

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

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté des Sciences

Département de Génie des Procédés

Laboratoire : EEDD 126



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Elaboration d'un nouveau matériau hybride à base
(d'argile organophile / polymère) par le procédé
Sol-Gel**

Présenté par :

BENSAIDANE IMENE

AHMED M'BAREK ASMA

Encadré par :

Dr B. CHEKNANE

Mme Z. ZEFFOUNNI

2017/2018

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير مادة جديدة مكونة من الطين المعدل و البوليمر و هذا لدراسة عملية التحلل الضوئي للصبغة العضوية (رودامين ب) على طبقات رقيقة (فيلم) ذات قاعدة طينية (مونتيم سوديوم) معدلة من اجل الحصول على مادة طينية جديدة (مونتيم سيتيلك تريميتيلاونيوم بروميد) والمقصود بهذه الخطوة تثبيت الصبغة العضوية هيماتوبورفيرين وفي الخطوة الثانية فمنا بصناعة طبقات رقيقة (فيلم) (طين/ البوليمر) باستعمال طريقة محلول هلام وكخطوة اخيرة وجهنا الصفيحة المنجزة سابقا باستخدام التحلل الضوئي من اجل القضاء على الصبغة العضوية (غودامين ب).

الكلمات المفتاحية: تحلل ضوئي ، رودامين ب ، طبقات رقيقة(فيلم) ، طين معدّل ، مادة طينية (مونتيم سيتيلك تريميتيلاونيوم بروميد) ، هيماتوبورفيرين ، طريقة محلول هلام.

Abstract

The objective of this work is the development of a new hybrid polymer / organophilic clay material for the study of the photodegradation of an organic dye (RB) on modified clay films. . The first step of the work is devoted to the preparation of the clay material (Mt-Na) modified by bridging of a surfactant (CTAB) followed by a series of characterization by physical methods (DRX, FTIR, MEB, XRF), this step purpose of fixing an organic dye (HP) as a photosensitizer by the adsorption process. Follows , in the second step we developed a film (PVC / Mt-CTAB-HP) by the Sol-Gel process, as a last step the developed film is used in the process of adsorption and photodegradation to eliminate our cationic dye (RB).

Key words: photodegradation, adsorption, rhodamine B , modified clay, clay material (Mt-CTAB), surfactant, Hematoporphyrin, film, Sol-Gel process.

Résumé

L'objectif du présent travail est l'élaboration d'un nouveau matériau hybride polymère/argile organophile pour l'étude du processus de la photodégradation d'un colorant organique (R.B) sur des films à base d'argile modifié. La première étape du travail est consacrée à la préparation du matériau argileux (Mt-Na) modifiés par pontage d'un tensioactif (CTAB) suivi par une série de caractérisation par des méthodes physique (DRX, FTIR, MEB,XRF), cette étape à pour but de fixé un colorant organique (HP) comme un photosensibilisateur par le procédé d'adsorption, Ensuite, dans la deuxième étape nous avons élaboré un film (PVC/Mt-CTAB-HP) par le procédé Sol-Gel, Comme une dernière étape le film élaboré est utilisé au procédé de l'adsorption et la photodégradation afin d'éliminer notre colorant cationique (R.B).

Mots clés: photodégradation,adsorption, rhodamine B, argile modifié, matériau argileux (Mt-CTAB), tensioactif, Hematoporphyrin, film, procédé Sol-Gel.

REMERCIEMENTS

Tous d'abord nous remercions notre grand Dieu tout puissant ALLAH de nous avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail.

On tient aussi à remercier nos chers PARENTS qui nous ont encouragées dans la poursuite de nos études, ainsi que pour leurs aides, leur compréhension et leur soutien.

Nos reconnaissances s'adressent au Docteur B. Chekane, notre promoteur, pour la confiance qu'il a bien voulue nous accorder en nous proposant ce sujet, et d'avoir suivi son élaboration avec un grand soin ; nous tenons à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

On voudrait à présent, exprimer nos remerciements les plus respectueux à notre co-promotrice Mme Z. Zeffouni, pour l'aide et les précieux conseils dont nous avons bénéficiés tout au long de la préparation de ce mémoire.

On remercie tous les membres de jury, d'accepter de juger notre travail. Sans oublier les enseignants qui nous ont aidés et les responsables des laboratoires du département de génie des procédés.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à nos AMIS et tous ceux qui nous ont aidés à la réalisation de ce modeste mémoire.

TABLE DES MATIÈRES

RESUMÉ.....	i
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	viii
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS	ix
INTRODUCTION.....	01
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	03
I.1 Introduction.....	03
I.2. Les argiles	04
I.2.1. Généralités sur les argiles	04
I.2.2. Structure des argiles.....	04
I.2.3. Classification des argiles.....	04
I.2.4. La montmorillonite	05
I.2.5 Structure de la montmorillonite.....	05
I.2.5.1. Caractéristiques physiques des montmorillonites.....	06
I.2.5.2 .La capacité d'échange cationique CEC	06
I.2.5.3 La surface spécifique	06
I.2.5.4 Propriétés de gonflement.....	07
I.3. Argiles modifiées.....	07
I.3.1 Les argiles activées.....	07
I.3.2 Les argiles organophiles	07
I.4. l'adsorption sur les argiles	08
I.4.1. Définition de l'adsorption.....	08
I.4.2. Synthèse bibliographique	10
I.5. Cinétiques d'adsorption.....	11
I.6. Généralités sur les matériaux hybrides polymère-argile.....	12
I.6.1 Introduction	12
I.6.2. Définitions des matériaux hybrides.....	12
I.7. Procédé Sol-Gel.....	13
I.7.1. Généralités	13
I.7.2. Principe du procédé Sol-Gel	14
I.7.3 Les réactions du procédé sol-gel.....	14
I.7.4. Les Différentes méthodes de dépôt des films.....	15
I.7.5. Les Avantages et les inconvénients du procédé Sol-Gel.....	15
I.8. Les réactions de photosensibilisation.....	17
I.8.1 Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation.....	17
I.8.2. Propriétés idéales d'un photosensibilisateur.....	18
I.9. La photodégradation.....	18

I.9.1. Définition	18
I.9.2. les Procédé d'Oxydation Avancé POA	18
I.9.3. Procédés basés sur la photolyse.....	19
I.9.4. Travaux antérieurs relatifs à la photodégradation des polluants organiques en solution aqueuse	19
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	22
II.1. Introduction	22
II.2. Propriétés des produits utilisés.....	22
II.3. Préparation des films.....	23
II.3.1. Traitement organophile de la Mt-Na par le CTAB.....	25
II.3.2. Incorporation de HP comme photosensibilisateur.....	25
II.3.2.1 Préparation de la solution mère de HP.....	25
II.3.2.2. préparation de la solution d'étalonnage	25
II.3.2.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	25
II.3.2.3.1. Cinétique d'adsorption (effet de temps)	26
II.3.2.4. calcul des quantités adsorbées.....	27
II.4. Méthodes de caractérisation de différents supports solides préparés	28
II.4.1. Diffraction des rayons X.....	28
II.4.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	29
II.4.2.1. Préparation de l'échantillon	29
II.4.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)	30
II.4.4 La fluorescence X	30
II.5. Préparation des films.....	30
II.5.1.préparation de la solution des films	31
II.5.2. Dépôt des films	31
II.6. Procédés de photodégradation.....	32
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION.....	34
III.1 Introduction	34
III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile	34
III.2.1. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB).....	34
II.2 .2: Analyse spectroscopique Infrarouge a transformé de Fourier (FTIR).....	35
III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	37
III.2.4. Fluorescence des Rayons X (XRF)	38
III.3. Etude de la cinétique d'adsorption.....	39
III.3.1. Effet de temps.....	39
III.3.2 Effet de la masse d'argile.....	39
III.3.3. L'effet de photosensibilisateur HP sur l'adsorption du polluant RB.....	40
III.4. Application de la photodégradation de la rhodamine B sur les films minces.....	41
III.4.1. Mécanisme de la photodégradation.....	42
CONCLUSION.....	43
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Représentation des couches octaédriques et tétraédriques.....	05
Figure I.2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.[10]...	06
Figure I.3 : Représentation des phénomènes de transport, transfert et d'interaction dans une structure poreuse [19].....	10
Figure I.4 : Réactions photochimiques de type I et II faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état triplet suite à son activation par la lumière [43].....	17
Figure II.1 : Structure chimique de HP.....	22
Figure II.2 : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.....	24
Figure II.3 : Schéma de la préparation de la Mt-CTAB.....	25
Figure II.4 : Photo de secouer utilisé pour l'agitation.....	26
Figure II.5 : Photo du spectrophotomètre UV-visible.....	26
Figure II.6 : Les solutions préparées à base de Mt-CTAB avec différents rapports massiques de HP.....	28
Figure II.7 : Photo de support (Mt-CTAB-HP).....	28
Figure II.8 : Le film élaboré (PVC / Mt-CTAB-HP).....	31
Figure II.9 : Pompe à injection d'air (O ₂).	32
Figure II.10 : Procédé de la photodégradation appliqué.....	33
Figure III.1 : Images MEB montrant la morphologie de l'adsorbant A: Mt-Na.....	34
Figure III.2 : Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants B: Mt-CTAB C: Mt-CTAB-HP.....	35
Figure III.3 : Spectre IR du Mt-CTAB.....	35
Figure III.4 : Spectre IR du Mt-CTAB-HP.....	36
Figure III.5 : Résultat DRX du Mt-Na.....	37
Figure III.6 : Résultat DRX de la Mt-CTAB.....	37
Figure III.7 : La composition chimique du Mt-CTAB-HP.....	38
Figure III.8 : L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de temps de contact de $Q=f(t)$ la Mt-CTAB –HP.....	39
Figure III. 9 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant.....	40

Figure III.10 : L'évolution des rendements de l'adsorption de RB sur les films par différentes masse de HP en fonction du temps.	41
Figure III.11 : Production d'oxygène singulet par photosensibilisation.....	42

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Compositions chimiques de la bentonite utilisée.....	23
Tableau II.2 : Propriétés des produits utilisés.....	23
Tableau III.1 : Les bandes FTIR de vibrations et de déformations de la MT-CTAB et MT-CTAB-HP.....	35
Tableau III.2 : Les valeurs des distances interfoliaires d_{001} de ces échantillons.....	38
Tableau III.3 : La composition chimique du Mt-CTAB-HP.....	38
Tableau III.4 : Rendement de la photodégradation de HP.....	41

LISTE DES ABREVIATIONS

- CTAB : cétyl trémithyl ammonium.
- CEC : capacité d'échange Cationique.
- DRX: Diffractomètre de rayons X.
- DMF :diméthyleformamide.
- FRX : Fluorescence des rayons X.
- HP : Hematoporphyrin.
- IRTF : Infra Rouge à Transformé de Fourier.
- Mt-Na : montmorillonite sodique.
- MEB : Microscopie électronique à balayage.
- M : masse de l'adsorbant(g).
- P.O.A : procédés d'oxydation avancés.
- PVC : polychlorure de vinyle.
- PAF : perte aux feux
- Q : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).
- RB : rhodamine B.
- Sol-Gel : solution-gélification.
- T-O : couche tétraédrique – couche octaédrique
- UV-Vis : ultraviolet- visible
- V : volume de la solution (L)

INTRODUCTION

INTRODUCTION GENERALE

La pollution et la contamination des eaux causées par les déchets industriels nécessitent une attention particulière. L'industrialisation cause de sérieux problèmes environnementaux qui affectent de près ou de loin la santé et le bien être de l'homme.

Les effets indirects et nocifs sur la santé humaine sont liés à la contamination des eaux par des polluants peu biodégradables qui se concentrent et peuvent se stocker dans les organismes vivants (les poissons par exemple). Nous retrouvons les colorants, les produits phytosanitaires, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux lourds.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Les colorants sont résistants à la dégradation et leur présence dans l'eau peut être dangereuse pour les êtres humains et pour les organismes aquatiques même à très faible concentration.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [1].

Le traitement par la photodégradation est de plus en plus utilisé pour son efficacité dans l'abattement des micropolluants organiques ou minéraux. A base d'un photosensibilisateur qui va être fixé par la technique d'adsorption en mettant en jeu des interactions électrostatiques adsorbant-adsorbé.

Parmi les matériaux utilisés actuellement dans le domaine d'adsorption, sont des matériaux poreux notamment les argiles, sont considérées aujourd'hui comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur coût faible et d'autres propriétés spécifiques [2,3].

Les argiles sont des matériaux remarquables de par leur ubiquité et leur réactivité. Leur taille nanométrique et leur structure en feuillets offre une grande surface spécifique vis-à-vis de l'adsorption et leur confère un rôle crucial dans la rétention d'un grand nombre de polluants d'origine industriel [4].

L'argile utilisée dans ce travail est la montmorillonite sodique. Cette matière a été appliquée pontée par le surfactant Céthyl Triméthyl Ammonium de Bromure (CTAB).

Le but de ce travail est d'élaborer un nouveau matériau hybride à base d'argile organophile (Mont-CTAB) supportée sur un film de polymère (PVC), par la technique Sol-Gel. L'insertion d'un photosensibilisateur (Hématoporphyrine) dans les espaces interfoliaires d'aluminosilicate (Mont-Na) catalyse les réactions chimiques de photodégradation.

De façon général, le plan de cette mémoire s'articulera de la manière suivante :

En premier lieu (chapitre 1), nous avons présenté les différentes définitions relatives aux argiles, à l'adsorption, à la technique Sol-Gel, et à la photodégradation.

La seconde partie (chapitre 2) sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisées dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des différentes matrices préparées, de quantification des solutés et les protocoles expérimentaux utilisés seront aussi présentés.

La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats relatifs à:

- ❖ Caractérisation des supports solides par DRX, MEB, FTIR et XRF. Ces méthodes pourraient, en effet, nous éclairer sur les éventuelles coexistences [argile pontée au CTAB et au hématoporphyrine].
- ❖ Modélisation de la cinétique d'adsorption sur différents paramètres (le temps et la masse).
- ❖ Test d'application à la photodégradation sur des films de différents pourcentages de HP.

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

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Le problème de la pollution des eaux représente sans aucun doute l'un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel. Celle-ci se définit comme une dégradation de la qualité des eaux causée par des matières diverses toxiques d'origine organiques (colorants, ..) et ou inorganiques (métaux lourds,...).

La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.

Les techniques de dépollution varient selon les substances ciblées (molécules organiques, cations métalliques, particules de tailles nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des polluants et la nature finale des déchets.

Dans ce contexte, plusieurs techniques telles que l'adsorption, la filtration ou la séparation membranaire sont utilisées pour séparer les polluants de différentes natures. Ces techniques sont basées sur l'utilisation de plusieurs types de matériaux adsorbants tels que les argiles.

Les argiles se caractérisent par une structure microporeuse qui leur confère un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Elles sont employées en tant que matériaux brutes ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Bien que l'adsorption reste l'un des procédés les plus utilisés actuellement dans l'élimination des polluants organiques, la photodégradation, quant à elle, semble être une méthode envisageable et efficace pour décontaminer les eaux. Elle est économique avec un faible coût et a un impact positif sur l'environnement [6].

Afin d'éclaircir le phénomène de la photodégradation dans le système de la dépollution de l'eau, nous nous proposons de présenter dans ce qui suit quelques notions et théories relatives au phénomène d'adsorption sur les argiles, aux procédés Sol-Gel (élaboration des matériaux composites Argile/Polymère) et à la technique de photodégradation.

I.2. Les argiles

I.2.1. Généralités sur les argiles

L'argile est un matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets). Elle est plastique à l'état humide et se durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [7].

Les argiles se caractérisent par d'importantes surfaces spécifiques et d'excellentes propriétés d'échanges de cations ainsi qu'une large disponibilité dans la nature. Elles sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques [8,9]. Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisées dans les industries du papier, des produits cosmétiques, des produits pharmaceutiques (fabrication des médicaments, tels que : Smecta et Bedelix) et dans le domaine de la dépollution des eaux.

I.2.2. Structure des argiles

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi donc, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques

- **Couche tétraédrique**

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène (O) et le centre par un atome de silicium (Si), comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{3+}

- **Couche Octaédrique**

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes (O) et des groupements hydroxyles (OH), conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

I.2.3. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres telle que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,.....).

Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles. Ainsi donc, on distingue deux grandes classes [7] suivantes :

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

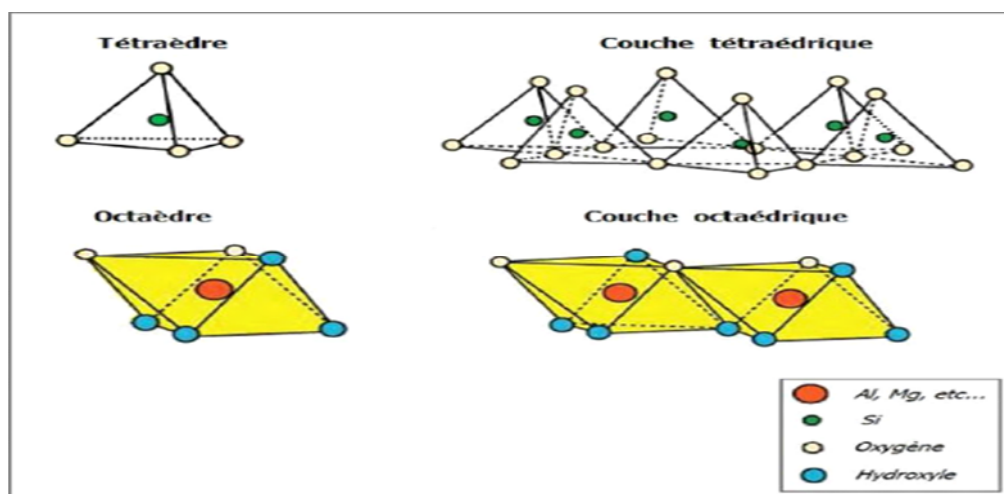


Figure I.1 Représentation des couches octaédriques et tétraédriques

I.2.4. La montmorillonite

Parmi tous les phyllosilicates existants, la montmorillonite reste l'une des plus répandues à la surface du globe. La montmorillonite fût découverte par D'amour Salve tat en 1847 dans la région de Montmorillon (Vienne, France). Ces minéraux argileux sont connus SOUS le nom commercial «BENTONITE» qui dérive d'une roche trouvée dans le FORT BENTON dans WYOMING (USA) en 1883 [9].

La montmorillonite est un minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté, de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$, et appartenant au groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates.

Elle est appelée aussi terre de Sommières.

I.2. 5 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparées par des molécules d'eau. Les paramètres de la maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques. Le cristal est monoclinique :

$$a= 5,18\text{Å} \quad b= 8,95 \text{Å} \quad c= 5,12 \text{Å} \quad \beta= 90^\circ$$

Sa formule simplifiée est : $4 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

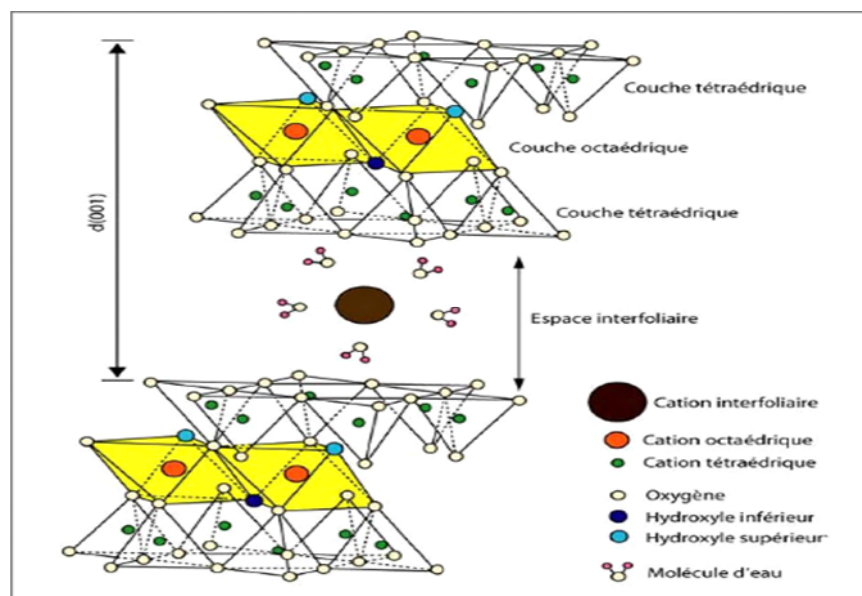


Figure I.2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.[10]

I.2.5.1. Caractéristiques physiques des montmorillonites

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales :

- Leurs multiples possibilités d'échanges ioniques ;
- Leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement ;
- Leurs formes et leur surface spécifique.

I.2.5.2 .La capacité d'échange cationique CEC

La capacité d'échange cationique (CEC) indique la capacité d'une argile à échanger des cations interfoliaires. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile (meq/100g). La capacité d'échange cationique de la montmorillonite oscille entre 70 et 120 meq/100 grammes.

I.2.5.3 La surface spécifique

Les montmorillonites possèdent des surfaces très importantes couplées à une très grande anisotropie. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère initial hydrophile en caractère hydrophobe et organophile. Cette modification est facilitée par l'aptitude au gonflement de montmorillonites.

I.2.5 .4 Propriétés de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets avec l'eau jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [11].

I.3. Argiles modifiées

Dans le but de valoriser les matériaux naturels, les minéraux argileux peuvent être modifiés afin d'améliorer leurs propriétés adsorbantes. Ces modifications qui sont de types physicochimiques, basées essentiellement sur l'échange ionique, conduisent généralement, selon la nature de la modification, non seulement à l'obtention d'adsorbants hydrophobes, mais aussi à des catalyseurs hétérogènes. On peut citer l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation à l'acide, la calcination,...., etc.

I.3.1 Les argiles activées

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs [12,13]. Elle commence d'abord par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire, suivie par la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} par les protons H^+). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [14].

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'application de ces nouvelles générations de matériaux adsorbants dans la dépollution des eaux et comme catalyseurs ou supports catalytiques dans l'industrie.

I.3.2 Les argiles organophiles

Le traitement organophile est un échange cationique. Les cations compensateurs inorganiques naturellement présents dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés

par des cations organiques porteurs de chaînes alkyles (des surfactants), les surfactants les plus couramment utilisés sont les ions alkylamines.

Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant, non seulement, l'argile organophile mais augmente sa distance interfoliaire et donc son affinité d'adsorption envers les molécules organiques.

La littérature scientifique montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles dans le domaine des nanocomposites et dans les procédés d'adsorption [15].

I.4. l'adsorption sur les argiles

I.4.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible. Elle peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interactions faibles de type Van der Waals et permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant et le composé gazeux (ou liquide) qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, des forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

➤ La physisorption

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant. La plupart des procédés d'adsorption séparatifs étant basés sur la physisorption. L'adsorption physique est un phénomène réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) qui résulte de l'attraction entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 k cal/mol ; [16].

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et non spécifique, donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant, alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat. Ce processus d'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire.

➤ **La Chimisorption**

L'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, conduit à la modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Les molécules directement liées au solide par des liaisons chimiques d'activation sont les seules à être concernées par ce type d'adsorption, [17,18].

L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 kJ/mol. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

Le phénomène d'adsorption se compose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.[19]

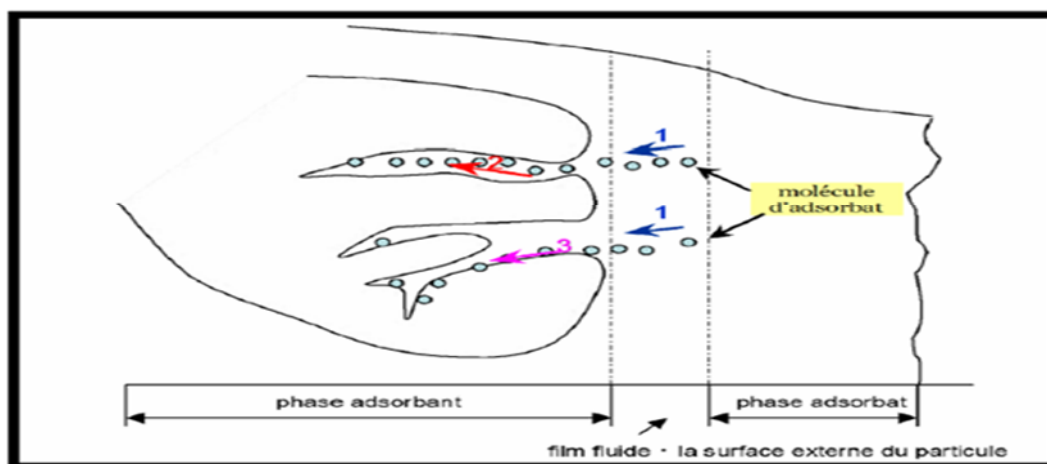


Figure I.3 : Représentation des phénomènes de transport, transfert et d'interaction dans une structure poreuse [19]

I.4.2. Synthèse bibliographique

De façon générale, les différents travaux relatifs à l'adsorption d'un colorant ont mis en évidence l'influences de certains paramètres comme le pH, la concentration, la nature de l'adsorbant et les caractères hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, El Guendi et al, 1995, se sont intéressés à l'adsorption respectivement du bleu basique 69 et du rouge basique 22 sur des montmorillonites insérées par des tensioactifs [20]. Ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribué au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

Koh et Dixon, 2001 [21,22] étudièrent l'adsorption du benzène, du toluène et du phénol sur des montmorillonites, des zéolites et des séricites organophiles.

Leur conclusion était que le benzène, le toluène et le phénol avaient des capacités à s'adsorber sur ces matériaux suivant l'ordre montmorillonite > zéolites > séricites.

De leur côté Yilmaz et al, 2004 [23] ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium (bromures de tétradécyle triméthyleammonium et d'hexadécyletriméthyle ammonium). Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol.

Bouberka et al, 2007 [24] ont préparé une bentonite modifiée par le bromure de cétyltriméthyle, ils ont montré que la capacité d'adsorption de cette bentonite modifiée vis-à-vis du colorant de Benzopurpurin 4B (Rouge 2) augmente de 109,89 à 153,84 mg/g avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C.

En 2008, Sennour et al [25] ont étudié l'adsorption du chlorobenzène sur une bentonite modifiée par activations chimique et thermique (100-500°C). La montmorillonite modifiée par activation thermique a montré une capacité d'adsorption plus forte que la montmorillonite chimiquement activée.

Y. El Mouzdahir et al 2010, [26] se sont intéressés à l'adsorption d'un colorant basique (le bleu de méthylène BM) sur une argile modifiée thermiquement (300°C, 2h) et chimiquement par l'acide nitrique (0.5 mol/dm³). Ils ont montré que la capacité d'adsorption de l'argile brute est de 350 mg/g, après l'activation thermique et chimique par l'acide nitrique, la capacité d'adsorption augmente jusqu'à 500 mg/g.

Manjot Toor, Bo Jin, 2012 [27] étudièrent l'adsorption du Rouge Congo (RC) sur trois adsorbants à base de montmorillonite : une montmorillonite modifiée par le traitement thermique (TA), une montmorillonite modifiée par l'activation avec l' HCl (0.1 M) à 30°C (AA) et une montmorillonite modifiée par la combinaison entre les deux traitements (ATA). L'étude a conclu que la montmorillonite ATA possède une grande capacité d'adsorption (d'environ 95%) par rapport aux deux autres matrices.

Les études effectués par H. He et al en 2014 [28] qui concerne la préparation et la caractérisation des argiles organophiles afin d'évaluer les différentes propriétés de la montmorillonite organophile et leur comportement vis-à-vis la dépollution de, ils ont constaté que l'échange cationique de la montmorillonite (CEC) et l'espace basal des argiles organophile dépend de la nature et de la concentration des cations d'ammonium quaternaire (CAQ).

I.5.Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et adsorbat. Le processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable puisqu'il donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

I.6.Généralités sur les matériaux hybrides polymère-argile :

I.6.1 Introduction :

Les argiles de type bentonite sont très utilisées dans de nombreux produits industriels telles que les céramiques, les peintures, les revêtements... etc. L'adsorption de macromolécules sur la surface de ces matériaux modifie leurs propriétés et leur donne un grand pouvoir d'adsorption pour la rétention des déchets de polymère et de colorants.

La modification des argiles par les polymères suscite un très grand intérêt puisque les suspensions d'argile sont des adsorbants très efficaces pour les polymères présents dans les déchets liquides [29].

L'utilisation des argiles a fait l'objet de plusieurs études dans la rétention des colorants par les argiles [30]. L'adsorption ou l'enrobage des polymères neutres par des supports minéraux (gel de silice, alumine, etc..) ont été largement étudiés [.....].

Par contre, les études portant sur la modification des bentonites utilisant des polymères organiques sont relativement nouvelles [31-32].

I.6.2. Définitions des matériaux hybrides

Un nanocomposite est défini comme étant un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. La notion de nanocomposite est complétée par Sanchez [33] qui définit les matériaux hybrides de la façon suivante : "Nous appellerons matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel l'une au moins des composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres.

Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères, des agrégats, voire des particules.

Ces matériaux sont donc des nanocomposites, voire des composites à l'échelle moléculaire.

Ces hybrides peuvent être classés selon plusieurs critères : ainsi selon la composition chimique, Sanchez distingue les matériaux organiques ou minéraux dopés, comportant une composante majoritaire, des systèmes hybrides organiques-inorganiques où les fractions massiques des différents composants sont du même ordre de grandeur. On peut aussi les classer selon la nature des interactions entre les différents constituants. Cet auteur propose deux grandes classes :

_ **La classe I** : correspond à des systèmes où les interactions entre les constituants sont faibles, de type Van der Waals, liaison hydrogène ou électrostatique.

_ **La classe II** : correspond à des systèmes où les constituants organiques et minéraux sont liés chimiquement par des liaisons covalentes ou iono-covalentes.

I.7.Procédé Sol-Gel

I.7.1. Généralités

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

Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines telle que l'encapsulation. Mais c'est dans la réalisation de dépôt en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

✓ **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 est constitué d'un réseau d'oxyde qui se gonfle au contact du solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide et non déformable [34].

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 à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.
- **Voie métallo-organique** ou **polymérique** : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

I.7.2. Principe du procédé Sol-Gel

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

I.7.3 Les réactions du procédé sol-gel

✓ La synthèse du « sol »

Un sol est défini comme étant une dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales. La synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse.

• 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 formation du « gel »

Par la suite, on peut faire évoluer le « sol » par le biais de réactions de condensation en un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel ». Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alcojel.

• 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 : [35]



I.7.4. Les Différentes méthodes de déposition des films

Le procédé sol-gel permet de mettre le matériau final sous diverses formes, parmi lesquelles les monolithes (matériaux massifs) et les films minces

Différentes techniques permettant la formation d'une couche homogène en phase liquide sont recensées dans la littérature.

Le choix de la méthode de dépôt dépend essentiellement des caractéristiques du substrat (sa géométrie, sa taille, ...).

Les quatre principales techniques de dépôt dans le cadre du procédé sol-gel sont les suivantes :

- **Trempe-Séchage (Le dip-coating)**

Cette méthode consiste à plonger le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante pour obtenir un film d'épaisseur uniforme [36]. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler le long du substrat (drainage). A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux. Ce procédé peut se diviser en cinq étapes : l'immersion, le début du tirage, le dépôt, le drainage, et l'évaporation.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressées à ce type.

- **L'enduction-Centrifuge (Le spin-coating)**

Cette méthode consiste à déposer une goutte de solution sur un substrat en rotation. Au cours de la rotation, le liquide se répand à la surface et le solvant s'évapore.

- **Enduction lamellaire (Le roll-coating)**

Le substrat défile sur un rouleau dont une partie baigne dans la solution [37]. Ce procédé permet de traiter de grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans le domaine industriel.

- **Pulvérisation (Le spray-coating)**

Ce procédé consiste à générer un brouillard de solution et à l'amener jusqu'au support où il se dépose [37]. La solution est pulvérisée sur le substrat préchauffé qui se déplace perpendiculairement au jet à une vitesse constante.

I.7.5. Les Avantages et les inconvénients du procédé Sol-Gel

- **Les avantages**

- ✓ Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur

- ✓ Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithiques avec des propriétés spécifiques
- ✓ Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- ✓ Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

- **Les inconvénients**

- ✓ Cout des précurseurs alcoxydes élevé.
- ✓ Maitrise 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.

Plusieurs travaux ont été réalisés en utilisant la méthode sol-gel. Parmi eux nous citons :

Attalah .M, [38] a préparé et a caractérisé des couches minces de SiO_2 par voie sol-gel, à partir d'une solution de (tétra-éthyle-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 a résulté que l'augmentation de la température de recuit améliore l'adhérence de la couche. Les couches minces sont transparentes dans le visible et opaques dans l'UV et ceci quel que soit la température et le nombre de trempages.

De leur côté, N.E. Demagh, S.Chettouh, A.Guessoum, [39] ont étudié et caractérisé des dépôts de couches minces par sol-gel sur le cœur des fibres optiques. Pour ces dépôts, ils ont utilisé des matériaux à base de zinc, titane et de silice. Leurs dépôts ont été faits par la méthode dip coating à l'aide d'un système de tirage vertical à vitesse réglable. Les traitements thermiques ont été réalisés dans un four tubulaire à température variante de 450 à 600 °C.

D'autre part, Chellouch .S, [40] ont élaboré des couches minces de ZnO et de ZnO dopées avec de l'aluminium (0% à 5%) par voie sol-gel. Les échantillons ont été calcinés dans différentes températures et leur caractérisation a été faite par la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV visible, EDX (composition chimique) et la microscopie à force atomique (AFM). La DRX a permis de confirmer la formation de ZnO, quant à la caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible, elle a montré que tous les films

présentent une transmission optique supérieure 80% dans le visible. Le dopage avec 2% d'Al présente une résistivité minimale.

I.8. Les réactions de photosensibilisation

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [41].

Le composé sensibilisateur est une molécule qui absorbe les photons peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci. Les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [42].

I.8.1 Généralités sur les mécanismes de photosensibilisation

Les mécanismes de photosensibilisations sont initiés par l'absorption de lumière ($h\nu$) par un photosensibilisateur (HP), qui sous l'effet de cette irradiation, passe à un état excité (HP^*). En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition.

Selon la définition établie par Foote, le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactions (Figure I.4).

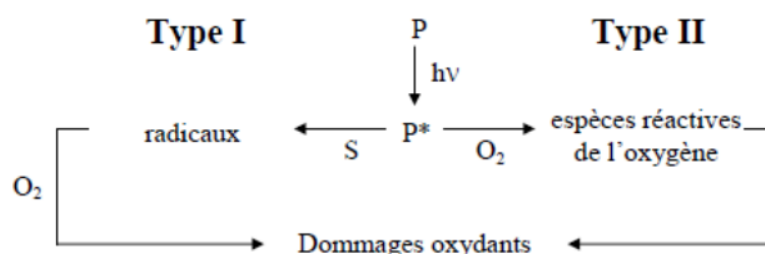


Figure I.4 : Réactions photochimiques de type I et II faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état triplet suite à son activation par la lumière [43].

I.8.2. Propriétés idéales d'un photosensibilisateur

Les propriétés idéales d'un photosensibilisateur [44] :

- Toxicité du photosensibilisateur à l'obscurité nulle ou faible,
- Bonne sélectivité tumorale, clairance rapide de façon à limiter la photosensibilisation des tissus sains,
- Composition constante, de préférence pure et facile à synthétiser,
- Rendement quantique en état triplet élevé,
- Absorption dans la région rouge du spectre de la lumière visible permettant d'augmenter la profondeur d'irradiation.

I.9. La photodégradation

I.9.1. Définition

La photodégradation est la dégradation d'une molécule causée par l'absorption de photons, en particulier ceux émis par le Soleil et correspondant aux rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge.

Plusieurs mécanismes de la photodégradation sont rencontrés à savoir :

I.9.2. les Procédé d'Oxydation Avancé POA

Les procédés d'oxydation avancée POA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète [45].

L'ensemble des TOA est basé sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles OH° sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant.

On peut distinguer quatre types de procédé d'oxydation avancée POA :

- (1) procédés basé sur la photolyse (U.V, U.V/H₂O₂;

- (2) procédés base sur l'ozonation (O_3 , $O_3/U.V$ O/H_2O_2 , $O_3/ H_2O_2 /U.V$;
- (3) procédés base sur la réaction de Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2 , $Fe^{2+}/ H_2O_2/U.V$; $Fe^{3+}/ H_2O_2/U.V$; électron Fenton) ;
- (4) procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteur.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière U.V, le pH, la température..etc. La composition du milieu doit être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la composition des OH° par des composés organique et/ou inorganique [45].

Dans le cadre de cette recherche nous nous somme intéressée au procédé basé sur la photolyse dans la présence des irradiations U.V.

I.9.3. Procédés basés sur la photolyse

Les rayonnements U.V sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls soit combinés avec des systèmes oxydantes.

- **Irradiation U.V**

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière U.V, de nombreuses molécules sont, soit directement détruite soit par la photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains polluants organiques qui absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région U.V. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse [45].

I.9.4. Travaux antérieurs relatifs à la photodégradation des polluants organiques en solution aqueuse

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

Afin de parvenir à une meilleure élimination et décomposition du n-nonylphénol (Np) de l'eau polluée ($<1 \text{ mg / l}$), Ryo.S et al [46], ont synthétisé et caractérisé, en 2002, une argile hydrophobe (HpC) intercalée avec un photosensibilisateur qui est la phtalocyanine de cuivre (CuPC). Les résultats de cette étude ont montré que ce catalyseur hybride HpC/CuPC a complètement éliminer les molécules Np en les adsorbant à partir de la solution aqueuse par l'interaction hydrophobe entre les chaînes alkyle du Np et les cations CTA^+ dans les espaces interfoliaires. Ensuite, de manière significative, les molécules adsorbés Np sont décomposées en quinonemethane par l'oxygène singulet produit par la réaction de photosensibilisation des molécules CuPC excité par une lumière visible de 620 nm.

Eloïse.M et al, en 2006 [47] ont étudié la photodégradation du 4-nitrophénol (4-Np) sous une irradiation de lumière visible dans un milieu aéré, en présence de tetrasulfophtalocyanine de zinc (ZnPCS_4), octacarboxyphtalocyanine de zinc ($\text{ZnPC}(\text{COOH})_8$) et un ZnPC sulfoné contenant un mélange de différents dérivés sulfonés ($\text{ZnPCS}_{\text{mix}}$), comme photocatalyseurs. Les résultats de cette étude ont montré que le $\text{ZnPcS}_{\text{mix}}$ est le catalyseur le plus efficace en terme de rendement quantique le plus élevé pour la photodégradation de 4-Np et la stabilité du catalyseur. Toutefois $\text{ZnPC}(\text{COOH})_8$ se dégrade facilement au cours de la catalyse, mais il a un rendement quantique supérieur ($\Phi_{4\text{-Np}}$) pour la photodégradation de 4-Np que le reste des complexes

REMACHE.W a étudié en 2011 [48] la dégradation de polluants organiques photoinduite par l'hématite (minéral naturel Algérien) en milieu aqueux hétérogène selon quatre systèmes : hématite / UV, hématite /acide oxalique / UV, hématite / H_2O_2 / UV, hématite / TiO_2 / UV. Les deux polluants choisis pour cette étude sont : le 2-chlorophenol et le 4-chlorophenol. Ces deux substrats ont une photoréactivité différente, résultant de la position de l'atome de chlore dans la molécule. Les études réalisées au cours de ce travail ont montré l'efficacité d'hématite à photoinduire la dégradation des substrats étudiés sous irradiation solaire, cependant les cinétiques de dégradation sont très lentes sous irradiation monochromatique à 365 nm.

Sarah Miller K. en 2012 [49] a étudié la dégradation de Fenton du 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) à des pH neutres avec des concentrations différentes de fer. Dans cette étude, au maximum 44% du TNT a été éliminé avec 0,75 et 1 mM de fer. La réaction de dégradation du TNT a cessé après 1,5 minute en raison de la précipitation du fer à des valeurs de pH proche de la neutralité.

En 2014 Drozd D. et ses collaborateurs [50] se sont intéressés à synthétiser et caractériser un nouveau type de matériau hybride qui est obtenu par une intercalation d'un photosensibilisateur cationique, Phtalocyanine de cuivre (CuPC) dans une argile modifiée (CTA/Mont) contenant des nanocristaux de TiO_2 . Ils ont étudié à la fois les capacités d'adsorption et d'oxydation photocatalytique sous irradiation de lumière visible vis-à-vis d'un composé organique toxique qui est le Bisphénol A (BPA). Les résultats ont montré que le matériau hybride préparé a adsorbé une quantité suffisante de BPA par l'interaction hydrophobe entre BPA et de l'espace intercalaire du CTA/Mont. Les produits finaux de la photodégradation étaient CO_2 , H_2O .

Des études effectués par Goto T. et al en 2015 [51] concernant la préparation d'un matériau hybride par une intercalation d'un complexe métallique photosensibilisateur, le tris (2,2'-bipyridine) ruthénium (II) dans les espaces interfoliaires d'un phyllosilicate afin d'obtenir un film photocatalyseur hybride transparent, ce film est appliqué sous une irradiation de lumière visible pour photodégrader et décomposer l'acide acétique en milieu aqueux. Les résultats montrent que le temps de la réaction peut être changé en modifiant le débit d'écoulement pour obtenir des rendements de réaction souhaités.

Goto T. et al en 2016 [52] se sont intéressés à utiliser un matériau hybride pour photodégrader le benzène en phénol (oxydation photocatalytique) dans un milieu aqueux sous une irradiation de la lumière visible. L'addition du phénol à la solution initiale du benzène a été efficace pour améliorer le rendement de la réaction et la sélectivité du produit. Ils concluent que le rendement maximal de la photodégradation du benzène sous une irradiation de lumière visible la lumière visible est $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ et la sélectivité du phénol 72 et 96%, respectivement, lorsque les concentrations initiales du benzène et du phénol sont 600 et 83 000 ppm.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Il est important de rappeler que le but de cette étude consiste à l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau hybride (polymère/ argile organophile) appliqué dans la photodégradation des colorants textile sous une irradiation de lumière visible.

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les différents modes opératoires suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux, ensuite nous décrivons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos matériaux à savoir le microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) , la fluorescence des rayons X (XRF), la spectrométrie UV-Visible et la cinétique d'adsorption.

II.2. Propriétés des produits utilisés

Le réactif utilisé au cours de cette étude est le photosensibilisateur hematoporphyrine (HP), ces caractéristiques sont :

-Formule brute ($C_{34} H_{38} N_4 O_6$)

-Masse molaire : 589.70 (g/mol)

- Longueur d'onde maximal : $\lambda_{max} = 398$

-Structure :

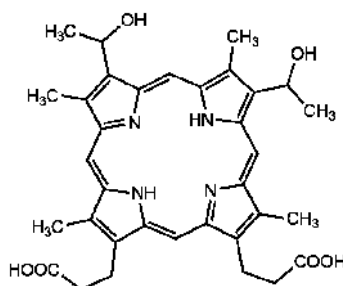


Figure II.1 : Structure chimique de HP.

La montmorillonite-Na utilisée dans toutes les expériences de ce travail a été obtenue après purification de la bentonite qui est extraite du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le Tableau 2.1 suivant [53] :

Tableau II.1 : Compositions chimiques de la bentonite utilisée.

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

Les différents produits utilisés dans cette expérience sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II.2: Propriétés des produits utilisés.

Produits	Formules	Puretés
Cétyl triméthyl ammonium de bromure (CTAB)	$(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$	98%
Polychlorure de vinyle (PVC)	$(C_2H_3Cl)_n$; n=700à1500	97%
N, N-diméthyleformamide (DMF)	C_3H_7NO	69%
Ethanol (alcool éthylique)	C_2H_6O	96%
La rhodamine B (R.B)	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	98%

II.3. Préparation des films

II.3.1. Traitement organophile de la Mt-Na par le CTAB

La méthode utilisée pour rendre l'argile organophile est l'échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire du Mt-Na obtenue par purification de l'argile brute selon le protocole de Bouras [54].

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

L'arrangement moléculaire détermine la distance interfoliaire d_{001} .

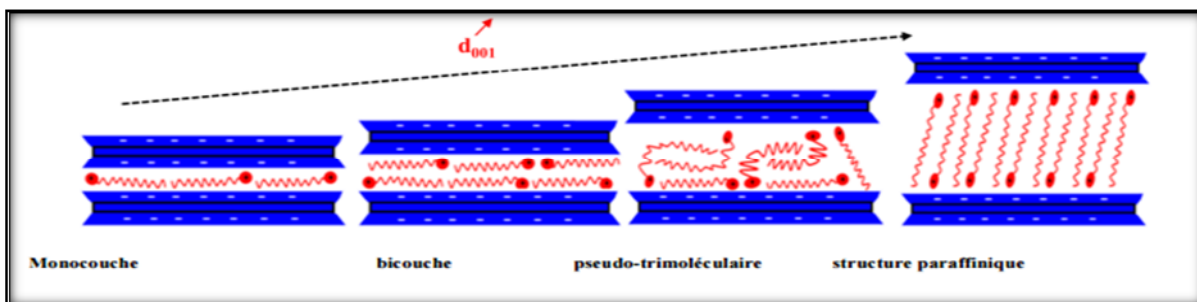


Figure II.2 : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.

La procédure suivie dans le traitement organophile de la montmorillonite sodique (CEC=89 meq/g) est basée sur l'intercalation des molécules du tensioactif cationique (CTAB) dans les espaces interfoliaires de la Mt-Na selon les conditions opératoires de Bhattachar ya S.S. and M andot Aadhar [55]

La manipulation consiste à préparer une suspension de 5 g de la Mt- Na dans 500 ml d'eau distillée, sous agitations pendant 24 h à température ambiante.

D'autre part nous avons préparé une solution de CTAB de concentration de 0.03M (1.09 g dans 100 ml). Cette dernière est ajoutée progressivement à la solution précédente sous agitation pendant 12 h, à température ambiante.

Après, nous avons filtré en utilisant une pompe sous vide. Le précipité obtenu est ensuite ajouté à 50 ml d'eau distillée sous agitations pendant 4 h.

La montmorillonite organophile est ensuite lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de CTAB.

Le support obtenu noté Mt-CTAB est ensuite séché dans l'étuve à 60°C pendant 24 h. Enfin, la poudre est broyée et tamisée sur un tamis de 53 μm .

Afin de mieux illustrer le protocole, nous présentons le schéma suivant :

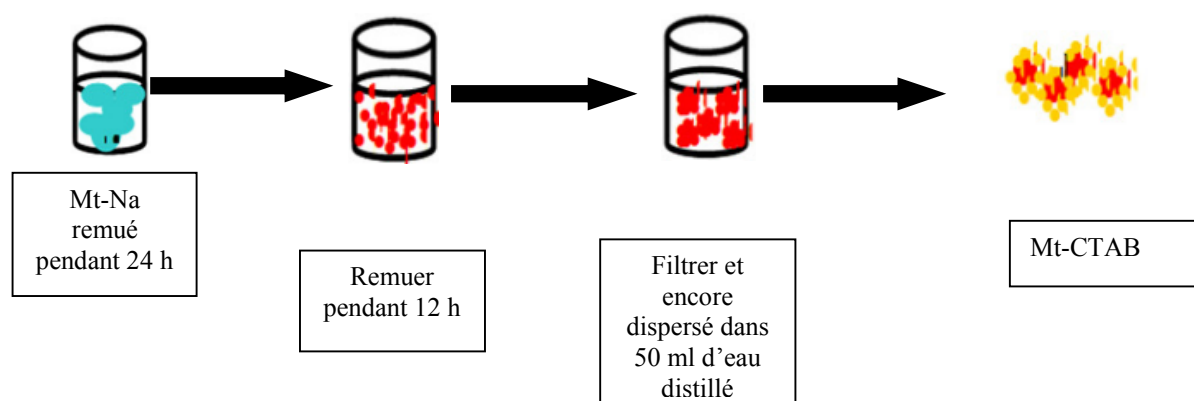


Figure II.3 : Schéma de la préparation de la Mt-CTAB.

II.3.2. Incorporation de HP comme photosensibilisateur

II.3.2.1 Préparation de la solution mère de HP

La solution mère du (HP) avec une concentration de 3.6 mg/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de (HP) avec de l'éthanol pour solubiliser.

II.3.2.2. préparation de la solution d'étalonnage

La spectrométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative simple d'application, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Pour calculer la concentration du (HP) qui reste après l'adsorption, nous avons élaboré une droite d'étalonnage ($\text{Absorbance (DO)} = f(C)$) à partir des solutions de concentrations connues du composé à doser.

Au cours de l'analyse des solutions, si la valeur de l'absorbance se trouve hors de la linéarité, les solutions seront diluées.

II.3.2.3. Protocoles expérimentaux d'adsorption

Les expériences se sont déroulées en batch (dans des flacons fermés de volume de 250ml), à température ambiante dans un secoueur à une vitesse de 150 tr/min.

Afin d'optimiser le protocole d'incorporation de HP dans l'argile, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres à savoir : la masse de l'adsorbat/ l'adsorbant, le temps de contact.

II.3.2.3.1. Cinétique d'adsorption (effet de temps)

L'étude de l'adsorption d'un polluant organique sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption.

Les expériences se sont déroulées dans une série des flacons de 250 ml, chaque flacon contient un volume constant : $v=10\text{ml}$ de la solution mère de l'hamatoporphyrine de concentration de 3.6 mg/l et avec une masse constante : $m=10\text{mg}$ de l'adsorbant la montmorillonite sodique. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un secoueur de vitesse de 150 tr.min^{-1} qui permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions.

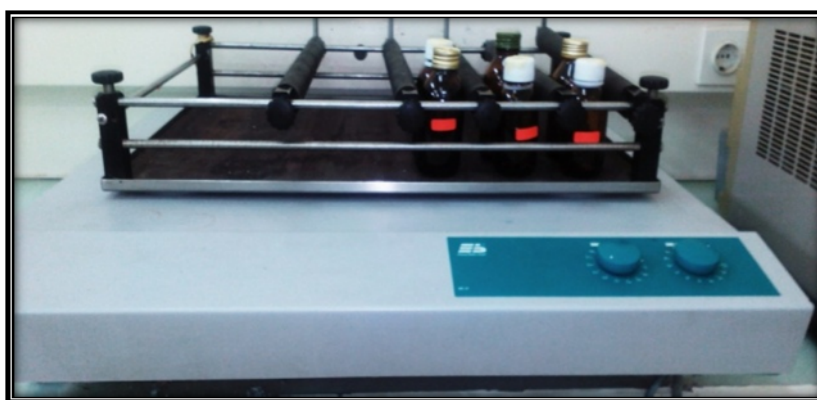


Figure II.4 : Photo de secouer utilisé pour l'agitation.

Nous avons varié le temps des prélèvements pour suivre notre cinétique à chaque instant "t" un échantillon est filtré puis analysé par un spectrophotomètre UV-visible de longueurs d'onde maximale $\lambda_{\text{max}}=398\text{nm}$.



Figure II.5 : Photo du spectrophotomètre UV-visible.

II.3.2.4. Calcul des quantités adsorbées

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

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq .II.1})$$

Où les paramètres suivants représentent :

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

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

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

V : le volume de l'adsorbat (L).

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

La cinétique d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(t)$.

Après l'obtention du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, nous avons préparé des échantillons a base de Mt-CTAB avec différents rapport massiques de HP (2%, 5%, 10%, 15%, 20%) pour la préparation des films.

Par exemple pour la poudre qui contient 2% de HP, nous avons mélanger 2 mg de HP dans 100ml de l'éthanol sous agitation dans le secoueur pendant une nuit a une vitesse de 150 tr/min après nous avons ajouté 100 mg de Mt-CTAB sous la même vitesse d'agitation pendant 3h.

Après la préparation des solutions, nous avons filtrés les solutions et séché le produit récupérer dans une étuve à température de 40°C pendant 12h.



Figure II.6 : Les solutions préparées à base de Mt-CTAB avec différents rapports massiques de HP

Enfin, nous avons récupéré notre produit sous forme d'une poudre (Mt-CTAB-HP) pour la préparation des films.

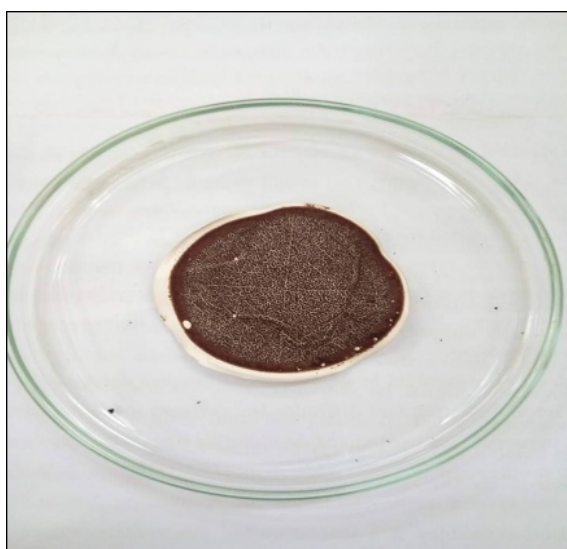


Figure II.7 : photo de support (Mt-CTAB-HP).

II.4. Méthodes de caractérisation de différents supports solides préparés

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique,

ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h,k,l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg.

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad \text{EqII.2}$$

D'où :

n : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X (nm),

d_{hkl} : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h,k,l, (Å°),

θ : Angle de diffraction (°).

II.4.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode qui complète bien celle de la diffraction des rayons X. Cette technique est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quelque soit l'état physique du système étudié. [56]

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type "Perkin-Elmer Fourier Transform 310". Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse ; la préparation de la pastille consiste à diluer l'échantillon dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie.

II.4.2.1. Préparation de l'échantillon

La préparation dépend de l'appareil utilisé : on peut soit analyser directement le composé pur soit le solubiliser dans un solvant (pour un liquide) ou le disperser dans un solide (pour un solide) avant l'analyse. Dans notre travail, on a préparé une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse dans laquelle on a dispersé le catalyseur à analyser.

II.4.3. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et les catalyseurs. Le principe de cette technique est basé sur la forte interaction entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir des grossissements pouvant aller jusqu'à 30 000 fois. L'appareil utilisé est un microscope de type Philips XL30 équipé d'un canon à émission de champ.

L'analyse de la morphologie et la structure de la surface des catalyseurs ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage de type Zeiss Ultra plus. La poudre des catalyseurs préparés a été directement collée sur un scotch carbone double face [57].

II.4.4 La fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse chimique pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges solides ou liquides.

En spectroscopie de fluorescence X, l'échantillon à analyser est irradié par un faisceau de rayons X ou bombardé avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes puissent être ionisés (ils perdent un électron) et émettre à leur tour un rayonnement dans le domaine des rayons X appelé rayonnement de fluorescence X [58].

II.5. Préparation des films

La poudre finale est lavée puis récupérée dans une boîte à pétri en verre et séchée dans une étuve pendant toute une nuit à 40°C. On récupère l'argile (Mt-CTAB-HP) après le séchage, puis on tamise avec un tamis de diamètre de 53µm. Le procédé sol-gel s'effectue à des températures ambiantes, 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 l'argile (Mt-Na) contenant un photosensibilisateur (HP), le choix se fait en fonction du type de l'échantillon que l'on veut élaborer.

Un polymère : On utilise le PVC, c'est un polymère thermoplastique, amorphe ou faiblement cristallin.

Le solvant : Dans le but d'avoir un taux de gonflement d'argile modifiée, nous avons utilisé le N, N-diméthylformamide ou DMF comme solvant

II.5.1. Préparation de la solution des films

Dans un bécher de 50 ml, nous avons mis 5 ml de solvant (DMF), on verse peu à peu la montmorillonite additionné de CTAB et de l'hématoporphyrine (HP) sous agitation magnétique à une vitesse moyenne pendant 15min jusqu'à l'obtention d'une suspension homogène.

D'autre part, nous avons dissout 0.1g de polymère le Polychlorure de vinyle (PVC) dans un volume de DMF sous agitation jusqu'à dissolution totale du polymère. Après on mélange délicatement les deux solutions, et on laisse agiter pour l'homogénéisation.

II.5.2. Dépôt des films

Pour la déposition des films, on a choisi la technique d'étalement. Nous avons étalé notre suspension sur des boites à pétri.

On récupère les films après un séchage de 12h dans une étuve à une température égale à 40°C.



Figure II.8 : le film élaboré (PVC / Mt-CTAB-HP)

II.6. Procédés de photodégradation

La photodégradation consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader.

En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit directement détruites par photolyse, soit activées par les photons. Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour le traitement de certains colorants. En effet, de part leur caractère aromatique, les colorants absorbent la lumière du soleil dans le visible et dans la région UV. Par la suite, ils peuvent être rapidement dégradés par photolyse.

La photodégradation du HP est effectuée dans 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 mise sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel. L'alimentation de la solution en O_2 est assurée par une pompe à injection d'air.



Figure II.9 : Pompe à injection d'air (O_2).

La procédure utilisée pour l'étude de la photodégradation consiste à irradier un volume de 50ml de rhodamine-B (RB) d'une concentration de 4mg/l en présence d'un film avec une longueur d'onde λ_{max} 553 nm, par une lampe émettant une lumière polychromatique visible ($\lambda > 400$ nm) sous agitation continue. Les irradiations ont été effectuées à une température ambiante 27°C.

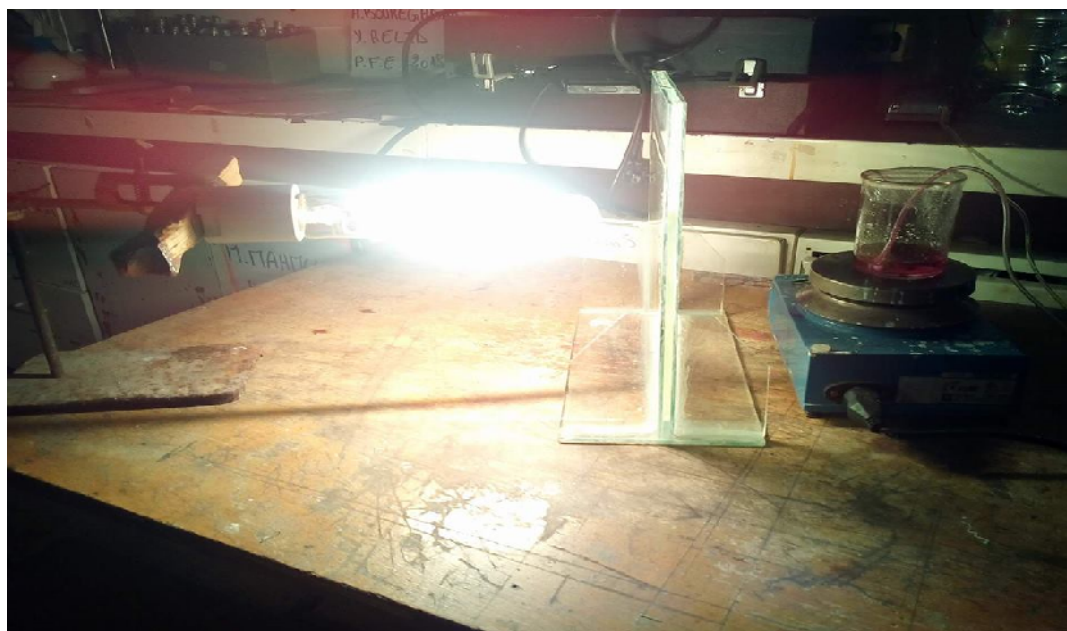


Figure II.0. Procédé de la photodégradation appliqué.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1 Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter les résultats obtenus relatifs à la caractérisation et à l'application de la photodégradation d'un colorant par un matériau hybride PVC/argile/HP.

III.2. Caractérisation physico-chimique de l'argile

La caractérisation de la montmorillonite organophile modifiée par l'hématoporphyrine notées Mt-CTAB-HP est effectuée par les méthodes (DRX, IRTF et MEB) afin d'évaluer leurs propriétés structurales et physico-chimiques. À la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis-à-vis de la photodégradation du polluant la rhodamine B (R-B).

III.2.1. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

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

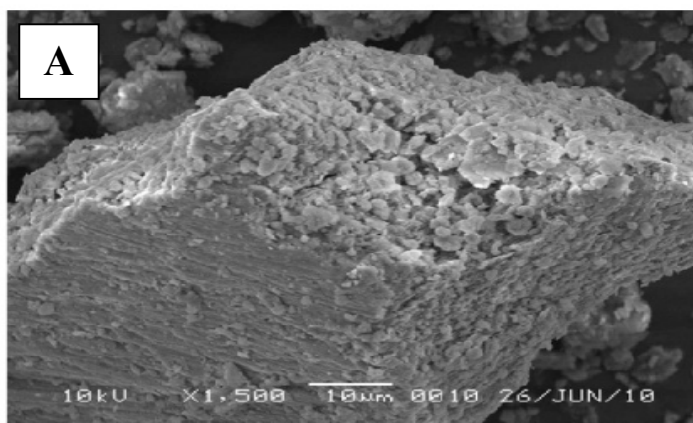


Figure III.1. Images MEB montrant la morphologie de l'adsorbant

A: Mt-Na

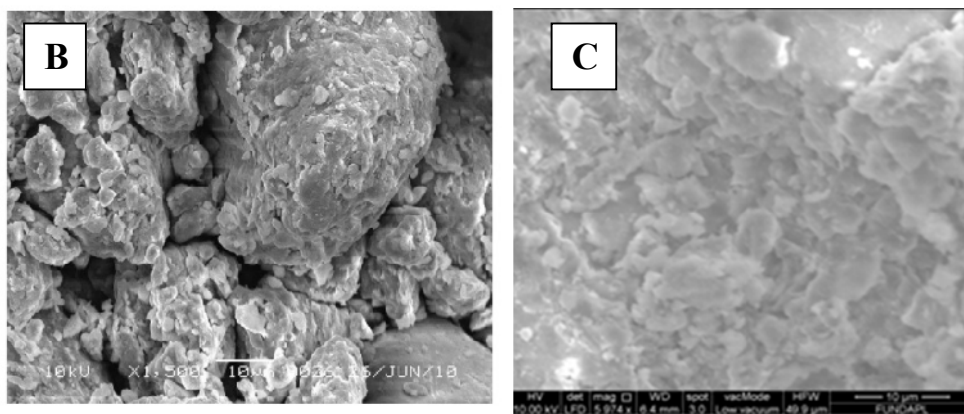


Figure III.2. Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants

B: Mt-CTAB **C:** Mt-CTAB-HP

Les clichés MEB obtenus pour les poudres Mt-Na, Mt-CTAB et Mt-CTAB-HP sont représentés dans les figures : figure III.1 et figure III.2.

L'image de la montmorillonite sodique Mt-Na et la Mt-CTAB montre une microstructure hétérogène de forme irrégulière et contiennent de nombreux bords de différentes tailles.

L'insertion du HP dans les galeries interfoliaires mène à une morphologie régulière et ordonnée, confirmant la bonne insertion du HP.

II.2 .2: Analyse spectroscopique Infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectués à l'aide d'un appareil de type « Perkin Elmer » piloté par un micro- ordinateur, dans la gamme des longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de pastille de KBr.

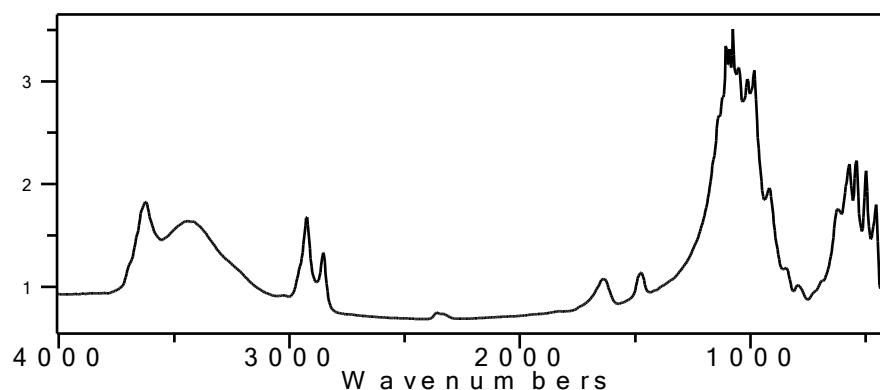


Figure III.3. Spectre IR du Mt-CTAB.

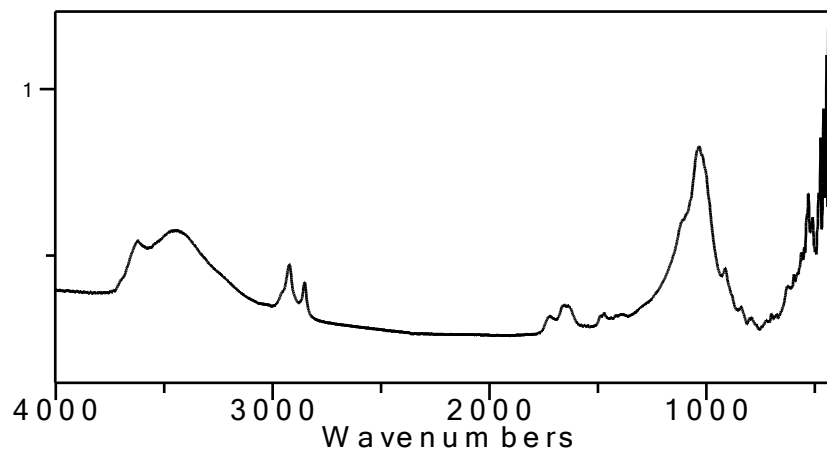


Figure III.4. Spectre IR du Mt-CTAB-HP.

L'examen de ces spectres fait apparaître les bandes d'adsorption données dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Les bandes FTIR de vibrations et de déformations de la MT-CTAB et MT-CTAB-HP.

Les bandes cm^{-1} Mt-CTAB	Les bandes cm^{-1} Mt-CTAB-HP	Interprétations
3417-3624	3447-3620	Vibration d'élongation de la liaison O-H
2853-2924	2851-2921	Vibration d'élongation de la liaison CH
2360		Liaison Si-H
	1718	Vibration d'élongation de la liaison C=O
1474-1638	1470-1636	Vibration d'élongation de la liaison C=C
1105-1136	1033-1093	Vibration d'élongation de la liaison C-N
918-983	912	Vibration de déformation de la liaison C-H
790	794	Liaison Si-O-Al
622	622	Liaison N-H
489	480	Liaison Si-O-Si

III.2.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de l'analyse par DRX de deux matrices adsorbantes sont présentés sous formes diffractogrammes expriment l'intensité du faisceau en fonction de l'angle 2θ et sont montrés dans les figures suivantes :

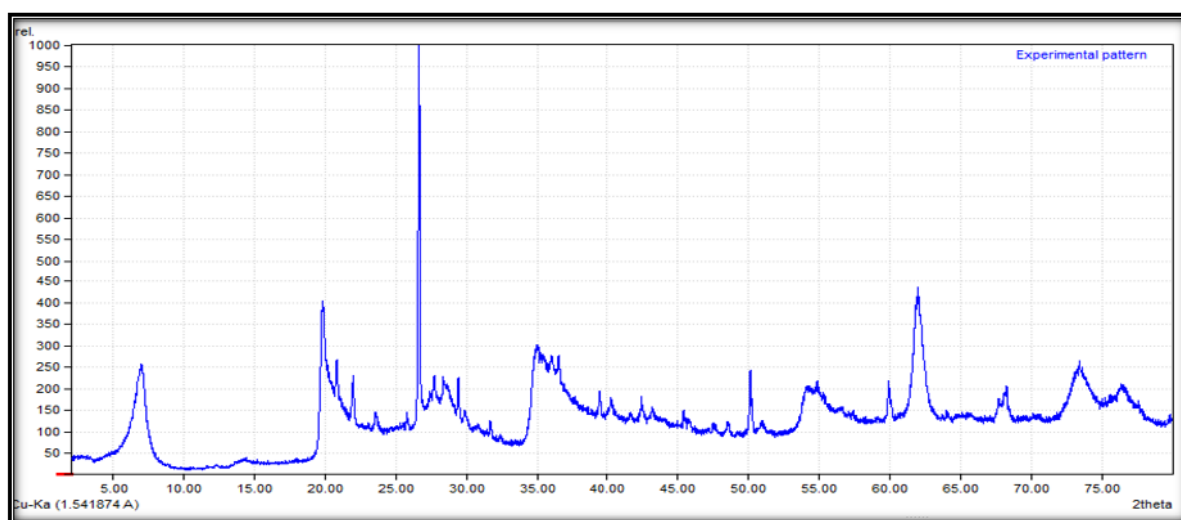


Figure III.5. Résultat DRX du Mt-Na

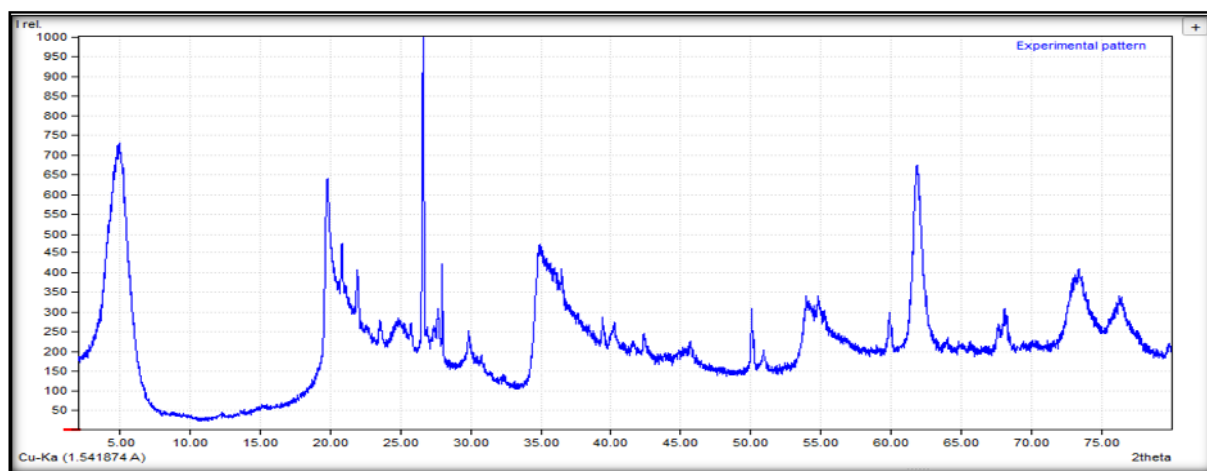


Figure III.6. Résultat DRX de la Mt-CTAB.

Pour les argiles, le spectre DRX montre le pic de diffraction du plan basal [001] d'empilement des feuillets qui peut être relié directement à l'espace entre feuillets d. donc

le déplacement du pic attribué de $2\theta = 7$ vers le $2\theta = 5$ traduit alors par le gonflement de l'argile par le tensio-actif CTAB [59].

On constate que la distance inter feuillet de la Mt-Na ($d = 19,6 \text{ \AA}$) est plus grande à celle de l'argile non modifiée ($d = 12,4 \text{ \AA}$) qui est due à l'insertion du CTAB.

Les résultats des distances basales pour chaque type d'argile sont mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les valeurs des distances interfoliaires d_{001} de ces échantillons.

Type d'argile	Mt-Na	Mt-CTAB
Distance basale (\AA)	12.4	19.6

III.2.4. Fluorescence des Rayons X (XRF)

L'analyse fluorescence X a permis d'évaluer les pourcentages des différents composants contenus dans la montmorillonite intercalée par le CTAB et l'HP.

La composition chimique du matériau est illustrée dans le tableau III.3

Tableau III.3. La composition chimique du Mt-CTAB-HP

Spectrum: film argil

Element	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (3 Sigma)
		[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
silicium	K-series	2229	3.65	3.65	1.77
carbone	K-series	5121	64.10	64.10	72.64
aluminium	K-series	2861	5.35	5.35	2.70
oxygène	K-series	1469	26.91	26.91	22.89
Total:		100.00	100.00	100.00	

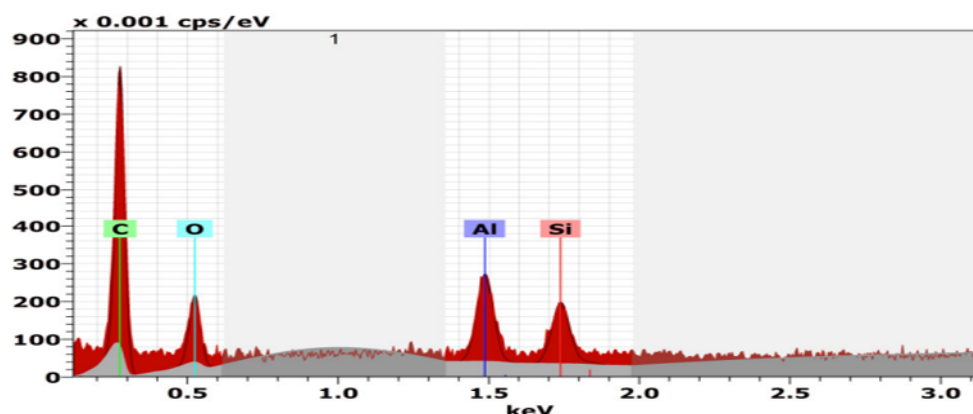


Figure III.7. La composition chimique du Mt-CTAB-HP

Les résultats de l'analyse FX montrent que l'argile modifiée se compose essentiellement de 72.64% de carbone qui provient du CTAB et l'HP, et de 22.89% de l'oxygène

III.3. Etude de la cinétique d'adsorption

III.3.1. Effet de temps

Le facteur du temps de contact entre l'adsorbant/ adsorbat est important dans le phénomène d'adsorption.

Les résultats des expériences de l'effet de temps sur la quantité adsorbée de l'HP sur la Mt-CTAB sont rassemblés dans la figure III.8

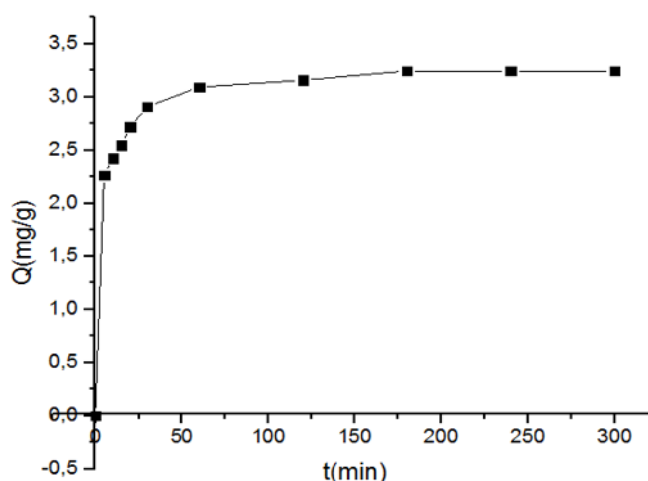


Figure III.8. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de temps de contact de $Q=f(t)$ la Mt-CTAB –HP

La figure III.8. Montre que la quantité adsorbée du HP augmente rapidement au début du processus puis lentement pour atteindre l'équilibre avec une adsorption efficace au bout d'un temps optimal d'adsorption de 3h. Au-delà de ce temps, la quantité adsorbée, reste constante pour former un palier. Les molécules de HP sont de taille moyenne et peuvent facilement aller vers les pores internes jusqu'à leur saturation.

III.3.2 Effet de la masse d'argile

Pour déterminer l'effet de la masse d'argile (Mt-Na) sur l'adsorption, on a varié la masse de l'argile de 10mg jusqu'à 40 mg et la solution de HP étant de 10mg/ml.

Les résultats des expériences sont donnés dans la courbe de la figure III.9 qui donne la quantité adsorbée en fonction de masse.

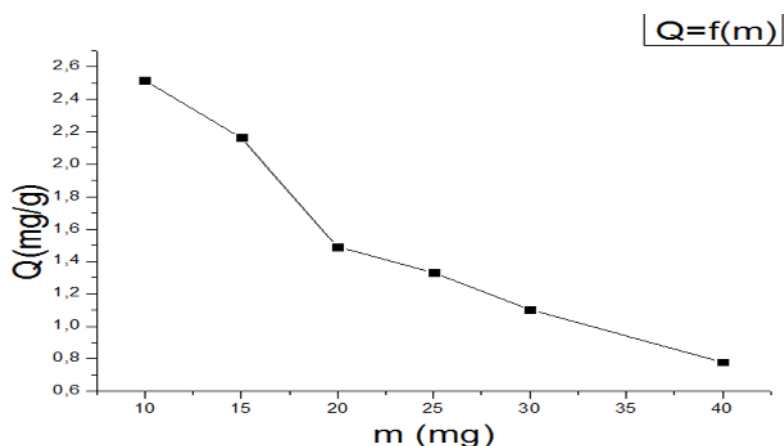


Figure III. 9. Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant

Au regard de la courbe ci-dessus, nous constatons que la masse a un effet important sur la quantité adsorbée des colorants, il apparaît à travers les résultats que pour la concentration de 0.36 mg/l du HP pendant un temps de contact de 3h, une augmentation de la masse d'argile de 10 à 40 mg entraîne une diminution de la quantité adsorbée. Ce comportement peut être expliqué par :

- i) Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement.
- ii) Une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [60,61].

III.3.3. L'effet de photosensibilisateur HP sur l'adsorption du polluant RB

Pour déterminer le rendement de l'effet du photosensibilisateur HP sur l'adsorption du polluant RB en fonction du temps, nous avons varié la masse de HP de 5 à 20% dans l'élaboration des films (Mt-CTAB-HP/PVC).

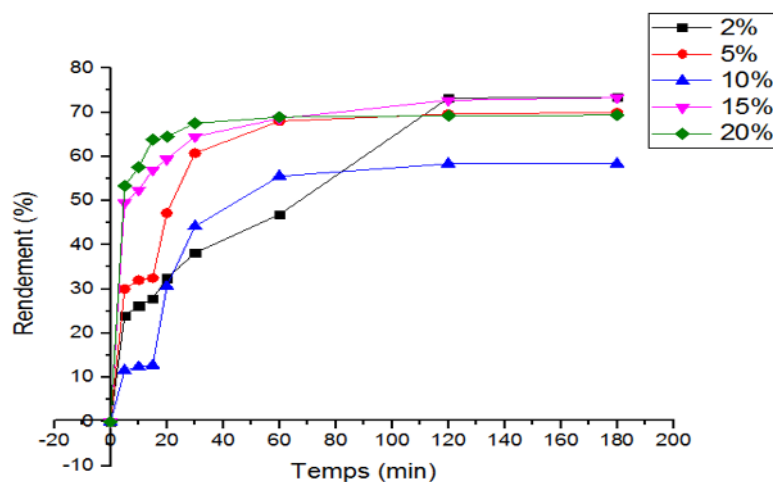


Figure III.10. L'évolution des rendements de l'adsorption de RB sur les films par différentes masse de HP en fonction du temps.

Dans la figure .III.10 nous remarquons que les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation du temps de contact pour les différents films élaboré (Mt-CTAB-HP/PVC). Au-delà de 120 min, les rendements d'élimination du colorant restent sensiblement constants.

III.4. Application de la photodégradation de la rhodamine B sur les films minces

Les résultats des différents rendements de la photodégradation du RB sur les films à différents rapport massique de HP sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.4. Rendement de la photodégradation de HP

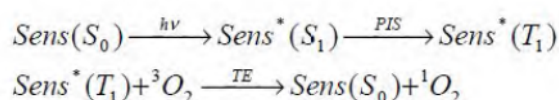
HP%	2 %	5%	10%	15%	20%
R	76,68	75,29	76,00	82,71	88,86

A la lumière des résultats présentés dans le tableau III.4. Montre de façon claire que l'augmentation de la masse du photosensibilisateur HP entraîne une nette augmentation de la dégradation du RB par rapport à l'adsorption pour un temps donné. Par exemple pour un temps de 120 min de traitement l'adsorption réalisée pour un film de 20% de HP est de 69,37% alors que cette valeur est inférieure à celle de la photodégradation, qui est de 88,86%

Ceci est expliqué par l'augmentation de l'efficacité du photosensibilisateur HP incorporé dans les espaces interfoliaire du matériau argileux (Mt-CTAB) et par l'augmentation des sites actifs de photosensibilisateur HP.

III.4.1. Mécanisme de la photodégradation

La photosensibilisation commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur (noté *Sens*), qui passe alors d'un état fondamental singlet (S_0) à un état excité triplet (T_1) par passage intersystème (*PIS*). Ensuite, le sensibilisateur excité (T_1) active l'oxygène par un transfert d'énergie (*TE*), le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O_2) à un état excité singlet (1O_2) [62]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes :



Les états excités du sensibilisateur peuvent également perdre leur énergie par des processus radiatifs ou non. Ainsi l'état excité singlet (S_1) peut revenir à l'état fondamental (S_0) par désactivation fluorescente (F_1) ou par conversion interne (CI) tandis que l'état excité triplet (T_1) se désactive par phosphorescence (Ph) ou par passage intersystème (PIS). Figure (III.11).

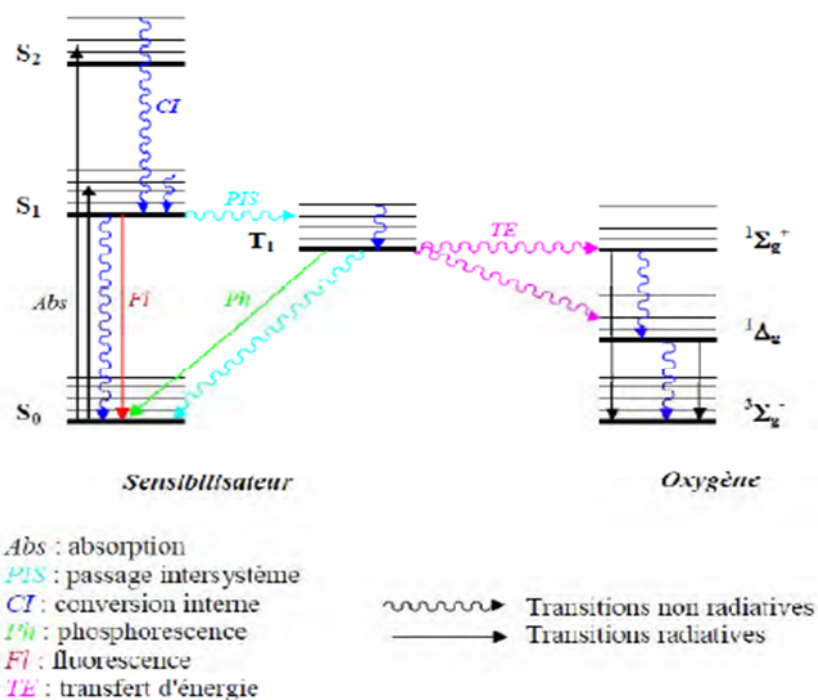


Figure III.11. : Production d'oxygène singlet par photosensibilisation.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'objectif majeur de ce travail de recherche est l'élaboration d'un nouveau matériau hybride (polymère/argile organophile) sous forme d'un film mince par la technique Sol-Gel, et l'appliquer ensuite à la photodégradation d'un contaminant organique toxique (R.B) sous une irradiation de la lumière visible.

Au cours de cette étude, les matériaux argileux organophiles préparé (Mt-CTAB) et (Mt-CTAB-HP) ont été caractérisés par plusieurs méthodes (DRX, MEB, XRF et FTIR).

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

-L'analyse par DRX permet d'identifier l'augmentation de la distance basale d_{001} d'un pic varie de $12,4 \text{ \AA}$ de la (Mt-Na) à $19,6 \text{ \AA}$ de la (Mt-CTAB), cette augmentation de l'espacement prouve l'échange du Na entre les couches par le CTA^+ .

-La micrographie de la poudre Mt-CTAB-HP analysé par MEB présente des formes régulières et claire, la morphologie de ces derniers montre que la Mt-Na avait des plaques massives et incurvée, par contre l'argile qui à été modifié par le CTAB et HP à montre des changements significatives dans la morphologie.

- Les résultats de l'analyse XRF montrent que l'argile modifiée se compose essentiellement de 72,64% de carbone qui provient du CTAB et l'HP.

-L'examen des spectres FTIR des montmorillonites organophiles (Mt - CTAB, Mt-CTAB-HP) nous permet de tirer que le tensioactif (CTAB) et le photosensibilisateur (HP) utilisés sont bien intercalé dans l'espace interfoliaires de notre montmorillonite.

-L'étude cinétique a montré que l'adsorption est efficace au bout d'un temps optimal d'adsorption de 3h.

-La quantité adsorbée exprimée en mg/g diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants à cause de la diminution de la surface du contact.

- L'étude du comportement des films sur le procédé d'adsorption et le procédé de la photodégradation nous a permis de dégager les renseignements suivants :

- ❖ Les rendements d'élimination du colorant RB par adsorption sur les films de différents rapports massique de HP augmentent en fonction du temps.
- ❖ les rendements de dégradation en fonction du temps et en pourcentage de HP montre qu'ils augmentent de façon proportionnelle avec l'augmentation de pourcentage de HP et par conséquent augmentation des sites actifs de photosensibilisateur (HP) jusqu'à un rendement optimal égal à 88,86% avec un pourcentage de HP à 20% après une durée de 180min.

RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- [1]. V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2]. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3]. H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005)219–238.
- [4]. S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.*1 (2013) 629-641.
- [5]. F.Mourad, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, thèse de magistère, université de Tizi-ouzou, 2012.
- [6]. Aipea.1996 « Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February)(introduction du 1 chapitre).
- [7]. M'bodj O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin.2004 « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675 684 ».
- [8]. Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals ».
- [9]. S.Caillere,S.Henin, M.Rautureau (Minéralogie des argiles structure et propriétés physico chimiques) 2emeédition Masson, Paris(1963).
- [10]. M.K. Purkait, D.S. Gusain, S. DasGupta, S.De.2004 « Adsorption behavior of chrysoidine dye on activated charcoal and its regeneration characteristics using different surfactants. *Sep. Sien. Technol* 39 (10) 2419-2440».

- [11]. Ceyda Bilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », *Journal of colloid and Interface Science* ; 281, 33-38, 2005.
- [12]. L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa, Xue Duana. 2006 « Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies *Water Research* 40, 735-743 ».
- [13]. F. Spurlock, J. Biggar. 1994 « Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.* 28, 996–1002 ».
- [14]. M. Ghaedi et al. 2011 « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination* 281, 226–233 ».
- [15]. R. Kumar, M.A. Barakat 2013 « Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226, 377–383 ».
- [16]. J. Cenens, R. A. Schoonheydt. 1988 « Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* 36, 214-224 ».
- [17]. Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad. 2010 « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80 ».
- [18]. Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman. 2009 « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60 ».
- [19]. Kaufhold, S., Pohlmann-Lortz, M., Dohrmann, R., Nuesch, R. 2007 « About the possible upgrade of bentonite with respect to iodide retention capacity. *Appl. Clay Sci.* 35, 39-46 ».
- [20]. Aipea. 1996, Association Internationale Pour l'Etude des Argiles. Newsletter n°32. February.

- [21]. Ming-qin Jiang, Oing-ping Wang, Xiao-ying Jin, Zu-liang Chen. 2009, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials* 170, 332-339.
- [22]. Azzouz A., Zvolinschi A., Rotar D., Elisei R. 2003 « Optimization of whey separation process. *Science et Technologie, Constantine* (ISSN-1111-5041), 19, 88–91.
- [23]. Didi M. A., Makhoukhi B., Azzouz A., Villemin D. 2008, Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite, a comparative study. *Applied Clay Science*, doi:10.1016/j.clay.03.014.
- [24]. Foth, H.D; Turk, L.M. 1972 « *Fundamentals of Soil Science*, 5th Ed., Wiley, New York, p454.
- [25]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann.* 1980 « *Argon* 31, 385-427 ».
- [26]. Manjot Toor, Bo Jin .2012 « Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye *Chem. Eng. J.*
- [27]. S. Benbou, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Diplôme de Magister, Université M'Hamed Bougara- Boumerdes-Algérie, 2009.
- [28]. Billingham J, Breen C, Rawson J O, J. Yarwood and B. E. Mann, *J. Colloid Int. Science.* 193, 183–189, 1997.
- [29]. ÖzcanSafaA, Erdem B and Özcan A, *J. Hazard. Mater.* B133, 154-161 2006.
- [30]. Gailliez-Degremont E, Bacquet M, Laureyns J, Morcellet M *J Appl Polym Sci.* 65, 871– 882, 1997
- [31]. Oztekin N, Alemdar A, Gungor N and Erim, F *B Lett.* 55, 73-76 2002.
- [32]. Churchman Jock G *Sci.* 21, 177-189, 2002.
- [33]. Sanchez C., Design of organic-inorganic material synthesized via sol-gel chemistry, *N. J. Chem.*, 18: 1007-1047, (1994)

- [34]. K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEA, université de Bejaia (2010).
- [35]. Y. Kagaruma, Phys. Rev. B 38, 14, 9797 (1988).
- [36]. C. J. Brinker, A. J. Hurd, J. Phys. III France 1994, 4, 1231.
- [37]. N. E. Demagh ,S.Chettouh, A.Guessoum , Etude et caractérisation des dépôts de couches minces par sol-gel sur le coeur des fibres optiques. Verres, céramiques & composites, vol.2, N°2, 6-12
- [38]. ATTALAH MOURAD, Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de silicium, obtenues par voie sol-gel, thèse de magister, université Mentouri ,constantine, 2010.
- [39]. N.E. Demagh ,S.Chettouh, A.Guessoum , Etude et caractérisation des dépôts de couches minces par sol-gel sur le coeur des fibres optiques. Verres, céramiques & composites, vol.2,N°2, 6-12
- [40]. Chelouche Salim, (2012) propriétés des fenêtres optiques ZnO : Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, thèse de magister université FERHAT ABBAS, Setif.
- [41]. Abidi.N (2015) « Interaction argiles naturelles-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants ». Thèse dedoctorat de l'université de Strasbourg.
- [42]. Von Tappeiner, H. Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe. Dtsch MedWochenschr (1904); 8:265-269.
- [43]. Foote CS, Ching TY. Chemistry of singlet oxygen. XXI. Kinetics of bilirubin photooxygenation. J. Am Chem Soc. (1975); 97: 6209-14.
- [44]. Bonnett, R., White, R.D., Winfield, U.-J. &Berenbaum, M. J. *Biochem.* (1989)
- [45]. Thèse de Doctorat, dégradation photocatalitique de pollutions orqaniques dans une suspension aqueuse, Djilali TASSALIT, U.S.T.H.B 2013.

- [46]. Ryo. S, Daisuke. S, Shino. T, Zhiwei.T., «The removal and photodecomposition of *n*-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phthalocyanine in aqueous media», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol 155, (2003), 223–229.
- [47]. Eloïse. M, Rosalyn. K, Edith. A, Tebello. N., «Photocatalysis of 4-nitrophenol using zinc phthalocyanine complexes», *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol 261, (2007), 36–42.
- [48]. REMACHE. W., «Dégradation photochimique de dérivés phénoliques chlorés sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse», thèse de magister Université Mentouri de Constantine, (2011).
- [49]. Sarah. M. K., «Enhancement in Degradation of Environmental Pollutants: Fenton Degradation of 2,4,6-Trinitrotoluene and Photodegradation of Deepwater Horizon Crude Oil», Thèse de doctorat University de New Orleans, (2012).
- [50]. Dominik D. «Porphyrin–Nanoclay Photosensitizers for Visible Light Induced Oxidation of Phenol in Aqueous Media», *J. Phys. Chem. C*, vol 118, n°17, (2014), 9196–9202.
- [51]. Goto T. Ogawa. M., «Visible-Light-Responsive Photocatalytic Flow Reactor Composed of Titania Film Photosensitized by Metal Complex-Clay Hybrid», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 7, n°23, (2015), 12631–12634.
- [52]. Goto T. Ogawa. M., «Efficient photocatalytic oxidation of benzene to phenol by metal complex-clay/TiO₂ hybrid photocatalyst», *RSC Adv*, vol 6, (2016), 23794-23797.
- [53]. BOURAS O. (2003), (propriétés adsorbants d'argiles pontées organophiles synthèse et caractérisation). Univ. Limoges. 155p.
- [54]. BOURAS O. (1992), Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).

- [55]. Bhattacharya S.S. and Mandot Aadhar Research Journal of Engineering Sciences vol.3 (3),10-16, March (2014).
- [56]. Wojtkowiak, B. and M. Chabanel, Spectrochimie moléculaire. Imprimerie Bayeusaine, France 1977.
- [57]. RAHIL, I., élaboration et caractérisation de revêtement durs Mo-Cr et Mo-Cr-N in Département de Physique 2008, Université Mentouri de Constantine Algérie. p. 91.
- [58]. Thirion-Merle, V., Spectrométrie de fluorescence X. 2014, Editions des archives contemporaines.
- [59]. AROUDJI A. et AISSANI I. (élaboration d'un film à base d'argile organophile par le procédé SOL-GEL: Application à la photodégradation). Diplôme de Mastre, université Saad Dahlab (Blida 1). Algerie, 2017.
- [60]. TSAI W.T., H.C. HSU, T.YI SU, K.YU LIN, C. MING LIN et T.H. DAI (2007). The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. J. Hazard. Mater., 147, 1056-1062.
- [61]. GUPTA V.K. , A. MITTAL et V. GAJBE (2005). Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinolone Yellow, using waste materials. J. Colloid. Interf. Sci., 284, 89-98.
- [62]. E. L. Clennan ; Tetrahedron (1991), 47, 1343-1382.

ANNEXES

ANNEXE A

La courbe d'étalonnage de la solution de HP :

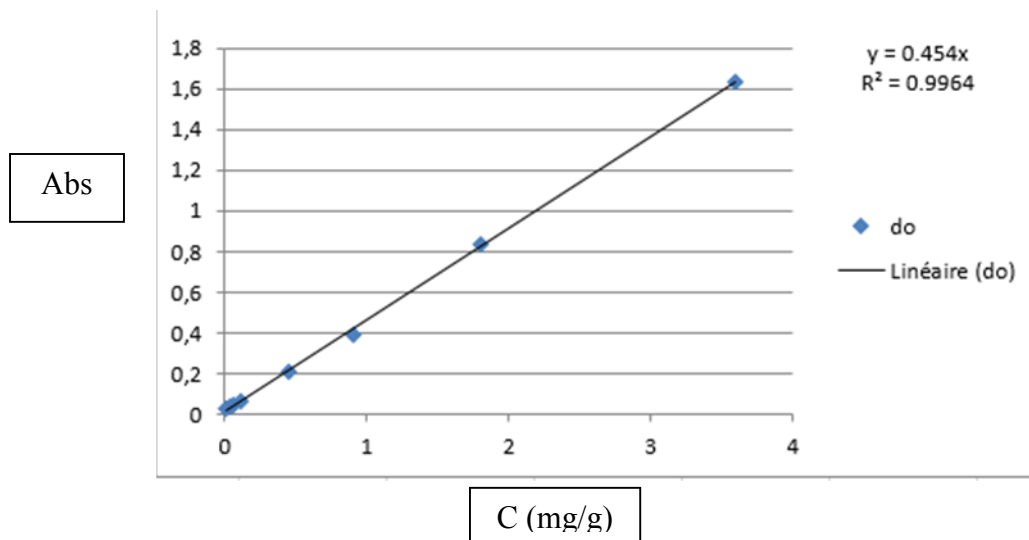


Figure A.1 : courbe d'étalonnage de la solution HP

La courbe d'étalonnage de la solution de RB :

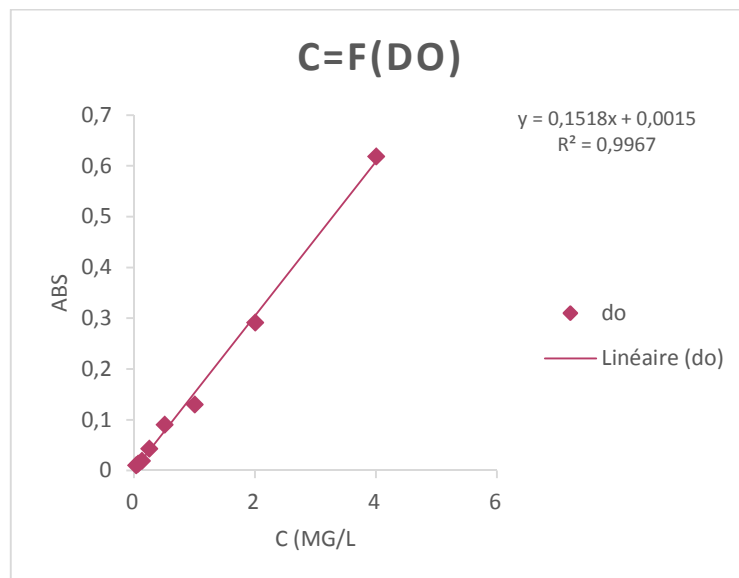


Figure A.2 : courbe d'étalonnage de la solution RB

ANNEXE B

Tableau B.1 : l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps

T(min)	5	10	15	20	30	60	120	180	240	300	
Q(mg/g)	2.27	2.424	2.548	2.722	2.909	3.094	3.158	3.246	3.246	3.246	

Tableau B.2 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant

M(g)	10	15	20	25	30	40
Q(mg/g)	2.515	2.163	1.489	1.3308	1.103	0.779

Tableau B.3 : l'évolution des rendements de l'adsorption de RB sur les films minces par différentes masse de HP en fonction du temps

	Temps (min)	5	10	15	20	30	60	120	180
	R %								
HP (%)	2%	24.01	26.21	27.84	32.48	38.16	46.86	73.20	73.43
	5%	30.01	32.01	32.48	47.21	60.78	67.98	69.60	69.95
	10%	11.60	12.41	12.76	30.62	44.19	55.56	58.35	58.35
	15%	49.53	52.43	56.96	59.39	64.50	68.58	72.73	73.31
	20%	53.36	57.54	63.80	64.50	67.51	68.90	69.25	69.37