Caractéristiques du vert de malachite.	25
Tableau 2.2. Caractéristiques du bleu de méthylène.	27

Chapitre 3

Tableau 3.1. Les constantes et les coefficients de corrélations du premier et second ordre pour la Met la M+ BM.	44
Tableau 3.2. Paramètres caractéristiques des modèles mathématiques Langmuir et Freundlich appliqué à l'isotherme pour les deux échantillons de montmorillonite.	48