

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté des Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire EEDD N °126



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**ELIMINATION PAR PHOTODEGRADATION DE LA RHODAMINE B
SUR DES FILMS A BASE DE POLYMERE/ARGILE ORGANOPHILE /
PHOTOSENSIBILISATEUR (BLEU DE METHYLENE)**

Présenté par

HADJIMI LEILA

BOULAHIA IMEN

Encadré par

Dr. B. CHEKNANE BENAMAR

Mme ZEFFOUNI Zakia

Année universitaire 2017/2018

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة عملية التحلل الضوئي للصبغة العضوية رودامين ب على طبقات رقيقة ذات قاعدة طينية (مونت-صوديوم (معدلة من أجل الحصول على مادة طينية جديدة) مونت-ستيل تريميثيل امونيوم بروميد)، والمقصود بهذه الخطوة تثبيت الصبغة العضوية (ازرق الميثيلين (كصورة حساسة في عملية الادمصاص. في الخطوة الثانية قمنا بصناعة فيلم (طين/ بوليمر (باستعمال طريقة محلول-هلام. كخطوة أخيرة وجهنا الصفيحة المنجزة سابقا باستخدام طريقة التحلل الضوئي من أجل القضاء على الملوث رودامين ب، نتائج تأثير تركيز ودرجة الحموضة تبين أن نتيجة هذا التحلل هي تقريبا نفسها وتعطي مردودا بين 70 % و 99%.

كلمات البحث: عملية التحلل الضوئي، رودامين ب، مونت-صوديوم، المواد الطينية، الطين المعدل، مونت-ستيل تريميثيل امونيوم بروميد، الميثيلين الأزرق، فيلم، عملية محلول-هلام

Résumé

L'objectif principal du présent travail consiste à l'étude du processus de la photodégradation d'un colorant organique (Rhodamine B) sur des films minces à base d'argile modifiée déposée sur un support en verre. La première étape du travail est consacrée à la préparation de deux matériaux argileux : la montmorillonite (Mont-Na) modifiés par pontage d'un tensioactif (CTAB), Bentonite modifiés par pontage d'un tensionactif (CTAB). Les différents matériaux sont caractérisés par des méthodes physiques (DRX, FTIR, MEB). Ensuite, nous avons fixé un colorant organique le bleu de méthylène (BM) comme un photosensibilisateur par le procédé d'adsorption. Dans la deuxième étape, nous avons élaboré un film (Argile /Polymère) par le procédé Sol-Gel. Comme une dernière étape le film élaboré est utilisé dans la photodégradation de la rhodamine B, les résultats de l'effet de la concentration et le pH montre globalement que l'efficacité de la dégradation par (Argile/B.M) et le film(Argile/Polymère), sont presque les mêmes dont les rendements d'élimination comprise entre 70% et 99%.

Mots clés : photodégradation, Rhodamine b, couches minces, argile modifié, matériau argileux (Mont-CTAB), tensioactif, bleu de méthylène, film, procédé Sol-Gel.

Abstract

The objective of this work is to study the process of photodegradation of an organic dye (RB) on thin layers based on modified clay deposited on a glass support. The first stage of the work is devoted to the preparation of the clay material (Mont-Na) modified by bridging a surfactant (CTAB) and (Bentonite) modified by bridging a surfactant (CTAB) followed by a series of characterization by physical methods (DRX, FTIR, MEB), this step aims at fixing an organic dye (BM) as a photosensitizer by the process adsorption. Then, in the second step, we have developed a film (Clay / Polymer) by the Sol-Gel process. As a final step, the film produced issued in the process of the photodegradation in order to eliminate our pollutant (Rh b), the results of (Clay / BM) and the film (Clay / Polymer) of the

concentration and the pH shows that the efficiency of the degradation by the latter two almost the same in elimination efficiencies between 70% and 99%.

Key words: photodegradation, Rhodamine b, thin layer, modified clay, clay material (Mont-CTAB), surfactant, methylene blue, film, Sol-Gel process.

Remerciements

Je remercie Dieu en premier lieu, qu'il soit loué pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

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

Nous exprimons d'abord nos profonds remerciements, notre vive reconnaissance et notre sincère gratitude à **Mr B.Cheknane**(promoteur), professeur à la faculté de Chimie Industrielle, Université Saad Dahlab de Blida pour avoir accepté de nous encadrer et pour ses précieux conseils et ses justes orientations qu'elle n'a cessé de nous apporter tout au long de cette recherche.

Nous tenons à remercier aussi M^{me} Zakia ZEFFOUNI (co-promotrice), pour avoir accepté de nous assister et nous orienté.

Nous adressons nos vifs remerciements les plus respectueux à **Mme Zermane** pour nous avoir aidés quand nous en avais besoin.

Nous remercions le Directeur de laboratoire Eau Environnement et Développement Durable professeur **Omar BOURAS**,

Nous remercions également M^{me} Nafissa TIRIDI Ingénieur au Laboratoire d'Analyse et notre profonde gratitude à M^{er} Rachid DAHMOUCHE pour nous avoir bien accueilli dans son laboratoire, leur aide et leurs discussions très fructueuses.

Nos sentiments de reconnaissance et nos remerciements vont également à tous nos amis du laboratoire pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble.

Enfin, nous remercions gracieusement toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DEDICACES

A mon père *et* ma mère

A mon frère *et* ma sœur

A mon beaufrère *et* ma belle sœur

A mon binôme

A tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Résumé	
Remerciment	
Dedicaces	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste d'abréviation	
Introduction générale	01
CHAPITRE 01 :REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1. Les colorants	03
1.1.1 Généralités sur les colorants	03
1.1.2 Types de colorants	03
1.1.3. Classification des colorants	04
1. 1.3.1. Classification chimique	04
1. 1.3.2. Classification tinctoriale	07
1.2 Les argiles	08
1.2.1. Généralités sur les argiles	08
1.2.2 Structure des minéraux argileux	08
1.2.3. Classification des argiles	09
1.2.4 Les types des minéraux argileux	10
1.2.5. La montmorillonite	10
1 .2.6 Les propriétés des argiles	12
1.2.6.1. La capacité d'échange cationique	12
1.2.6.2. La surface spécifique	12
1.2.6.3. La propriété de gonflement	12
1.2.7. Les argiles modifiées	13
1.2.7.1. Les argiles actives	13

1.2.7.2. Les argiles organophiles	13
1.3. L'adsorption	14
1.3.1 Généralités sur l'adsorption	14
1.3.2. Classification des phénomènes d'absorption	14
1.3.2.1 L'adsorption physique	14
1.3.2.2 L'adsorption chimique	15
1.3.3. Cinétiques d'adsorption	16
1.3.4 Isotherme d'adsorption	16
1.3.4.1. Isotherme de Freundlich	17
1.3.4.2. Isotherme de Langmuir	17
1.4 La photosensibilisation	18
1.4.1. Définition	18
1.4.2. Les mécanismes de photosensibilisation	18
1.4.2.1. Mécanisme de production de l'oxygène singulet	19
1.4.3. La photodégradation des photosensibilisateur	20
1. 5 La Méthode d'élaboration par Sol-Gel	21
1.5.1 Définition	21
1.5.2. Description des étapes réalisation des films	21
1.5.2.1. Spin-Coating ou centrifugation	22
1.5.2.2. Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait	23
1.5.2.3. Meniscus-Coating	23
1.5.3. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel	24
1.5.3.1. Les avantage des méthodes sol-gel	24
1.5.3.1 Les inconvénients des méthodes sol-gel	24
CHAPITRE 02 : Matériel et Méthodes Expérimentales	
2.1. Introduction	27
2.2. Propriétés des produits utilisés	27
2.2.1. Les caractéristiques du Bleu de méthylène	27

2.2.2. Compositions chimiques de la bentonite brute utilisée	28
2.2.3. Les Différentes produits utilisés	28
2.3. Préparation des matériaux	29
2.3.1. Traitement organophile de la montmorillonite sodique par le CTAB	29
2.3.2. Traitement organophile de la bentonite par le CTAB	30
2.3.3. Les expériences d'adsorption	30
2.3.4. Incorporation de bleu de méthylène comme photosensibilisateur	30
2.3.4.1. Préparation des solutions mère à base de BM	30
2.3.4.2. Protocole d'incorporation de BM dans la Mont-CTAB	31
2.4. Protocole de préparation des films par la méthode sol-gel	31
2.4.1. Préparation de la solution des films	31
2.4.2. Nettoyage des substrats	32
2.4.3. Dépôt des couches minces	32
2.5. Procédés de photodégradation	33
2.5.1. L'effets du pH sur la photodégradation	33
2.6. Caractérisations des matrices adsorbants	34
2.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)	34
2.6.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB).	34
2.6.3. Détermination de point isoélectrique des argiles	35
2.7. Choix de polluant	35
2.7.1. Les caractéristiques du Bleu de méthylène	36
2.7.2. Etalonnage de solution	36
2.7.3. Cinétique d'adsorption	37
CHAPITRE 03 :Résultats et discussions	
3.1. Introduction	38
3.2. Résultat de la caractérisation physico-chimique de l'argile.....	38

3.2.1. Le MEB de l'argile brute.....	38
3.2.2. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)	39
3.2.3. Le DRX de l'argile brute	40
3.2.4. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	40
3.2.5. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	41
3.3. Influence de point isoélectrique de l'argile (PZC)	41
3.4. Influence de point isoélectrique de l'argile +BM(PZC)	43
3.5. Photodégradation de Rhodamine b	44
3.5.1. L'adsorption de Rh b sur les films	45
3.5.1. Effet du pH sur la photodégradation	46
3.6.1. Effet de la concentration sur la photodégradation	46
Conclusion générale	49
Références	
Annexes	

Listes des figures

Figure.1.1 : structure du rouge para	04
Figure.1.2 :structure de triphénylméthane	04
Figure. 1.3 : structure du carmin d'indigo.....	05
Figure. 1.4 : structure du xanthène	05
Figure. 1.5 : structure d'anthraquinone	06
Figure. 1.6 : Structure de la phtalocyanine	06
Figure. 1. 7 : Structure de colorant Nitrosés	07
Figure. 1.8 : Structure du colorant C.I. Acid red 27.....	07
Figure. 1.9 : Structure du bleu de méthylène	08
Figure 1.10 : Eléments structuraux : les tétraèdres	09
Figure 1. 11 : Eléments structuraux : les octaèdres	09
Figure 1.12 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	11
Figure 1. 13 : Les réactions photochimiques de type I et II de photosensibilisateur	19
Figure. 1.14 : Production d'oxygène singulet par photosensibilisation	20
Figure 1.15 : Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating	22
Figure1.16 : Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire	23
Figure 2.1 : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire	29

Figure 2.2 : Schéma de processus digrammatique de la préparation de la Mont-CTAB	30
Figure 2.3. Schéma de la table d'oscillation utilisée	31
Figure 2.4. Préparation des couches minces par la technique trempage-tirage	32
Figure 2.5. Procédé de photodégradation	33
Figure 2.6. Préparation des solutions de polluants à différent pH	34
Figure 3.1. Photographies au Microscope Electronique à Balayage de l'argile brute.....	38
Figure 3.2. Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants	39
Figure.3.3. Spectre DRX de l'argile brute	39
Figure 3.4: Résultat DRX de la Mont-Na	40
Figure 3.5 : Résultat DRX de la Mont-CTAB.....	41
Figure 3.6 : Spectre IR/TF de l'argile brute	41
Figure.3.7. Graphe montrant le point isoélectrique de Mont-CTAB	42
Figure.3.8 Graphe montrant le point Isoélectrique des Bent-CTAB	42
Figure.3.9. Graphe montrant le point isoélectrique des Bent	42
Figure 3.10. Graphe montrant le point isoélectrique de Mont-CTAB + BM	43
Figure 3.11. Graphe montrant le point isoélectrique des Bent-CTAB + BM	43
Figure 3.12. Graphe montrant le point isoélectrique Bent + BM	44
Figure 3.13 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps	44
Figure3.14 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps	45
Figure.3.15 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps	45
Figure.3.16 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b par différentes film en fonction du pH	46
Figure.3.16,17,18 : L'évolution des rendements de la dégradation du Rhb	47

Liste des tableaux

Tableau 1.1: Groupements chromophores et auxochromes	03
Tableau 1. 2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	15
Tableau 2.1. Le tableau résume les principales caractéristiques de ce colorant.	27
Tableau 2.2 : Compositions chimiques de la bentonite brute utilisée	28
Tableau 2.3 : Propriétés des produits utilisés	28
Tableau 2.4. Caractéristiques de la rhodamine b	36
Tableau 3.1 : Les valeurs des distances interfoliaires d_{001} de ces échantillons .	40

Liste d'abréviation

BM : Bleu de Méthylène

CEC : Capacité d'Echange Cationique

CTAB : Cétyle triméthyl ammonium de bromure.

HCl : l'acide chlorhydrique.

KF : Coefficient de l'isotherme de Freundlich

KL : Coefficient de l'isotherme de Langmuir

M : Masse d'adsorbant

NaOH : Hydroxyde de sodium.

pH : potentiel d'hydrogène

Qi ou Qe : quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant

Qm: Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)

Rh b : Rhodamine b

INTRODUCTION
GENERALE

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industriel (hydrocarbures, phénols, colorants, acides organiques...) ou agricole (pesticides, engrais,...) est devenue actuellement un problème crucial et de grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les produits chimiques en général ont une certaine toxicité, sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux.

Le traitement par la technique d'adsorption est plus utilisé pour son efficacité dans abattement des micropolluants organiques, en mettant en jeu des interactions solide liquide.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles...), l'alumine activée, certaines résines macromoléculaires mais surtout les argiles en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts.

Les argiles sont des nanoparticules particulièrement 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 naturelle ou anthropique. L'étude de leur réactivité est un enjeu majeur en Sciences de l'Environnement, avec des retombées importantes tant sur le plan fondamental qu'appliqué en particulier dans la gestion et la protection des ressources comme l'eau.

L'argile utilisée dans cette thèse 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 matériau composite à base d'argile organophile (Mont-CTAB) supportée sur un film de polymère, par la technique Sol-Gel utilisant la méthode dip-coting. L'insertion d'un photosensibilisateur (bleu de méthylène) dans les

espaces interfoliaires d'aluminosilicate (montmorillonite sodique) catalyse les réactions chimiques de photodégradation.

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

- En premier partie (chapitre 1), nous avons présentés les différentes définitions relatives aux colorants, aux argiles, à l'adsorption, à la technique Sol-Gel, et enfin la photodégradation.
- La deuxième 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. Ces méthodes pourraient, en effet, nous éclairer sur les éventuelles coexistences [argile pontée au CTAB].

Modélisation de la cinétique d'adsorption sur différents paramètres. L'objectif étant de mettre en évidence l'influence de concentration, de point isoélectrique des argiles (PZC), de température, de la masse de l'adsorbat. De plus les effets du pH.

Application à la photodégradation sur des films de différentes épaisseurs, différents concentrations et différents pH, en outre un teste en poudre (Argile-BM) à différente concentration.

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 1

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Les colorants

1.1.1 Généralités sur les colorants

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels. Les anciens égyptiens et prussiens ont aussi utilisé les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, la cosmétique...etc. La production mondiale des colorants est d'environ 7,105 tonnes/ans [1]. Le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème.

La présence de ce type de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets néfastes sur la santé humaine.

1.1.2 Types de colorants

Le tableau suivant comporte les principaux groupements chromophores et auxochromes. Ils sont classés par intensité de couleur décroissante

Tableau1.1 : Groupements chromophores et auxochromes [2].

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

1.1.3. Classification des colorants

Généralement, il existe deux modes de classification des colorants. Une classification chimique qui se base sur la constitution chimique des colorants et une classification tinctoriale qui repose sur la méthode d'application des colorants sur les substrats (textile, papier, cuir...)

1.1.3.1. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

- **Les colorants azoïques** : Les colorants azoïques (**Figure.1.1**) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [1]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [3].

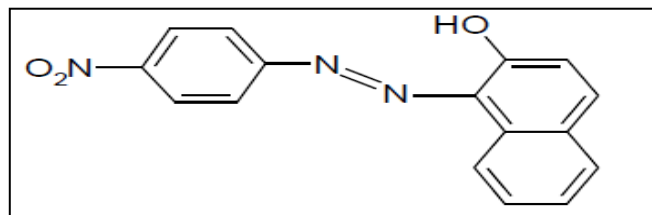


Figure.1.1 : structure du rouge para.

-**Les colorants triphénylméthanes** : Le triphénylméthane (**Figure. 1.2**) est un dérivé du méthane. Il est composé de trois cycles phényle liés à un carbone central. Cet hydrocarbure constitue une structure de base dans des nombreux colorants.

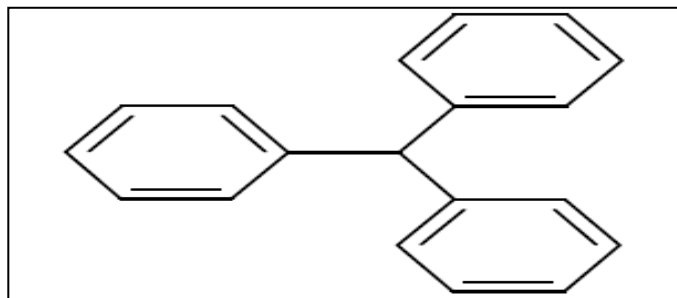


Figure. 1.2 : structure de triphénylméthane

Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale importante car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile. On les retrouve aussi dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique pour les poissons et la volaille [4].

- **Les colorants indigoïdes** : Les colorants indigoïdes (**Figure.1.3**) tirent leur appellation de l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales [4].

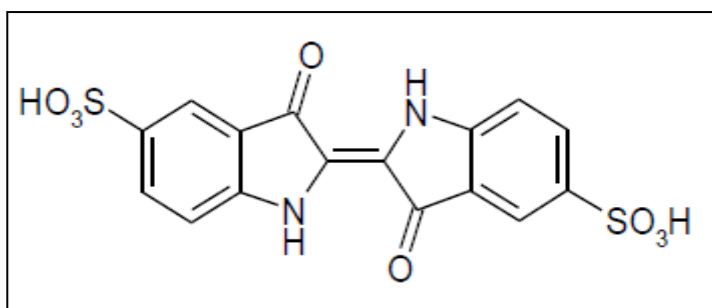


Figure. 1.3 : structure du carmin d'indigo.

- **Les colorants xanthenes** : Les xanthènes (**Figure.1.4**) sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire cosmétique, textile et pour l'impression[4].

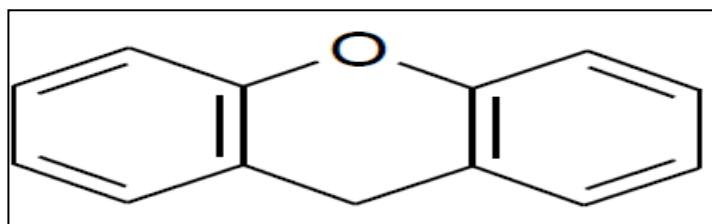


Figure. 1.4 : structure du xanthène

- **Les colorants anthraquinoniques** : L'anthraquinone (Figure. 1.5) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

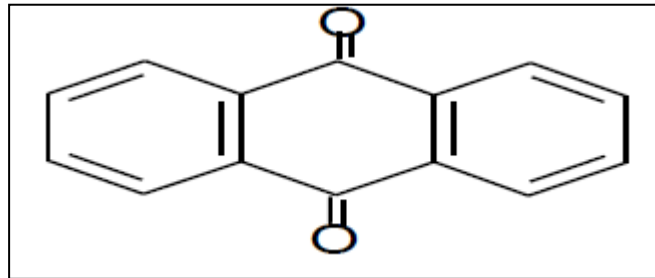
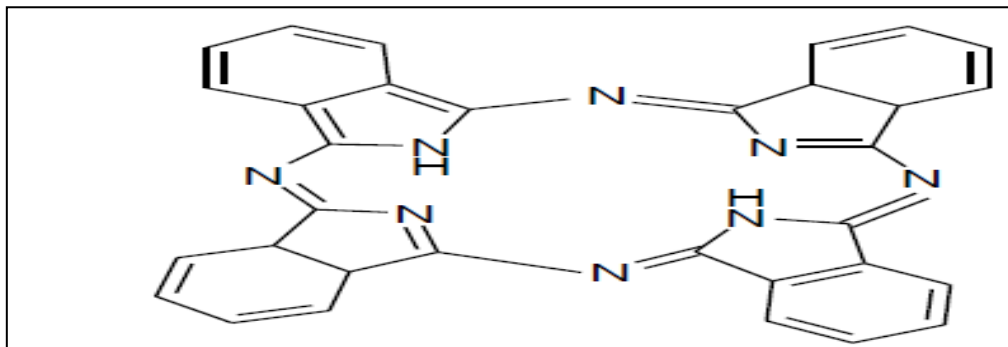


Figure. 1.5 : structure d'anthraquinone.

- **Les phthalocyanines** : Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique (Figure.1.6). Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres.



Figure

.1.6 : Structure de la phthalocyanine

- **Les colorants nitrés et nitrosés** : Les colorants nitrés et nitrosés (Figure. 1.7) possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (NO_2) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel.

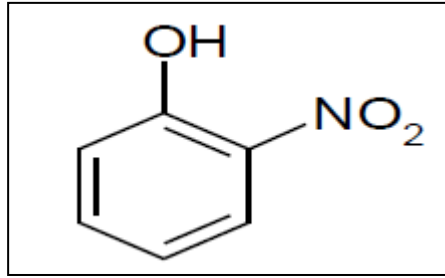


Figure. 1.7 : Structure de colorant Nitrosés.

1.1.3.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles.

- **Les colorants acide ou anionique :** Ces composés sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils sont appliqués sur des fibres animales telles que la laine et la soie et sur quelques fibres acryliques modifiées. Leurs interactions avec la fibre sont basées principalement sur des liaisons ioniques entre les anions sulfonates et les groupes d'ammonium de la fibre. La (**Figure. 1.8**) représente un exemple de ces colorants.

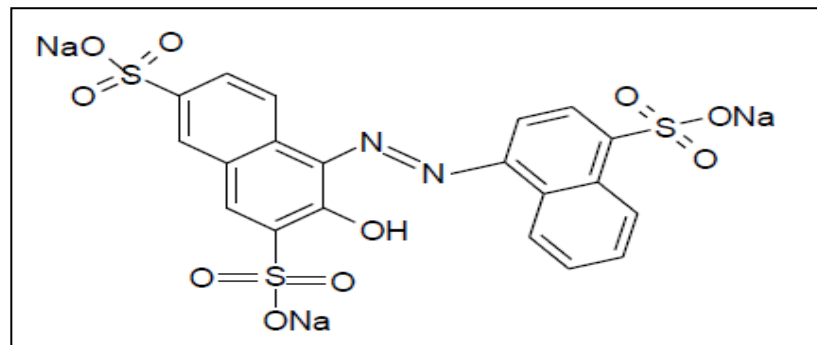


Figure. 1.8 : Structure du colorant C.I. Acid red 27.

- **Les colorants basique ou cationique :** Les colorants basiques ou cationiques (**Figure.1.9**) sont des sels d'amines organiques. Ils sont solubles dans l'eau et ils établissent des liaisons solides avec les fibres. De nombreux colorants basiques présentent un impact dangereux sur l'environnement. Leurs manipulations doivent se faire correctement. Ce type de colorants peut être appliqué sur le coton, sur certains types de polyamides et de polyester modifiés [5].

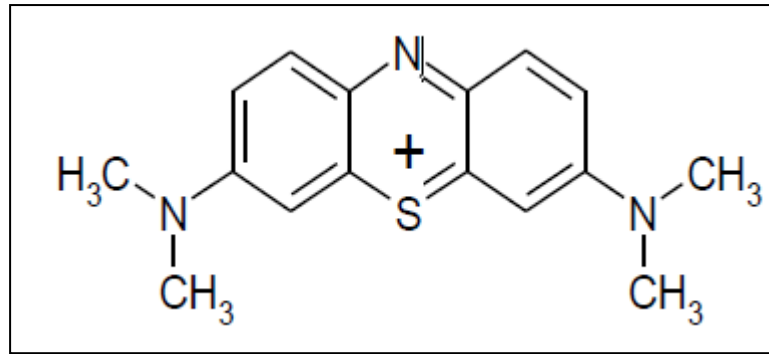


Figure. 1.9 : Structure du bleu de méthylène

1.2 Les argiles

1.2.1. Généralités sur les argiles

L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets) est plastique à l'état humide et 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 [6]. Les phyllosilicates sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre, ils ont été abondamment étudiés par diffraction de rayon X qui est l'outil fondamental pour leur identification [7] et dont la structure confère à ces matériaux – comparativement à d'autres types de sols ou de roches - des propriétés bien spécifiques quant à leur interaction avec l'eau. Le fait de parler de ces minéraux implique que l'on en sélectionne une certaine catégorie en fonction de leur comportement.

1.2.2 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium) appartenant à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre. Ces phyllosilicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de :

- Couches tétraédriques principalement siliceuses SiO_4 (l'épaisseur est de 3Å, l'oxygène occupe les sommets du tétraèdre et le centre est occupé de Si ou d'Al) (**Figure 1.10**). [8]

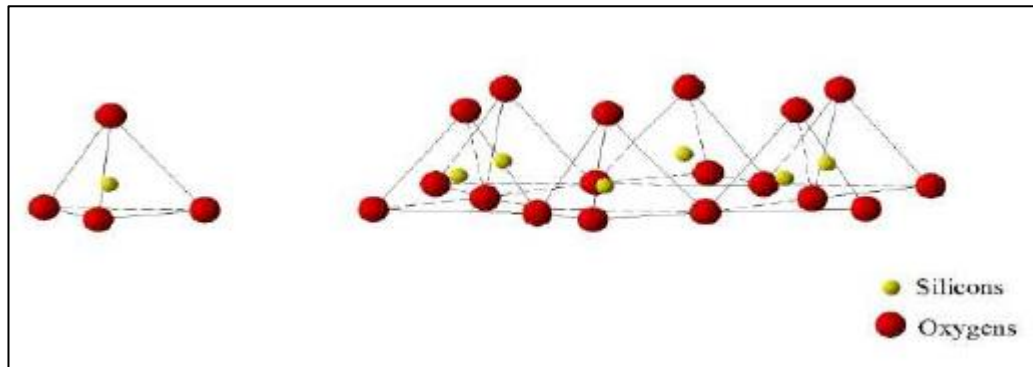


Figure 1.10: Eléments structuraux : les tétraèdres[9].

- Couches octaédriques principalement alumineuses $Al(OH)_6$ (dont l'épaisseur est de 4Å , les octaèdres ont leurs sommets occupés par des O ou des OH et leur centre est occupé par un atome d'Al ou bien par le Mg)[8]. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique (**Figure 1.11**).

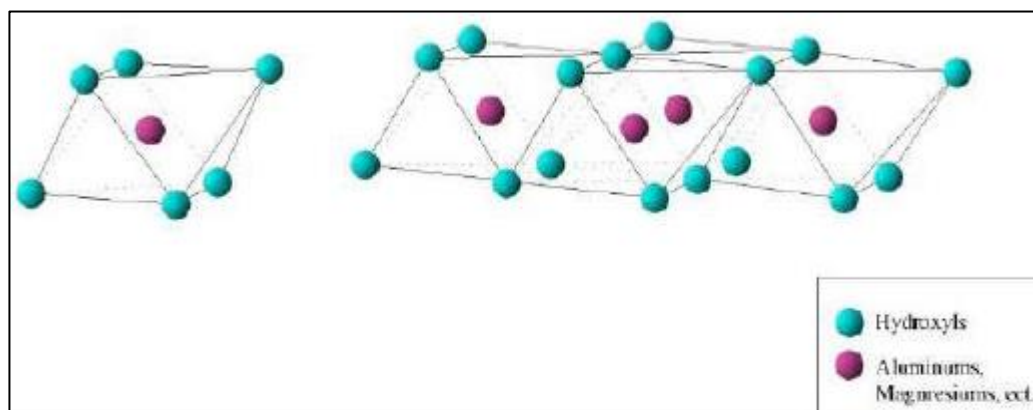


Figure 1. 11 : Eléments structuraux : les octaèdres[9].

1.2.3. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels 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, [10] deux grandes classes sont définies : [3]

- Les argiles phylliteuses.
- Les argiles fibreuses.

1.2.4 les types des minéraux argileux

- **Les minéraux de type 1/1(ou T-O) :** Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite[11].
- **Les minéraux de type 2/1(ou T-O-T) :** Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'interfeuillet.
- **Les minéraux de type 2/1/1(ou T-O-T-O) :** Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique interfoliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [11].

1.2.5. La montmorillonite

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne(France) [12].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [13].

La formule idéalisée d'une maille unitaire de la montmorillonite peut décrire [14].



Le complexe entre crochets indique : la macro anion qui compose le feuillet.

$M(x + y)$: Est le cation échangeable dans l'espace interfoliaire.

$y/8$: Est la proportion d'atome de Si substitué par Al tétraédrique.

$x/4$: Est la proportion d'Al dans la couche octaédrique substitué par Mg.

La structure de la montmorillonite a été définitivement établie à partir des travaux de Hofmant. Endel et Wilm. Marchal, le feuillet représenté dans la (**Figure 1.12**) est constitué de deux couches de tétraèdres centrées sur le silicium entre lesquelles se trouve une couche octaédrique centrée sur l'aluminium. Deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14\AA , épaisseur qui peut varier selon la teneur en eau (9.8\AA pour une montmorillonite séchée à 110°C) [15].

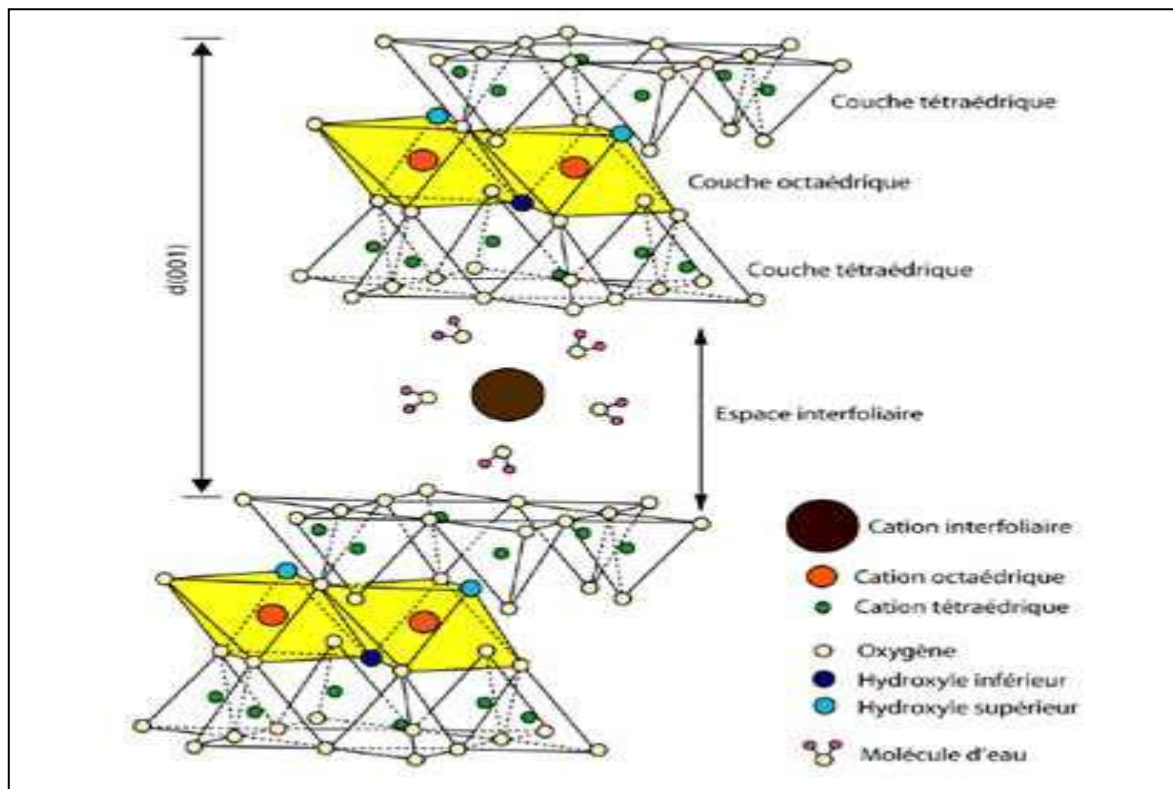


Figure 1.12: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [16].

1.2.6 Les propriétés des argiles

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules [17], donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importants des argiles :

1.2.6.1. La capacité d'échange cationique

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes, La capacité d'échange cationique (CEC) est une caractéristique très importante, elle est définie comme la quantité de cations monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ou Mg^{2+}) susceptibles d'être substitués par des cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argiles. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100grammes d'argile (meq/100g) [18]. Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

1.2.6.2. La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, [19] qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. [20]. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée.

1.2.6.3. La propriété de gonflement

Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par l'entrée d'eau dans l'espace interfoliaire, il se fait en trois étapes successives : on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire correspond à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état monocouche, ou monohydraté), puis d'une seconde couche (état bicouche, ou bihydraté), puis l'écartement des feuillets, la propriété de gonflement varie d'une famille argileuse à une autre.

1.2.7. Les 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 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.

1.2.7.1. Les argiles actives

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux entant que catalyseurs, [21] il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à 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 H^{+}). Ce traitement crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure [22].

1.2.7.2. 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 le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile et augmente la distance interfoliaire et l'affinité d'adsorption des molécules organiques. La littérature montre qu'il y a une grande tendance à utiliser les argiles organophiles, leur première application (55%) est le domaine des nanocomposites, leur deuxième application est les procédés d'adsorption [23].

1.3. L'adsorption

1.3.1 Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible, peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle 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, 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.

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [24] et à une réduction des quantités adsorbées, l'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures.

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

1.3.2. Classification des phénomènes d'adsorption

1.3.2. 1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est le type d'adsorption le plus courant, la plupart des procédés d'adsorption séparatives 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 [25] correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. 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

1.3.2.2. L'adsorption chimique

L'autre catégorie : est l'adsorption chimique ou la chimisorption, irréversible, lente et très spécifique, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [26] par une liaison chimique forte de type covalente, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'énergie d'adsorption est plus forte que dans le cas de l'adsorption physique comprise entre 40 et 200 KJ/mol. [27] Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes [28].

Le tableau suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau 1. 2 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [29].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile

Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole

1.3.3. 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, alors l'étude cinétique de processus d'adsorption présente un intérêt pratique considérable, 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).

La quantité de soluté adsorbée est calculée à l'aide de l'équation :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$$

Avec

C₀: concentration initiale en mg/l.

C_e: concentration du surnageant à l'équilibre en mg/l. **C_t**: concentration du surnageant à l'instant t en mg/l.

m : masse d'argile introduite en g.

v : Volume total de l'échantillon en L.

q_{ads}: Quantité de polluant par unité de masse de l'argile en mg/g.

q_t: Quantité de polluant par unité de masse de l'argile à l'instant t en mg/g.

1.3.4. Isotherme d'adsorption

Une grande partie des études d'adsorption d'un polluant sur un matériau naturel s'effectue à l'aide « d'isothermes d'adsorption ». Ceux-ci sont des représentations graphiques des résultats expérimentaux à une température donnée, reliant la quantité de produit adsorbée par une masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, [30] donc on peut dire que l'isotherme d'adsorption est

une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et adsorbat.

1.3.4.1. Isotherme de Freundlich

Ce modèle [31] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement.

Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^n$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

1.3.4.2. Isotherme de Langmuir

Selon ce modèle [32], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

1.4 La photosensibilisation

1.4.1. Définition

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 [33].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de Photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci. Les colorants coumariniques (par exemple des céto-coumarines comme la Coumarine), les colorants xanthéniques (par exemple le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine), les colorants acridiniques, les colorants thiazoliques, les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (par exemple le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [34].

1.4.2. Les mécanismes de photosensibilisation

Les mécanismes de photosensibilisation sont initiés par l'absorption de lumière par un Photosensibilisateur (P), qui, sous l'effet de cette irradiation, passe à un état excité (P*). En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition. Selon la définition établie par Foote [35], le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactions (**Figure 1.13**).

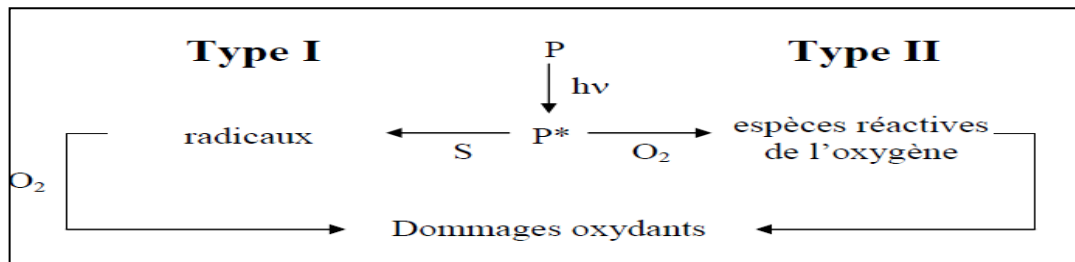
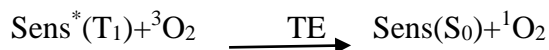
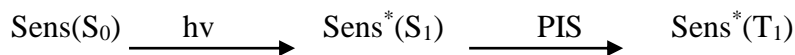


Figure 1. 13 : Les réactions photochimiques de type I et II de photosensibilisateur

1.4.2.1. Mécanisme de production de l'oxygène singulet

La photosensibilisation commence par l'absorption d'un photon par un sensibilisateur (noté Sens), qui passe alors d'un état fondamental singulet (S₀) à un état excité triplet(T₁) par passage inter système (PIS). Ensuite, le sensibilisateur excité (T₁) active l'oxygène par un transfert d'énergie (TE), le faisant passer d'un état fondamental triplet (3O₂) à un état excité singulet (1O₂) [44]. Cette réaction de photosensibilisation peut alors se résumer par les équations suivantes :



Les états excités du sensibilisateur peuvent également perdre leur énergie par des processus radiatifs ou non. Ainsi l'état excité singulet (S₁) peut revenir à l'état fondamental (S₀) par désactivation fluorescente (FI) ou par conversion interne (CI) tandis que l'état excité triplet(T₁) se désactive par phosphorescence (Ph) ou par passage intersystème (PIS). (**Figure 1.14**).

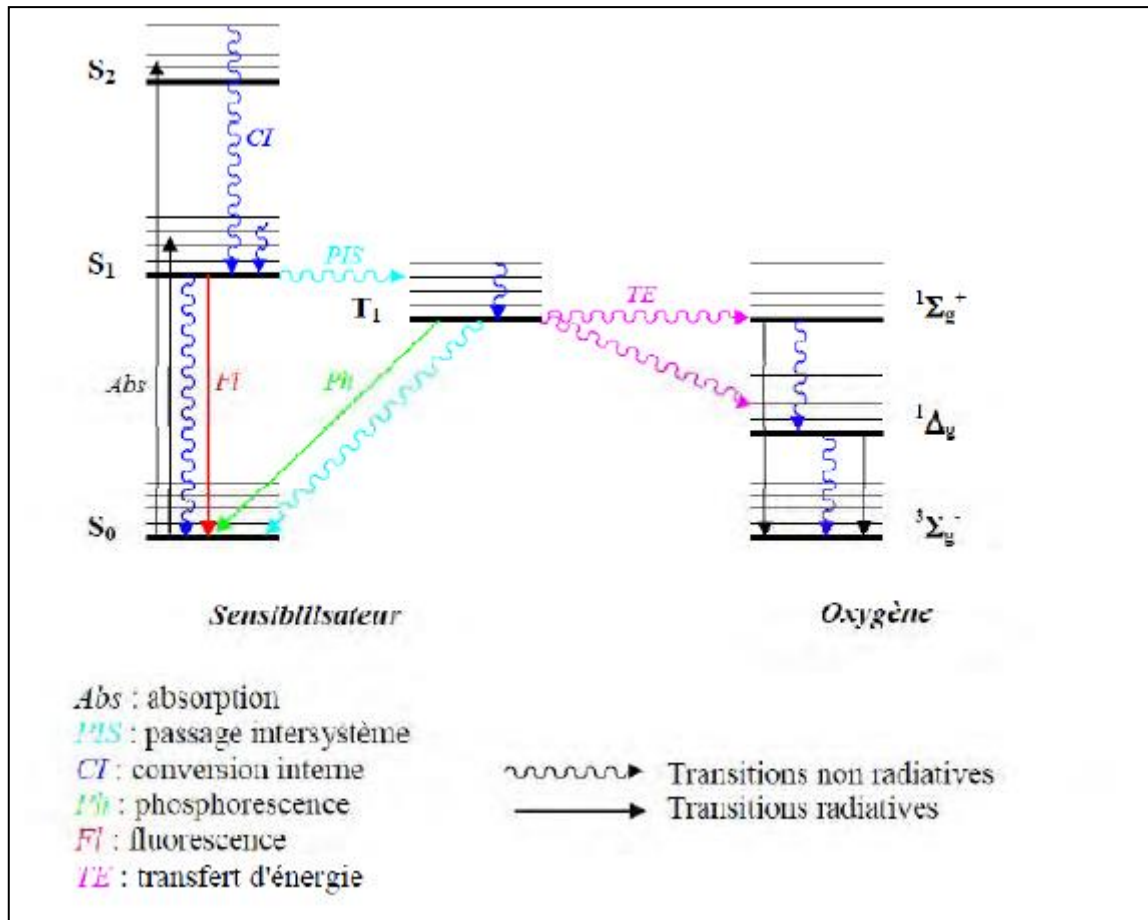


Figure. 1.14 : Production d'oxygène singlet par photosensibilisation

1.4.3. La photodégradation des photosensibilisateur

La plupart des photosensibilisateurs utilisés en thérapie photodynamique, tels que les porphyrines et leurs dérivés, subissent une dégradation progressive au cours de l'irradiation, appelée photoblanchiment, qui se traduit par une diminution de leur capacité à absorber la lumière [36]. Le photoblanchiment met en jeu deux mécanismes [37] :

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

Dans la plupart des cas, les processus de photoblanchiment en PDT correspondent à une oxydation du photosensibilisateur à l'état fondamental. La dégradation du

photosensibilisateur peut être induite par des espèces réactives de l'oxygène autres que l'oxygène singulet, comme le peroxyde d'hydrogène ou l'anion superoxyde, produites au cours de l'irradiation. Cependant, l'oxygène singulet joue un rôle prépondérant dans le photoblanchiment des porphyrines [38], et des chlorines [39].

1. 5. Méthode d'élaboration par procédés Sol-Gel

1.5.1 Définition

L'idée de base du procédé sol-gel ; qui est l'abréviation de Solution-Gélification ; consiste à hydrolyser grâce à l'humidité de l'air un précurseur de la solution, afin d'obtenir un sol (suspension de petites macromolécules de taille inférieure à 10 nm). Le gel (solide amorphe élastoplastique, formé par un réseau réticulé tridimensionnel) est obtenu par polymérisation du sol. Un prétraitement thermique de séchage à une température voisine de 100 °C, suivi d'un recuit thermique à une température appropriée permet de densifier ce gel conduisant ainsi à un matériau solide.

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, citons-la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nano-particules. Les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques. Notons cependant que ce procédé génère un rétrécissement du matériau lors du traitement thermique et nécessite l'utilisation de certains précurseurs relativement coûteux. La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin-coating,..). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et séchage pour former des poudres.

1.5.2. Description des étapes réalisation des films

Le procédé sol-gel est une méthode bien adaptée à la préparation de films minces (de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres). Parmi les méthodes de dépôt de films sol-gel, seules trois méthodes permettent de réaliser des films d'épaisseur contrôlée. Les techniques utilisées sont le "spin-coating", le "dip-coating" et le "meniscus-coating". Cette dernière est moins connue et permet le dépôt de couches sur des substrats plats de taille industrielle [40].

1.5.2.1. Spin-Coating ou centrifugation

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Elle a l'avantage d'être facilement mise en oeuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm^2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases, qui sont schématisées sur la (Figure 1.15) :

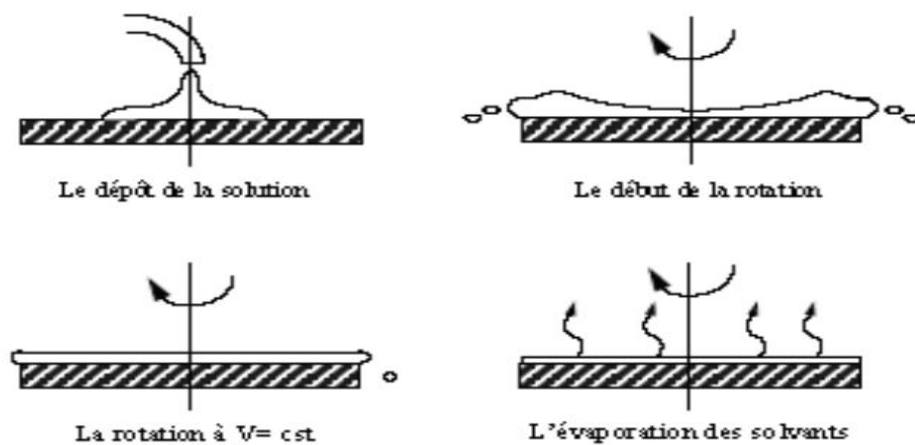


Figure 1.15: Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin-coating

1. Le dépôt de la solution.
2. Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
3. La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme.
4. L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

1.5.2.2. Dip-Coating ou méthode de trempage-retrait

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs soulignons la haute qualité optique, le contrôle de la composition et de la microstructure du matériau utilisé dans des applications diverses. Parmi celles-ci, citons les couches optiques et protectrices [41], les cellules solaires [42], les systèmes photo-catalytiques[43], les systèmes électrochromes [44], les capteurs [45] et les guides d'onde [46].

Le procédé sol-gel offre la possibilité d'introduire des dopants (ZnO, Cds ...) sous la forme de composés solubles de type organométallique ou de sels inorganiques, et ceci d'une manière très homogène sans phénomène d'agrégation [47]. Elle demande moins d'équipement et elle est donc moins coûteuse.

Les températures généralement utilisées dans ce procédé sont plus basses que celles utilisées dans les méthodes classiques [48].

Le procédé sol-gel permet le dépôt de films de composition et d'épaisseurs différentes, et permet aussi l'utilisation de substrats de nature diverse de taille et de géométrie complexe (Si, Verre, ...). La haute pureté des matériaux élaborés par ce procédé vient du fait que la synthèse n'utilise pas d'étape de broyage et de pressage de poudre.

1.5.2.3. Meniscus-Coating

On fait défiler le substrat sur un rouleau dont la moitié baigne dans la solution [49] (**Figure1.16**). Ce procédé permet de traiter des grandes surfaces, ce qui conduit à son utilisation dans l'industrie.

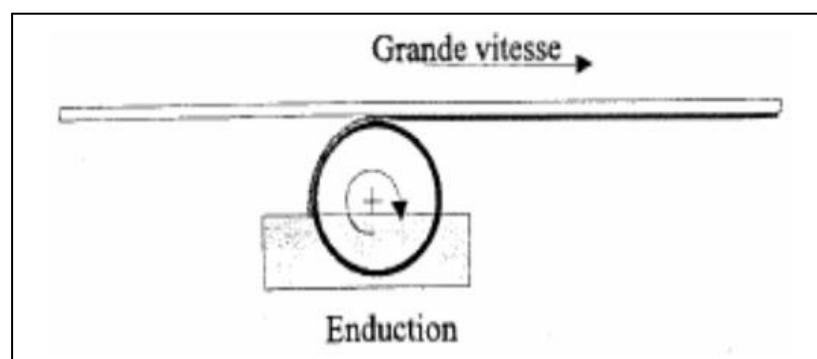


Figure1.16: Dépôt de couches minces par Meniscus-Coating ou l'enduction laminaire [50].

1.5.3. Avantages et inconvénients des méthodes sol-gel

1.5.3.1. Les avantages des méthodes sol-gel

Les avantages de ces méthodes sont multiples faisant d'elles des méthodes très convoitées. Nous citons ici leurs avantages.

- ✓ Grande pureté du produit.
- ✓ Basse température du procédé.
- ✓ Composition du matériau final contrôlable à l'échelle moléculaire ce qui n'est pas le cas avec des méthodes conventionnelles.
- ✓ Faible investissement en capital.
- ✓ Facilité de production de systèmes dotés de composés multiples.
- ✓ Grande maîtrise du dopage.
- ✓ Faible épaisseur du revêtement

1.5.3.1 Les inconvénients des méthodes sol-gel

- ✓ Prix des précurseurs organométalliques.
- ✓ Réactivité des précurseurs vis-à-vis de l'humidité.
- ✓ Temps de procédé souvent long.
- ✓ Retrait / fissuration lors du séchage.
- ✓ Apparition de craquelures et de fissures.
- ✓ Toxicité de certains précurseurs.

Plusieurs études ont été réalisées récemment sur la détermination de la nature des intermédiaires de dégradation photochimique, de l'influence de divers paramètres physicochimiques, 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 :

Chitralikha.D et al, en 2004 ont étudié la photodégradation du p-nitrophénol(PNP) dans une solution aqueuse par un agent oxydant fort (peroxyde d'hydrogène) en présence de rayonnements UV émis par deux sources de lumière ultraviolette différentes, à savoir une lampe à vapeur de mercure à faible pression 8 W et une lampe à vapeur de mercure à haute pression moyenne 125 W pour évaluer son effet sur la photodégradation. La dégradation et la décoloration complète du substrat sont atteintes en 5 heures avec une lampe à vapeur de mercure 8 W et 2 heures avec une lampe à vapeur de mercure 125 W. La concentration initiale en substrat a été maintenue à 1×10^{-4} mol.L⁻¹. Le procédé de photooxydation a été fortement dépendant du pH de la solution aqueuse et la minéralisation complète du p-

nitrophénol a été réalisée par l'action conjuguée de la lumière UV et H₂O₂ qui ont généré des radicaux hydroxyles ayant un potentiel d'oxydation très élevé.

De même, **JEMLI. M** et al ont étudié en 2000, l'efficacité de la photodésinfection des eaux usées secondaires par la porphyrine tétra-cationique T4MPYP en fonction de la concentration du photosensibilisant, du temps d'exposition à la lumière, et du type de microorganismes au niveau d'un pilote de laboratoire où on utilise la lumière visible artificielle. Les résultats obtenus montrent que la photosensibilisation des eaux usées secondaires par la T4MPYP et par la lumière visible permet l'obtention d'une eau conforme aux exigences des normes en vigueur en Tunisie pour l'irrigation des cultures maraîchères et des espaces verts au contact du public. Pour une concentration égale à 3 µm.L⁻¹ de T4MPYP, la prolongation du temps d'exposition à la lumière peut constituer une alternative afin d'améliorer la qualité microbiologique de l'eau usée. Elle peut compenser l'effet de l'agitation, de l'élévation du taux d'oxygène et d'augmentation de la concentration en porphyrine. L'oxygène dissous joue un rôle capital dans les processus réactionnels des réactions photodynamiques. L'élévation de 2 mg.L⁻¹ de la concentration du milieu en oxygène dissous permet une amélioration du taux d'abattement des indicateurs de pollution. Pour la récupération de la porphyrine résiduelle après phototraitement, trois types de sol sableux ont été testés en fonction de leur teneur en argile. A partir de 5% d'argile la porphyrine est totalement retenue par les complexes adsorbants du sol. De même la diatomite permet une rétention de 98 % de la porphyrine résiduelle.

Belhadj Hamza a étudié la photodégradation du phénol dans des systèmes produisant des radicaux hydroxyles et de l'oxygène singulet en présence de particule de TiO₂, de photosensibilisateur (le rose de Bengale) et dans un système combine (rose de Bengale –TiO₂) en présence de la lumière polychromatique entre 300 et 450 nm. Lorsqu'il a utilisé le semi-conducteur TiO₂ (1g.L⁻¹), la dégradation du phénol est beaucoup plus rapide avec un taux de disparition d'environ 95%.

Chapitre 2

Matériel et Méthodes Expérimentales

2.1. Introduction

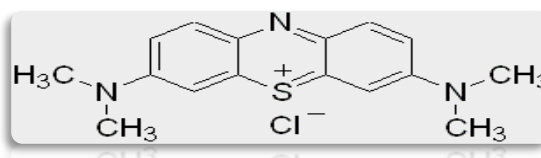
Dans ce chapitre, nous exposons en premier lieu les différentes méthodes et matériels utilisés pour préparer des films à base de polymère sélectionnée (pvc)/de Mont-Na + CTAB, de bentonite et de bentonite + CTAB additionné au bleu de méthylène comme photosensibilisateur par la procédé sol-gel. Nous avons fait aussi une série de caractérisation après l'adsorption du photosensibilisateur sur les argiles à savoir : **DRX**, **MEB**, **IR/TF**, et à la fin nous avons présentons les étapes utilisées pour la réalisation de la photodégradation de la rhodamine b sur les films qui nous avons préparés.

2.2. Propriétés des produits utilisés

2.2.1. Les caractéristiques du Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique [51], il existe comme une poudre verte foncé sous plusieurs formes hydratées, [52]. Les différentes caractéristiques sont données dans le tableau suivant :

Tableau 2.1. Le tableau résume les caractéristiques de BM [53,54,55].

Dénomination	Bleu de méthylène Bleu basic 9
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16} H_{18} ClN_3S$
Masse molaire (mg/l)	319,85
Pureté(%)	≥ 85
Ph	5,9
Pka	3,8
λ_{max}	664
Structure	

2.2.2. Compositions chimiques de la bentonite brute utilisée

La bentonite brute utilisée dans les expériences de ce travail provient du même lot extrait du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Les principales caractéristiques de cette bentonite sont regroupées dans le **Tableau 2.2** suivantes :

Tableau 2.2 : Compositions chimiques de la bentonite brute utilisée [56].

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

2.2.3. Les Différentes produits utilisés

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

Tableau 2.3 : Propriétés des produits utilisés.

Produits	Formules	Puretés
Polychlorure de vinyle ou PVC	(C ₂ H ₃ Cl) _n ; n =700 à 1500	97%
N, N-diméthylformamide où DMF	C ₃ H ₇ NO	69%
Acide chlorhydrique	HCl	97 %
hydroxyde de sodium	NaOH	37%
Chromate de potassium	K ₂ CrO ₄	99,5 %
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	99,8%

2.3. Préparation des matériaux

2.3.1. Le traitement organophile de la montmorillonite sodique par le CTAB

Dans cette partie, la méthode utilisée pour rendre l'argile organophile est l'échange cationique au niveau de l'espace interfoliaire de la Mont-Na obtenue par purification de l'argile brute selon le protocole de Bouras [56].

Cette méthode permet d'augmenter l'espace interfoliaires, 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} .

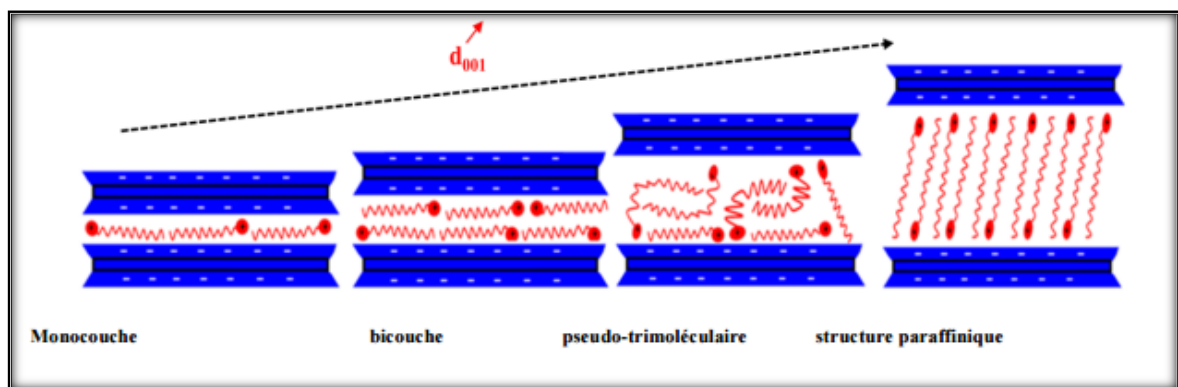


Figure 2.1 : Représentation schématique d'arrangement des surfactants dans l'espace interlamellaire.

La procédure suivie dans le traitement organophile de la montmorillonite sodique (CEC=89 meq/g) est basée sur l'intercalation des molécules du tensioactif cationique cétyl triméthyl ammonium de bromure (CTAB) dans les espaces interfoliaires de la Mont-Na selon les conditions opératoires de Bhattachar ya S.S. and M andot Aadhar [57].

La manipulation consiste à préparer une suspension de 5 g de la Mont-Na broyée et tamisée sur un tamis de 50 μm dans 500 ml d'eau distillée, sous agitations pendant 24 h à température ambiante.

D'autre part on prépare 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, on filtre 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 notée Mont-CTAB est ensuite séchée dans l'étuve à 60 °C pendant 24 h. Enfin, la poudre est broyée et tamisée sur un tamis de 50 µm.

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

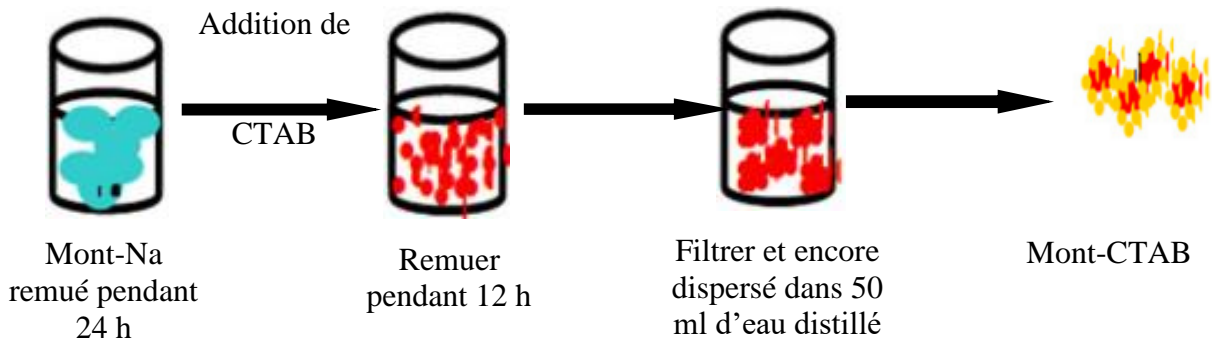


Figure 2.2 : Schéma de processus digrammatique de la préparation de la Mont-CTAB.

2.3.2. Traitement organophile de la Bentonite par le CTAB

Nous avons suivi le même protocole expérimental utilisé dans le traitement organophile de la Montmorillonite sodique par le CTAB on change uniquement la Mont-Na par la bentonite.

Le support obtenu notée Bent-CTAB sous forme de poudre broyée et tamisée sur un tamis de 50 µm.

2.3.3. Expériences d'adsorption

L'étalonnage des solutions et les expériences d'adsorption du (BM), sur les argiles utilisées ont été effectuées en batch à différentes valeurs initiales du pH, de la température, de la concentration en colorant et du temps de contact.

2.3.4. Incorporation de bleu de méthylène comme photosensibilisateur

2.3.4.1. Préparation des solutions à base de BM

La solution mère du (BM) avec une concentration de 1 g/l a été préparée en mélangeant une quantité appropriée de (BM) avec de l'eau distillée, dans des flacons

teintés ou sombres avec un $\text{pH}=8,36$. La solution mère subie une dilution à la concentration initiale désirée.

2.3.4.2. Protocole d'incorporation de BM dans la Mont-CTAB

La méthode consiste à préparer d'abord une solution de bleu de méthylène (BM) de concentration de 100 mg/L.

Les expériences se sont déroulées à une température ambiante, dans une série des flacons de 100 ml de solution de BM de concentration égale à 100 mg/l à $\text{pH}=8,5$ et avec une masse constante : $m=0,1\text{g}$ de l'adsorbant. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'un secoueur de type « Edmund Buhler GmbH SM-30 » de vitesse constante de 225tr/min qui permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation des solutions pendant une heure (le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre).

La suspension finale obtenue est filtrée. La poudre précipitée obtenue est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée. La poudre finale lavé est alors récupérée dans une boîte pétrie en verre et mit dans une étuve pendant 15 h à 40°C .



Figure 2.3. Photo de la table d'oscillation utilisée.

2.4. Protocole de préparation des films par la méthode sol-gel

2.4.1. Préparation de la solution des films

Dans un bécher, nous avons mis un volume de 40 ml de solvant (DMF) et on verse peu à peu 4 g de PVC sous agitation magnétique à une vitesse moyenne jusqu'à la solubilité totale de PVC. Cette solution est notée solution (1).

Dans un autre bécher, nous avons mis 40 ml de solvant (DMF) et on verse 0,1 g de l'argile additionnée de bleu de méthylène (BM) sous agitation magnétique à une vitesse moyenne pendant 1 heure. Cette solution est notée solution (2).

On ajoute la 2^{ème} solution d'une façon continue à la 1^{ère} solution. Le mélange ainsi obtenu est alors laissé sous agitation continue jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

2.4.2. Nettoyage des substrats

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

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

2.4.3. Dépôt des couches minces

Le type de dépôt choisi est trempage-tirage, le dépôt s'effectue à l'aide d'un système de trempage.

La technique dip-coating (trempage-tirage) consiste simplement à plonger le substrat dans la solution préparée et le retirer afin d'obtenir une couche d'épaisseur régulière.

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

Dans notre cas nous avons préparé des films à dix couches, les films obtenus seront séchés par un séchoir à une distance de 20 cm comme montre la figure. A la fin, les films récupérée dans une boîte pétrie en verre et mit dans une étuve toute la nuit à 40°C.



Figure 2.4. Préparation des couches minces par la technique trempage-tirage

2.5. Procédés de photodégradation

La photodégradation du Rhodamine b est effectuée dans un bécher de 250 ml. L'émission du rayonnement visible est assurée par une lampe de sodium à haut pression de type « ALITE 1000 Watts » à travers une solution filtrant (1mM 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.

La procédure utilisée pour l'étude de la photodégradation consiste à irradier un volume de 50ml de Rhodamine b de concentration (4,10,25 et 50 mg/l) en présence du film avec une lampe émettant une lumière poly chromatique visible ($\lambda >400$ nm). Les irradiations ont été effectuées à un pH égal à 6.7 et à température ambiante pendant 2 heure. Les échantillons prélevés sont filtrés sur des membranes de cellulose (porosité 0,45 μ m). Les filtrats sont analysés par UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{max} = 553$ nm).



Figure 2.5. Procédé de photodégradation

2.5.1. Effet du pH sur la photodégradation

Cette étude consiste à irradier un volume de 50ml de Rhodamine b de concentration 25 mg/l en présence du film avec une lampe émettant une lumière poly chromatique visible ($\lambda >400$ nm). Les irradiations ont été effectuées à des pH égal à (4, 9, 12) on les ajusté par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier avec la même lampe à une température ambiante pendant 2 heure. Les filtrats sont analysés par UV-Visible à la longueur d'onde maximale ($\lambda_{max} = 553$ nm).



Figure 2.6. Préparation des solutions de polluants à différent pH.

2.6. Caractérisations des matrices adsorbants

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), le microscope électronique à balayage (MEB) et on a déterminé le point isoélectrique des argiles.

2.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [58,59] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques permettant d'identifier la structure de chaque phase cristalline au sein d'un mélange.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{Eq : 2.3})$$

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

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

d : la distance réticulaire entre les plans diffractant.

2.6.2. Observation en microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des informations sur la morphologie des poudres et des grains. Le principe de cette technique est basé sur 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. Chaque échantillon à analyser est déposé préalablement sur une pastille de contenant de la laque d'argent puis métallisé au carbone.

2.6.3. Détermination de point isoélectrique des argiles

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Elle est le point au quel l'adsorbant possède un potentiel de charge nul sur sa surface, la présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut changer le potentiel de charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO₂, Al₂O₃....) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante : [60,61]



Avec : X= Si/Al.

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant :

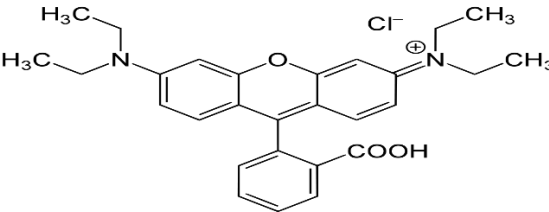
- Prendre une masse de 30mg de l'argile est ajoutée à 30 ml d'eau distillée à différents pH (allant de 2,4,6,8,10 et 12), le pH est ajusté par addition de HCl et/ou NaOH à 0,1M.
- La masse de l'adsorbant est agité pendant 24h, après on a mesuré le pH, on trace la courbe : $\text{pH}_f - \text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$.

2.7. Choix de polluant

Nous avons choisi le rhodamine b comme polluant, il présente les propriétés suivantes :

2.7. 1.Caractéristiques du Rhodamine b

Tableau 2.4. Caractéristiques de la Rhodamine b

Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	479,01 g · mol ⁻¹
Densité	1,31 g / cm ³ , solide
Point de fusion	210-211 ° C
Solubilité	50 g/l dans l'eau
λ max (nm)	553
Structure	

2.7.2. Etalonnage de solution

La solution aqueuse de colorant étudié a été préparée en tenant compte de leurs solubilités par dissolution respective de leur poudre dans l'eau distillée. Nous avons utilisé une méthode, qui consiste à préparer tous d'abord une solution mère de concentration donnée (1g/L), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible de longueurs d'onde de 553 nm.

2.7.3. Cinétique d'adsorption

Cette étude a été menée de manière à déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations et de déterminer la relation entre la concentration initiale de la solution et concentration finale.

Les expériences se sont déroulées à une température ambiante, dans un bécher de 50ml solution de rhodamine b de concentration initiale égale à : 4, 10, 25 et 50mg/l à pH=7 et

avec un film de l'adsorbant. Le mélange obtenu a été agité à l'aide d'une agitation magnétique à une vitesse moyenne qui permet d'assurer un bon contact de mélange et une grande homogénéisation des solutions pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Chapitre 3

Résultats et discussion

3.1. Introduction

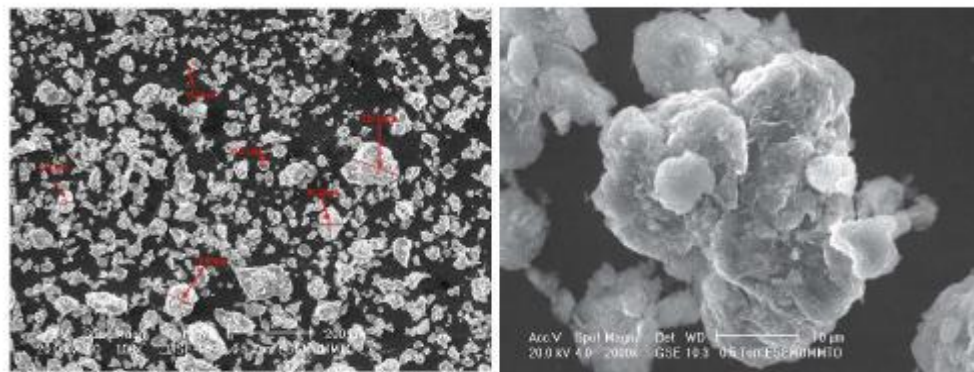
Dans cette partie de notre travail nous allons présenter les résultats obtenus à savoir ceux relatifs à la caractérisation et l'application à la photodégradation ainsi que leur interprétation.

3.2. Résultat de la caractérisation physico-chimique de l'argile

La caractérisation de l'argile et l'argile modifiées notée Mont-CTAB est effectuée afin d'évaluer. À la fois, les modifications apparues dans les structures finales de ces matrices adsorbantes ainsi que leurs efficacités vis à vis de la photodégradation du polluant (Rh b).

3.2.1. Le MEB de l'argile brute

Les résultats obtenus à la microscopie électronique à balayage (MEB) sont donnés sous forme image (**Figure 3.1**). Sur ces images, on peut observer des microcavités sur la surface de l'adsorbant (argile brute), qui semblent indiquer une structure irrégulière très poreuse favorable pour une bonne diffusion des molécules de photosensibilisateurs



a) 100 X agrandi

b) 2000 X agrandi

Figure 3.1: Photographies au Microscope Electronique à Balayage de l'argile brute [63].

3.2.2. 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.

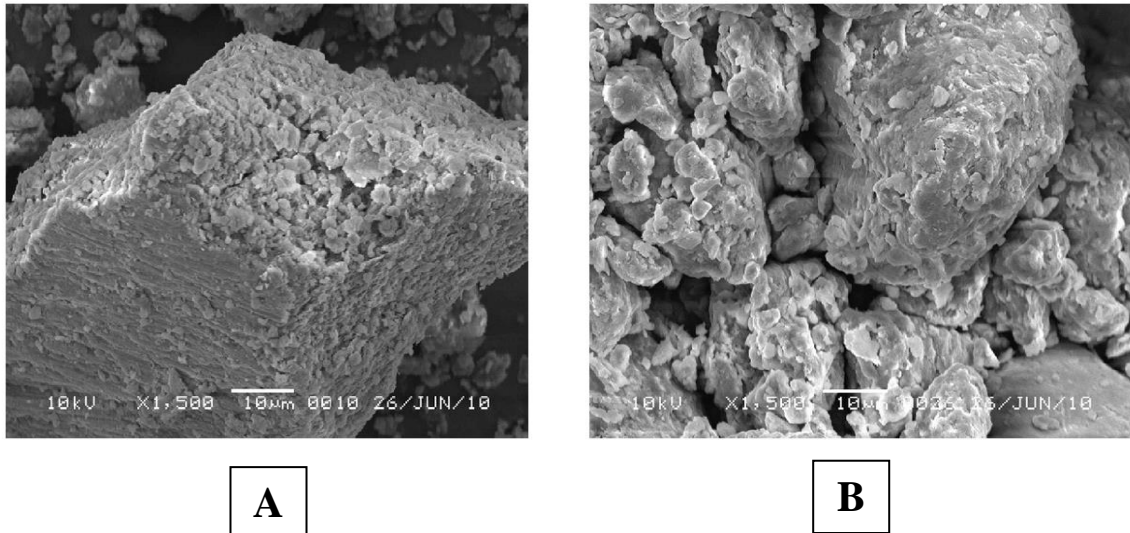


Figure 3.2. Images MEB montrant la morphologie de deux adsorbants

A : Mont-Na

B : Mont-CTAB. [62]

Dans la **Figure 3.2** les micrographies de poudre de Mont-Na et d'échantillons Mont-CTAB sont présentées. Il est clair que les particules de tous les échantillons sont de forme irrégulière et contiennent de nombreux bords de différentes tailles.

On sait que ces facteurs jouent un rôle important dans l'interaction entre le remplissage, la matrice et les adhérences interfaciales.

Pour la morphologie des échantillons, les images ont montré que la Mont-Na avait des plaques massives et incurvées. Par rapport à cette dernière, l'argile montmorillonite, qui a été modifiée avec CTAB, a montré des changements significatifs dans la morphologie, et il y avait beaucoup de particules agrégées, et les plaques sont devenues plates.

3.2.3. Le DRX de l'argile brute

Le spectre DRX de l'argile brute représenté sur la (**Figure 3.3**) montre que l'argile brute riche en sels minéraux manganèse (1,1 à 7,5% de MgO), silice (2,99 à 4,2 % de SiO₂), aluminium (2,91 à 3,9% Al₂O₃) et d'autres Fe, Ca, les impuretés de quartz et de calcite...etc.

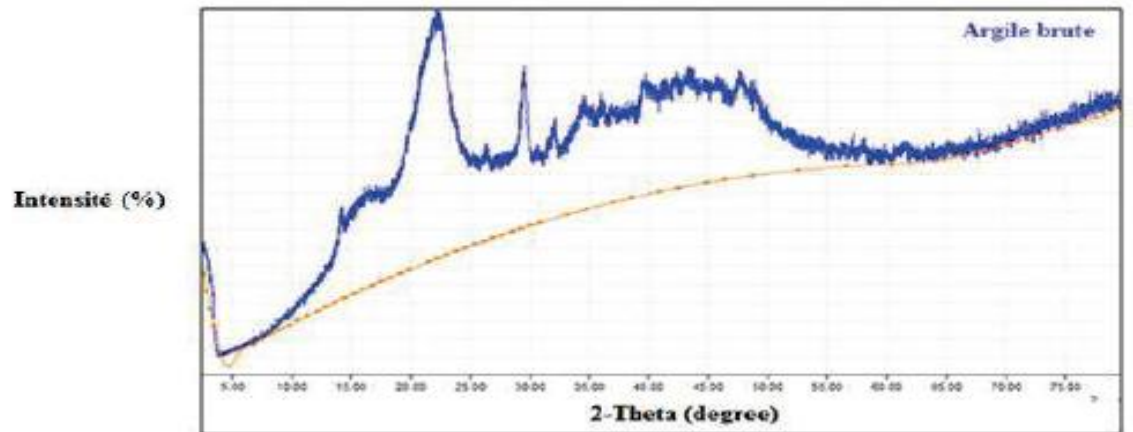


Figure 3.3 : Spectre DRX de l'argile brute. [63]

3.2.4. 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 :

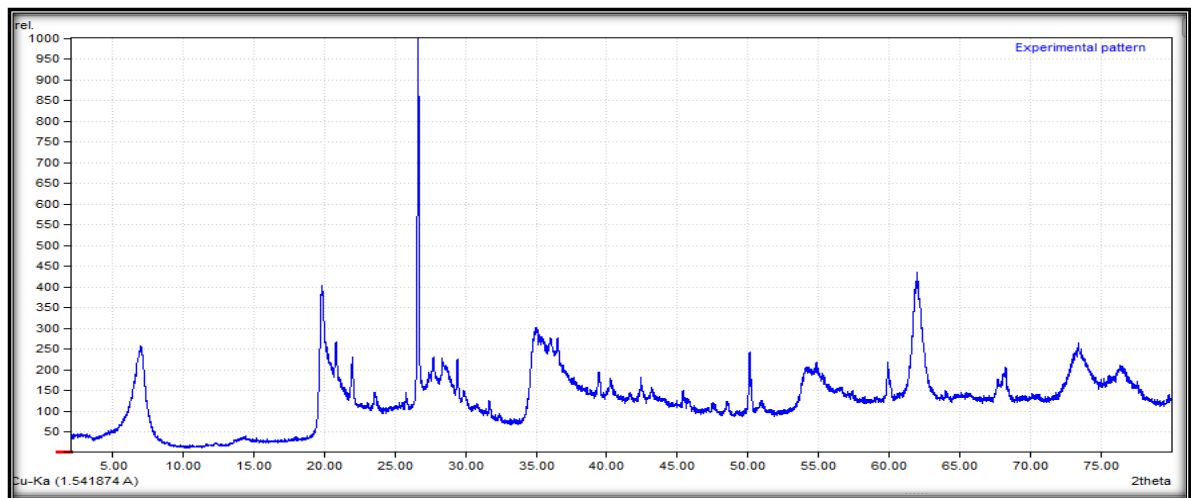


Figure 3.4. Résultat DRX de la Mont-Na. [62]

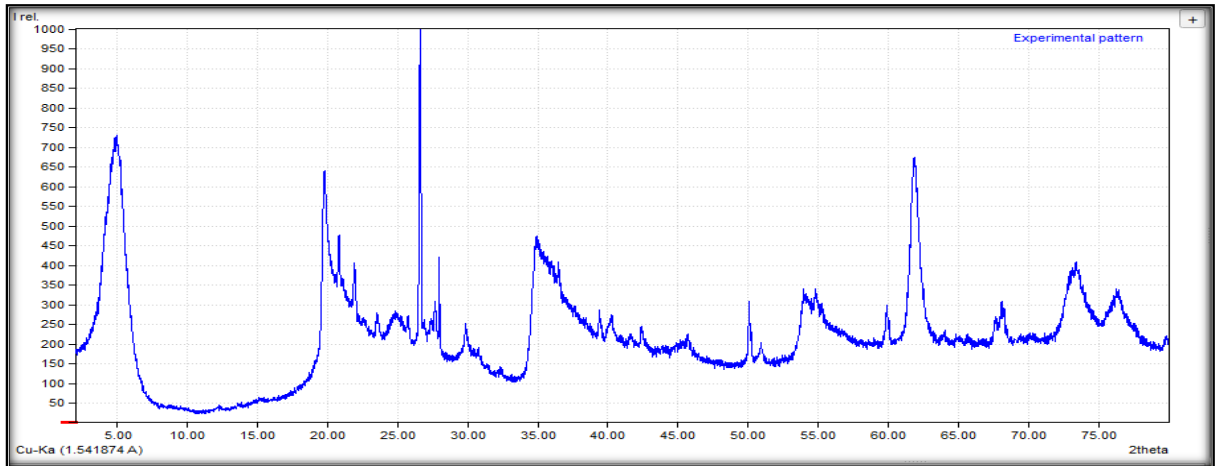


Figure.3.5. Résultat DRX de la Mont-CTAB. [62]

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.

On constate que la distance inter feuillet de la Mont-Na ($d = 19,6\text{Å}$) est plus grande à celle de l'argile non modifiée ($d = 12,4\text{ Å}$) 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 3.1 : Les valeurs des distances interfoliaires d_{001} de ces échantillons. [62]

Type d'argile	Mont-Na	Mont-CTAB
Distance basale (Å)	12,4	19,6

3.2.5. Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre dans un domaine de nombre d'onde allant de 500 à 4000 cm^{-1} . Le spectre des deux échantillons de (l'argile brute et AR additionnée par le BM) sont données sur la (**Figure 3.6**).

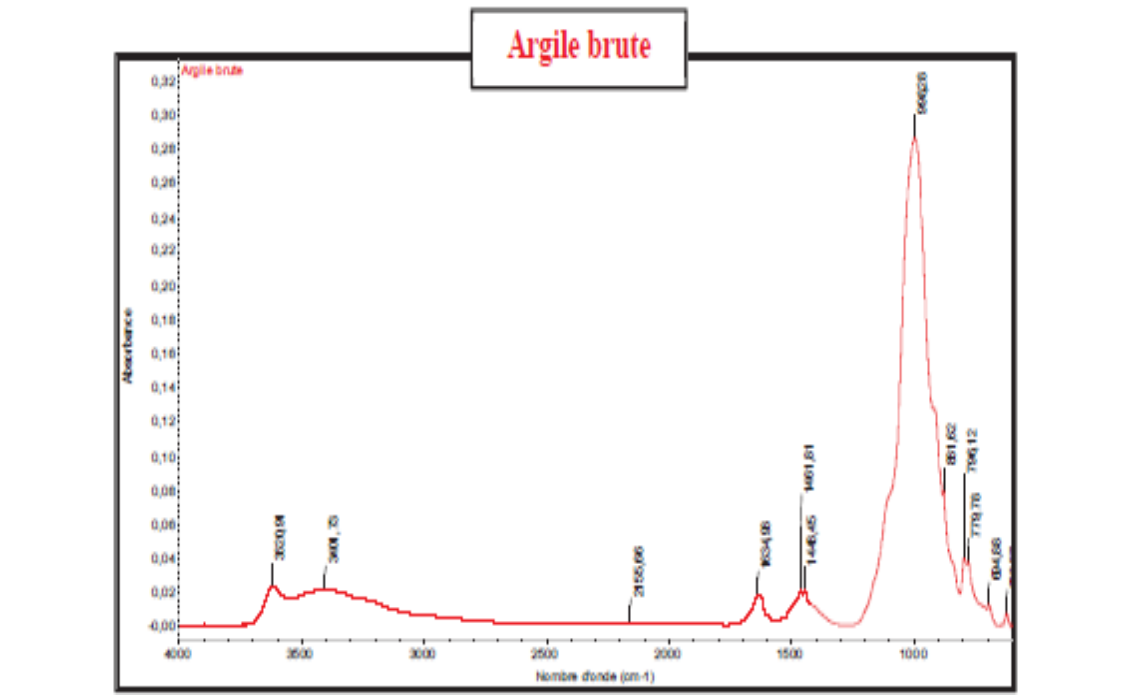


Figure 3.6 : Spectre IR/TF de l'argile brute. [63]

3.3. Influence de point isoélectrique de l'argile (PZC)

Le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

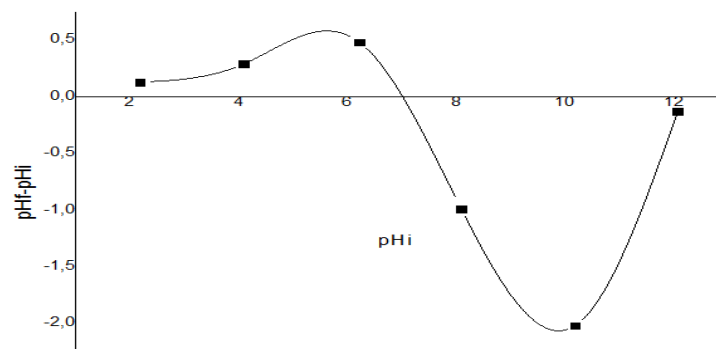


Figure.3.7. Graphe montrant le point isoélectrique de Mont-CTAB.

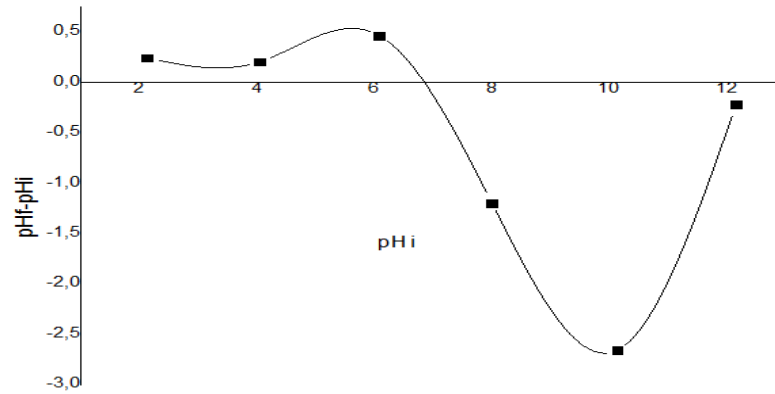


Figure.3.8 Graphe montrant le point Isoélectrique des Bent-CTAB

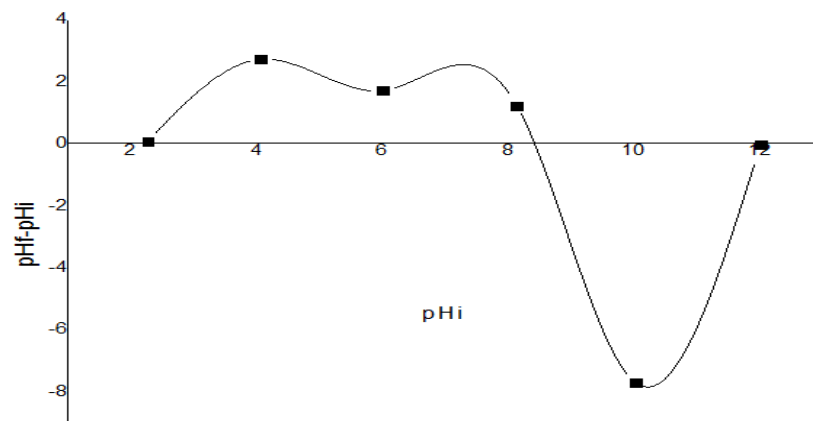


Figure.3.9. Graphe montrant le point isoélectrique des Bent

• **En milieu acide ($\text{pH} \leq 7$) :**

Lorsque le milieu est acide ($\text{pH} < \text{PZC}$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.

L'excès des charges positives dans ce domaine donne une forme moléculaire non chargée de l'adsorbant.

• **En milieu basique ($\text{pH} \geq 7$) :**

Lorsque le milieu est basique ($\text{pH} > \text{PZC}$), les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative.

La présence des ions OH^- dans ce domaine donne une forme ionique chargée de l'adsorbant.

Au-dessus des PZC, les charges négatives augmentent sur les surfaces des adsorbants. Ainsi, une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les ions

OH -de la surface des adsorbants et la forme cationique du colorant. Ce qui par conséquent favorise l'adsorption du bleu de méthylène.

3.4. Influence de point isoélectrique de l'argile +BM(PZC) :

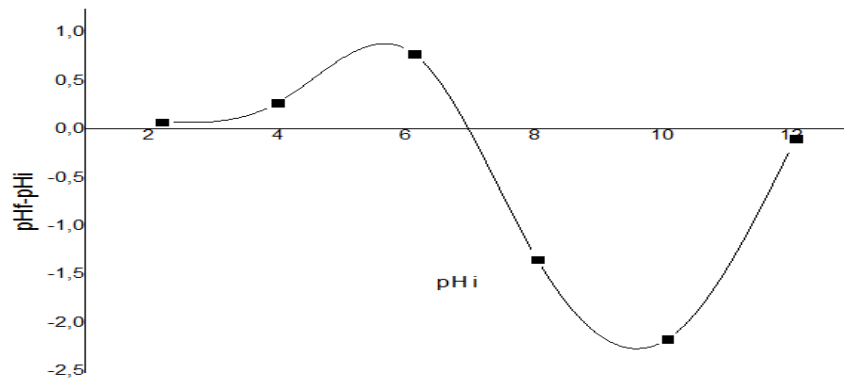


Figure 3.10. Graphe montrant le point isoélectrique de Mont-CTAB + BM

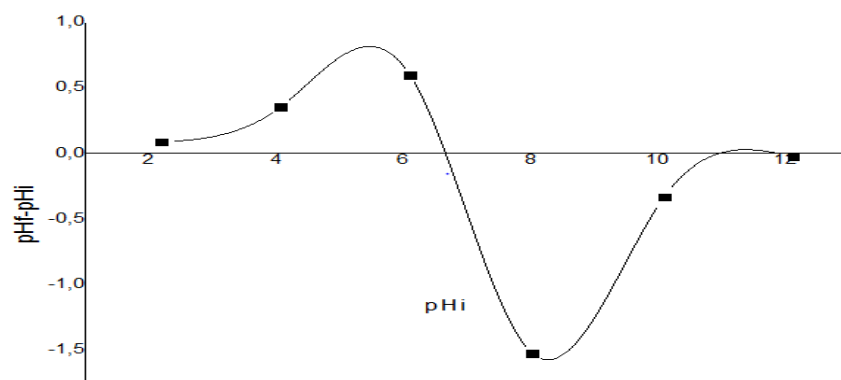


Figure 3.11. Graphe montrant le point isoélectrique des Bent-CTAB + BM

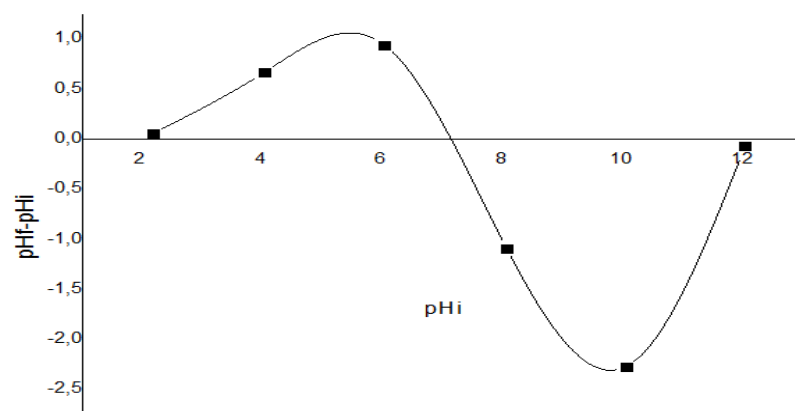


Figure 3.12. Graphe montrant le point isoélectrique Bent + BM

3.5. Résultats de la photodégradation de Rhodamine b

Les expériences de la photodégradation à $\lambda > 400$ nm ont été effectuées en milieu aéré et avec agitation en présence des films (Argile/Polymère) pour certaines concentrations (4,10, 25, 50 mg/L) et à des pH différents (4, 9, 12) en fonction du temps.

3.5.1. L'adsorption de Rh b sur les films

Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet de la concentration de polluant sur l'efficacité de l'adsorption, en utilisant plusieurs types de film. Les résultats obtenus sont donnés dans les figures suivants.

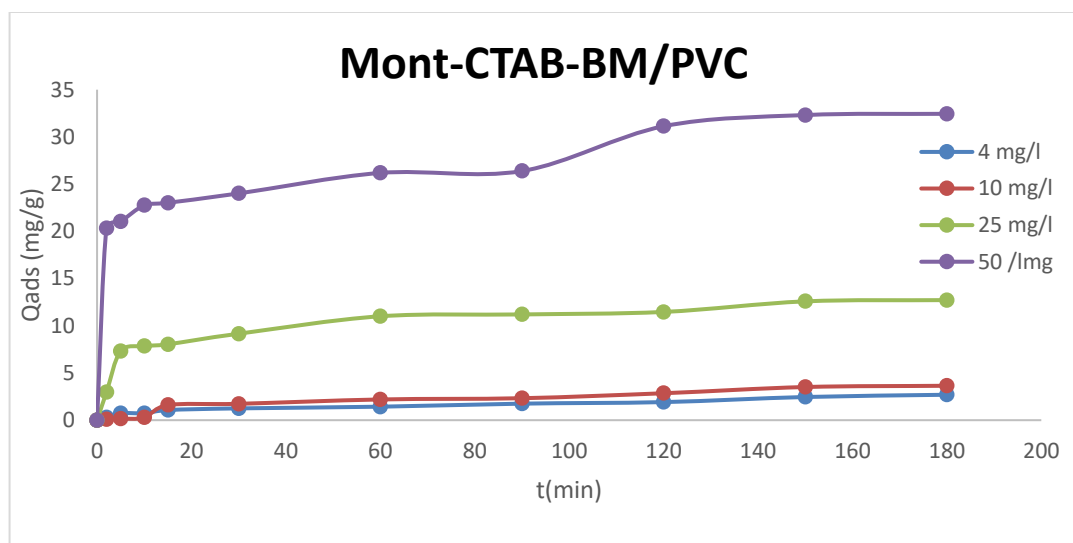


Figure 3.13 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps.

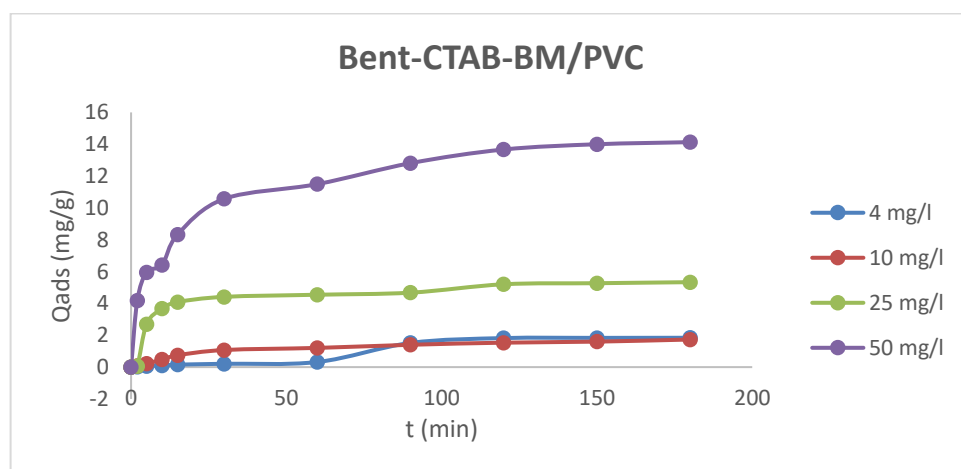


Figure 3.14 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps.

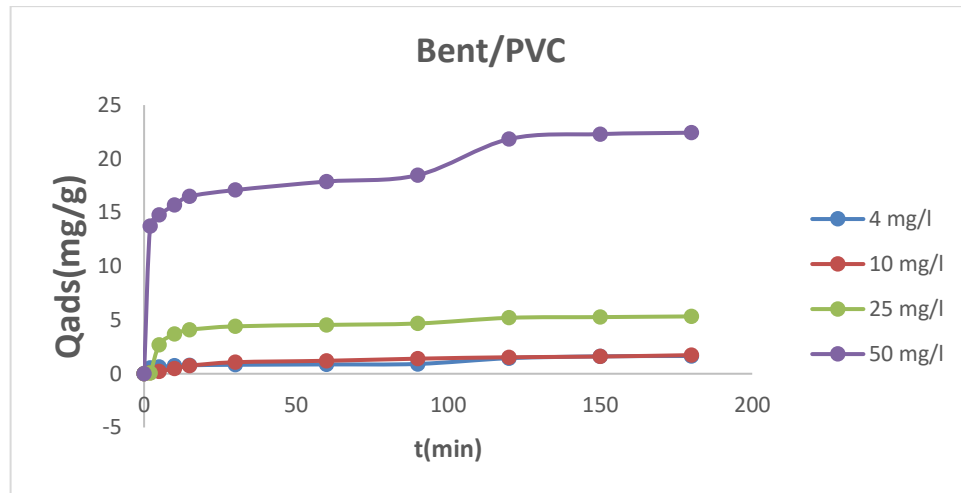


Figure.3.15 : Variation de la quantité adsorbée de Rh b sur le film par différentes concentrations en fonction du temps.

En observant ces résultats, on remarque que la quantité adsorbée augmente en fonction de la concentration et en fonction de temps jusqu'à atteindre un palier de l'équilibre. Cette cinétique représente une cinétique classique avec deux phases une phase rapide et une phase lente. La phase rapide est atteinte à $t=20\text{min}$.

De ces figures, on peut tirer un temps pseudo équilibre autour de 2h qui est jugée comme un temps largement suffisant pour atteindre la phase pseudo équilibre.

3.6. Effet du pH sur la photodégradation

Le pH est un facteur très important dans le processus de la photodégradation, car il influe directement sur la vitesse de dégradation du polluant.

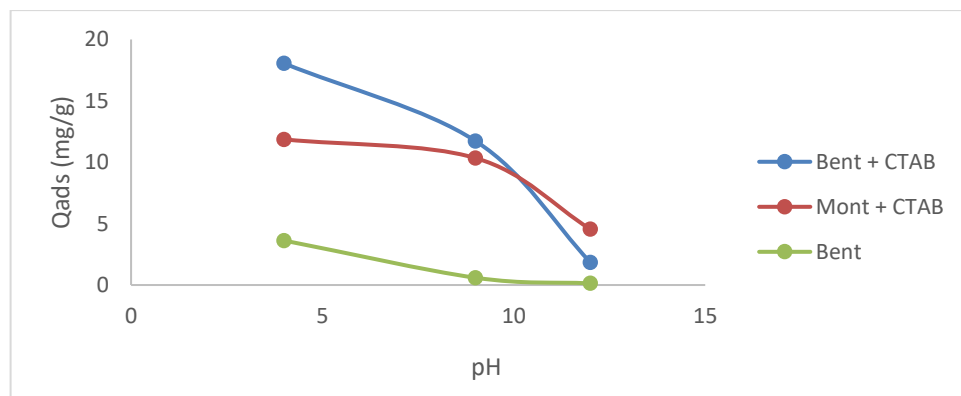


Figure.3.16 : Variation de la quantité adsorbée de Rh B par différents films en fonction du pH.

Nous remarquons que les quantités adsorbées optimales ont été obtenues à des pH acides.

3.6.1. Effet de la concentration sur la photodégradation

Dans cette partie, on s'intéresse à l'effet de la concentration de polluant sur l'efficacité de la photodégradation, en utilisant plusieurs types de film. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau .3.2 : Variation des rendements de l'adsorption et la photodégradation de Rh b en fonction de la concentration initiale.

argiles	Concentration	R% après adsorption	R% après photodégradation
Mont-CTAB-BM	4 mg/l	73,55	91.18
	10 mg/l	62.5	70.83
	25 mg/l	64.99	66.85
	50 mg/l	54.03	57.12
Bent-CTAB-BM	4 mg/l	61.95	62.87
	10 mg/l	47.08	54.16
	25 mg/l	44.13	46.55
	50 mg/l	6	21
Bent-BM	4 mg/l	58.46	64.62
	10 mg/l	36.66	44.58
	25 mg/l	34.45	37.8
	50 mg/l	27.96	60.03

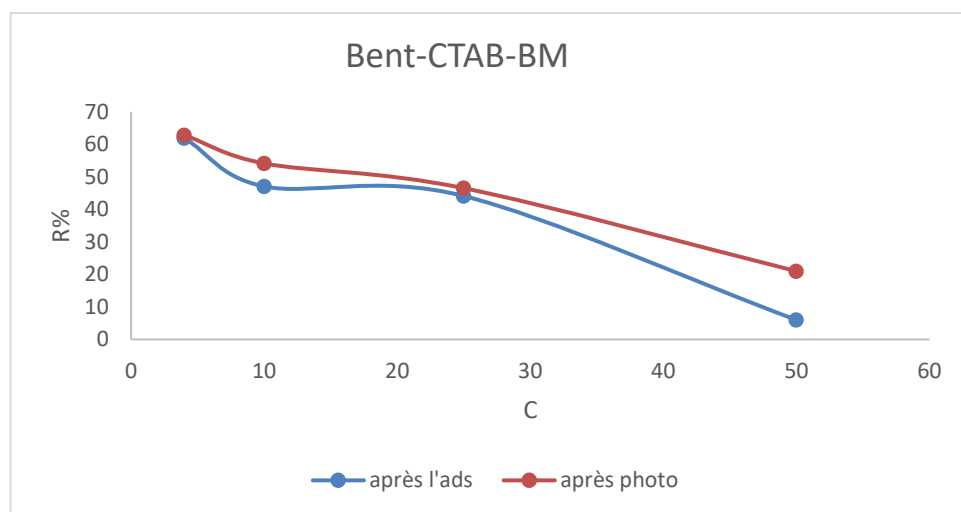


Figure.3.16 : L'évolution des rendements de la dégradation du Rh b

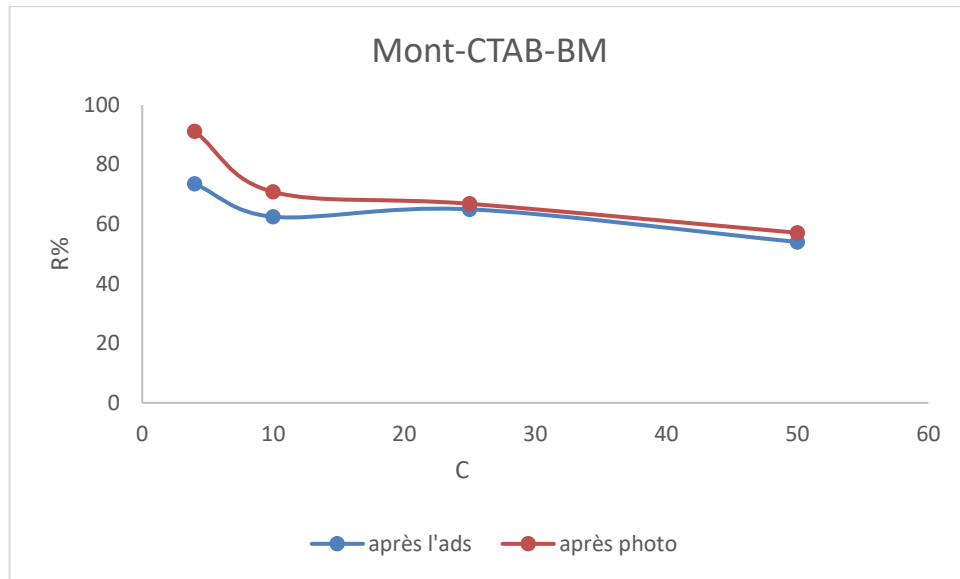


Figure.3.17 : L'évolution des rendements de la dégradation du Rh b

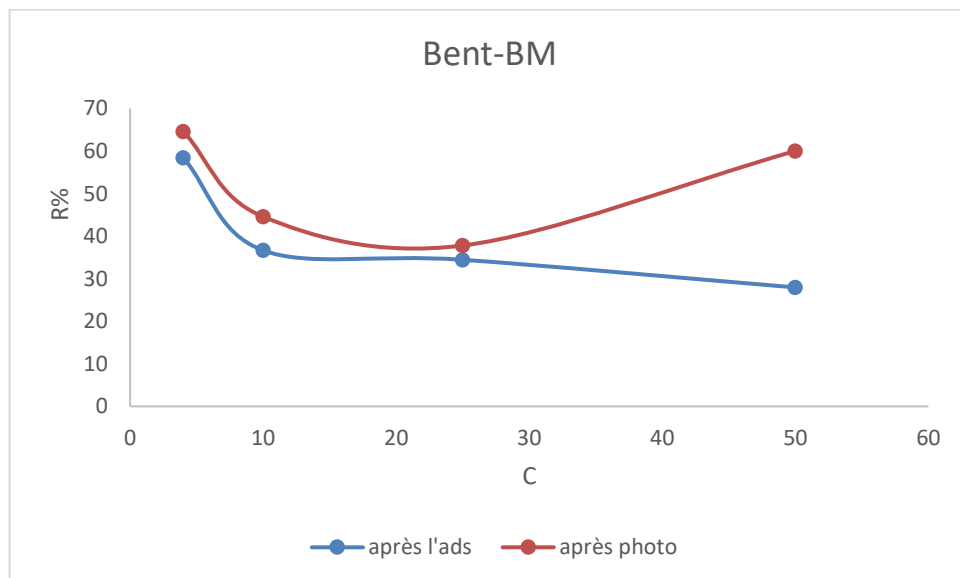


Figure.3.18 : L'évolution des rendements de la dégradation du Rh B

Au regard de ces graphiques nous remarquons que le R% est diminué lorsque la concentration augmente.

A partir de ces résultats le rendement de la photodegradation élève par rapport le rendement de l'adsorption, et meilleure rendement a la mont -ctab-bm a C=4mg/l

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était la photodégradation d'un colorant cationique (Rhodamine b, souvent utilisé dans l'industrie de textile). Le procédé utilisé est l'irradiation de la lumière visible sur un film mince du PVC / Argile brute additionné de bleu de méthylène utilisé comme photosensibilisateur.

Au cours de cette étude, les adsorbants ont été caractérisés par trois méthodes à savoir : d'analyse (La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF, le microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse par diffraction des rayons X).

- L'analyse par DRX permet d'identifier l'augmentation de la distance basale d001 d'un pic varie de 12.4 \AA à 19.6 \AA , cette augmentation de l'espacement fournie des preuves pour soutenir l'échange du Na entre les couches par CTA^+ .
- La micrographie de la poudre montm-Na et montm-CTAB analysé par MEB présente des formes irrégulières et contient de nombreux bords de différents temps, la morphologie de ces derniers montre que la montm-Na avait des plaques massives et incurvée, par contre l'argile qui a été modifiée par le CTAB à montre des changements significatives dans la morphologie et il y avait des particules agrégées.

D'autre part, les films à base d'argile préparés ont montré que tous les films obtenus en utilisant la méthode sol-gel (dip-coating) sont stables et uniformes. En outre la co-insertion du BM comme étant un photosensibilisateur, révèlent l'hétérogénéité de la structure du film ainsi obtenu. Il est à noter que les conditions opératoires de préparation des films ont été déjà optimisés (trempage= 10 fois, 6g de pvc, 0.1 de l'argile-BM).

Les résultats expérimentaux montrent de façon globale que le processus d'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile est meilleur à des valeurs de $\text{pH}=3$ et à une concentration initiale en polluant $C=100\text{mg.L}^{-1}$ avec une masse de 10mg et une température ambiante de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ au bout de 120min.

L'étude des paramètres influençant la photodégradation montre que les conditions opératoires optimales de l'élimination du Rhodamine b par photodégradation sont : Ph avec une concentration initiale égale à 4mg/L. la comparaison des efficacités d'élimination en utilisant ces nouveaux matériaux hybrides montrent leurs efficacités dans le domaine du traitement des eaux.

En perspective et dans le but de compléter ce présent travail, il serait intéressant d'utiliser un autre photosensibilisateur pour afin de comparer leurs efficacités avec ceux préparés en utilisant le BM.

De point de vue élaboration, il est important de préparer des films en utilisant la méthode spin-coating.

Références

- [1] McMullan G, Meehan C, Conneely A, Kirby N, Robinson T, Nigam P, Banat I, Marchant R, Smyth W: Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2001;56:81-87.
- [2] Lee J-W, Choi S-P, Thiruvengkatachari R, Shim W-G, Moon H: Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. *Dyes and Pigments* 2006;69:196-203.
- [3] Guivarch E: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée, 2004,
- [4] Pagga U, Brown D: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 1986;15:479-491.
- [5] Nestmann ER, Douglas GR, Matula TI, Grant CE, Kowbel DJ: Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and DNA damage in chinese hamster ovary cells. *Cancer research* 1979;39:4412-4417.
- [6] Combes RD, Haveland-Smith RB: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 1982;98:101-243.
- [7] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. 2006 « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme »
- [8] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri. 2001 « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 57– 71 ».
- [9] Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benzian 2012. « Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *ScienceLib Editions Mersenne* : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706 »
- [10] F. Kargi, S. Ozmihci. 2004 « Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme Microb. Technol.* 35, 267–271
- [11] M.A. Al-Ghouti, M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad. 2003 « The removal of dyes

from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth, *J. Environ. Manag.* 69, 229–235 »

[12] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar. 2003 « Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresour. Technol.* 89, 121–124 ».

[13] Y. Bulut, H. Aydın. 2006 « A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalin.* 194, 259–267 »

[14] M. Hamdi Karaoglu, Mehmet Dogan, Mahir Alkan. 2010 « Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, *desalination*, 256, 154-165 ».

[15] R. Jian-min, W. Si-wei, J. Wei. 2010 « Adsorption of Crystal Violet onto BTEA- and CTMA-bentonite from aqueous solutions, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 65, 790–795 ».

[16] L. Wang, A. Wang. 2008 « Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of Hazardous Materials* 160, 173–180 ».

[18] Sun, L.M. Meunier, F. 2003 « Adsorption, Aspect théoriques, les Techniques de l'Ingénieur, Opérations Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procédés, J 2730 ».

[19] Lagergren S. 1898 « Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, Band 24(4), 1-39 ».

[20] Oliveira W. E., Franca A. S. , Oliveira L. S. and Rocha, S.D. 2008 « Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1073-1081 ».

[21] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evans, Xue Duana. 2006 « Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40, 735-743 ».

[22] F. Spurlock, J. Biggar. 1994 « Thermodynamics of organic chemical partition in soils. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci.*

Technol. 28, 996–1002 ».

[23] M. Ghaedi et al. 2011 « A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant

[24] R. Kumar, M.A. Barakat 2013 « Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering Journal* 226377–383 ».

[25] L.C. Klein, *Sol-gel Optics: Processing and applications*, Kluwer academic publishers, London (1994).

[26] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* p 49, 3993, (1978).

[27] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).

[28] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* p 121, 338, (1990).

[29] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* p70, 151(2001).

[30] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* p69, 25, (2001).

[31] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* p143, 1547, (1996).

[32] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* p7, 1173, (1991).

[33] M. Ferrari, R. Camprostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* p 65, 251,

[34] Foote, C.S. Definition of type I and type II photosensitized oxydation. *Photochem Photobiol A: Chemistry*, (1991); 54:659.

[35] E. L. Clennan ; *Tetrahedron* (1991), 47, 1343-1382.

[36] - Rotomskis, R., Bagdonas, S. & Streckyte, G. Spectroscopic studies of photobleaching and photoproduct formation of porphyrins used in tumour therapy. *J Photochem Photobiol B* 1996;33:61-7.

[37] - Bonnett, R. & Martinez, G. Photobleaching of sensitizers used in photodynamic therapy. *Tetrahedron report number 591* 2001;57:9513-9547.

[38] - Georgakoudi, I., Nichols, M.G. & Foster, T.H. The mechanism of Photofrin photobleaching and its consequences for photodynamic dosimetry. *Photochem Photobiol* 1997;65:135-44.

[39] - Hadjur, C., Lange, N., Rebstein, J., Monnier, P., van den Bergh, H. & Wagnières,

- G. Spectroscopic studies of photobleaching and photoproduct formation of meta(tetrahydroxyphenyl)chlorin (m-THPC) used in photodynamic therapy. The production of singlet oxygen by m-THPC. *J Photochem Photobiol B* 1998;45:2000;4:121-132.
- [40] L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers, London (1994).
- [41] D. Meyerhofer, *J. of Appl. Phys.* p 49, 3993, (1978).
- [42] P. Gastaldo, Thèse de doctorat, Grenoble (1999).
- [43] O. Sanctis, L. Gomez, *J. Non-Crystal. Solids.* p 121, 338, (1990).
- [44] K. Hara, T. Hariguchi, T. Kinoshita, K. Sayama, H. Arakawa, *Sol. Energy. Mater.* p70, 151 (2001).
- [45] J. Yu, X. Zhao, Q. Zhao, *Mater. Chem. Phys.* p69, 25, (2001).
- [46] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* p143, 1547, (1996).
- [47] G. Yi, M. Sayer, *Ceram. Bull.* p7, 1173, (1991).81
- [48] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, M. Montagna, *Phys. Magazine.* p 65, **251**, (1992).
- [49] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, *Optical Material.* Article in press(2007).
- [50] F. Lequèvre, Thèse PhD, Université Claude Bernard Lyon I (2001).
- [51]. 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 ».
- [52]. T. Rager,A. Geoffroy, R. Hilfikera , John M. D. Storeyb. 2012 « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8074–8082 ».
- [53]. T. M. Wilson.1907 « On the chemistry and staining properties of certain derivatives of the methylene blue group when combined with eosin. *American Journal of Physiology* 19,647-670 ».

- [54].K. Dutta, S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri.2001 « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. Journal of Hazardous Materials B 84,57– 71 ».
- [55]. Boualla N., Saad F. H., Hadj Hassan B., Derrich Z. et Benzian 2012. « Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. ScienceLib Editions Mersenne : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706 ».
- [56].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).
- [57]. Bhattachar ya S.S. and M andot Aadhar Research Journal of Engineering Sciences vol.3 (3),10-16, March (2014).
- [58]. Brindley,G.W.and G.Brown.1980 « Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society, London ».
- [59].Guinier. A.1964 « Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunned, Paris, 740p».
- [60]. Kallay N., et Zalac S. 2000 « Chrged Surfaces and Interfacial Ions J. Colloid Interface Sci.230,pp. 1-11 ».
- [61].Lyklema J.1987 « Academie press London, Th. F Tardos, chap.3 pp.64-90 ».
- [62]. AROUDJ A. AISSANI I, Elaboration d'un film à base d'argile organophile par le procédé SOL-GEL: Application à la photodégradation, Thèse de Master, Universite Saad Dahlab Blida 1, Algerie 2017.
- [63]. ESSAID Z. KHOUAOUCI M, Elimination par photodégradation du méthyle orange sur des films à base d'argile brute et photosensibilisateur (Bleu de Méthylène), Thèse de Master, Universite Saad Dahlab Blida 1, Algerie 2017.

Annexe

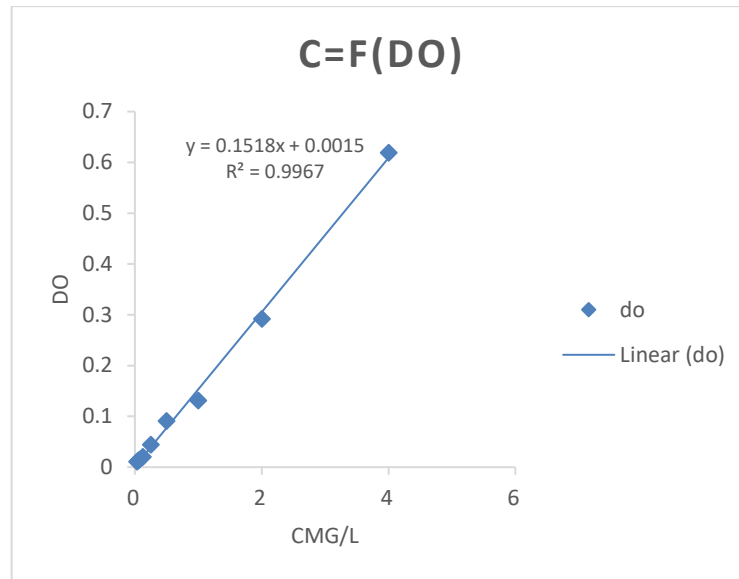


Figure : la courbe d'étalonnage de Rhodamine b.

t (min)	C (mg/l)	4 mg/l	10 mg/l	25 mg/l	50 /lmg
0	0	0	0	0	0
2	0,301	0,086	2,965	20,323	
5	0,736	0,152	7,312	21,048	
10	0,743	0,283	7,839	22,761	
15	1,072	1,601	8,037	23,024	
30	1,25	1,733	9,157	24,012	
60	1,428	2,194	11,002	26,186	
90	1,751	2,326	11,199	26,384	
120	1,915	2,853	11,463	31,127	
150	2,455	3,511	12,583	32,313	
180	2,693	3,643	12,714	32,444	

Tableau 3.1 : Variation de Q_{ads} de la dégradation du Rh b sur film de Bent-CTAB par différentes concentrations en fonction du temps.

t (min)	C (mg/l)	4 mg/l	10 mg/l	25 mg/l	50 mg/l
0	0	0	0	0	0
2	0,014	0,086	0,066	4,184	
5	0,064	0,218	2,701	5,962	
10	0,104	0,481	3,689	6,423	
15	0,156	0,745	4,085	8,334	
30	0,209	1,074	4,414	10,573	
60	0,321	1,206	4,546	11,496	
90	1,52	1,403	4,677	12,813	
120	1,823	1,535	5,204	13,67	
150	1,836	1,601	5,271	13,999	
180	1,843	1,733	5,336	14,131	

Tableau 3.1 : Variation de Q_{ads} de la dégradation du Rh b sur film de Bent-CTAB par différentes concentrations en fonction du temps.

t (min)	C (mg/l)	4 mg/l	10 mg/l	25 mg/l	50 mg/l
0	0	0	0	0	0
2	0,532	0,086	0,066	13,735	
5	0,617	0,218	2,701	14,789	
10	0,743	0,481	3,689	15,712	
15	0,789	0,745	4,085	16,502	
30	0,835	1,074	4,414	17,095	
60	0,868	1,206	4,546	17,885	
90	0,914	1,403	4,677	18,478	
120	1,447	1,535	5,204	21,838	
150	1,619	1,601	5,271	22,299	
180	1,652	1,733	5,336	22,431	

Tableau 3.1 : Variation de Q_{ads} de la dégradation du Rh b sur film de Bent par différentes concentrations en fonction du temps

Ph	4	9	12
Bent + CTAB	18,05	11,726	1,845
Mont + CTAB	11,86	10,34	4,55
Bent	3,62	0,593	0,132

Tableau 3.1 : Variation de Q_{ads} de la dégradation du Rh b par différentes argiles en fonction du pH

