République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Farès de Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés

Par
Mme Zakia ZEFFOUNI

ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR DES FILMS D'ARGILE PONTEE ORGANOPHILE ELABORES PAR VOIE SOL-GEL.

Soutenue publiquement le / / 2020 devant le jury composé de

Pr. Othmane BENKORTBI	**Université de Médéa**	**Président**
Pr. Naima BOUCHENAFA	**Université de Blida1**	**Examinatrice**
Pr. Rachida RIHANI	**Université de l'USTHB**	**Examinatrice**
Dr. Latifa KHAOUANE	**Université de Médéa**	**Examinatrice**
Pr. Benamar CHEKNANE	**Université de Blida1**	**Directeur de thèse**
Pr. Salah HANINI	**Université de Médéa**	**Co- Directeur de thèse**
Pr. Faiza ZERMANE	**Université de Blida**	**Invitée**

A la mémoire de mon cher père

A ma mère

A mon mari

A mes enfants

A mon frère et à ma soeur

Résumé

Cette étude vise principalement à synthétiser des films minces hybrides avec le procédé Sol-Gel par deux techniques à savoir: revêtement par immersion (dip- coating) et revêtement par centrifugation (Spin- coating) pour une application dans la photodégradation des polluants organiques.

Dans la première partie de cette étude, la bentonite naturelle (NBt) et la montmorillonite de sodium (Mt-Na) ont été intercalées avec un surfactant, le bromure de cétyltriméthyl-ammonium (CTAB). La Co-adsorption de bleu de méthylène et l'hématoporphyrine comme photosensibilisateurs dans l'argile organophile a été réalisée avec succés, en examinant l'effet du pH et du rapport massique adsorbat/adsorbant. Les différentes poudres obtenues ont été caractérisées par la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR, la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), et l'analyse structurale (BET).

Dans la deuxième partie, les poudres ont été immobilisées sur la matrice du polychlorure de vinyle par les deux techniques de dépôt : dip –coating et spin –coating. Le tétrahydrofuranne (THF) et le diméthyleormamide (DMF) ont été utilisés comme solvant. Un important phénomène de relargage a été observé lorsque la poudre photosensibilisée est gonflée dans le DMF.

Les diffférents matériaux ont été utilisés dans la photodégradation de la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B. La dégradation de la tartrazine est lente, et atteint un rendement de 88%. Par contre, la photodégradation de la rhodamine B et du méthyle orange très rapide avec de bons rendements de l'ordre 91- 99%.

Mots clés: Photosensibilisation, Photodégradation, Film mince, Sol- gel, Spin-coating, Dip-coating.

Abstract

This study aims to synthesize hybrid thin films with the Sol-Gel process by two techniques: dip coating and spin coating to be used in the photodegradation of organic pollutants.

In the first part of this study, natural bentonite (NBt) and sodium montmorillonite (Mt-Na) were intercalated with a surfactant, cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB). Co-adsorption of methylene blue and hematoporphyrin as photosensitizers in organophilic clay was successfully achieved by examining the effects of pH and adsorbate/adsorbent mass ratio. The different powders obtained were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy coupled with ATR, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and structural analysis (BET).

In the second part, the powders were immobilized on the polyvinyl chloride matrix by the two deposition techniques: dip-coating and spin-coating. Tetrahydrofuran (THF) and dimethylformamide (DMF) were used as solvent. An important release phenomenon was observed when the photosensitized powder was swollen in DMF.

Different materials have been used in the photodegradation of tartrazine, methyl orange and rhodamine B. The degradation of tartrazine is slow, reaching a yield of 88%. On the other hand, the photodegradation of rhodamine B and methyl orange is very fast with good yields of 91- 99%.

Key words: Photosensitization, Photodegradation, Thin film, Sol-gel, Spin-coating, Dip-coating.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع الأغشية الرقيقة الهجينة باستخدام عملية Sol-Gel من خلال تقنيتين: الطلاء بالغطس (الطلاء بالغمس) والطلاء بالطرد المركزي (الطلاء الدوراني) للتطبيق في التحلل الضوئي للملوثات العضوية.

في الجزء الأول من هذه الدراسة ، تم إقحام البنتونايت الطبيعي (NBt) ومونتموريلونيت الصوديوم (Mt-Na) مع مادة خافضة للتوتر السطحي ، بروميد سيتيل ترايميثيل الأمونيوم (CTAB). تم إجراء الامتزاز المشترك للميثيلين الأزرق والهيماتوبورفيرين كمحسسات ضوئية في الطين العضوي من خلال فحص تأثيرات الأس الهيدروجيني ونسبة الكتلة الممتزة / الممتزات.

في الجزء الثاني ، تم تجميد المساحيق على مصفوفة البولي فينيل كلوريد بواسطة تقنيتي الترسيب: الطلاء بالغمس والطلاء بالدوران. تم استخدام تتراهيدروفوران (THF) وثنائي ميثيل فورماميد (DMF) كمذيب. لوحظت ظاهرة إطلاق مهمة عندما انتفخ مسحوق حساس للضوء في DMF.

تم استخدام مواد مختلفة في التحلل الضوئي لكل من التارترازين والبرتقال الميثيل والرودامين ب. تحلل التارترازين بطيء حيث وصل إلى 88٪. من ناحية أخرى ، فإن التحلل الضوئي للرودامين B والبرتقال الميثيل سريع للغاية مع عوائد جيدة من 91-99٪

الكلمات المفتاحية: التحسس الضوئي، التحلل الضوئي ، الغشاء الرقيق ، سول-جل ، طلاء الدوران ، طلاء الغمس.

Gratitude et Remerciement

J’ai beaucoup de gratitude envers ALLAH, pour m’avoir donné la force et le courage pour dépasser toutes les difficultés et persévérer pour achever ce modeste travail.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c’est grâce à l’aide de nombreuses personnes que j’ai pu mener cette thèse à son terme.

Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur Benamar Cheknane, Professeur à l’Université de BLIDA 1 de la Faculté de Technologie, qui m’a encadré tout au long de cette thèse et qui m’a fait partager ses brillantes intuitions. Qu’il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu’il m’a prodiguée.

Je remercie mon co- directeur de thèse Monsieur Salah Hanini, Professeur à l’Université Yahia Farès de MEDEA. Ce travail n’aurait pas été possible sans son soutien. C’est à ses côtés que j’ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire.

J’adresse mon immense gratitude à ma chère amie madame ZERMANE Faiza, Professeur à l’Université de BLIDA 1, pour l’attention, les conseils, les encouragements, la patience et l’amabilité dont elle a fait preuve tout au long de ce travail, mais également à sa grande disponibilité. Enfin, j’ai été extrêmement sensible à ses qualités humaines d’écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

Je remercie chaleureusement le président de jury Mr BENKORTBI Othmane Professeur à l’Université de MEDEA, pour m’avoir fait l’honneur de présider le jury de ma soutenance.

Aux examinateurs : Mme BOUCHENAFA Naima, Professeur à l’Université de BLIDA 1, Mme Rachida RIHANI Professeur à l’Université de l’USTHB, Mme KHAOUANE Latifa, MCA à l’Université de MEDEA, qui ont accepté de juger ce travail, je vous présente mes sincères remerciements.

Je tiens à remercier Mr BOURAS Omar, Professeur à l'Université de BLIDA 1 et directeur du laboratoire Eau Environnement et Energie développée pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'exprime mes vifs remerciements à Mr IGOUD Salah, directeur de laboratoire Epuration et Valorisation des eaux de rejet, à l'unité des développements des équipements solaires UDES de Bou Ismail, TIPAZA.

Je remercie également Mr KEFFOUS Aissa, Directeur de l'unité CRTSE, au CRNA d'Alger, de m'avoir autorisé à manipuler dans la salle blanche.

Au terme de ce parcours, j'exprime ma gratitude pour toutes celles et ceux qui m'ont accompagné tout au long de ces années.

Merci à vous tous

Sommaire

Page

Résumé 1

Gratitudes et remerciements 4

Sommaire 6

Nomenclature 11

La liste des Figures 13

La liste des Tableaux 17

Introduction Générale…… 19

CHAPITRE I

Recherche bibliographique

Partie I.1. Photosensibilisation, Production de l'oxygène singulet et ses applications

I.1.1. Introduction……. 23

I.1.2. La photosensibilisation et la production de l'oxygène singulet…….. 23

I.1.2.1. Interaction lumière /photosensibilisateur : le diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski…… 23

I.2.2.2. Propriétés de l'oxygène singulet……. 26

a. Structure électronique de l'oxygène singulet…… 26

b. Désactivation de $^1O_2$ ……. 28

1) Désactivation physique ……. 28

2) Désactivation chimique ……. 29

I.1.2.3. Production de l'oxygène singulet ……. 29

I.1.3. Types de photosensibilisateurs……. 31

I.1.3.1. Colorants organiques et hydrocarbures aromatiques…… 32

I.1.3.2. Porphyrines, phtalocyanines et les tétrapyrroles …….. 34

I.1.4. L'oxygène singulet dans la synthèse organique…… 39

I.1.4.1. Quelques exemples de synthèse en présence de l'oxygène singulet……. 40

I.1.5. Supports pour les photosensibilisateurs…… 42

I.1.6. Les applications de la photosensibilisation…….. 43

I.1.6.1. Synthèse de la chimie fine et traitement des eaux usées…… 43

I.1.6.2. Thérapie photodynamique du cancer (TPD)……. 45

I.1.6.3. Stérilisation du sang …….. 47

I.1.6.4. Insecticides et herbicides…… 47

Partie I.2. Matériaux hybrides Argile/ polymère via le procédé Sol-Gel

I.2.1. Introduction…….. 50

I.2.2. Généralités sur les argiles……..... 50

I.2.2.1. Classification des argiles…….. 51

I.2.2.2. Structure des argiles ……. 52

a) Couche tétraédrique ……. 52

b) Couche octaédrique…….. 53

I.2.2.3. Les argiles les plus courants…….. 54

a. La bentonite…… 55

b. La montmorillonite……. 57

c. La kaolinite……. 59

d. L'Illite…….. 60

I.2.2.4. Propriétés des minéraux argileux…… 61

a. pHpzc ……. 61

b. Capacité d'échange cationique CEC……. 62

c. Surface spécifique…… 62

I.2.2.5. Modification des argiles……. 62

a. Activation des argiles…….. 63

b. Intercalation des argiles …… 63

I.2.2.6. Application des argiles et argiles modifiées dans le domaine d'adsorption …… 64

I.2.3. Matériaux hybrides Polymère- Argile……. 65

I.2.3.1.L'intérêt des hybrides Polymère-Argile…… 67

I.2.3.2. Procédé d'élaboration d'un matériau hybride polymère /argile…… 68

a) Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution……..... 68

b) Intercalation de polymère par la polymérisation in situ…… 69

c) Intercalation du polymère à l'état fondu……..... 69

I.2.3.3. Technique d'élaboration des couches minces par le procédé Sol- Gel..... 69

I.2.3.4. Méthodes de dépôt des couches minces…… 71

a) Spin–Coating ou centrifugation…….. 71

b) Dip–Coating ou méthode de trempage–retrait……..... 73

I.2.3.5. Le séchage des couches minces…… 74

CHAPITRE II

Matériels et Méthodes

II.1. Introduction……. 77

II.2. Produits et matériaux utilisés…… 77

II.3. Préparation des argiles modifiée…… 80

II.3.1. Protocole expérimental de l'intercalation des argiles …….. 80

II.3.2. La Co-insertion du photosensibilisateur…….. 80

II.3.2.1. Cinétique d'adsorption de BM et HP sur les argiles modifiées…….. 82

II.3.2.2. L'effet du pH……. 83

II.3.2.3. Détermination de pH_{pzc} ……. 83

II.4. Préparation des films minces……..... 84

II.4.1. Tests préliminaires……. 84

II.4.2. Elaboration des films minces PVC/ Argile photosensibilisée par dip- coating… 84

II.4.3. Elaboration des films minces PVC/ Argile photosensibilisée par spin –coating.. 86

II.5. Photodégradation …… 88

II.5.1. Principe et montage…….. 89

II.5.2. Préparation de la courbe d'étalonnage …… 91

II.5.3. détermination du temps d'équilibre d'adsorption……. 91

II.5.4. Principaux facteurs influençant la photodégradation…… 92

II.5.4.1. Influence du pH sur la photodégradation……. 92

II.5.4.2. Cinétique de la photodégradation des colorants……. 92

II.5.4.3. Effet de la concentration initiale du polluant……..... 93

a) La photodégradation de la tartrazine (TR) ……. 93

b) La photodégradation du méthyle orange (MO)…….. 94

c) La photodégradation de la rhodamine B……. 94

II.6. Méthodes de caractérisations…….. 95

II.6.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR FTIR- ATR)…… 95

II.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX)…… 95

II.6.3. Analyse BET …… 96

II.6.4. Microscope électronique à balayage (MEB)…… 96

CHAPITRE III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction …… 98

III.2. Préparation et caractérisation physico- chimique des argiles modifiées …… 99

III.2.1. Caractérisation physico- chimique des argiles modifiées …… 99

III.2.1.1. Analyse par spectroscopie FTIR-ATR……. 99

III.2.1.2. Mesures texturales (BET)……. 103

III.2.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB) ……. 106

III.2.1.4. Analyse par diffraction des Rayons X……. 109

III.2.2. Facteurs influençant la préparation des argiles photosensibilisées……. 110

III.2.2.1. Cinétique d'adsorption de BM et HP sur les argiles intercalées……. 110

III.2.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM et HP…… 113

III.2.2.3. Effet du pH…….. 116

III.2.2.4. Propriétés acido- basiques de surface (pH_{PZC})……. 116

III.3. Préparation et caractérisation physico- chimique des films minces…… 119

III.3.1. Aspect des films minces élaborés par les deux techniques……. 120

III.3.2. Caractérisation des films minces……. 121

III.4. Tests de photodégradation……. 122

III.4.1. Photodégradation de la tartrazine…… 122

III.4.1.1. Sur les poudres…… 123

a) Influence du temps d'irradiation …… 123

b) Influence de la concentration initiale de la tartrazine sur la photodégradation… 127

c) Influence du pH de la solution sur la dégradation de la tartrazine…….. 128

III.4.1.2. Sur les films……. 129

a) Influence du temps d'irradiation ……. 129

b) Effet de la concentration initiale de la tartrazine…….. 133

c) Effet de la surface du film sur la photodégradation……. 133

III.4.1.3. Etude comparative entre les résultats des films et des poudres …….. 134

III.4.1.4. Réutilisation des films dans la photodégradation …… 134

III.4.2. Photodégradation du méthyle orange ……. 135

III.4.2.1. Sur les poudres …….. 136

III.4.2.2. Sur les films …… 138

a) Cinétique de la photodégradation du MO sur des films à différentes couches… 139

b) Réutilisation des films dans la photodégradation…… 143

c) Etude comparative entre les résultats des films et les poudres ……..... 143

III.4.3. Photodégradation de la Rhodamine B (RB)…….. 144

III.4.3.1. Adsorption de la rhodamine B sur les films …….. 145

a) Effet du pH…….. 145

b) Effet de la concentration initiale de la RB en fonction du temps……..… 147

III.4.3.2. Photodégradation de la rhodamine B sur les films ……..... 151

III.4.3.3. Photodégradation de la Rhodamine sur le HP-CTA-Mt ……. 152

Conclusion Générale…… 154

Perspectives…… 156

Références Bibliographiques…….. 157

Nomenclature

A	: Absorbance
C^i	: Concentration du composé *i*
COV	: Composés organiques volatils
DO	: Densité optique
E^{Ox}	: Le potentiel d'oxydation,
ΔG_{CT}	: Energie libre de transfert de charge
HOMO	: Highest Occupied Molecular Orbital
k_c	: Constante de désactivation chimique
k_{en}	: La constante de vitesse de transfert d'énergie (en : enegy transfer)
k_{ISC}	: La constante de vitesse de croisement entre systèmes (ISC : intersysteme crossing)
k_p	: Constante de désactivation physique
k_q	: La somme des constantes de vitesse provenant de l'extinction de $P(T_1)$ par O_2 ($k_{en} + k_{dO2} + k_{et}$)
$f_A^T = (k_{en}/k_q)$	: Signifie la fraction des états triplets éteints par l'oxygène qui donnent $^1O_2$
l	: Le trajet optique (cm)
LUMO	: Lowest Unoccupied Molecular Orbital
P^T_{O2}	: La fraction des états triplets éteints par l'oxygène
PDT	: La photo-thérapie dynamique
ROS	: Reactive oxygen Species
s	: Seconde
µs	: Micro seconde
ns	: Nano seconde
S_1, S_2 ….	: Etats singulets
Sens	: Photosensibilisateur
$Sens^*$	: Photosensibilisateur excité

T_1 : Etat excité triplet

Lettres grecques

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

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

$^1\Sigma_g^-$: Orbitale moléculaire de l'état fondamental

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

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

λ : Longueur d'onde (nm)

π : Orbitale moléculaire liante de type π

π^* : Orbitale moléculaire antiliante de type π

Φ_Δ : Le rendement quantique de la formation des singulets

Φ_T : Le rendement quantique de la formation de triplets

ϕ_{en} : L'efficacité du transfert d'énergie

Liste des Figures

Chapitre I

Partie I.1

Figure I.1.1. Diagramme de Perrin-Jablonski. **25**

Figure I.1.2. Diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène : configuration électronique de l'état ($^3\Sigma_g^-$), les symboles g,u, + et – sont liés à la symétrie des orbitales ou des états considérés. **26**

Figure I.1.3. Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire. **27**

Figure I.1.4. Représentation simplifiée de l'occupation électronique des orbitales $1\pi_g$ ($\pi_{Px,y}$*) dans l'état fondamental et dans les deux premiers états excités de l'oxygène moléculaire.. **27**

Figure I.1.5. Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski pour la production d'oxygène singulet par transfert d'énergie à partir d'un photosensibilisateur et équation de production de l'oxygène singulet **30**

Figure I.1.6. Quelques photosensibilisateurs organiques courants **33**

Figure I.1.7. Structure chimique de l'Hématoporphyrine **36**

Figure I.1.8. Structure chimique des dérivés de la Phtalocyanine **37**

Figure I.1.9. Structure chimique des photosensibilisateurs basés sur les phtalocyanines **38**

Figure I.1.10. Formation du dioxétane-1,2 **39**

Figure I.1.11. Formation d'hydroperoxyde **40**

Figure I.1.12. Formation d'endoperoxydes **40**

Figure I.1.13. Mécanisme de Photo-oxydation du 1,5-dihydroxynaphtalène en Juglone **41**

Figure I.1.14. Mécanisme de photo-oxydation du 1,5-Dihydropyrrol-2-one **41**

Figure I.1.15. Mécanisme de Photo-oxydation du (±)-β-Citronellol **42**

Partie I.2

Figure I.2.1: Classification des argiles **52**

Figure I.2.2: a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de Tétraèdres $[Si_4\ O_{10}\ (OH)_2]^{-6}$ avec arrangement hexagonal. 53

Figure I.2.3 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite **53**

$Mg(OH)_2$ ou de gibbsite $Al(OH)_3$

Figure I.2.4. Présentation schématique de la structure d'une smectite. 55

Figure I.2.5. Structure de la bentonite 57

Figure I.2.6. Structure de la Montmorillonite **59**

Figure I.2.7. Présentation schématique de la structure d'une kaolinite. **60**

Figure I.2.8. Présentation schématique de la structure d'une illite **61**

Figure I.2.9. Représentation graphique du processus d'adsorption des métaux lourds par les minéraux argileux **65**

Figure I.2.10. Méthodes de dépôt (Spin- coating et Dip-Coating) **71**

Figure I.2.11. Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin–coating **72**

Figure I.2.12. Dépôt de couches minces par le procédé de trempage–retrait ou Dip-Coating. **74**

Figure I.2.13. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage **75**

Chapitre II

Figure II.1. Structures chimiques des polluants utilisés **79**

Figure II.2. L'aspect des poudres photosensibilisées **81**

Figure II.3. (A) Différentes solutions de HP-CTA-Mt dans l'éthanol (2, 5, 10 et 15%), (B) Aspect de la poudre HP-CTA-Mt. **82**

Figure II.4. Schéma illustratif d'un montage de dip- coating **85**

Figure II.5. Dispositif du Dip-Coater **86**

Figure II.6. Dispositif d'un spin coater **87**

Figure II.7. Programme de rotation pour la technique Spin –coating **88**

Figure II.8. Schéma illustratif du photoréacteur **90**

Figure II.9. Dispositif du montage de la photodégradation **90**

Chapitre III

Figure III.1. Spectres FTIR-ATR de la bentonite naturelle et modifiées. **100**

Figure III.2. Spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiée **101**

Figure III.3. Spectres FTIR-ATR de la montmorillonite pure, intercalée et modifiée. **102**

Figure III.4. Spectre FTIR de l'hématoporphyrine, la montmorillonite intercalée et HP-CTA-Mt **103**

Figure III.5. Courbes des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote de différents matériaux **105**

Figure III.6. Les images MEB des matériaux étudiés **107**

Figure III.7. Composition chimique du 2-HP-CTA-Mt **109**

Figure III.8. Spectres DRX des matériaux étudiés **110**

Figure III.9. Cinétique d'adsorption du BM sur différents supports **111**

Figure III.10. Cinétique d'adsorption de HP sur la CTA-Mt **113**

Figure III.11. Effet du pH sur l'adsorption du BM **116**

Figure III.12. Graphes montrant le point isoélectriques des supports argileux **117**

Figure III.13. Photo d'un film mince élaboré par la technique Dip- coating **120**

Figure III.14. Film élaboré par spin- coating dans une solution de MO. **121**

Figure III.15. Spectres FTIR-ATR des films préparés par la technique spin- coating **122**

Figure III.16. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM- Bt **125**

Figure III. 17. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt **125**

Figure III. 18. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt **126**

Figure III.19. Evolution de la dégradation de la tartrazine en fonction de la concentration **128**

Figure III. 20. Cinétique de la photodégradation de 5mg. L^{-1} de TR sur différents supports de films **132**

Figure III.21. Histogramme présentant une étude comparative de la photodégradation de la tartrazine sur la poudre et le film mince **134**

Figure III.22. Photodégradation de la tartrazine (C_0 = 5 mg. L^{-1}) sur 0,5-BM- Bt/PVC pour quatre utilisations consécutives sous 210 min d'exposition aux rayonnements visible **135**

Figure III.23. Influence du temps d'irradiation sur la dégradation de 10, 25 et 50 mg.L^{-1} du MO sur différents matériaux **137**

Figure III.24. Cinétique de la photodégradation du MO sur les films 5-BM-Bt/PVC à différentes couches **140**

Figure III.25. Influence du temps d'irradiation de la photodégradation du MO à: 10, 25 and 50 mg. L^{-1} sur le 5-BM-Bt/ PVC à pH = 3 **141**

Figure III.26. Influence de la concentration du MO sur le film 5-BM-CTA-Mt/PVC à **142**

pH =3

Figure III.27. Influence de la concentration du MO sur le film 5-BM-CTA-Bt/PVC à pH=3. **142**

Figure III.28. Cinétique de la photodégradation de MO (C_0 = 10 mg.L^{-1}) sur BM-Bt/PVC avec quatre utilisations consécutives au pH = 3. **143**

Figure III.29. Histogramme présentant une étude comparative de la photodégradation de méthyle orange sur la poudre et le film mince. **144**

Figure III.30. Effet du pH sur l'adsorption de la RB par les différents films (C_0 = 25 mg. L^{-1} ; T = 20 ± 2 °C ; 225 cpm ; t = 60 min) **146**

Figure III.31. Evolution de la charge de couple adsorbant/ adsorbat en fonction du pH. **146**

Figure III.32. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine sur différents films. **150**

Figure III.33. Evolution de la photodégradation de la RB en fonction de la concentration **152**

.

Liste des Tableaux

Chapitre I

Partie I.1

Tableau I.1.1. Durées de vie de l'oxygène singulet dans différents solvants **28**

Tableau I.1.2. Energie et durée de vie de l'état triplet des photosensibilisateurs usuelles dans des solvants polaires ou non polaires (n) **32**

Tableau I.1.3. Propriétés photophysiques de quelques colorants organiques **34**

Tableau I.1.4. Propriétés physiques de certaines métallo-porphyrines **35**

Partie I.2

Tableau I.2.1. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux **62**

Chapitre II

Tableau II.1. Composition chimique de la bentonite brute utilisée **77**

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des colorants **89**

Chapitre III

Tableau III.1. Valeurs des surfaces spécifiques des matériaux utilisés. **104**

Tableau III.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et HP sur les différents matériaux pour les modèles du pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre. **115**

Tableau III.3. Points de charges nulles des argiles avant et après l'adsorption du BM **119**

Tableau III.4. Cinétique de la photodégradation de 5 mg. L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-Bt en fonction du temps **124**

Tableau III.5. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt en fonction du temps **124**

Tableau III.6. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt en fonction du temps. **125**

Tableau III.7. L'effet du pH sur la dégradation de 5 mg.L^{-1} de la tartrazine Sur 10 mg de 5-BM- Bt **129**

Tableau III.8. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM- Bt/PVC en fonction du temps **129**

Tableau III.9. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt/PVC en fonction du temps. **130**

Tableau III.10. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt/PVC en fonction du temps. **130**

Tableau III.11. Effet de la concentration initiale de la tartrazine sur le rendement de la photodégradation **133**

Tableau III.12. Effet de l'augmentation de la surface sur la dégradation de TR **133**

Tableau III.13. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur le BM-Bt/PVC. **147**

Tableau III.14. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur le BM-CTA-Bt/PVC. **148**

Tableau III.15. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur BM-CTA-Mt/PVC. **149**

Tableau III.16. Résultats de la photodégradation de la RB sur le HP-CTA-Mt **153**

Introduction générale

Les industries des colorants synthétiques sont considérées comme l'une des plus grandes sources de contamination de l'eau et de l'environnement. En effet, les eaux usées générées par ces infrastructures se caractérisent par une forte teneur en polluants, notamment celles générées par les industries textiles avec environ 15 % de colorants (Singh K. et al. 2017).

Dans ce contexte, de nombreuses recherches ont été menées pour éliminer et/ou réduire la concentration des polluants dans les eaux usées. Parmi ces méthodes, nous citons les méthodes biologiques qui sont basées sur la dégradation enzymatique combinée (aérobie et anaérobie), l'absorption de la biomasse microbienne, la dégradation des algues et les cultures microbiennes. Les méthodes physico-chimiques utilisées dans la dépollution des rejets industriels sont l'oxydation avancée, la destruction électrochimique, l'oxydation par réaction de Fenton, l'ozonation, l'irradiation photochimique et ultraviolette, l'adsorption, la coagulation et la floculation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, la nanofiltration, l'ultrafiltration et l'osmose inverse.

La photosensibilisation est un autre processus utilisé dans le traitement des eaux usées. Ce procédé nécessite l'utilisation d'un photosensibilisateur, qui en présence d'une irradiation lumineuse en système ouvert, génère de l'oxygène singulet plus réactif. Néanmoins, leur utilisation reste limitée à cause de leur solubilité dans les solutions aqueuses. Pour cela, plusieurs travaux se sont penchés vers un greffage sur des matrices de polymères. Malgré que cette solution résolve le problème de solubilité, néanmoins, le rendement de la photo-oxydation des photosensibilisateurs supportés reste plus faible que ceux non supportés.

Une autre alternative vise à insérer le photosensibilisateur sur un adsorbant comme par exemple les argiles. Cette Co-adsorption va permettre de libérer les sites actifs du photosensibilisateur.

Cependant, l'application des photosensibilisateurs supportés sur les argiles n'a pas été valorisée à l'échelle industrielle, à cause de la taille trop fine de ces matériaux (de l'ordre de 2 μm), et qui nécessite des moyens onéreux pour les récupérer des eaux traitées après usage, comme l'ultrafiltration et la centrifugation à haute vitesse.

C'est dans la perspective d'appliquer ces argiles modifiées aux photosensibilisateurs à l'échelle industrielle, qu'une immobilisation sur des supports de polymères devient une solution à adopter.

Les objectifs de cette étude sont essentiellement focalisés sur les points suivants :

- La synthèse de nouveaux matériaux hybrides argile organophile/ photosensibilisateur, et des films minces PVC/ argile organophile/ photosensibilisateur par le procédé sol- gel.
- Leurs caractérisations pour une bonne compréhension de leurs comportements en solution.
- L'étude de l'influence de certains paramètres clés (tels que le pH, les concentrations des solutions) sur la photodégradation.
- La dégradation de la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B dans un réacteur ouvert à lit fixe pour les films et en suspension en phase aqueuse pour les poudres.

De façon générale, le plan de cette thèse s'articulera de la manière suivante :

Premier chapitre est devisé en deux parties : la première sera consacré à l'étude de la photosensibilisation, la production de l'oxygène singulet et ses applications surtout dans le traitement des rejets industriels. La deuxième partie sera dédiée aux matériaux hybrides polymères/ argiles.

Deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale qui s'articule sur les points suivants :

- Protocoles de préparation des matériaux (argiles intercalée, ainsi que modifiée par le photosensibilisateur)
- Protocoles d'élaboration des films minces.
- Caractérisations physico- chimiques des matériaux préparés.
- Application des différents matériaux dan la photodégradation des polluants.

Troisième chapitre : est consacré à la présentation des différents résultats ainsi qu'à leurs discussions.

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

Chapitre I

Recherche Bibliographique & Etat de l'art

Partie I.1. Photodégradation par photosensibilisation

I.1.1. Introduction

Les travaux menés sur la production de l'oxygène singulet moléculaire et sa réactivité ont émergé plusieurs domaines d'application, allant des sciences des polymères à la thérapie du cancer. Les espèces réactives de l'oxygène (Reactive oxygen Species : ROS), y compris l'oxygène moléculaire singulet ($^1O_2$) peuvent provenir des réactions photochimiques entre la lumière, l'oxygène et des substances réactives à la lumière appelées « photosensibilisateurs ». L'oxygène moléculaire singulet ($^1O_2$) est une forme très réactive d'oxygène moléculaire qui peut nuire aux systèmes vivants en oxydant des molécules organiques essentielles.

Ce chapitre est consacré aux concepts de base de la photosensibilisation et aux principaux processus photophysiques et photochimiques impliqués dans la réaction. La configuration électronique de l'oxygène moléculaire dans ses états fondamental ou activé, qui intervient dans de nombreuses réactions photosensibilisées, est passée en revue. Enfin, les principaux photosensibilisateurs utilisés pour la production de l'oxygène singulet et les différents domaines d'applications en particulier dans le traitement des eaux usées.

I.1.2. La photosensibilisation et la production de l'oxygène singulet

I.1.2.1. Interaction lumière /photosensibilisateur : le diagramme d'énergie de Perrin-Jablonski

La photosensibilisation est un procédé par lequel un changement photochimique ou un processus photophysique a lieu sur une molécule qui n'absorbe pas directement des radiations lumineuses, est détruite en présence d'un composé (le photosensibilisateur) qui absorbe ces radiations. Lorsque la réaction photosensibilisée implique de l'oxygène, on dit que l'on est en présence d'une réaction photodynamique (Smith K.C. 1989).

Lorsque le photosensibilisateur (noté Sens) absorbe un photon ($h\nu$) d'énergie convenable, un des électrons de l'orbitale moléculaire la plus haute énergie occupée dans l'état fondamental S_0 appelée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) s'élève sur une orbitale moléculaire la plus basse énergie non occupée appelée

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) sans changement de spin d'électron. La molécule résultante (notée ^{1}Sens*) est dite dans son état singulet S_1 ou S_2…, dont la durée de vie est relativement courte.

La production de l'état électronique excité par l'absorption d'un photon et le devenir de cet état s'effectuent par différents processus indiqués dans le diagramme énergétique de Perrin-Jablonski (Figure I.1.1) :

- **Absorption électronique :** est un phénomène photophysique de très courte durée (10^{-15} s) et elle a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores (Rouessac F. et al. 1997). L'absorbance, également appelée densité optique (DO, ou OD, optical density), est définie à une longueur d'onde donnée et elle vérifie dans une gamme de concentration en chromophores, la loi de Beer Lambert :

$$\mathbf{A_\lambda^i = \varepsilon_\lambda^i . C^i . l} \qquad \text{Eq. I.1.1}$$

Où A est l'absorbance à longueur d'onde λ du composé i, ε_λ^i ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$) est le coefficient d'absorption molaire à longueur d'onde λ, C^i ($mol.L^{-1}$) est la concentration, l (cm) est le trajet optique.

- **Relaxation vibrationnelle et la conversion inter-systèmes:** après une excitation lumineuse, l'état électronique excité singulet produit peut donner lieu à une transformation chimique, se relaxer vibrationnellement par transition non radiative (conversion interne et/ou relaxation vibrationnelle) et produire l'état singulet S_1, ou se transformer par conversion intersystèmes et relaxation vibrationnelle dans un état excité triplet T_1. Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-12} s.

- **Conversion interne** est une transition non radiative entre deux états électroniques de même multiplicité de spin (transition $S_2 \rightarrow S_1$ ou $S_1 \rightarrow S_0$, par exemple) qui s'effectue en solution par une relaxation vibrationnelle qui permet à la molécule d'atteindre le plus bas niveau vibrationnel de l'état électronique final en cédant de l'énergie aux molécules de solvant. Ces processus ont des durées de vie de l'ordre de 10^{-14} à 10^{-11} s.

- **Fluorescence** ($S_1 \rightarrow S_0$) et **la phosphorescence** ($T_1 \rightarrow S_0$) sont des processus radiatifs issus respectivement des états S_1 et T_1 qui permettent le retour à l'état électronique fondamental S_0, la molécule cédant son énergie sous forme d'un photon émis. Expérimentalement, ces deux types d'émission se différencient par : - des longueurs d'onde d'émission plus courtes pour la fluorescence par rapport à celles observées pour la phosphorescence de la même molécule ; - des durées de vie différentes des deux phénomènes, les états singulet (S_1) et triplet (T_1) de plus basse énergie ayant respectivement des durées de vie 10^{-10} à 10^{-8} s et de 10^{-7} à plusieurs secondes (Valeur B. 2004).

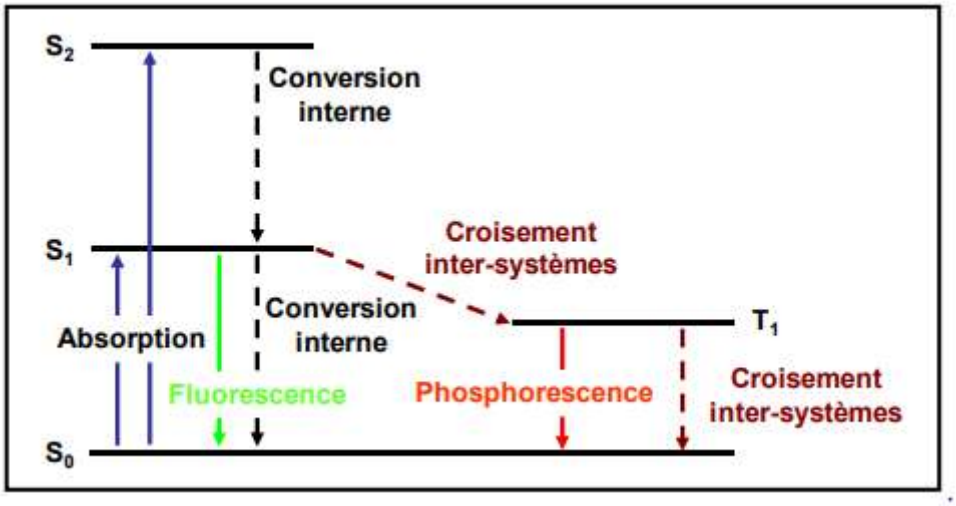


Figure I.1.1. Diagramme de Perrin-Jablonski (Coelho C. 2009)

Le photosensibilisateur (singulet ou triplet) peut réagir selon deux modes définis par (Kavarnos G. J et al. 1986). En présence d'oxygène, il peut réagir par transfert d'énergie pour former de l'oxygène singulet ($^1O_2$) ou par transfert d'électron pour former l'anion superoxyde ($O_2^{-\bullet}$). La formation d'oxygène singulet est favorisée par l'utilisation de photosensibilisateur absorbant dans le domaine du visible (les colorants) et la formation de l'anion superoxyde est favorisée par l'utilisation de photosensibilisateur absorbant dans l'ultraviolet (les phénols ou les amines). Ces deux espèces de l'oxygène sont très réactives et permettent l'oxydation d'espèces organiques, ce qui peut ouvrir à plusieurs types d'applications comme la photodégradation de polluants organiques (composés organiques volatils (COV), colorants, phénols…), la photo-thérapie dynamique (PDT), des applications

antimicrobiennes ou encore des oxydations spécifiques en chimie organique (Marin M. L. et al. 2012, DeRosa M. C. et al. 2002, Manjon F. et al. 2010, Ishii K. 2012, Nakonechny F. et al. 2013, Cecatto R. B. et al. 2020, Ye Y. et al. 2017, Kofler B. et al. 2018).

I.2.2.2. Propriétés de l'oxygène singulet

a. Structure électronique de l'oxygène singulet

Comme le montre le diagramme des orbitales moléculaires (figure I.1.2), l'oxygène à l'état fondamental est dans son état triplé.

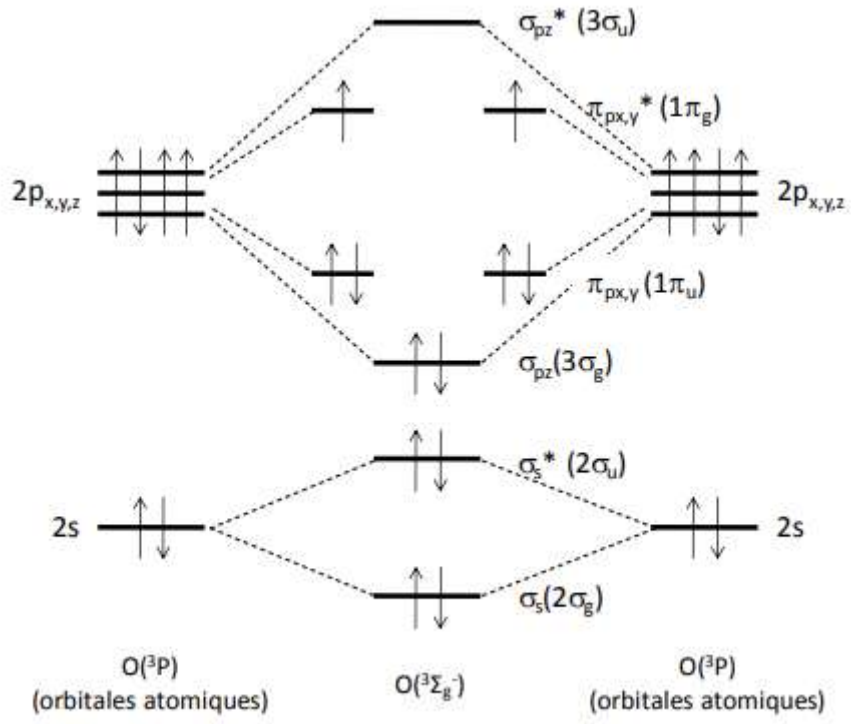


Figure I.1.2. Diagramme des orbitales moléculaires de l'oxygène : configuration électronique de l'état ($^3\Sigma_g^-$), les symboles g,u, + et – sont liés à la symétrie des orbitales ou des états considérés [DeRosa M. C. et al. 2002, Braun A. M. et al. 1986)

L'oxygène présente deux premiers états excités singulets $^1\Delta_g$ et $^1\Sigma_g^+$ 95 kJ mol^{-1} (22.5 kcal mol^{-1}) et 158 kJ mol^{-1} (31.5 kcal mol^{-1}) respectivement (Figure I.1.3 et Figure I.1.4) (Herzberg G. 1950, DeRosa M. C. et al. 2002).

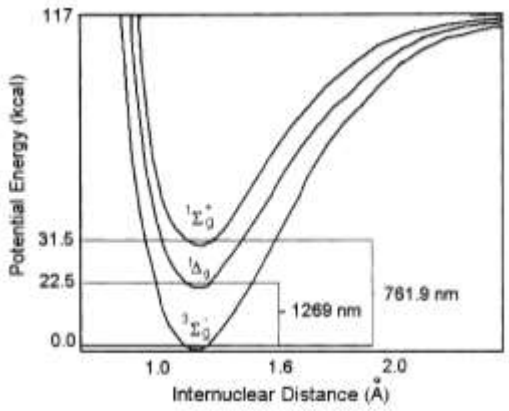


Figure I.1.3. Courbe de l'énergie potentielle des trois états de l'oxygène moléculaire (DeRosa M. C. et al. 2002)

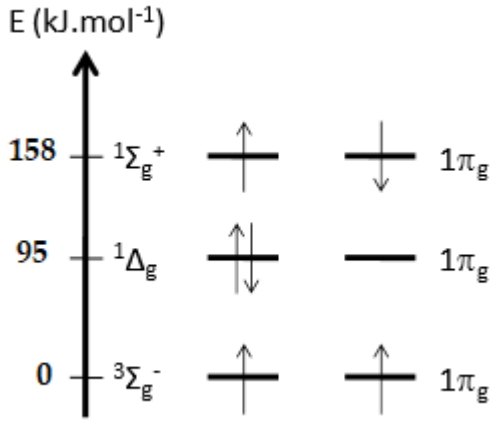


Figure I.1.4. Représentation simplifiée de l'occupation électronique des orbitales $1\pi_g$ ($\pi_{Px,y}$*) dans l'état fondamental et dans les deux premiers états excités de l'oxygène moléculaire (DeRosa M. C. et al. 2002)

Les configurations électroniques de ces états ne diffèrent que par la structure des orbitales π antiliantes. La configuration des orbitales moléculaires du premier état excité $^1\Delta_g$ est la suivante : $O_2KK\ (2\sigma_g)^2\ (2\sigma_u)^2\ (3\sigma_g)^2\ (1\pi_u)^4\ (1\pi^+)\ (1\pi^+)$.

Dans le deuxième état excité $^1\Sigma_g^+$, la configuration est identique à celle de l'état fondamentale, sauf que les deux derniers électrons ont des spins antiparallèles.

Le passage de l'état de $^1\Delta_g$ vers l'état de $^3\Sigma_g^-$ est interdit par le spin, ce qui rend l'O_2 ($^1\Delta_g$) une espèce à grande longévité. D'autre part, le deuxième état excité de l'oxygène a une courte vie en raison d'une transition autorisée par le spin vers l'état $^1\Delta_g$. Cette différence de stabilité est confirmée par les durées de vie radiative de l'O_2 ($^1\Delta_g$) et de l'O_2 ($^1\Sigma_g^+$), qui sont respectivement de 45 min et 7 à 12 s en phase gazeuse (Arnold S. J. et al. 1968) et 10^{-6} à 10^{-3} s, et 10^{-11} à 10^{-9}s en solution (Merkel P. B. et al. 1972). En raison de la métastabilité de l'état $^1\Delta_g$, les transitions $^1\Delta_g \leftrightarrow {}^3\Sigma_g^-$ à 1268,7 nm sont observées dans les spectres d'absorption et d'émission malgré l'interdiction de spin et de symétrie (Long C. A. et al. 1975).

Le tableau I.1.1 décrit la durée de vie de l'oxygène singulet dans différents solvants.

Tableau I.1.1. Durées de vie de l'oxygène singulet dans différents solvants (Braun A.M. et al. 1986)

Solvants	**Durée de vie (µs)**
H_2O	3,3 à 7
D_2O	55 à 120
Ethanol	9,7 à 15,3
Méthanol	9,5 à 10,4
Chloroforme	160 à 265
Acétone	34 à 65
Tétrachlorure de carbone	26000 à 31000

b. Désactivation de $^1O_2$

Une fois que le dioxygène est dans son état d'excitation singulet, il peut être désactivé par d'autres espèces pour revenir à son état fondamental. Cette extinction peut se faire de deux manières principales (Foot C. S. 1979, Bellus D. 1978) :

1) Désactivation physique

$$^1O_2 + A \xrightarrow{k_p} {}^3O_2 + A \qquad \text{Eq. I.1.2}$$

Dans laquelle l'interaction ne conduit qu'à la désactivation de l'oxygène singulet sans consommation d'O_2, ni formation de produit.

2) Désactivation chimique

$$^1O_2 + A \xrightarrow{K_c} P \qquad \text{Eq.I.1.3}$$

Où l'agent de désactivation réagit avec l'oxygène singulet pour donner un nouveau produit.

I.1.2.3. Production de l'oxygène singulet

Il existe de nombreuses sources connues de $^1O_2$ (Kruk I. 1998). Cependant, cette étude se concentrera uniquement sur la méthode de génération photosensibilisée.

La génération photosensibilisée est une méthode simple et contrôlable pour la production de $^1O_2$, qui ne nécessite que de l'oxygène, de la lumière d'une longueur d'onde appropriée et un photosensibilisateur capable d'absorber et d'utiliser cette énergie pour exciter l'oxygène à son état singulet.

La photosensibilisation par un colorant (ou photosensibilisateur) a été introduite dès les années 30 par Kautsky et al. (Kautsky H. et al. 1933, Kautsky H. et al. 1931, Kautsky H. 1939), ces travaux démontrèrent qu'en présence d'oxygène, la photo-excitation d'un colorant pouvait provoquer l'oxydation d'un composé organique physiquement séparé du sensibilisateur. La conclusion fut que l'énergie lumineuse absorbée par le colorant est transférée à l'oxygène, produisant de l'oxygène moléculaire activé qui attaque le composé organique pour donner un produit d'oxydation.

Le principe de la photosensibilisation est décrit comme suit. L'excitation du photosensibilisateur de l'état fondamental S_0 vers l'état excité singulet S_1 est généralement obtenue par l'absorption d'un photon (hν), puis passe à l'état triplet T_1 par croisement intersystème (CIS). La durée de vie de l'état T_1 est plus longue (µs) que celle de l'état S_1 (ns), ce qui permet à cet état excité de réagir de deux manières, définies comme des mécanismes de types I et II (DeRosa M. C. et al. 2002, Crivello, J. V. et al. 1995).

Un mécanisme de type I implique l'abstraction d'un atome d'hydrogène ou le transfert d'électrons entre le photosensibilisateur excité et un substrat, ce qui produit des radicaux libres. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène pour former une

espèce d'oxygène actif telle que l'anion radical superoxyde. Dans un mécanisme de type II, le photosensibilisateur se désexcite en transférant son énergie à l'oxygène fondamental $^3O_2$ qui devient singulet $^1O_2$ ($^1\Delta_g$ ou $^1\Sigma_g^+$), tandis que le photosensibilisateur est regénéré dans son état fondamental. Comme évoqué précédemment, le premier état excité de l'oxygène $^1\Delta_g$ est plus stable que le deuxième état excité $^1\Sigma_g^+$, car celui-ci est très rapidement désactivé pour donner l'état $^1\Delta_g$.

Les différents processus sont illustrés dans le diagramme de Jablonski étendu présenté à la figure I.1.5.

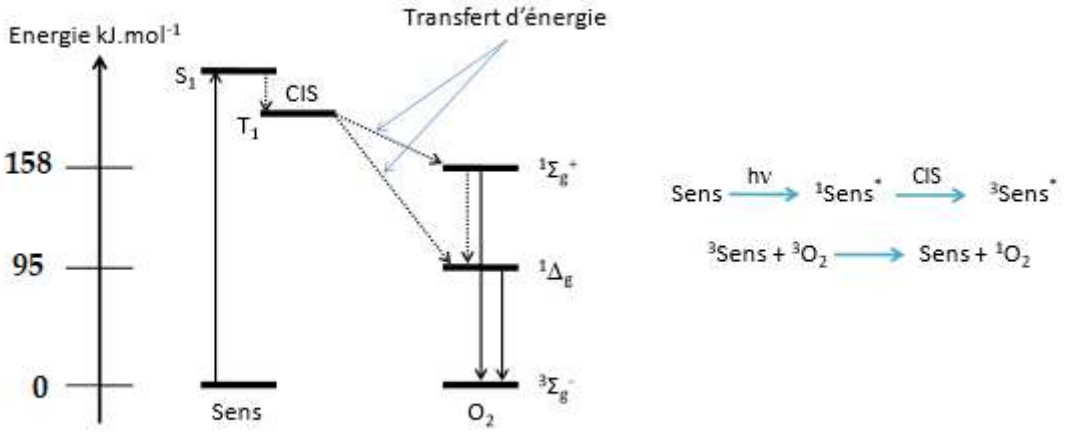


Figure I.1.5. Diagramme simplifié de Perrin-Jablonski pour la production d'oxygène singulet par transfert d'énergie à partir d'un photosensibilisateur et équation de production de l'oxygène singulet

Chaque molécule de photosensibilisateur peut typiquement produire 10^3 à 10^5 molécules de $^1O_2$ avant d'être dégradée par le photoblanchiment ou par un autre processus. Il est à rappeler que le photoblanchiment est intrinsèque au photosensibilisateur, il est peut être dû à une annihilation triplet/ triplet ou à une attaque de l'oxygène singulet sur le photosensibilisateur.

La méthodologie utilisée pour mesurer le rendement quantique de la génération d'oxygène singulet (Φ_Δ) va de la détection directe de la luminescence produite (à 1270 nm) lors de la relaxation de l'oxygène singulet (luminescence infrarouge résolue dans le temps ou en régime permanent), aux techniques calorimétriques (calorimétrie photoacoustique et lentille thermique résolue dans le temps), et à l'analyse quantitative des réactions de photo-oxydation (perte d'absorbance, ou fluorescence d'une molécule sonde, ou absorption d'oxygène). On trouvera une excellente description de ces techniques dans une revue de Wilkinson et al. (Wilkinson F. et al. 1993). Un examen complémentaire des rendements d'oxygène singulet peut être trouvé dans une revue de Redmond et Gamlin (Redmond et Gamlin. 1999). D'autres travaux sur le calcul des rendements quantiques de nouveaux photosensibilisateurs ont été récemment étudiés (Luke V. et al. 2019).

I.1.3. Types de photosensibilisateurs

Il existe plusieurs groupes de molécules absorbant les rayons Ultraviolets et le visible, et qui ont montré une capacité à générer de l'oxygène singulet. Ces photosensibilisateurs doivent présenter les propriétés suivantes (Wohrle D. et al. 1998):

- Un coefficient d'absorption élevé dans la région spectrale de la lumière d'excitation.
- Un état triplet d'énergie appropriée ($E_T \geq 95$ kJ mol^{-1}) pour permettre un transfert d'énergie efficace vers l'oxygène à l'état fondamental.
- Un rendement quantique élevé de l'état triplet ($\Phi_T > 0,4$) et une longue durée de vie de l'état triplet ($\tau_T > 1$ µs), puisque l'efficacité du photosensibilisateur dépend des propriétés photophysiques de son état triplet excité le plus bas.
- Le domaine d'absorption du sensibilisateur doit se situer dans le visible ou le proche ultraviolet, dans une région spectrale où le composé à oxyder n'absorbe pas pour éviter des réactions secondaires indésirables
- Une photostabilité élevée.

Les photosensibilisateurs les plus connus qui permettent la production de l'oxygène singulet sont présentés dans le tableau I.1.2.

Tableau I.1.2. Energie et durée de vie de l'état triplet des photosensibilisateurs usuelles dans des solvants polaires ou non polaires (n) (Lacombe S. et al. 2011).

Colorants	Energie de l'état triplet (kJ. Mol^{-1})	Durée de vie de l'état triplet (µs)
Bleu de Méthylène	138	450
Rose Bengale	164	30
Tétraphényl-porphyrine	140	1500
Phtalocyanine	120	130
Benzophénone	289	50
9,10-Anthraquinone	261, n	0,11, n
9, 10-dicyano-anthracène	175, n	100, n
Triphénylpyryliumtétrafluorobo rate	221	10

I.1.3.1. Colorants organiques et hydrocarbures aromatiques

Les colorants tels que le rose bengale, l'éosine et le bleu de méthylène sont des photosensibilisateurs très efficaces, car ils possèdent des états de triplet d'énergies appropriées pour la sensibilisation à l'oxygène (Tableau I.1.3). Le bleu de méthylène est un colorant phénothiazinium ayant une forte absorbance dans la gamme de 550-700 nm, et un rendement quantique important (Φ_Δ = 0,52) (Redmond et Gamlin 1999). Les colorants xanthènes tels que le rose bengale et l'éosine présentent des bandes d'absorption intenses dans la zone verte du spectre visible (480 - 550 nm) et produisent de l'oxygène singulet avec un rendement élevé. Le rose bengale, par exemple, a un Φ_A = 0,76 (Redmond et Gamlin 1999). L'augmentation du nombre et de la masse atomique des substituants halogénés sur le squelette du xanthène provoque le déplacement du pic maximum vers le rouge. De même, la présence d'halogènes plus lourds augmente le rendement du croisement intersystème à l'état de triplet du colorant, ce qui est un critère important pour un photosensibilisateur. C'est pourquoi les dérivés du tétraiodoxanthène, comme le rose bengale et l'érythrosine B, sont généralement des photosensibilisateurs plus efficaces que les autres dérivés halogénés (Figure I.1.6).

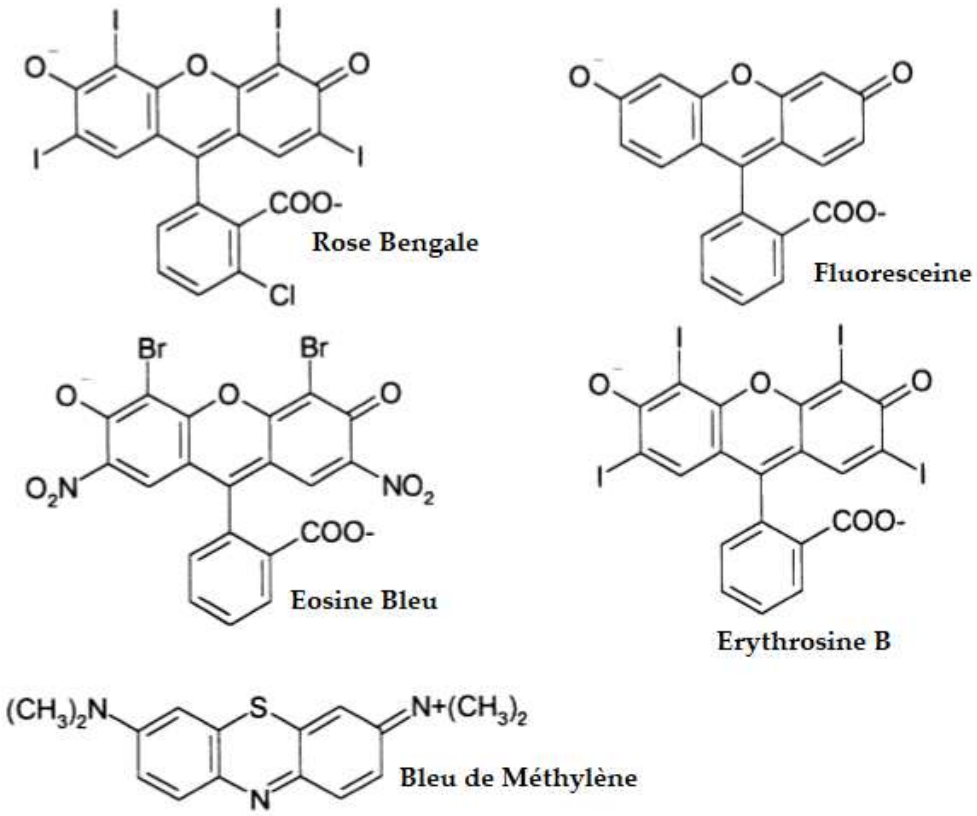


Figure I.1.6. Quelques photosensibilisateurs organiques courants

Les hydrocarbures aromatiques tels que les naphtalènes, les anthracènes et les biphényles ont également été étudiés pour leur capacité photosensibilisante (Wilkinsin F. et al. 1999, McGarvey D.J. et al. 1992, Grewer C. et al. 1994, Olea A. F. et al. 1995). Ces études ont montré que le transfert de charge et le transfert d'énergie étaient plus importants pour les biphényles que pour les naphtalènes. La modification de la nature des substituants sur le cycle biphényle affecte le potentiel d'oxydation, E^{Ox}, de ces composés, modifiant leur énergie libre de transfert de charge, ΔG_{CT}. Plus le potentiel d'oxydation du photosensibilisateur est élevé, plus la constante de désactivation k_d est faible et plus la fraction des états triplets éteints par l'oxygène et qui donnent de l'oxygène singulet $f\,^{T}_{\Delta}$ est élevé. Une dépendance aux solvants a également été constatée dans ces études, la diminution de la polarité du solvant entraînant une augmentation de la ΔG_{CT}.

Les quinones jouent un rôle important dans les processus biologiques et ces composés ont été étudiés pour leur capacité photosensibilisante. Guiterez et al. ont obtenu les rendements quantiques d'oxygène singulet à partir d'une gamme de dérivés de quinone et d'anthraquinone. Ces composés se sont avérés être d'excellents photosensibilisateurs générateurs de l'oxygène singulet dans les solvants aprotiques (Φ_Δ= 0,69 pour l'acide anthroquinone-2sulfonique et la 1,8-dihydroxyanthraquinone, par exemple). (Gutierrez I. et al. 1997).

Tableau I.1.3. Propriétés photophysiques de quelques colorants organiques Redmond et al. 1999).

Colorants	Energies de l'état triplet E_T (kcal. Mol^{-1})	Φ_Δ (aqueuse)		Φ_Δ (Ethanol)	Φ_Δ (CH_3OH)
		D_2O	H_2O		
Rose Bengale	42,0	0,76	0,75	0,68	0,76
fluorescéine	47,2		0,03	0,03	0,10
Eosine bleu	45,5		0,52	0,37	
Bleu de méthylène	32,0			0,52	0,50
Bleu Erythrosine			0,63	0,69	

La production photosensibilisée de $^1O_2$ par les quinones hydrosolubles se fait avec des rendements quantiques raisonnables (de 0,11 pour la 2-méthyl-1,4-benzoquinone à 0,44 pour le 9,10-anthraquinone-2-sulfonate de sodium) (Alegria A. E. et al. 1999). Un intérêt particulier a été porté aux groupes de pigments naturels connus sous le nom de 3,10-dihydroxy-4,9-perlyènequinones, dont les composés hypocrellines font partie. Les hypocrellines ont fait l'objet d'une attention particulière en tant que photosensibilisateurs potentiels pour la thérapie photodynamique TFD (Diwi Z. J. 1995, Xin L. et al. 2009, Deng H. et al. 2015).

I.1.3.2. Porphyrines, phtalocyanines et les tétrapyrroles

Récemment, l'attention sur les photosensibilisateurs s'est portée sur les porphyrines et leurs analogues car leur présence dans les systèmes naturels ont fait des candidats idéaux pour une utilisation dans la génération biologique d'oxygène singulet. Du fait de leur rôle biologique, ces photosensibilisateurs sont généralement

dépourvus de cytotoxicité en l'absence de lumière, ce qui s'avère important dans certaines applications.

Les porphyrines et leurs dérivés ont la capacité d'absorbé plusieurs longueurs d'onde dans la gamme UV/visible. La bande de Soret dans le bleu et la bande Q dans le rouge sont les principales bandes, qui représentent des composantes importantes de la lumière solaire. Les états triplets de nombreuses porphyrines présentent des rendements quantiques élevés. La substitution sur le macrocycle, les ions métalliques coordonnés sur le centre et les ligands fixés en positions axiales de l'ion métallique permettent d'ajuster les propriétés des porphyrines (Tableau I.1.4)

Tableau I.1.4. Propriétés physiques de certaines métallo-porphyrines (Darwent J. R. et al. 1982, Redmond R. W. et al. 1999)

Complexe	Φ_T	τ_T (µs)	Φ_Δ
Dihydrotétraphénylporphyrine (H_2TPP)	0,82	1380 (300K)	0,63 (C_6H_6)
MgTPP		1350 (300K)	0,62 (C_6H_6)
ZnTPP	0,88	1200 (300K)	0,83 (C_6H_6)
CdTPP		260 (300K)	
PdTPP	1	380 (300K)	0,88 (C_6H_6)
Zn octaéthylporphyrine (ZnOEP)		57000 (77K)	
PdOEP	1	300 (300K)	

Enfin, certaines porphyrines subissent une décomposition rapide en présence de $^1O_2$ (photoblanchiment). Certes, cela peut être délétère dans certaines applications industrielles. Cependant, il sera un avantage dans les systèmes biologiques où une décomposition rapide du photosensibilisateur après utilisation est nécessaire. Parmi les porphyrines les plus utilisées dans la production photosensibilisée de l'oxygène singulet est l'hématoporphyrine (Figure I.1.7). Bien que ses rendements quantiques de production d'oxygène singulet et de triplet soient élevés (0,65 et 083 respectivement), son absorption à 630 nm (ε = 3500 M^{-1} cm^{-1}) est plus faible que celle d'un photosensibilisateur idéal (Wohrle D. et al. 1998).

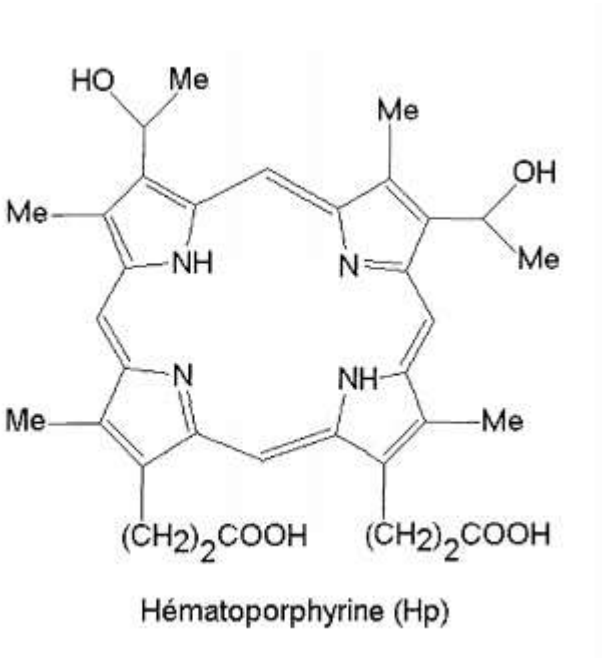


Figure I.1.7. Structure chimique de l'Hématoporphyrine

Les dérivés de la porphyrine les plus rencontrés sont les analogues substitués symétriquement tels que l'octaéthylporphyrine (OEP) (Gorski A. et al. 2018) et la tétraphénylporphyrine (TPP) (De Simone B. C. et al. 2017, Wen-Hsuan T et al. 2018). Les porphyrines solubles dans l'eau peuvent être synthétisées par sulfonation, carboxylation ou par alkylation de composés N-pyridyl-substitués. En général, ces composés, libres ou métallisés, ont tendance à rester monomères en solution et peuvent absorber une partie importante du spectre solaire (Par exemple : TPP : 46%, MgTPP : 40% et PdTPP : 25%) (Darwent J. R. 1984). Les phtalocyanines dérivés du squelette de la porphyrine constituent une classe importante des macrocycles intensément colorés (Leznoff C. C. et al. 1996).

Les phtalocyanines diffèrent des porphyrines par le fait que les atomes d'azote relient les différentes unités pyrrole (Figure I.1.8). La conjugaison prolongée, assurée par les anneaux benzéniques périphériques, renforce son absorption à des longueurs d'onde plus importantes. Leur forte absorption dans le rouge (bande Q) chevauche la région de pénétration maximale de la lumière dans les tissus, ce qui en fait des candidats idéaux pour la TPD (Staicu A. et al. 2013, Zhang J. et al. 2018). Cependant, les phtalocyanines présentent une faible solubilité à cause du système conjugué. Les stratégies adoptées pour remédier à cet inconvénient impliquent l'incorporation de groupements cationiques (Arslanoğlu Y et al. 2011), ou

anioniques (De Oliveira K.T. et al. 2009), de peptides (Bıyıklıoğlu Z. et al. 2011), β-cyclodextrines (Silva A.R. et al. 2011), d'éthers couronne (Durmus M. et al. 2011), de glycérine (Do Nascimento F.B. et al. 2013), etc. Récemment, la 2-(morpholin-4-yl) éthoxy substituée sur la phtalocyanine (Figure I.1.9. Molécule 1) a été synthétisée par Kucinska et al (Kucinska M. et al. 2015), Les résultats des tests biologiques ont indiqué que ce photosensibilisateur présentait une forte cytotoxicité contre le PC3 (lignée céllulaire provenat de la prostate) et l'A375 (mélanome malin humain) sous irradiation, tandis que sa cytotoxicité dans l'obscurité était très faible. Un autre nouveau Mg(II)-phtalocyanine, portant un substituant (2-méthyl-5-nitro-1H-imidazol-1-yl)éthoxy en position non périphérique (Figure I.1.9. Molécule 2), a montré une forte photocytotoxicité à 1 mol/L avec une photo-destruction de 100% des lignées cellulaires du carcinome épidermoïde oral humain, (HSC-3).

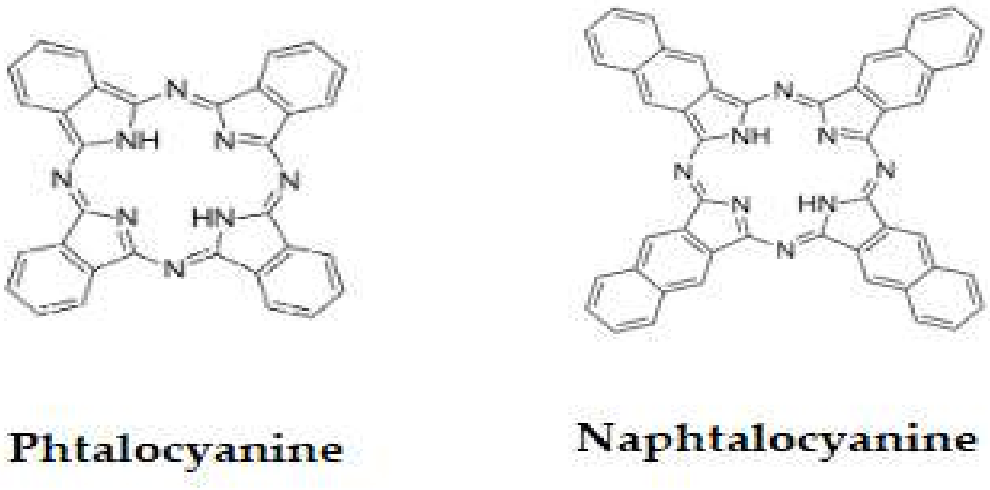


Figure I.1.8. Structure chimique des dérivés de la Phtalocyanine

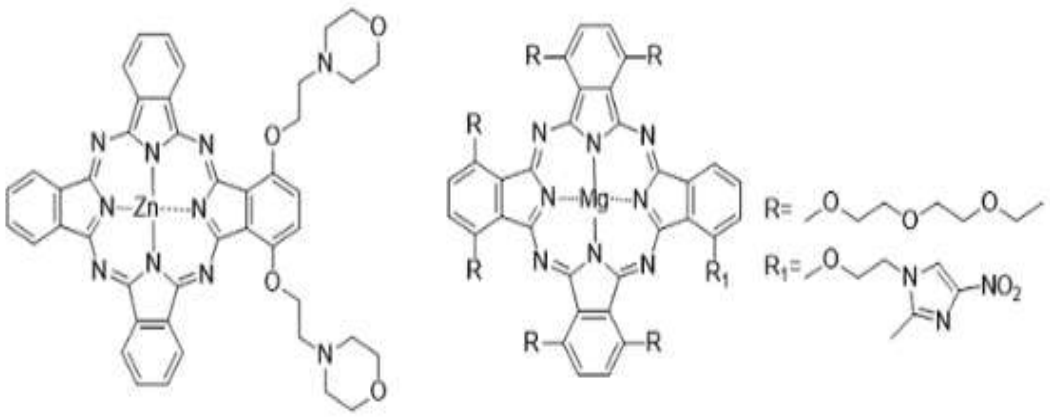


Figure I.1.9. Structure chimique des photosensibilisateurs basés sur les phtalocyanines

Les naphtalocyanines sont des macrocycles avec un deuxième cycle benzénique ajouté à la périphérie du cycle phtalocyanine (Figure I.1.8). Cette conjugaison supplémentaire conduit à l'absorption d'une lumière de plus grande longueur d'onde que les phtalocyanines (770 contre 680 nm) qui pourrait s'avérer utile dans le traitement des tumeurs très pigmentées en TPD (Soncin M. et al. 1998).

Les chlorines et les bactériochlorines font aussi partie de la famille des porphyrines, ces derniers ont des noyaux basés sur le squelette de la porphyrine, avec la saturation d'une ou de deux doubles liaisons, respectivement. Par rapport aux porphyrines, les photosensibilisateurs de type chlorine ont attiré une attention considérable en raison de leur absorption intense dans la région proche infrarouge relativement inoffensive, qui peut pénétrer profondément dans les tissus biologiques. Cependant, le développement des dérivés du chlorine a été considérablement limité par leur faible solubilité dans l'eau. C'est pourquoi ils ont été modifiés par conjugaison avec des acides aminés, des peptides et des sucres afin d'améliorer leur solubilité pour les études de TPD. Par exemple, Meng et al (Meng. Z. et al. 2016) ont préparé une série de chlorines solubles dans l'eau conjuguées avec les acides aminés. Ces dérivés synthétiques ont montré une forte absorption, un rendement quantique de l'$^1O_2$ relativement grand, et une phototoxicité élevé contre les cellules de mélanome avec une faible toxicité dans l'obscurité.

Les texaphyrines sont des macrocycles apparentés qui présentent deux caractéristiques principales qui les distinguent des porphyrines. Premièrement, elles ont cinq, plutôt que quatre, atomes donneurs d'azote presque coplanaires. De plus, la périphérie atomique est constituée d'un système à 22 électrons-π, au lieu des 18 électrons-π des porphyrines, ce qui provoque un décalage dans l'absorption vers le rouge. Un certain nombre de complexes de texaphyrines contenant des ions métalliques paramagnétiques et diamagnétiques ont été étudiés (Guildy D. M. et al. 2000).

I.1.4. L'oxygène singulet dans la synthèse organique

L'oxygène singulet est une espèce très réactive qui permet d'oxyder certaines espèces organiques tels que les alcènes, les diènes, les composés aromatiques, certains hétérocycles ou sulfures. Les photosensibilisateurs les plus utilisés en solution homogène sont le bleu de méthylène, la tétraphénylporphryine, ou le Rose Bengale (Chesneau, E. et al. 1988, Linden, S. M et al. 1988, Bonnett, R. 1995, DeRosa, M. C et al. 2002, Kruft, B. I et al. 2011).

Avec les phénols, l'oxygène singulet forme des hydroperoxydes avec un faible rendement. Certains phénols comme l'α-tocophérol sont même inhibiteurs de l'oxygène singulet. Ce qui est également le cas des alkylamines, comme la triéthylamine ou la diéthylamine (Braun A. M. et al. 1986).

Les trois principaux types de réactions de l'oxygène singulet avec les oléfines riches en électrons sont (Ohloff G. 1975, Ghogare A. A. et al. 2016):

- **Une cycloaddition [2+2]** directe sur une double liaison activée par un donneur d'électron (en général, un hétéroatome), conduisant à la formation de dioxétanes-1,2 (Figure I. 1.10).

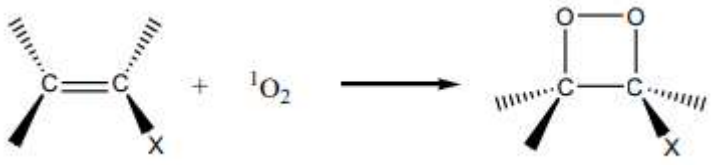


Figure I.1.10. Formation du dioxétane-1,2

- Une addition sur les alcènes possèdant un atome d'hydrogène en position allylique, conduisant à la formation d'hydroperoxydes. Cette réaction est appelée réaction « ène » (Figure I.1.11)

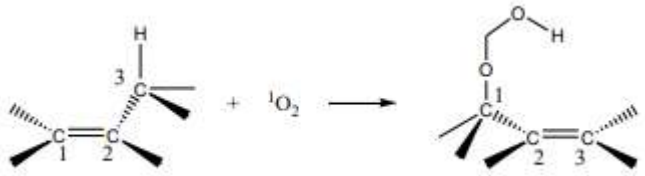


Figure I.1.11. Formation d'hydroperoxyde

- Une cycloaddition [2+4] de type diels- Alders sur les diènes, conduisant à la formation d'endoperoxydes (Figure I.1.12)

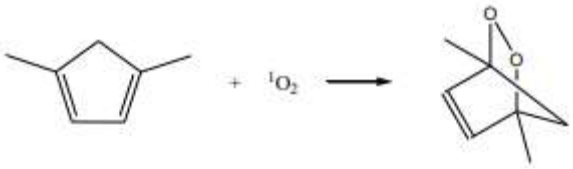


Figure I.1.12. Formation d'endoperoxydes

I.1.4.1. Quelques exemples de synthèse en présence de l'oxygène singulet

- **Photo-oxydation du 1,5-dihydroxynaphtalène en Juglone**

La synthèse de la juglone résulte de la 1,4-cycloaddition de $^1O_2$ sur le cycle aromatique formant un endo-peroxyde (Griffiths J. et al. 1976, Croux S. et al. 1990, Tournaire C. et al. 1991, Lissi E. A. et al. 1993, Quast H. et al. 1995, Murtinho D. et al. 2000, Gorski Z. et al. 2004, Cai J. H. et al. 2008, Cai J. H. et al. 2009), qui s'hydrolyse pour former un hydroperoxyde allylique. L'oxydation de celui-ci en quinone est alors obtenue par clivage homolytique ou hétérolytique. Le mécanisme proposé par l'équipe de Pereira (Wahlen J. et al. 2004) est présenté en Figure I.1.13.

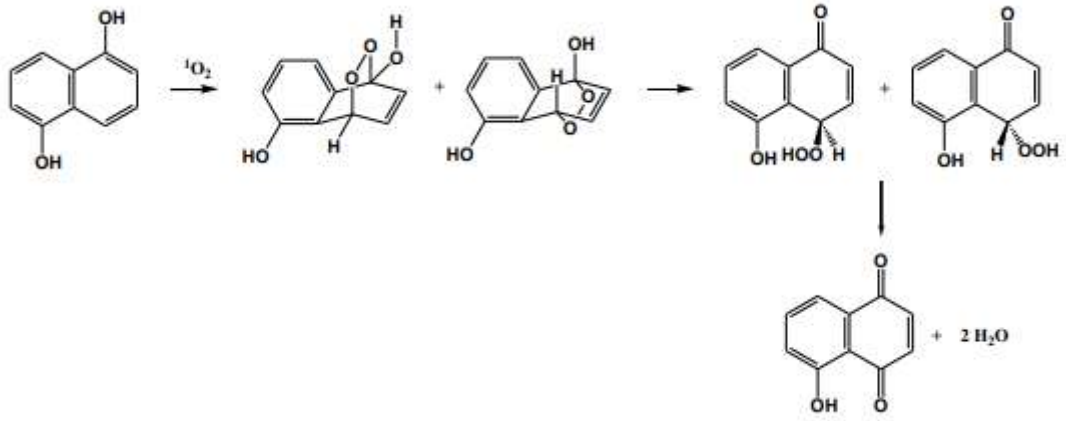


Figure I.1.13. Mécanisme de Photo-oxydation du 1,5-dihydroxynaphtalène en Juglone

- **Synthèse du 1,5-Dihydropyrrol-2-one**

Dans cette réaction de photo-oxydation, le rose bengale est utilisé comme générateur de l'oxygène singulet. Le 1,5-Dihydropyrrol-2-one a été obtenu avec un rendement de 92% (Figure I.1.14).

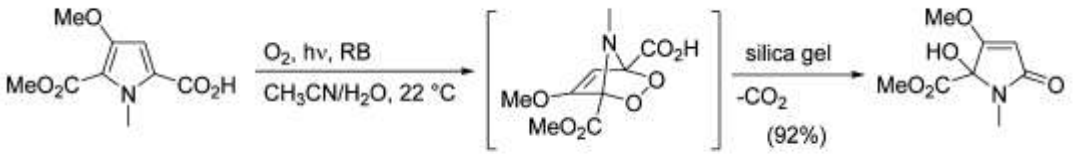


Figure I.1.14. Mécanisme de photo-oxydation du 1,5-Dihydropyrrol-2-one

- **Photo-oxydation du (±)-β-Citronellol**

Le dispositif de cette synthèse est constitué d'une source de lumière LED bleue et des canaux sinueux où la solution est pompée en boucle tout en étant irradiée pendant 60-70 h.

Le mécanisme proposé est illustré sur la figure I.1.15.

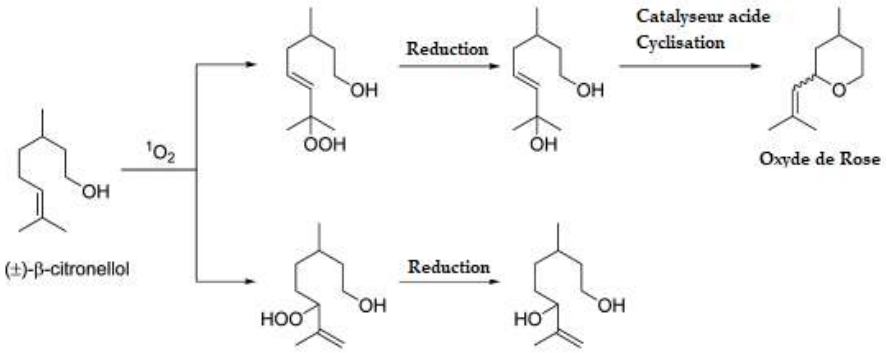


Figure I.1.15. Mécanisme de Photo-oxydation du (±)-β-Citronellol

I.1.5. Supports pour les photosensibilisateurs

Le greffage de photosensibilisateur sur des supports polymériques ou inorganiques permet de les rendre insolubles et leur confère de nombreux avantages :

- Utilisation des solvants où le photosensibilisateur est soluble ou peu soluble.
- Séparation facile du photosensibilisateur en fin de réaction.
- Augmentation de la stabilité et limitation de photo- blanchiment.

Bien que les rendement de photo-oxydation des photosensibilisateurs supportés soient plus faibles que ceux non supportés, les premiers présentent un grand intérêt dans l'application industrielle, en particulier, dans l'oxydation de composés organiques, car le coût supplémentaire en énergie lumineuse nécessaire pour augmenter l'efficacité des photosensibilisateurs supportés est certainement inférieur au coût lié à l'extraction des photosensibilisateurs non supportés (Braun A. M. et al. 1986, Lacombe S. et al. 2011). Tous ces avantages font que l'immobilisation de photosensibilisateurs sur des supports solides a fait l'objet de plusieurs études (Lacombe S. et al. 2011, Wahlen J. et al. 2004). Des photosensibilisateurs ont été greffés sur des supports inorganiques tels que des gels (Tamagaki S. et al. 1980, Latour V. et al. 2005, Saint-Cricq P. et al. 2012, Xia L.Y. et al. 2017) ou nanoparticules (Zhang R. R. et al. 2009, Uppal A. et al. 2011, Wang D. 2018), des silicates telles que les sépiolites (Arques A. et al. 2007, Chuaicham C.

et al. 2019), zéolites (Amat A. M. et al. 2005, Xu D. et al. 2018), nanotubes de carbone (Anbarasan R. et al. 2011) ou encore des nanoparticules de dioxyde de titane (Mele G. et al. 2007, Murphy S. et al. 2012). Les matériaux polymères sont aussi de bon candidats pour l'immobilisation de photosensibilisateurs (Rychtarikova R. et al. 2009, Tobin J. M. et al. 2017) qu'ils soient hydrophiles (Hong K. H. et al. 2010, Hurtgen M. et al. 2010, Wirotius A. L. et al. 2013), hydrophobes (Van Laar F. et al. 2001, Urakami H. et al. 2013), amphiphiles (Nowakowska M. et al. 2001, Koizumi H. et al. 2008, Cho K. Y. et al.2013), microporeux (Kim B. S. et al. 2010, Nakonechny F. et al. 2013, Fan D. W. et al. 2013, Zhu L. W. et al. 2013) ou sous forme de microsphères de polymères réticulées (Blossey E. C. et al. 1973, Schaap A. P. et al. 1975, Neckers D. C. et al. 1982, Hurtgen M. et al. 2010).

I.1.6. Les applications de la photosensibilisation

Après avoir généré l'oxygène singulet $^1O_2$, il peut soit perdre son énergie ou réagir avec un substrat. La réactivité de l'oxygène singulet peut être nuisible, comme dans le cas dans la photodégradation des polymères, mais elle peut aussi être bénéfique, comme l'illustre cette section.

I.1.6.1. Synthèse de la chimie fine et traitement des eaux usées.

L'utilisation d'eaux usées traitées et désinfectées pour l'irrigation peut être une bonne solution pour conserver l'eau potable dans les zones où les ressources naturelles en eau sont limitées. Les méthodes existantes d'éradication des bactéries dans les eaux usées impliquent l'utilisation de produits chimiques agressifs, tels que les composés à base de chlore et l'ozone, ou de méthodes physiques consommatrices d'énergie, telles que le rayonnement UV. Le traitement photodynamique à l'aide de photosensibilisateurs peut constituer une approche alternative à la désinfection des eaux usées (Jemli M. et al. 2002, Thandu M. et al. 2015).

Dans la nature, l'oxygène singulet est généré dans les neutrophiles et les macrophages pour tuer les microorganismes. Les cellules des microorganismes produisent des superoxydes dismutases, des catalases et des peroxydases afin de se défendre contre les espèces radicales et à oxygène réduit. Cependant, ces enzymes ne sont pas efficaces contre l'oxygène singulet (Vatansever, F. et al. 2013). Contrairement aux antimicrobiens, la résistance à l'oxygène singulet acquise par une

bactérie, un champignon ou un virus n'a jamais été signalée. Les bactéries à Gram positif sont plus sensibles à l'oxygène singulet que les bactéries à Gram négatif (Fotinos, N. et al. 2008, Kasimova, K.R. et al 2014). Dans le cas des virus, les espèces enveloppées sont plus facilement inactivées par l'oxygène singulet que les virus non enveloppés (Käsermann, F.; et al. 1998, Wagner, S.J. et al. 1998).

Les photosensibilisateurs peuvent être appliqués pour l'éradication de micro-organismes sous forme libre, encapsulés dans des liposomes ou immobilisés sur des supports solides. L'application des photosensibilisateurs libres pour la désinfection des eaux usées a été examinée par Jemli et al. (Jemli, M.; et al. 2002, Sabbahi, S. et al. 2010), qui ont montré que le bleu de méthylène, le Rose bengale et la porphyrine cationique méso-substituée libres étaient efficaces pour inactiver les bactéries fécales sous illumination. L'introduction du photosensibilisateur hydrosoluble dans la phase aqueuse nécessite une extraction après la fin de la réaction, alors que l'utilisation de photosensibilisateur immobilisé sur une phase solide sera plus adaptée à grande échelle. Les avantages de cette mise en forme pour la désinfection de l'eau permet :

- Une séparation aisée entre les produits désinfectants et l'eau traitée.
- La possibilité de concevoir un processus continu
- La possibilité de réutiliser les photosensibilisateurs immobilisés dans des systèmes par lots.
- Une résistance accrue des photosensibilisateurs immobilisés au blanchiment par la lumière et à l'oxygène.

D'autres travaux sur la dégradation des polluants organiques par photosensibilisation ont été développés. Sasai et al. ont (Sasai R. et al. 2003) ont éliminé un polluant toxique le n-nonylphénol (Np) sur un matériau hybride de Cu-phtalocyanine immobilisée sur la montmorillonite hydrophobe. Le polluant s'est transformé complètement en méthylquinone dans une solution aqueuse ([Np] < $1 mg.L^{-1}$).

La détoxification solaire d'un pesticide stable le bromacil avec le bleu de méthylène, a été étudié par Acher et al (Acher A. et al. 1997). Le bromacil était facilement décomposé lorsque le rapport de bromacil : O_2 était >1. Gryglik et al. (Gryglik D. et al. 2007) ont appliqué l'oxydation photosensibilisée à la dégradation du 2-chlorophénol (c'est un polluant qui cause des dommages considérables aux organismes aquatiques et à la santé humaine). L'oxydation a été réalisée en utilisant du le rose bengale en solution, et immobilisé sur du gel de silice, les résultats obtenus ont été satisfaisants.

Le phénol et ses dérivés chlorés ont été dégradés à l'aide de différentes phtalocyanines (Al-Phtalocyanine, Zn-phtalocyanine, Si-phtalocyanine et phtalocyanine libre) en présence de la lumière (Kluson P. et al. 2007, Kluson P. et al. 2008). Parmi les photosensibilisateurs utilisés, l'Al-phtalocyanine était le plus actif, par contre la phtalocyanine libre était inactive via la photosensibilisation.

I.1.6.2. Thérapie photodynamique du cancer (TPD)

La thérapie photodynamique (TPD) est une forme de thérapie moderne et non invasive, utilisée dans le traitement des maladies non oncologiques ainsi que des cancers de divers types et localisations. Elle est basée sur l'application locale ou systémique du photosensibilisateur qui s'accumule dans les tissus pathologiques. Les molécules du photosensibilisateur absorbent la lumière de la longueur d'onde appropriée, déclenchant les processus d'activation qui conduisent à la destruction sélective des cellules inappropriées. Les réactions photocytotoxiques se produisent uniquement dans les tissus pathologiques, dans la zone de distribution du photosensibilisateur, ce qui permet une destruction sélective. Au cours de la dernière décennie, une accélération du développement des nanotechnologies a été observée. La combinaison de photosensibilisateurs avec des nanomatériaux peut améliorer l'efficacité de la thérapie photodynamique. L'utilisation de nanoparticules permet d'obtenir une méthode ciblée qui se concentre sur les récepteurs spécifiques et, par conséquent, augmente la sélectivité de la thérapie photodynamique (Kwiatkowski S. et al. 2018).

Le processus de thérapie photodynamique du cancer est le suivant (Bonnett R. 1995): le photosensibilisateur est administré (par voie orale, topique ou intraveineuse) et le médicament s'équilibre pendant un certain temps (intervalle entre le médicament et la lumière), ce qui permet une différenciation maximale entre la tumeur et les tissus normaux. La tumeur est ensuite irradiée directement par une source de lumière à la longueur d'onde souhaitée. La source de lumière peut être aussi simple qu'une lampe de projecteur, bien que des lasers et des fibres optiques soient souvent utilisés. Enfin, les produits cytotoxiques générés par le photosensibilisateur excité provoquent la destruction de la tumeur souhaitée, de préférence sans conséquence sur les tissus sains.

Les candidats potentiels aux photosensibilisateurs biologiques pour la TPD du cancer doivent remplir plusieurs critères en plus de ceux des photosensibilisateurs généraux. Les composés doivent présenter une faible toxicité à l'obscurité et s'accumuler sélectivement dans les tissus tumoraux, afin de minimiser la sensibilité de la peau. La distribution du photosensibilisateur est importante dans les processus photodynamiques, et est influencée par sa structure chimique. Elle est particulièrement utile si le photosensibilisateur est amphiphile, soluble dans l'eau mais contenant une matrice hydrophobe qui devrait faciliter le croisement des membranes cellulaires. Une stabilité in vivo limitée est préférable pour permettre une élimination rapide des tissus. L'absorption dans la région rouge du spectre visible avec un coefficient d'extinction élevé ($\varepsilon \geq 50000\ M^{-1}\ cm^{-1}$) est également un critère important pour augmenter le nombre de photons absorbés et profiter de l'augmentation de la profondeur de pénétration de la lumière dans les tissus à des longueurs d'onde plus élevées. En outre, la bande d'absorption du sensibilisateur ne doit pas chevaucher les bandes d'absorption d'autres chromophores présents dans les tissus.

Les photosensibilisateurs pour la TPD du cancer ont été classés en trois générations :

- La première génération : Dérivé de l'hématoporphyrine (HpD) et ses analogues.
- Deuxième génération : Composés structurellement distincts avec une absorption à grande longueur d'onde.

- Troisième génération : les dérivés de l'hématoporphyrine (HpD) et ses analogues : Photosensibilisateurs de deuxième génération liés à des porteurs pour une accumulation sélective dans la tumeur.

I.1.6.3. Stérilisation du sang

Les Croix-Rouges suisse et allemande utilisent le bleu de méthylène comme photosensibilisateur pour la décontamination des unités de plasma fraîchement congelées (Sharman W. M. et al 1999). Connu pour son absence de toxicité pour l'homme, ce colorant est efficace pour détruire les virus à enveloppe extracellulaire. Malheureusement, les enzymes cellulaires réduisent ce colorant à une forme incolore photodynamiquement inactive, limitant ainsi son utilisation comme photosensibilisateur in vivo. Les phtalocyanines à base de silicium (Olenick N. L. et al. 1993) sont également étudiées pour la stérilisation des composants sanguins.

I.1.6.4. Insecticides et herbicides

Comme dans le cas du cancer, les herbicides et insecticides photodynamiques utilisent les effets toxiques de l'oxygène singulet pour détruire les plantes et les parasites indésirables. Les herbicides photodynamiques provoquent l'accumulation indésirable de chlorophylle et d'intermédiaires métaboliques de l'hème, les tétrapyrroles, dans les plantes vertes (Rebeiz C. A. et al. 1990).

Une fois exposés à la lumière, ces tétrapyrroles accumulés agissent comme photosensibilisateurs pour la production d'oxygène singulet, qui tue les plantes traitées par oxydation de leurs tissus. Ces herbicides photodynamiques dépendants du tétrapyrrole (TDPH) sont généralement constitués d'acide d-aminolevulinique (ALA), qui est un précurseur de tous les tétrapyrroles dans les cellules végétales et animales et des modulateurs, qui peuvent modifier l'accumulation de tétrapyrroles.

Dans le prolongement direct de ces travaux, les effets insecticides des photosensibilisants ont été étudiés. Pour des études plus approfondies sur les insecticides photodynamiques, voir celles de Ben Amor (Ben Amor T. et al. 2000) et Rebeiz (Rebeiz C. A. et al 1995). Les colorants organiques, tels que les xanthènes, ont été intensément étudiés à cette fin en raison de leur capacité photosensibilisante. La faible photosensibilité des colorants xanthènes est un avantage car elle élimine le

problème de la persistance dans l'environnement qui est un problème sérieux avec les insecticides conventionnels.

Les photosensibilisants à base de porphyrine ont été plus récemment étudiés pour être utilisés comme insecticides (Ben Amor T. et al. 1998, Ben Amor T. et al. 2000). En raison de leurs bandes d'absorption dans diverses régions du spectre UV/vis, ces composés peuvent être activés par une gamme de longueurs d'onde et se sont avérés efficaces comme insecticides.

Différentes approches ont été suivies pour l'utilisation des insecticides à base de porphyrine. Comme pour les herbicides TDP, de grands excès d'ALA ont été administrés aux insectes, entraînant l'accumulation de quantités importantes de protoporphyrine IX (Rebeiz C. A. et al 1988). La photosensibilité est suffisante chez les insectes 3- 4 h après l'exposition à l'ALA. Une deuxième approche consiste à administrer directement une porphyrine à partir d'un appât (Ben Amor T. et al. 1998, Ben Amor T. et al. 2000).

Partie I.2. Matériaux Hybrides Argile/ polymère via le procédé Sol-Gel

I.2.1. Introduction

Les argiles alumino- silicates feuilletés dispersées dans une matrice de polymères représentent une nouvelle classe de matériaux qui a fait son apparition au début des années 90. Cette classe de matériaux est communément désignée par le terme composite.

Depuis les travaux des chercheurs de la compagnie Toyota (Kojima Y. et al. 1993) relatifs aux renforcements de matrices polyamides avec des argiles lamellaires qui ont donné des résultats très encourageants, un nombre considérable de nouveaux composites polymère/argile a été développé.

Ces matériaux se sont rapidement imposés comme un nouveau domaine de recherche particulièrement intéressant en science des matériaux couvrant de nombreux domaines d'applications : l'optique, l'électronique, le stockage et la conversion de l'énergie, la catalyse, les capteurs etc. (Gomez-Romero P. 2004, Sanchez, C. 2011, Nicole, L. 2014).

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéréssées à l'étude de matériaux composites polymère/argile et leurs méthodes d'élaboration. Ces matériaux permettent de combiner à la fois les avantages des molécules ou macromolécules organiques (flexibilité, maléabilité…) à celles du matériau inorganique (rigidité, stabilité thermique élevée…) (Kickelbick, G. 2007)

I.2.2. Généralités sur les argiles

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles et des argiles modifiées par les scientifiques se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L’argile brute est constituée généralement de minéraux argileux (à base de silicates) et d’impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de compositions infiniment diverses (Mukherjee S. 2013).

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l’hématite Fe_2O_3, la magnétite Fe_3O_4.
- Carbonates : la calcite $CaCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d’aluminium : La gibbsite $Al(OH)_3$.
- Matières organiques**.**

Une argile peut être définie en fonction de critères minéralogiques et granulométriques **:**

- Du point de vue minéralogique, les argiles sont des roches sédimentaires, silico-alumineuses, constituées de variétés de minéraux très fins.les constituants fondamentaux de cette roche sont les phyllosilicates en plus de divers autres cristaux tels que le quartz, les carbonates, les oxydes (Mukherjee S. 2013)
- Du point de vue granulométrique, il n’y a pas de limite de taille acceptée universellement utilisent $\Phi < 2$ µm. cependant, dans tout matériau argileux, les fractions granulométriques supérieures (de taille allant de 2 à 20 microns) contiennent également des minéraux argileux (phyllosillicates : mica, chlorite, vermiculite).

I.2.2.1. Classification des argiles

La classification des phyllosilicates repose sur un ensemble des critères, la plus classique est celle basée sur l’épaisseur et la structure du feuillet. La Figure I.2.1 présente les principales familles de minéraux argileux.

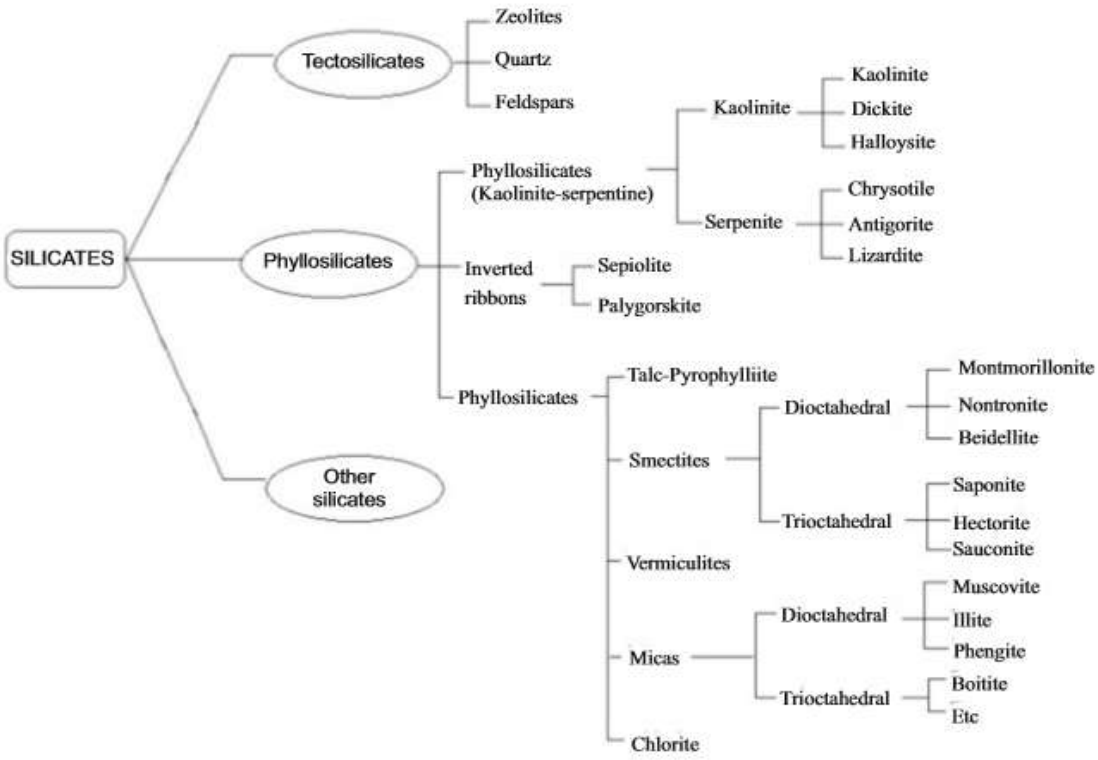


Figure I.2.1. Classification des argiles (Mukherjee S. 2013)

I.2.2.2. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium dont les feuilles sont constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et de couches de tétraèdres SiO_4 reliées par des atomes O et OH mis en commun. Les substitutions d'atomes sont fréquentes dans les feuillets. D'après la structure du feuillet, on distingue principalement deux types de couches : tétraédriques et octaédriques.

a) Couche tétraédrique

Les éléments Si-O des argiles se disposent selon une géométrie hexagonale typique qui donne lieu à une séquence appelée tétraédrique. Dans cette séquence, chaque tétraèdre partage trois de ses sommets avec trois autres tétraèdres (Mukherjee S. 2013, Ismadji S., et al. 2015) (Figure I.2.2).

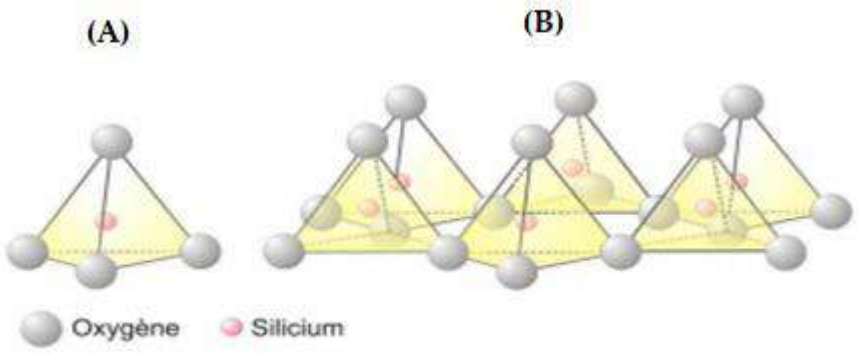


Figure I.2.2: a) Unité tétraédrique à cœur de silicium; b) Schéma d'une couche de Tétraèdres $[Si_4 O_{10} (OH)_2]^{-6}$ avec arrangement hexagonal.

b) Couche octaédrique

De la même manière, les élements Al-O forment d'autres séquences qui se disposent en forme de petits feuillets octaédriques (Figure I.2.3)

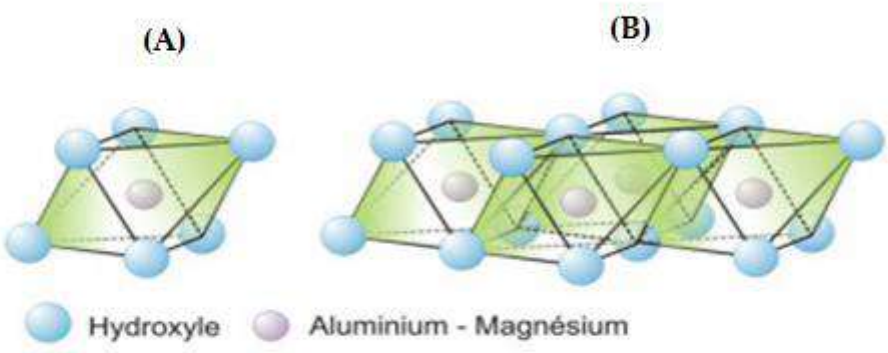


Figure I.2.3 : a) Unité octaédrique b) Structure en couche à base d'octaèdres de brucite $Mg(OH)_2$ ou de gibbsite $Al(OH)_3$

L'union de ces deux types de feuillets par des liaisons Si-O-Al conduit à la formation de structures complexes appelées couches. Ainsi, la structure des argiles est formée généralement d'un empilement de feuillets séparés les uns des autres par des espèces interfoliaires. Suivant l'ordre d'empilement des couches octaédrique (O) et tétraédriques (T), les minéraux argileux sont classés en deux types :

- **Les minéraux de type 1:1** (ou **T-O**) ont une couche d'octaèdres O et une couche de tétraèdres T. Ces argiles, dont l'unité structurale de base est dissymétrique. L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes. Dans ce sous- groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (Kaolinite, Dickite et Nacrite) et l'halloysite.
- **Les minéraux de type 2:1** (ou **T-O-T**) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. Ces argiles, qui présentent une unité structurale de base symétrique, comportent de nombreux groupes (Illites, Smectites, Inter-stratifiés, Chlorites, vermiculites) dont la structure et les propriétés sont très variables (Uddin F. 2008).

Dans un minéral argileux, l'espace interfoliaire peut être vide (Talc, Pyrophilite) ou être occupé par des cations secs (micas), par des cations plus ou moins hydratés (Vermiculites et Smectites) ou par une couche complémentaire (Chlorite).

La distance de l'ensemble de feuillet et de l'espace interfoliaire varie entre 9 à 19 Å et 9 à 14A° pour les groupes de Smectites, des vermiculites respectivement.

I.2.2.3. Les argiles les plus courants

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

- Les argiles gonflantes : cette classe se scinde en deux groupes, les Smectites (Figure I.2.4) (Montmorillonite, Saponite, Hectorite et Beidillite) et la Vermiculite.
- Les argiles non gonflantes : dans cette classe, on distingue trois types d'argiles qui sont l'Illite, Chlorite et Kaolinite.

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

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

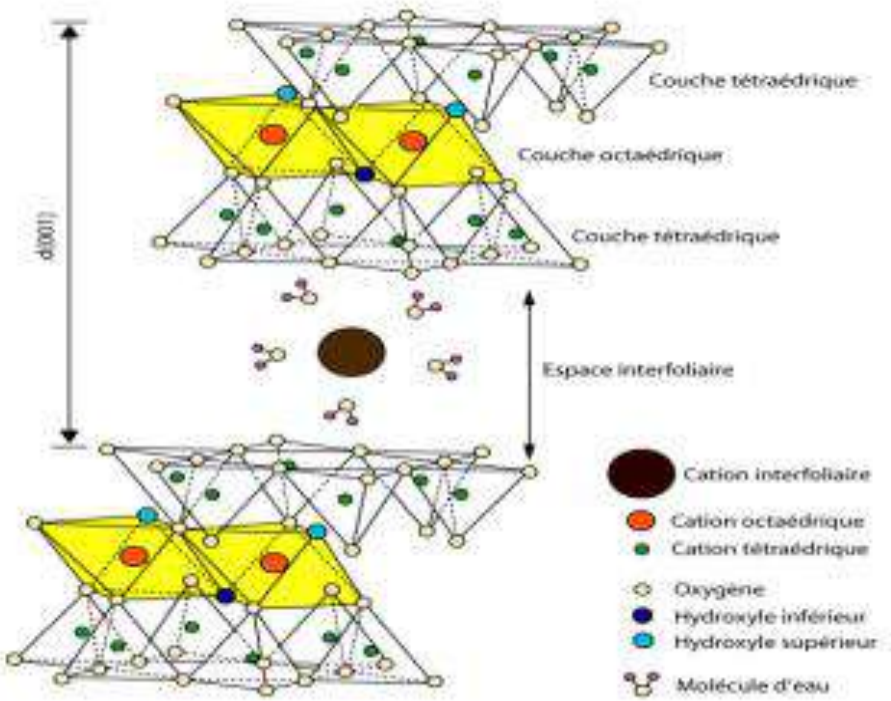


Figure I.2.4. Présentation schématique de la structure d'une smectite.

a) Bentonite

La bentonite est principalement constituée de minéraux argileux de smectites comme la montmorillonite, la saponite, l'hectorite, la nontronite et la beidellite. La représentation chimique de la bentonite est la suivante : $(Na)_{0,7}(Al_{3,3}Mg_{0,7})Si_8O_{20}(OH)_4,nH_2O$. Le minéral argileux est caractérisé par une structure d'aluminosilicate 2:1, comprenant des couches octaédriques centrées sur l'aluminium et réparties entre deux couches tétraédriques centrées sur le silicium (Figure I.2.5). Sa surface porte une charge négative due à la substitution isomorphe des ions aluminium (III) octaédriques par des ions métalliques comme le fer (II) et le magnésium (II) de valences inférieures. Des substitutions similaires peuvent se produire dans les couches tétraédriques où les ions de silicium (IV) sont remplacés

par des ions d'aluminium (III) de valence inférieure. La charge de surface négative qui en résulte est neutralisée par des cations échangeables comme H^+, K^+, Na^+ et Ca^{2+} se trouvant dans les régions inter-lamellaires des feuillets. Le Na^+ et le Ca^{2+} sont généralement présents sous forme d'emplacements interchangeables dans les structures naturelles des bentonites.

Les applications industrielles et commerciales exploitent principalement les propriétés exceptionnelles de la bentonite, qui se caractérise par un gonflement, une grande surface d'adsorption et d'échange. Le minéral est utilisé dans son état d'extraction ou après un prétraitement par activation à la soude ou à l'acide, par échange d'ions et par des procédés de chauffage. La bentonite est utilisée pour l'assainissement des sols et des eaux, pour l'adsorption de substances dangereuses telles que les métaux lourds et les polluants organiques. Elle est employée comme agent de coagulation des eaux usées et utilisée pour la déshydratation des boues dans les procédés de traitement des eaux usées. Les argiles de bentonite servent de liant pour les émaux céramiques et les sables de fonderie dans les fonderies de fer et d'acier. Elles sont utilisées pour le forage de puits de pétrole et de gaz profonds et servent à produire des nanocomposites et des agents décolorants pour le raffinage des huiles alimentaires (Shaikh S.M.R. et al. 2017, Awad A. M. et al. 2019).

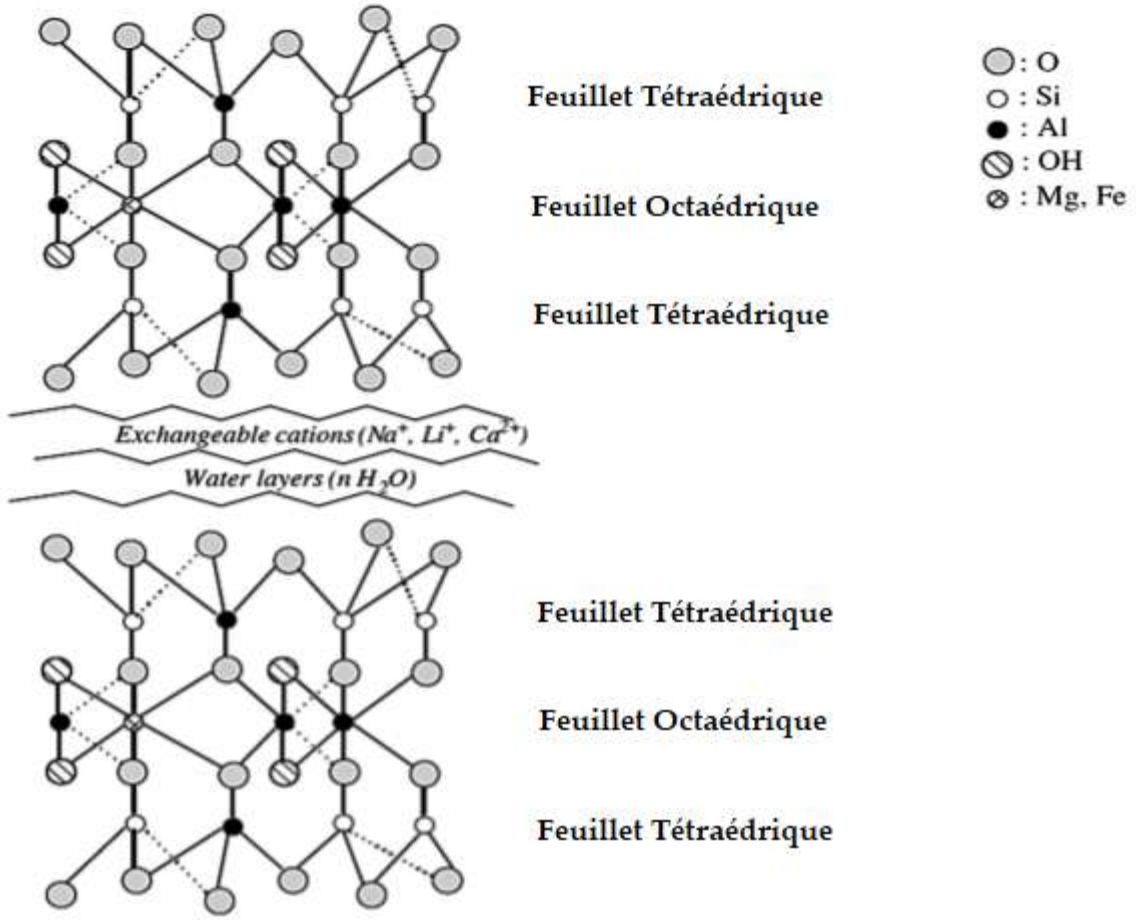


Figure I.2.5. Structure de la bentonite (Qin Q. et al. 2016)

b) Montmorillonite

La montmorillonite est le minéral argileux le plus commun du groupe des Smectites**,** dont la formule chimique générale est donnée ci-dessous : $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH2O$ **(**Awad A. M. et al. 2019). Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques T-O-T (Figure I.2.6). Les trois couches sont reliées entre elles par des points d'oxygène tétraédriques et des groupes hydroxyles octaédriques. La substitution isomorphe des ions d'aluminium (III) octaédriques peut se faire par des ions de métaux de faible valence comme le fer (II) et le magnésium (II). Le même phénomène se produit dans les couches tétraédriques où les ions de silicium (IV) sont remplacés par des ions d'aluminium(III) de faible valence. Les inclinaisons structurelles de cette substitution donnent une charge de surface négative nette qui est équilibrée par des cations échangeables interlamellaires comme H^+, K^+, Na^+ et Ca^{2+}. La montmorillonite présente d'excellentes propriétés de

gonflement et de capacités d'échange de cations. Les molécules polaires peuvent pénétrer dans la région inter-couche en provoquant une expansion du réseau. Les variations de la distance inter-lamellaire sont déterminées par les cations présents dans la région.

Cette argile possède des propriétés particulières (Etrem G. 2014):

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

Les montmorillonites sont utilisées dans des applications industrielles polyvalentes. Elles servent de matériaux bruts dans les produits thérapeutiques et pharmaceutiques. Les nanocomposites de montmorillonite ont été appliqués pour traiter des affections topiques en utilisant son activité antimicrobienne (Zhang L. et al. 2018). Dans l'industrie pétrolière et gazière, les montmorillonites constituent des matériaux de forage à base d'eau, utilisés dans le forage des puits profonds**.** Leurs propriétés de gonflement et de séchage sont également exploitées dans des revêtements de montmorillonite pour contenir les déchets radioactifs. L'activation acide des montmorillonites renforce leur activité catalytique en modifiant leurs propriétés d'intercalation et d'échange. Les argiles montmorillonites modifiées sont également utilisées dans l'assainissement du sol et de l'eau en tant que piégeurs de métaux lourds grâce à leurs capacités d'absorption brillantes (Shaikh S.M.R. et al. 2017).

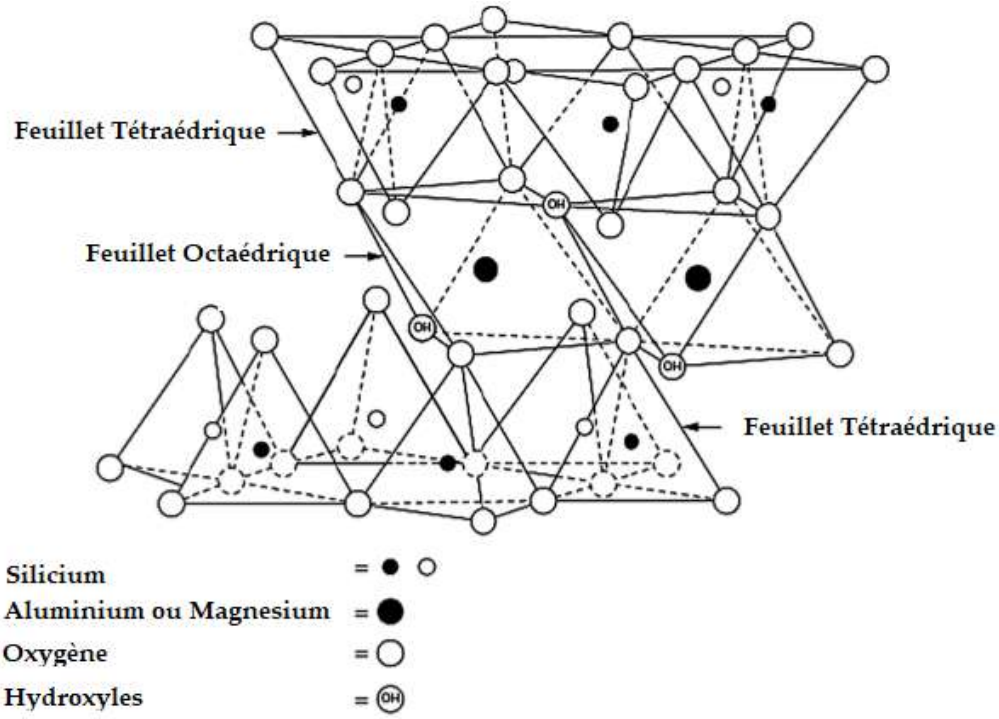


Figure I.2.6. Structure de la Montmorillonite (Rahmani A.R. et al. 2018)

c) Kaolinite

La kaolinite est principalement composée d'argile blanche, dont la composition chimique est $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (Awad A. M. et al. 2019). Les variantes colorées de l'argile kaolinite contiennent généralement des impuretés ou de grandes quantités d'autres minéraux comme la montmorillonite ou des oxydes de fer. La structure d'aluminosilicate 1:1 comprend une feuille tétraédrique centrée sur du silicium et une feuille octaédrique centrée sur l'aluminium (Figure I.2.7). Les feuillets sont liés les unes aux autres par des liaisons hydrogènes fortes qui empêchent la dilatation, par conséquent, la distance de base a une valeur faible de l'ordre de 7A°. Il en résulte un empilement difficile à dissocier et une stabilité dans l'eau qui ne peut ni circuler ni gonfler (Etrem G. 2014, Stein R. 2015).

La surface de la kaolinite peut porter une petite charge négative résultant de la substitution isomorphe des ions de silicium tétraédriques. C'est un minéral argileux non gonflant et il n'y a pas de possibilités d'échange dans la région interlamellaire, c'est pourquoi les kaolithes offrent des surfaces plus petites et des capacités

d'échange de cations en comparaison avec les groupes d'argile gonflants comme la montmorillonite (Shaikh S.M.R. et al. 2017).

Le minéral argileux est principalement utilisé dans les procédés de fabrication de la céramique et du papier. Les fines particules blanches de kaolinite présentent une grande capacité d'adsorption de l'eau et retiennent fortement l'émail coloré, ce qui en fait un matériau très adapté à l'application dans la céramique. Il est également utilisé comme matériau de remplissage et de revêtement dans la production de papier de haute qualité avec une surface blanche et lisse et une résistance élevée (Mukherjee S. 2013)**.**

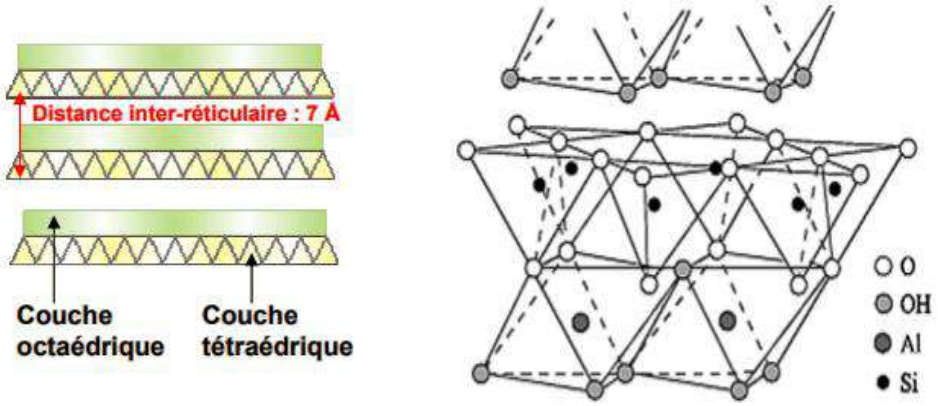


Figure I.2.7. Présentation schématique de la structure d'une kaolinite.

d) **Illite**

Les illites sont des aluminosilicates 2:1, avec une représentation chimique $(K,H_3O)Al_2(Si_3Al)O_{10}(H_2O,OH)_2$. L'illite se trouve principalement dans les roches sédimentaires comme les schistes. Le réseau cristallin est constitué de deux feuilles tétraédriques centrées sur le silicium et d'une feuille octaédrique centrée sur l'aluminium. Les trois couches sont interconnectées par des pointes d'oxygène tétraédriques et des groupes hydroxyles octaédriques (Figure I.2.8). Les centres en aluminium ne sont présents que sur les deux tiers des sites des feuillets d'octaèdres, tandis que d'autres sont vacants. Les ions de silicium (IV) dans la couche tétraédrique sont peu susceptibles d'être remplacés par des ions d'aluminium(III) de faible valence. Par conséquent, la structure conserve un rapport silice/alumine plus élevé par rapport à la montmorillonite. Ensuite, la charge de surface négative est

neutralisée par les ions K+ interlamellaires, et certains ions peuvent être échangés par des éléments comme le H^+, le Ca^{2+} et le Mg^{2+}. Les illites sont des minéraux argileux non gonflants, illustrés par les faibles propriétés d'hydratation des ions K+ inter-lamellaires. L'illite est un constituant clé dans la production de poteries, de carreaux de faïence, de céramiques, et de briques de construction (Shaikh S.M.R. et al. 2017).

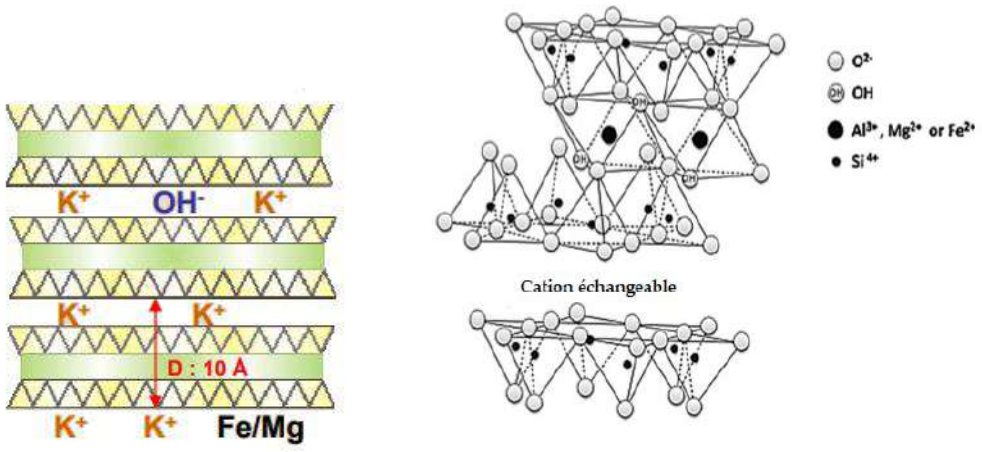


Figure I.2.8. Présentation schématique de la structure d'une illite

I.2.2.4. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés les plus importantes des argiles peuvent être données comme suit:

a) pHpzc

Une charge positive ou négative se crée sur la surface de l'argile à cause de l'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH et le pH de la solution. Le pHpzc est le pH auquel la charge nette totale est égale à zéro (point de charge nulle). Aux pH inférieurs au pHpzc, l'argile a une capacité d'échange anionique. Par contre, aux pH supérieurs à pHpzc, l'argile a plutôt une capacité d'échange de cations (Ismadji S. et al. 2015).

b) Capacité d'échange cationique CEC

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme la quantité des 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 100 grammes d'argile (meq/100 g) (Uddin F. 2008).

c) Surface spécifique

L'utilisation des argiles comme adsorbant est reliée à leurs grandes surfaces spécifiques qui comprennent la somme de deux surfaces : l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2 par gramme d'argile. Le Tableau I.2.1 présente les surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux.

Tableau I.2.1. Surfaces spécifiques de quelques minéraux argileux (Ertem G. 2014)

Minéral argileux	Surface interne ($m^2.g^{-1}$)	Surface externe ($m^2.g^{-1}$)	Surface totale ($m^2.g^{-1}$)
Kaolinite	0	10- 30	10- 30
Illite	20- 55	80- 120	100- 175
Smectite	600- 700	80	700- 800
Vermiculite	700	40- 70	760
Chlorite	-	100- 175	100- 175

I.2.2.5. Modification des argiles

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

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

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

a) Activation des argiles

L'activation se fait par une attaque d'un acide comme catalyseur. L'acide est adsorbé sur la surface du solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons. Ces derniers pourront se diffuser vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} par les ions H^{+}.) cette modification crée une mésoporosité avec d'importants changements de texture et de structure (Ur Rahman M. S. et al. 2013)

b) Intercalation des argiles

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

Les produits issus sont classés dans trois grandes catégories :

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

Les CIAP sont très stables thermiquement, et se caractérisent par une grande distance basale, une forte acidité et des propriétés texturales très importantes. Plusieurs études ont été effectuées dans la synthèse des CIAP à base d'aluminium (Lahav N. et al. 1978), d'aluminium et de chrome (Zhao D. et al. 1995), et de fer (Yuan P. et al. 2006, Timofeeva M. N. et al. 2009).

Les COAP hydrophobes et organophiles sont obtenus en intercalant les argiles par des agents modificateurs tels que les ions alkylammoniums (Barrer R. M. et al. 1955), les alcools (C2 à C18) (Brindley G. W. et al. 1964), 1,4-diazobicyclo (2,2,2)octane (Mortland M. M. et al. 1986), tétraméthyl ammonium et tétraméthyl phosphonium (Lawrence M. A. N. et al. 1998), les halogénures de cétyl pyridinium (Lee S. H. et al. 2001), l'hexa decyl trimethyl ammonium de bromure (HDTMAB)

(Yilmaz N. et al. 2004, Anirudhan T. S. et al. 2006), le tétraphényl-phosphonium (TPP) (Giora R. et al. 2007) et le benzyle diméthyloctadécyl chlorure d'ammonium (ODBAC) (Yan Z. et al. 2011).

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

Les ions de tensioactif s'adsorbent sous forme d'espèces neutres. Il se produit alors des interactions de types physiques qui mettent en jeu les forces de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées hydrophobes et les piliers métalliques interfoliaires assurant le grand espacement interlamellaire de l'argile. Nous citons par exemple, les travaux de Jiang et al. (Jiang J. Q. et al. 2002) qui ont intercalé des montmorillonites par des polycations d'aluminium, puis co-adsorbé avec les cations de l'hexadécyltriméthyl ammonium (HDTMA).

I.2.2.6. Application des argiles et argiles modifiées dans le domaine d'adsorption

L'adsorption peut être définie comme le dépôt et l'adhérence des molécules sur une surface, comme le montre la figure I.2.9 (Aboudi Mana S.C. et al. 2017, Uddin M. K. 2017). Il s'agit d'un processus exothermique qui dépend de deux paramètres fondamentaux y compris :

- L'adsorbant, qui est la surface sur laquelle les molécules sont déposées, par exemple l'argile.
- L'adsorbat, est l'espèce adsorbée (les colorants ou les métaux lourds par exemple).

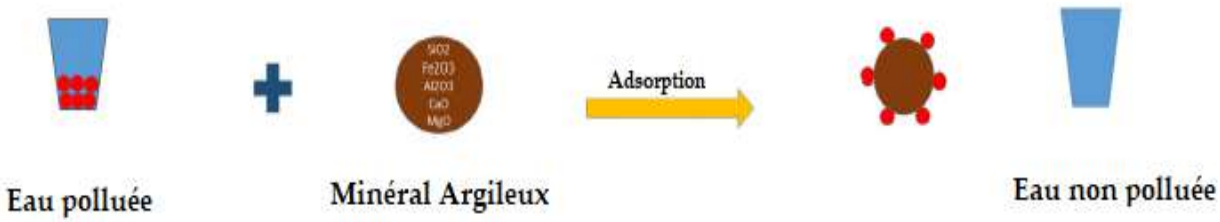


Figure I.2.9. Représentation graphique du processus d'adsorption des métaux lourds par les minéraux argileux

Plusieurs travaux ont été publiées sur l'adsorption des micropolluants organiques (Phénols, colorants, pesticides,…) et/ ou inorganiques (éléments traces métalliques) susceptibles de polluer les eaux. Parmi les molécules organiques, nous citons l'adsorption des pesticides (penzole, linuron, atrazine, metalaxyl) sur des complexes organo-(Montmorillonite, Illite, Muscovite, Sépiolite, Palygorskite) (Zhow Q. 2010), l'aniline sur la bentonite/Bis-pyridinium dibromures (Gu Z. et al. 2014), du Chlorobenzène sur la montmorillonite activée (Sennour R. et al. 2009). L'adsorption des éléments traces métalliques comme les ions Pb^{2+} sur les complexes organo-montmorillonites (Panagiota S et al. 2007), ou sur la bentonite/HCl (Kul A. R. et al. 2010), les ions Mo^{2+} sur la bentonite/Cetylpyridinium (Atia A. A. 2008). Différents travaux sur l'adsorption des colorants en utilisant des argiles ou des argiles modifiées ont été étudiés, nous citons l'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite activée (Hajjaji M. et al. 2009), du vert malachite sur la kaolinite/ surfactant naturel (rarasaponine) (Fathima A. et al. 2012).

I.2.3. Matériaux hybrides Polymère- Argile

Les matériaux hybrides à base de silicates/ polymère ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel, car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs. Ces améliorations peuvent comprendre des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de

paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, …), l'interaction argile -polymère, … .

Un matériau hybride par définition est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. Certains hybrides, les plus représentatifs, sont issus et dérivent de l'industrie des peintures et des polymères, où des pigments inorganiques ou des agents de charge sont dispersés dans des composants organiques (solvants, tensioactifs, polymères) afin d'améliorer les propriétés optiques et mécaniques. Cependant le concept de matériaux hybrides "organique- inorganique" est apparu seulement très récemment avec la naissance de la chimie douce qui a décalé la recherche vers des nanocomposites plus sophistiqués et des structures originales.

Il a été montré qu'une modification de l'argile par un agent surfactant de type ammonium ou phosphonium favorise grandement l'intercalation des chaînes de polymères dans les espaces interfoliaires (Hu Y. 2001). Cette modification abaisse la tension interfaciale à l'interface polymère/argile suite au fait que les feuillets sont rendus plus organophiles. Ceci explique pourquoi de nombreux chercheurs débutent leur élaboration de composite en modifiant leurs argiles.

L'échange cationique est la méthode de modification la plus utilisée. Son principe est d'échanger les cations compensateurs interfoliaires (Na^+, Ca^{2+}) par des cations porteurs de chaines alkyles tels que les ions alkylamoniums. Cet échange se fait en milieu aqueux pour que le gonflement de l'argile favorise l'intercalation des ions alkylamoniums dans les galeries interfoliaires.

Il existe d'autres méthodes de modification des argiles dans le but d'élaborer les matériaux composites, comme le greffage d'un groupement organosilane sur l'argile. Ainsi, après hydrolyse les silanes en silanol (R'-Si-OH), ces derniers peuvent réagir avec les groupements hydroxyles de l'argile (OH-Argile) pour former des liaisons siloxane (R'-Si-OH + OH-Argile $\rightarrow$R'-Si-O-Argile) (Le Pluart L. 2002).

La classification de ces matériaux basée sur la nature des liens et des interactions entre les composants organiques et inorganiques a été proposée par Sanchez et al. (Sanchez C. et al. 1994). La classe I correspond aux systèmes où les deux phases sont liées seulement par des faibles interactions telles que des

interactions de van der Waals, des liaisons hydrogènes ou des forces électrostatiques. Dans la classe II, les composants organiques et inorganiques sont liés par des liaisons chimiques fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes. La conception de tels matériaux représente un réel intérêt pour de nombreuses applications telles que dans les domaines de la catalyse, de la filtration et de l'adsorption (Sanchez C. et al. 2011, Michaux, F. 2009, Walcarius, A. 2013).

I.2.3.1. L'intérêt des hybrides polymère-Argile

Ces dernière années, les argiles ont suscité l'intérêt des chercheurs et ont prouvé leur incomparable efficacité dans la décontamination des eaux usées grâce à leurs bonnes capacités d'adsorption. Les espèces les plus efficaces utilisées dans la purification de l'eau sont la bentonite naturelle et la montmorillonite de sodium, mais leur taille fine inférieure à 2 µm limite ses applications dans le traitement des effluents industriels, car il est nécessaire de recourir à d'autres traitements pour séparer les argiles de l'eau, tels que la floculation ou la centrifugation à grande vitesse. Cependant, les granulés poreux d'argile (Cheknane B. et al. 2010), la mise en forme des billes gélifiées (Chabane L. et al. 2017), et l'immobilisation des argiles sur différents matériaux de support tels que les polymères (Tan H. et al. 2008, Kotal M. 2015, Cherifi Z. 2018) sont considérées comme une solution pour remédier à cette difficulté.

Les supports polymériques sont relativement faciles à synthétiser, à utiliser et à adapter. Néanmoins, les polymères doivent exiger certaines performances comme une excellente stabilité et miscibilité avec les argiles. Dans certains cas, les argiles doivent être modifiées afin d'être rendues miscibles avec les polymères. Par exemple, l'immiscibilité des argiles hydrophiles avec les polymères hydrophobes, à savoir le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP)…etc. peut être corrigée en traitant les argiles avec un agent tensioactif qui les rendent hydrophobes. La recherche sur les composites d'argiles polymères et les nanocomposites a été motivée par Toyota au début des années 1990, lorsque des hybrides d'argiles nylon-6 ont été découverts (Kojima Y. et al. 1993). Depuis lors, les recherches innovantes dans ce domaine ont explosé. L'une des applications les plus courantes des hybrides d'argile polymère est l'élimination des polluants organiques de l'eau (El-Zahhar A. A. et al. 2014, Mahdavinia G. R.

2014, Alia F. et al. 2016, Hernandez-Hernandez K. A. et al. 2016). La majorité de ces travaux ont utilisé la capacité d'adsorption des argiles pour l'élimination des contaminants.

I.2.3.2. Procédé d'élaboration d'un matériau hybride polymère /argile

L'intercalation du polymère entre les galeries des couches de silicates, s'est avérée être une approche efficace pour la synthèse des hybrides. Les méthodes de préparation sont divisées en trois grands groupes selon les matières premières et les techniques de transformation

d) Intercalation de polymère et de pré-polymère en solution

Cette méthode est basée sur un système solvant dans lequel le polymère ou le pré-polymère est soluble et les couches de silicates sont gonflées. Les couches silicate sont d'abord dispersées et gonflés dans un solvant, comme l'eau, le diméthylformamide, le chloroforme ou le toluène. Lorsque les solutions du polymère et des couches silicate sont mélangées, les chaînes de polymères s'intercalent dans l'espace interlamellaire des silicates. Après la disparition du solvant, la structure reste intercalée.

La thermodynamique impliquée dans cette méthode est décrite ci-dessous. Pour l'ensemble du processus, dans lequel le polymère est échangé avec le solvant précédemment intercalé dans les galeries, une variation négative de l'énergie libre de Gibbs est exigée. La force responsable de l'intercalation entre les couches silicates à partir de la solution est l'entropie gagnée par la désorption des molécules du solvant, qui compense la diminution de l'entropie des chaines confinées et intercalées (Vaia R.A et al. 1997). En utilisant cette méthode, l'intercalation ne se produit que pour certaines paires polymères/solvant. Cette méthode est bonne pour l'intercalation des polymères peu polaires ou apolaires, et facilite la production de films minces de polymère avec des couches d'argiles intercalé et orientées. Toutefois, du point de vue industriel, cette méthode implique l'utilisation abondante des solvants organiques, ce qui est défavorable pour l'environnement.

e) Intercalation de polymère par la polymérisation in situ

Dans cette méthode, les couches silicates sont gonflées avec le monomère liquide ou une solution de monomère, donc la formation du polymère peut se produire entre les feuillets intercalés. La polymérisation peut être initiée soit, par la chaleur ou du rayonnement, la diffusion d'un initiateur convenable, ou un initiateur organique ou un catalyseur fixé via un échange cationique à l'intérieur de l'espace interlamellaire avant l'étape de gonflement.

f) Intercalation du polymère à l'état fondu

La technique d'intercalation à l'état fondu est devenue le standard pour la préparation du matériau polymère/argile. Au cours de l'intercalation du polymère en solution, un nombre assez grand de molécules de solvant doivent être désorbées des galeries pour permettre d'accueillir les chaînes de polymère. Les molécules désorbées du solvant gagnent un degré de liberté de translation, et le gain entropique résultant compense la diminution de l'entropie de conformation des chaînes confinées de polymère. Par conséquent, il existe de nombreux avantages de l'intercalation directe à l'état fondu plus que l'intercalation en solution. Par exemple, l'intercalation directe à l'état fondu est très spécifique pour le polymère, conduisant à de nouveaux hybrides qui étaient auparavant inaccessibles. En outre, l'absence d'un solvant rend intercalation directe à l'état fondu d'un grand intérêt environnemental et économique.

Ce processus implique le recuit d'un mélange de polymère et de l'argile au-dessus du point de ramollissement du polymère, statiquement ou sous cisaillement. Pendant le recuit, les chaines de polymères diffusent dans les galeries entre les couches silicate (Vaia R.A et al. 1997). Une gamme de nanocomposites avec des structures de l'intercalée jusqu'à l'exfoliée peuvent être obtenues, dépendant du degré de pénétration des chaînes de polymères dans les galeries silicates. Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux montrent que l'intercalation du polymère dépend essentiellement de la fonctionnalisation du silicate et les interactions entre les différents constituants.

I.2.3.3. Technique d'élaboration des couches minces par le procédé Sol- Gel

La mise au point de protocoles peu onéreux, simples à développer industriellement et conduisant à une large gamme de matériaux a été une des

préoccupations principales du monde de la recherche. Dans ce contexte, la méthode « sol-gel » s'est imposée comme une technique privilégiée par rapport aux techniques, beaucoup plus coûteuses, décrites ci-dessus. Bien que le principe de la méthode sol-gel soit radicalement différent de celui des méthodes précédemment citées, ce procédé permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques et les composés hybrides organo-minéraux, sans passer par la fusion, mais par simple polymérisation des précurseurs moléculaires en solution peu toxiques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de « chimie douce », à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse (Brinker C. et al. 1990). Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés intéressantes. Comme ce procédé met en jeu des précurseurs qui sont généralement des petites molécules facilement purifiables, il est possible d'obtenir des matériaux purs, homogènes et performants. Ce procédé peut être utilisé dans différents domaines mais c'est sans doute dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve sa principale application. Avant d'aborder en détail les réactions chimiques impliquées dans le procédé sol-gel, il serait utile de rappeler son principe de base et de définir les termes suivants (Brinker C. J. et al. 1990):

- Le sol : c'est une dispersion de particules colloïdales dans un liquide.
- Les particules colloïdales : ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.
- Le gel : c'est un réseau rigide et réticulé présentant des pores inférieurs à la taille de la molécule tridimensionnelle. Le solvant et les molécules (ou macromolécules) présents dans le milieu se retrouvent piégés au sein de ce réseau.
- Le séchage : opération d'extraction du liquide contenu dans les pores du gel. Les séchages par voies supercritique et évaporative conduisent respectivement à la formation d'aérogel (solide très poreux formée à partir d'un gel dans lequel le liquide est remplacé par un gaz) et de xérogel (gel dont

la forme finale contient peu ou pas de milieu de dispersion utilisé. C'est un matériau très peu poreux, voire dense).

- Les précurseurs : Ce sont des monomères liquides ou solides pour la plupart, solubles dans des solvants usuels et existent pour un grand nombre de métaux et non-métaux. Il est donc possible de préparer des mélanges homogènes à partir de ces précurseurs.

I.2.3.4. Méthodes de dépôt des couches minces

Les méthodes de dépôt les plus utilisées sont sans conteste la méthode de dip-coating (c'est-à-dire par trempage du substrat dans la solution) ou par la méthode de spin-coating (c'est-à-dire élaboration du film par rotation du substrat). Les deux méthodes sont schématisées ci-dessous (Figure I.2.10).

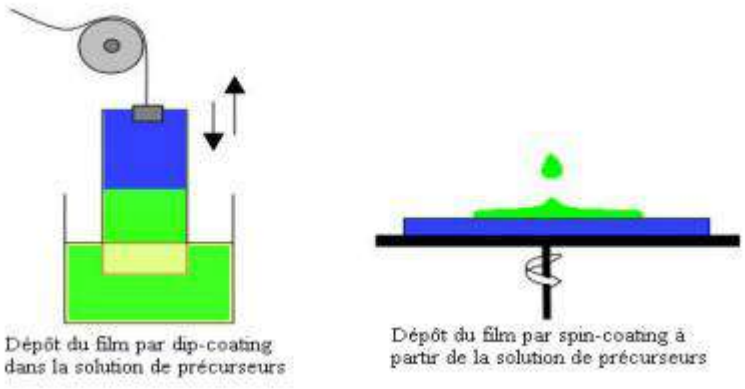


Figure I.2.10. Méthodes de dépôt (Spin- coating et Dip-Coating)

c) 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 œuvre, pour des investissements modérés. Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans dont les dimensions sont de l'ordre du cm2 mais la porosité des couches obtenues est considérablement plus élevée.

Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases (Figure I.2.11):

- Le dépôt de la solution.
- Le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur de substrat.
- 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.
- L'évaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé.

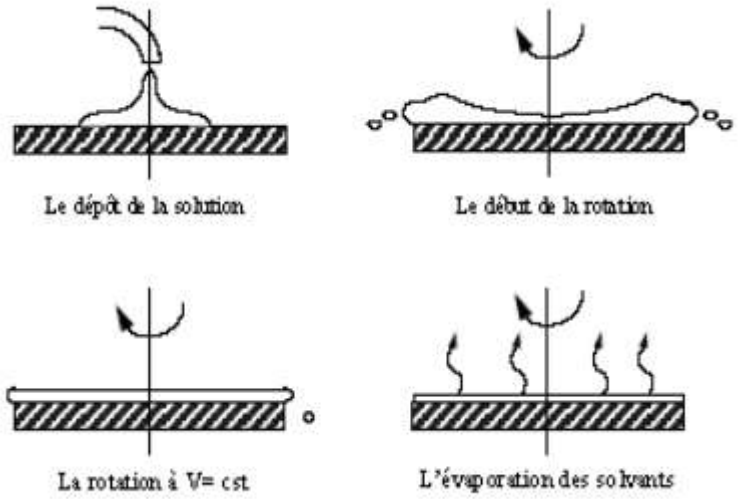


Figure I.2.11. Dépôt de couches minces par le procédé de centrifugation ou spin–coating

En contrôlant les paramètres de rotation, il est possible de calculer l'épaisseur du film déposé : Meyerhofer (Meyerhofer D. 1978) a publié un modèle tenant en compte les paramètres entrant en jeu lors du dépôt : l'épaisseur (h) est alors donnée par la relation suivante :

$$h = c\left(\frac{3\eta\ e}{2\rho\ \omega^{2}}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \text{Eq. I.2.1}$$

Avec :

c : une constante

e : la vitesse d'évaporation,

η : la viscosité de la solution

ω : la vitesse de rotation

ρ : la densité de la solution

Il est alors possible pour une solution dont la viscosité est connue, de maîtriser l'épaisseur des films en fixant la vitesse de rotation.

d) Dip–Coating ou méthode de trempage–retrait

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifssoulignons 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 (De Sanctis O. 1990), les cellules solaires (Hara K. et al. 2001), les systèmes photo–catalytiques (Yu J. et al. 2001), les systèmes électrochromes (Natarajan C. et al. 1996), les capteurs (Yi G. 1991) et les guides d'onde (Ferrari M. et al. 1992, Mechiakh R. et al. 2007). 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. 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 (Yi G. 1991). 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.

La méthode du dépôt par Dip- Coating (Figure I.2.12) consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à une vitesse constante. Le dispositif utilisé est composé d'un bécher contenant la solution à déposer, le câble relié à un moteur est utilisé pour introduire le substrat dans la solution et le retirer à une vitesse constante. La bonne qualité des dépôts dépend de la régularité du moteur et de la stabilité du bécher car l'ensemble doit être dépourvu de toute vibration de façon à ce que la surface de la solution reste immobile durant le dépôt. Les précurseurs sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de

chaînes polymériques rempli de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt (Bahtat M. 1992).

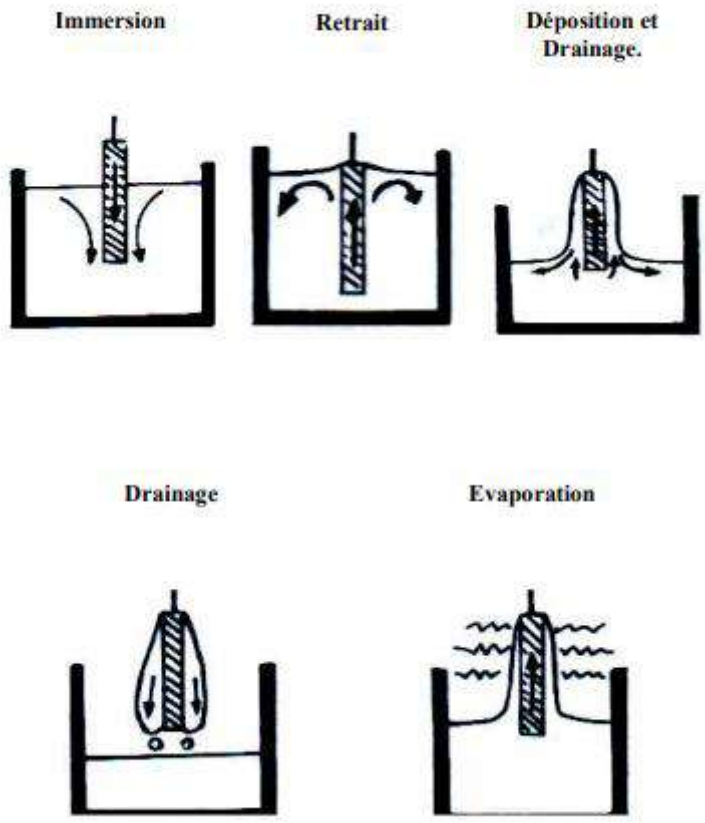


Figure I.2.12. Dépôt de couches minces par le procédé de trempage–retrait ou Dip-Coating

I.2.3.5. Le séchage des couches minces

Le séchage de la couche déposée est une étape très importante dans la réalisation des propriétés des matériaux, elle correspond à l'évaporation des solvants résiduels par diffusion à travers les pores. Cette évaporation s'accompagne d'un glissement de la structure provenant des forces capillaires C_P induites à l'interface liquide- vapeur à l'intérieur des pores, comme l'illustre la Figure I.2.13, où les forces capillaires sont données par la loi de Jurin :

$$C_P = \frac{2\gamma \cos\theta}{r} \qquad \text{Eq.I.2.2}$$

Où :

θ : est l'angle de mouillage

γ : la tension superficielle du sol

r : le rayon des pores.

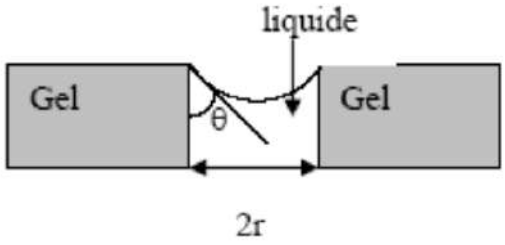


Figure I.2.13. Schéma de principe de l'apparition des contraintes lors du séchage

Sachant que la taille des pores est faible (généralement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour les couches minces), ces forces capillaires entraînent des pressions très élevées, estimées de l'ordre de 50 MPa (Othmani O. 1994), même pour des sols ayant une faible tension de surface. Ces très fortes pressions induisent des contraintes mécaniques importantes dans le matériau pouvant mener à une dégradation irréversible de la qualité du film déposé.

De plus, la taille des pores va diminuer lors du séchage, certains peuvent même se refermer complètement. Si ces pores se referment avant la fin du processus d'évaporation, des craquelures apparaîtront. Pour l'élaboration de nos couches, nous avons procédé à des séchages à une température de 100 °C.

Chapitre II

Matériels et méthodes

II.1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de préparer des films minces à base d'argile photosensibilisée avec le bleu de méthylène (BM) et l'Hématoporphyrine (HP) via le procédé Sol- Gel, par deux méthodes de dépôts à savoir:

- revêtement par trempage- séchage (Dip- coating)
- revêtement par centrifugation (Spin- coating).

Ces nouveaux matériaux hybrides sont synthétisés à partir de la co-adsorption d'un photosensibilisateur sur la surface de l'argile, puis l'immobilisation des poudres modifiées sur une matrice de polymère (dans notre cas le polychlorure de vinyle PVC).

Ce chapitre aborde, dans une première partie, les produits et les matériaux utilisés pour préparer les poudres photosensibilisées et les films minces, le protocole de synthèse et les techniques de caractérisation.

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'application des films dans la photodégradation de certains colorants en mode continu sur lit fixe.

II.2. Produits et matériaux utilisés

La bentonite naturelle (NBt) utilisée dans cette étude a été échantillonnée sur un site minier de Maghnia à l'ouest de l'Algérie, fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale des Substances Utiles et des Produits Non Ferreux).

Les principales caractéristiques de cette bentonite ont été déterminées par les chercheurs de notre laboratoire, et sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant:

Tableau II.1. Composition chimique de la bentonite brute utilisée (Bouras O. 2003)

composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	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

PAF: perte au feu à 900 °C.

La montmorillonite de sodium (Mt-Na) ayant une capacité d'échange cationique de CEC= 78 meq. $100.g^{-1}$ a été préparée à partir d'une bentonite naturelle algérienne (Bouras O. et al. 1998).

Le Bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB) (Sigma- Aldrich ; Formule chimique : $(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$, Poids moléculaire : 360,00 g. mol^{-1}, a été utilisé dans la co-insertion du solide Mt-Na et NBt.

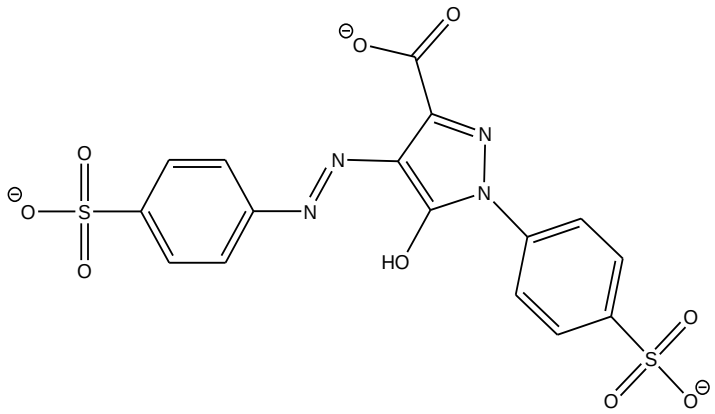
Le bleu de méthylène (BM) (Sigma- Aldrich) ; Formule chimique : $C_{16}H_{18}ClN_3S$, Poids moléculaire : 319,85 g. mol^{-1}, λ_{max} = 664 nm, pKa = 3,8, l'Hematoporphyrine (HP) (Sigma- Aldrich ; Formule chimique: $C_{34}H_{38}N_4O_6$; Poids moléculaire : 598,6887 g/mol, λ_{max} = 398 nm ont été utilisé comme photosensibilisateur.

Le polymère utilisé comme matrice est le polychlorure de vinyle noté PVC (Masse molaire moyenne en masse M_w = 62000 g. mol^{-1}, masse molaire moyenne en nombre M_n = 35000 g. mol^{-1}, marque : Aldrich).

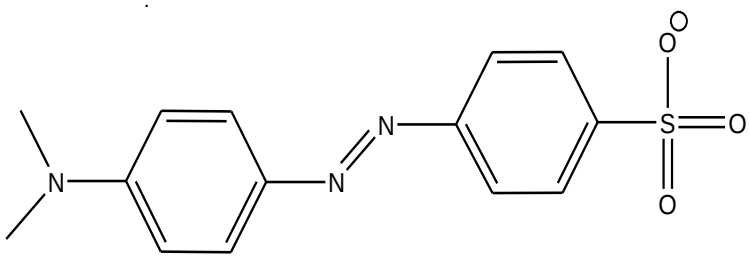
Les solvants utilisés dans l'élaboration des films sont le diméthylformamide DMF et le tétrahydrofuranne THF.

Le Méthyle Orange (MO), la Tartrazine (TR) et la Rhodamine B (RB) ont été utilisés comme polluants dans divers systèmes d'adsorption- photodégradation en milieu aqueux.

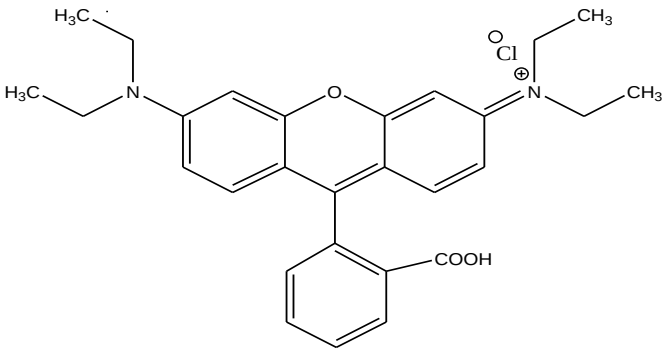
Les structures chimiques des polluants utilisés (TR, MO et RB) sont illustrées dans la figure II.1:



Tartrazine



Méthyle orange



Rhodamine B

Figure II.1. Structures chimiques des polluants utilisés

II.3. Préparation des argiles modifiées

La bentonite et la montmorillonite sont des argiles hydrophiles. Cette caractéristique les rend incompatible avec le PVC qui est un polymère hydrophobe. Pour cela, nous avons procédé à l'intercalation des argiles par échange de cations entre le CTA^+ et le Na^+. Les argiles organophiles obtenues sont ensuite modifiées par la co-adsorption d'un photosensibilisateur.

Avant toute réaction de modification des argiles, les poudres sont lavées, séchées puis tamisées sur un tamis moléculaire de porosité 0.43 µm.

II.3.1. Protocole expérimental de l'intercalation des argiles

La procédure de préparation des organoargiles consiste à disperser 5 g de chaque argile dans 500 ml d'eau distillée. Les suspensions ont été agitées vigoureusement pendant 24 heures à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique. Puis, on ajoute lentement une solution de 0,03M CTAB (1,09 g dans 100 ml d'eau distillée, et en agite pendant une période de 12 heures à température ambiante (Bhattacharya S.S. et al. 2014).

Les solides préparés ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, filtré sur des filtres en nitrate de cellulose de porosité 45µm, puis séchés dans un four à 40C° pendant 24 heures.

Les poudres obtenues sont notées CTA-Bt pour la bentonite naturelle intercalée par le CTA^+, CTA-Mt pour la montmorillonite sodique intercalée par le CTA^+.

II.3.2. La Co-insertion du photosensibilisateur

Dans cette partie, le bleu de méthylène (BM) et l'hématoporphyrine (HP) ont été utilisés comme des photosensibilisateurs. Pour cela, nous avons Co-adsorbé le BM sur la surface de trois matériaux la bentonite naturelle NBt, la bentonite intercalée CTA-Bt et la montmorillonite intercalée CTA-Mt, et l'HP a été Co-adsorbé sur la CTA-Mt.

La procédure consiste à mélanger une quantité de 1 g des trois argiles NBt, CTA-Mt et CTA-Bt avec 250 mL d'une solution aqueuse de bleu de méthylène (BM) à différentes concentrations, puis les placer dans un secoueur à une vitesse de 225 cpm (coups par minute). Les pourcentages massiques des mélanges BM/ Argile modifiée utilisées varies de 0,5 jusqu'à 35 %.

Les produits obtenus, sont ensuite filtrés sur des filtres en nitrate de cellulose de porosité 45µm, lavés à l'eau distillée et séchés pendant 24 heures (Figure II.2).

Nous avons noté les produits synthétisés par : 0.5-BM-Bt, 1-BM-Bt, 5-BM-Bt, 10-BM-Bt, 15-BM-Bt, 20-BM-Bt, 25-BM-Bt, 30-BM-Bt, et 35-BM-Bt pour les bentonites modifiées par le BM à différents pourcentages. Toutes les argiles modifiées seront notées de la même manière, soit %-BM-CTA-Bt et %-BM-CTA-Mt.

La modification de la CTA-Mt par l'HP a été réalisée suivant le protocole :

250 mL d'une solution de l'HP dans l'éthanol à différentes concentrations sont ajoutées à une masse de 1 g de CTA-Mt, puis les agiter à une vitesse de 225 cpm. Les pourcentages massiques des mélanges HP/ CTA-Mt varies de 2 à 20%.

Les matériaux obtenus notés 2-HP-CTA-Mt, 5-HP-CTA-Mt, 10-HP-CTA-Mt, 15-HP-CTA-Mt et 20-HP-CTA-Mt sont filtrés, lavés puis séchés pendant 24 heures (Figure II.3).

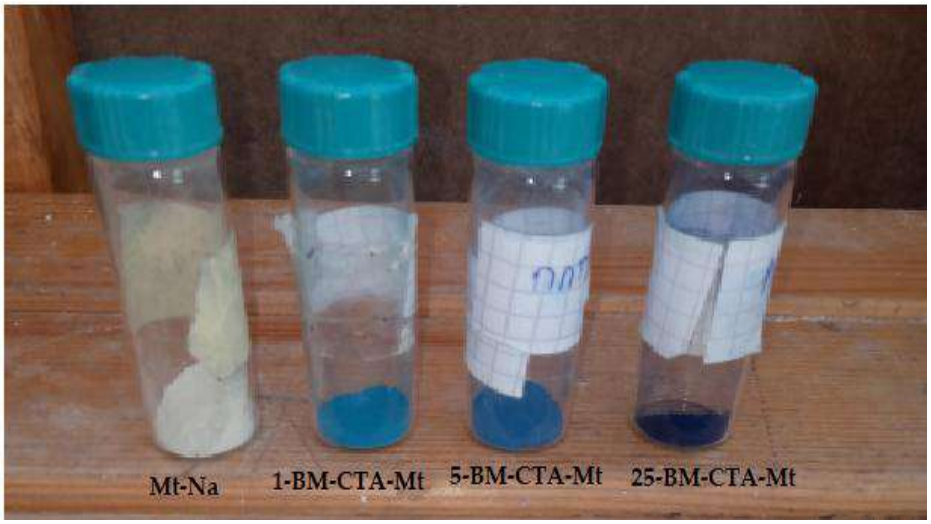


Figure II.2. L'aspect des poudres photosensibilisées



(A) **(B)**

Figure II.3. (A) Différentes solutions de HP-CTA-Mt dans l'éthanol (2, 5, 10 et 15%), (B) Aspect de la poudre HP-CTA-Mt.

Afin d'optimiser l'adsorption de BM et HP, deux paramètres ont été étudiés : l'effet du temps d'adsorption et l'effet du pH de la solution.

II.3.2.1. Cinétique d'adsorption de BM et HP sur les argiles modifiées

En système discontinu, l'étude de la cinétique d'adsorption permet d'évaluer les temps de pseudo-équilibre et les capacités de rétention de photosensibilisateur (BM et HP) pour chaque type d'argiles.

Le protocole expérimental est réalisé de la manière suivante :

Dans une série de flacons en verre sombre, et de capacité de 250 mL, sont introduites des masses identiques (m = 10 mg) des différentes argiles (NBt, CTA-Bt et CTA-Mt) auxquelles sont ajoutés séparément des volumes identiques (V = 10mL) de la solution de BM de concentration variant entre 50 à 200 mg. L^{-1}.

L'ensemble des échantillons est soumis à des agitations de 225 cpm à la température ambiante (20 ± 2°C). Le pH du milieu est contrôlé durant toute la durée de l'opération. Les prélèvements sont ainsi effectués à des intervalles de temps allant de 0 à 240 min. Après séparation des argiles du filtrat par centrifugation, les

solutions sont analysés directement par spectroscopie UV- Visible à la longueur d'onde appropriée.

L'étude cinétique de l'adsorption de HP sur la CTA-Mt a été réalisée dans une série de flacons de 250 mL, contenant une masse (m = 10 mg) de la CTA-Mt et une solution de HP de concentration 3.6 mg. L^{-1} et un volume de 100 mL.

L'ensemble des échantillons est soumis à des agitations de 225 cpm à la température ambiante (20 ± 2°C). Les prélèvements sont effectués à des intervalles allant de 0 à 300 min. Les solutions sont ensuite récupérées par centrifugation, puis analysée directement par la spectroscopie UV- Visible à la longueur d'onde appropriée.

II.3.2.2. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que celle de l'adsorbat.

La technique du traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, toute étude relative à l'optimisation de la capacité d'adsorption du photosensibilisateur doit prendre en considération le comportement de l'adsorbat en fonction du pH.

Dans cette étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de BM sur chaque type d'argile sélectionnée NBt, CTA-Bt et CTA-Mt. Les tests ont été effectués pour une concentration de 100 mg. L^{-1} de BM et avec un temps de contact optimisé de 1h.

L'ajustement des pH acides et basiques a été réalisé en y additionnant soit quelques gouttes d'acide nitrique (0,1M) soit quelques gouttes d'hydroxyde de sodium (0,1M).

II.3.2.3. Détermination de pH_{pzc}

Les propriétés acido-basiques des supports argileux ont été déterminées selon le protocole suivant :

Dans un bécher, muni d'un pH-mètre, une masse de 30 mg de l'argile à étudiée (NBt, CTA-Bt et CTA-Mt) est en suspension dans 30 mL d'eau distillée à différents pH (notés pH_i) 2, 4, 6, 8, 10 et 12, sous agitation pendant 24 h.

Les pH des suspensions sont ajustés par l'ajout de 0,1M de l'acide nitrique ou 0,1M de l'hydroxyde de sodium.

Après 24h, les valeurs du pH des mélanges notés (pH_f) sont prélevées pour tracer la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$.

II.4. Préparation des films minces

L'élaboration des films minces a été réalisée via le procédé Sol- Gel, en utilisant deux méthodes de dépôt spin - coating et dip- coating. Le polymère choisi est le polychlorure de vinyle PVC.

II.4.1. Tests préliminaires

Avant toute manipulation, nous devons effectuer des tests de gonflement des argiles photosensibilisées dans les solvants organiques. Il suffit de choisir un solvant capable de solubiliser le polymère et gonfler l'argile. Comme le PVC est soluble dans le THF et le DMF, ces deux solvants ont été choisis pour les tests de gonflement.

L'essai consiste à mettre dans des éprouvettes graduées 15 mL du solvant avec 100 mg d'argile photosensibilisée. Après 2 h, on note le volume de gonflement V_G.

II.4.2. Elaboration des films minces PVC/ Argile photosensibilisée par dip-coating

La technique du Dip- Coating consiste à immerger un substrat (dans notre cas, un verre), puis à le retirer de la solution à une vitesse constante. Les substrats sont ensuite séchés et le solvant évaporé (Figure II.4 et Figure II.5).

Dans un bécher, une masse de 4 g de PVC sont dissoutes dans 50mL de DMF. Après dissolution du polymère, différentes quantités d'argiles photosensibilisée (notée AP) (de 10 à 40 mg dans 50 mL du DMF) sont ajoutées dans la solution de PVC.

Le substrat est un verre ayant les dimensions (3 cm × 5 cm). Avant chaque manipulation, il doit être nettoyé soigneusement au savon, rincé à l'eau distillée, puis séché dans une étuve à 60 °C pendant 24 h.

Le verre est immergé dans la solution de PVC/ AP à une vitesse constante. Plusieurs films minces ont été préparés en variant le nombre de trempage (de 3 à 6 couches).

Après chaque retrait, le film est séché à l'aide d'un sèche-cheveux.

Tous les films préparés dans le cadre de cette étude ont été conservés en vue d'une éventuelle application à la photodégradation des colorants.

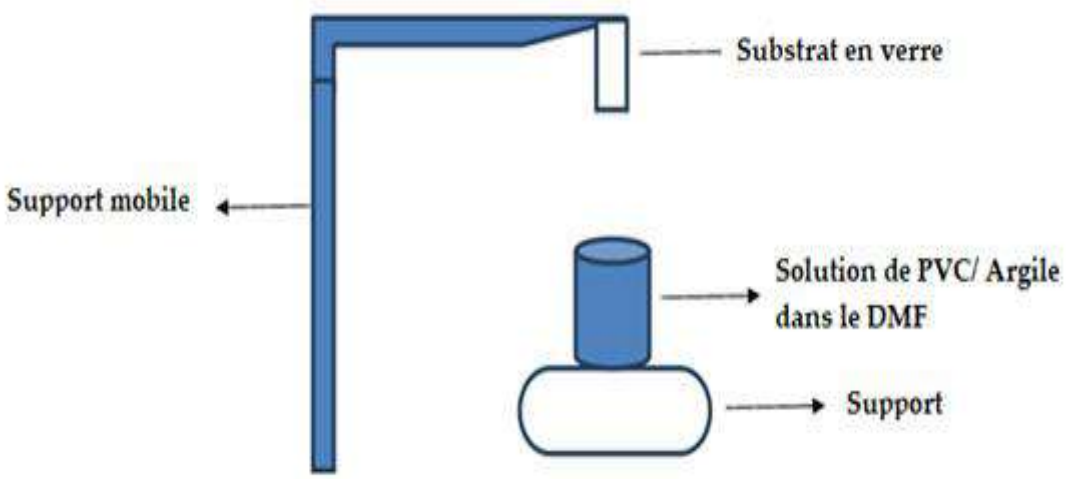


Figure II.4. Schéma illustratif d'un montage de dip- coating



Figure II.5. Dispositif du Dip-Coater

II.4.3. Elaboration des films minces PVC/ Argile photosensibilisée par spin – coating

La technique de revêtement par centrifugation est couramment utilisée pour produire des films minces et uniformes sur des substrats plats (Toolan D. T. et al. 2013) (Figure II.6).

Le PVC est considéré comme le polymère le plus utilisé dans cette technique. Le principe du procédé consiste à dissoudre une quantité connue du polymère dans un solvant de préférence volatil tel que le THF. La solution est déposée sur un disque tournant horizontalement et équipé d'un substrat en verre de 3 cm × 5 cm. La rotation passe généralement par des paliers qui permettent de contrôler l'épaisseur des films.



Figure II.6. Dispositif d'un spin coater

Afin d'optimiser et de contrôler l'épaisseur des films, plusieurs paramètres ont été étudiés comme la viscosité du PVC dans le THF, le nombre de couches, la vitesse et la durée de rotation, la variation de la masse d'argile modifiée. Les paramètres sont :

- La viscosité du PVC / THF sont : 5, 10 %.
- Nombre de couches : 3, 4, 5 et 6 couches.
- Vitesse de rotation : 0 à 3000 tr/min avec différents paliers.
- Temps de rotation : 0 à 90 s.
- Rapport de masse argiles modifiées/ PVC : 5 et 10%.

Après des tests de préparation des films minces avec le spin- coater, nous avons opté pour le programme illustré dans la figure II. 7. Le disque tourne à une vitesse allant de 0 jusqu'à 250 tr. min^{-1} durant 5 s, suivi d'une période de stabilisation de vitesse pendant 10 s. Le deuxième pallier passe de 250 à 750 tr. min^{-1} pour une durée très courte de 5s, suivi d'une autre stabilisation pendant 20 s. Enfin, le troisième pallier passe de 750 à 1000 tr. min^{-1} pour une durée de 5 s, un pallier de stabilisation pendant 10 s, puis de 1000 jusqu'à 0 pendant 10s.

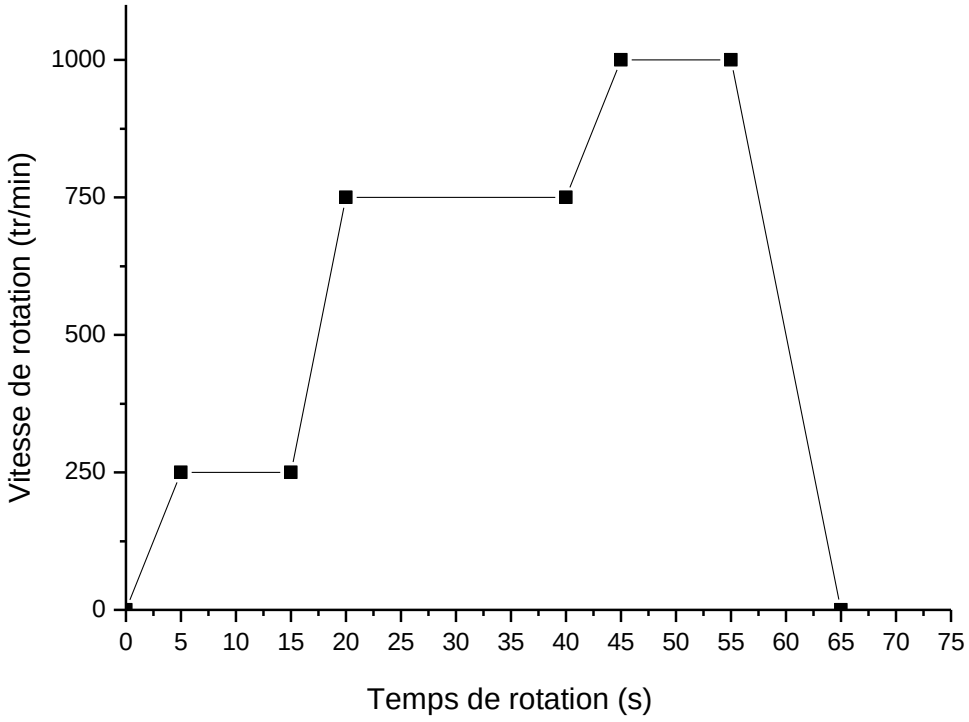


Figure II.7. Programme de rotation pour la technique Spin –coating

Le procédé d'élaboration des films minces par spin- coating consiste à mélanger une quantité de PVC dissoute dans le THF (5 et 10%) avec différentes masses d'AP (5 et 10 % d'AP dans le PVC). Tous les films préparés ont été conservés pour une éventuelle application à la photodégradation des colorants.

II.5. Photodégradation

Dans cette étude, l'efficacité des poudres et des films minces photosensibilisés par le BM et HP est réalisée à travers les différents tests préliminaires de photodégradation de trois colorants choisis en tant que polluants modèles susceptible de polluer les eaux.

Il s'agit de la Tartrazine (TR), un colorant azoïque alimentaire cachée sous le code E102, largement utilisée dans les produits alimentaires (Jus, boissons, biscuits, glaces) et cosmétiques (shampoings, dentifrices, savons). Le méthyle orange (MO) un colorant azoïque anionique, et la Rhodamine B (RB) un colorant avec deux formes cationique et zwitterionique.

Ces colorants sont considérés comme composés toxiques et peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine.

Le tableau II.2 présente les principales caractéristiques physico- chimiques de la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B.

Tableau II.2. Caractéristiques physico-chimiques des colorants

	Tartrazine	Méthyle orange	Rhodamine B
Masse molaire (g. mol^{-1})	534,363	327,330	479,020
pKa	9,40	3,39	3,70
λ_{max} (nm)	425	464	553
Solubilité dans l'eau ($g.L^{-1}$)	200 à 25°C	5,20 à 20°C	50 à 20C°

II.5.1. Principe et montage

Les réactions de la photodégradation par photosensibilisation nécessitent la présence d'une source de la lumière visible en présence de l'oxygène moléculaire.

Ces réactions sont réalisées dans un photoréacteur batch en mode continu en suspension aqueuse et sur lit fixe, équipé d'une pompe à injection d'air et d'un pH-mètre

La solution polluante est exposé aux rayonnements visibles émises à partir d'une lampe au sodium à haute pression (1000 watts), et à travers une solution filtrante contenant 1mM de chromate de potassium K_2CrO_4 dans une solution aqueuse de 0,22M de carbonate de sodium Na_2CO_3, cette solution permet de selectionner seulement les rayons ayant des longueurs d'ondes $\lambda > 450$ nm (Xiong Z. et al. 2005). (Figure II.8 et Figure II.9).

La dégradation ne peut avoir lieu qu'en présence de l'oxygène dans la solution polluante. Pour cela, nous avons utilisé un injecteur d'air.

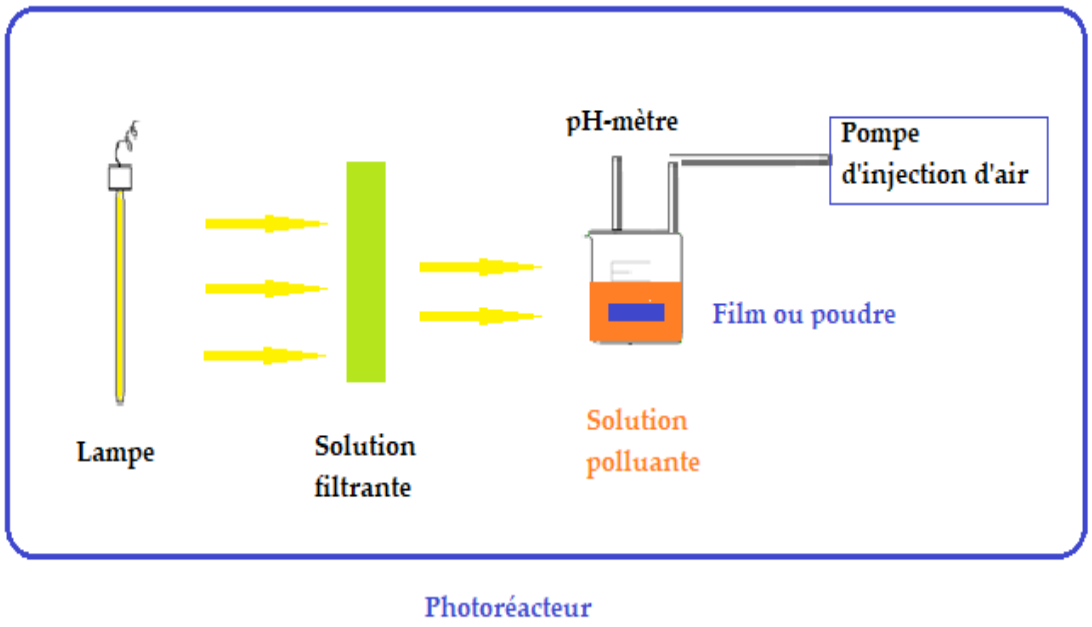


Figure II.8. Schéma illustratif du photoréacteur



Figure II.9. Dispositif du montage de la photodégradation.

II.5.2. Préparation de la courbe d'étalonnage

La méthode utilisée pour établir la courbe d'étalonnage de la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B consiste à préparer en premier lieu une solution mère de concentration (1 g. L^{-1}) à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions filles de concentrations bien déterminées (allant de 2 à 100 mg. L^{-1}) au même pH.

La méthode de dosage des solutions résiduelles des polluants au cours de la photodégradation est déterminée par la spectrophotométrie dans le domaine du Visible, à la longueur d'onde λ_{max} de chaque colorant.

II.5.3. détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'une des principales étapes du traitement de la photodégradation est l'adsorption des différentes espèces à la surface du support. Il est donc intéressant d'étudier la cinétique d'adsorption des trois colorants (TR, MO et RB) sur les matériaux hybrides sous forme de poudres et films. Toutes les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans l'obscurité après une période d'équilibre de 120 min à pH naturel et à la température de 25°C.

La même quantité de la poudre de masse 10 mg ou le film avec les dimensions (3 × 5) cm, a été ajouté à 50 mL de différentes solutions aqueuses de colorants aux concentrations : 5, 10, 25 et 50 mg. L^{-1}, avant d'être agité mécaniquement à 225 cpm à température ambiante. Pour chaque échantillon les concentrations en solution à l'équilibre du colorant (Ce) sont mesurées, permettant d'en déduire la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Qe) à la surface du matériau (poudre ou film).

La quantité de colorant adsorbé par unité de masse de matériau hybride à l'instant t est:

$$\mathbf{Q = [(C_0 - C_t) \times \frac{V}{m}]} \qquad \text{Eq.II.1}$$

Avec q est la quantité de colorant adsorbé au temps t, m la masse de matériau en g, C_0 la concentration initiale du polluant (mg.L^{-1}) et C_t la concentration en polluant à l'instant t. Le pH initial des solutions n'est pas ajusté.

La vitesse d'agitation et la température de la solution sont constantes pour toutes les expériences qui sont réalisées à l'abri de la lumière.

II.5.4. Principaux facteurs influençant la photodégradation

II.5.4.1. Influence du pH sur la photodégradation

L'efficacité du processus de la dégradation est due à la fois à la nature des charges de surface portée par le support (Argile), à l'état ionique des molécules de colorants et à l'adsorption du colorant. L'ensemble de ces propriétés dépendent du pH. Il est donc primordial d'étudier l'influence de ce facteur.

Le protocole adopté est le suivant :

Pour les poudres : une masse de 10 mg de la poudre est en suspension dans 50 mL de la solution polluante (Tartrazine, méthyle orange et rhodamine B) de concentration 10 mg. L^{-1}, en variant le pH de 1 au 12.

Pour les films : une surface de (3 × 5) cm^2 du film mince est fixé dans 50 mL de la solution polluante (Tartrazine, méthyle orange et rhodamine B) de concentration 10 mg. L^{-1}, en variant le pH de 1 au 12.

Le pH de la suspension a été ajusté en ajoutant quelques gouttes de HNO_3 0,1N et de NaOH 0,1N.

II.5.4.2. Cinétique de la photodégradation des colorants

Pour les études cinétiques, 50 ml de solutions de colorant (TR, MO ou RB) à une concentration connue sont mises en contact avec le matériau (poudre ou film). Les prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps allant de 0 à 240 min. Les solutions ainsi obtenues après séparation des mélanges sont analysées directement par spectrophotométrie UV- Visible à la longueur d'onde appropriée.

Les performances de dégradation de TR, MO et RB ont été estimées et calculées à l'aide de l'équation suivante (Eq.II.2)

$$\boldsymbol{R}\% = \frac{\boldsymbol{C0}-\boldsymbol{C}}{\boldsymbol{C0}} \times \mathbf{100} = \frac{\boldsymbol{A0}-\boldsymbol{A}}{\boldsymbol{A0}} \times \mathbf{100} \qquad \text{Eq. II.2}$$

Où C_0 ($mg.L^{-1}$) est la concentration initiale de polluants, C ($mg.L^{-1}$) est la concentration au temps t (min), A_0 est l'absorbance initiale (Abs), A est la valeur de l'absorbance au temps t dans l'UV- Vis.

II.5.4.3. Effet de la concentration initiale du polluant

Dans le but de vérifier l'efficacité des poudres et les films envers les polluants en solutions peu ou fortement concentrées, nous avons effectué des tests en variant les concentrations initiales en polluant.

Le protocole à adapter est le suivant :

Une masse de 10 mg de chaque poudre est mis en contact avec différentes concentrations de polluants à la température ambiante et au pH optimal pour chaque colorant.

On procède de la même manière avec les films, en mettant en contact une surface de 15 cm^2 de film avec différentes concentrations de polluants à la température ambiante et au pH optimal.

Les conditions opératoires pour la dégradation de chaque colorant sont décrites dans ce qui suit :

a) La photodégradation de la tartrazine (TR)

Les tests de la photodégradation de la tartrazine ont été effectués sur les poudres BM-Bt, BM-CTA-Bt et BM-CTA-Mt avec des rapports (0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35% en BM), ainsi que sur les films correspondants élaborés par la technique Spin- coating.

Les conditions opératoires sont :

- Concentration de la suspension d'argile photosensibilisée : 10 mg dans 50 mL de la solution dans un photoréacteur en suspension en phase aqueuse, ou une surface de 15 cm^2 du film dans un photoréacteur sur lit fixe.
- Température : T = 298K
- pH optimal = 5
- Concentration de TR: 5 et 10 $mg.L^{-1}$.
- Temps d'irradiation : 0 à 210 min.

- Sous lumière visible.

b) La photodégradation du méthyle orange (MO)

Les tests de la photodégradation du méthyle orange ont été effectués sur les poudres BM-Bt, BM-CTA-Bt et BM-CTA-Mt avec (0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35% en BM), ainsi que sur les films correspondants élaborés par la technique dip- coating.

Les conditions opératoires sont:

- Concentration de la suspension d'argile photosensibilisée : 10 mg dans 50 mL de la solution dans un photoréacteur en suspension en phase aqueuse, ou une surface de 15 cm^2 du film dans un photoréacteur sur lit fixe.
- Température : T = 298K
- pH optimal = 3
- Concentration : 10, 25 et 50 $mg.L^{-1}$
- Temps d'irradiation : 0 à 210 min.
- Sous lumière visible.

c) La photodégradation de la rhodamine B

Les tests de la photodégradation de la rhodamine B ont été effectués sur les poudres BM-Bt, BM-CTA-Bt et BM-CTA-Mt avec (0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35% en BM), ainsi que sur les films correspondants élaborés par la technique dip-coating. D'autres tests ont été étudiés sur les poudres HP-CTA-Mt ainsi que sur les films correspondants.

Les conditions opératoires sont:

- Concentration de la suspension de l'argile organique modifiée : 10 mg dans 50 mL de la solution dans un photoréacteur en suspension en phase aqueuse, ou une surface de 15 cm^2 du film dans un photoréacteur sur lit fixe.
- Température : T = 298K
- pH optimal = 4
- Concentration : 10, 25 et 50 mg. L^{-1}
- Temps d'irradiation : 0 à 210 min.
- Sous lumière visible

II.6. Méthodes de caractérisations

La caractérisation des différentes poudres et films a été réalisée par la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourrier couplée à l'ATR (FTIR-ATR), la diffraction des Rayons X, la technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET) et Microscopie électronique à balayage (MEB).

II.6.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier couplée à l'ATR (FTIR- ATR)

Les spectres ATR- FTIR de différentes poudres et films ont été acquis en utilisant un appareil de type THERMOSCIENTIFIC (FTIR Nicolet IS10) équipé d'un détecteur DTGS KBR et d'un accessoire ATR Platinium mono-réflexion.

Le logiciel OMNIC a été utilisé pour l'acquisition des spectres. Les échantillons de poudre et les films ont été déposés dans l'ATR, et les spectres ont été obtenus dans l'intervalle compris entre 4000 et 400 cm^{-1}, avec une résolution de 4 cm-1 et un numéro de balayage 32.

II.6.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des Rayons X a été effectuée avec un appareil D8 ADVANCE, BRUKER AXS. Cet équipement utilise une radiation CuK-α (λ = 1,5406 A°). Les données sont collectées entre 0 et 90° (2θ). Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$\lambda = 2d.\sin\theta$$

λ : Longueur d'onde de la lumière incidente (A°)

d : Distance interréticulaire (A°)

θ : Angle de diffraction (degré)

La diffraction des Rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ. Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

II.6.3. Analyse BET

La surface spécifique d'un matériau est déterminée à partir des mesures de l'adsorption et de la désorption d'azote à basse température en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Le volume total des pores et la distribution en taille des pores peuvent être calculés à partir des données des isothermes d'adsorption ou désorption du gaz.

L'appareillage utilisé est MEB Thermo- Fisher Quanta 250 (tension d'accélération de 20kV).

II.6.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie electronique à balayage (MEB) est une technique qui utilise le principe des interactions électrons- matière. L'échantillon à analyser est déposé sur une grille en or. Ensuite, un balayage est effectué par un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Les électrons transmis sont dirigés vers la masse de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés sont recueillis par les détecteurs de l'appareil pour construire et afficher l'image de la surface sur un écran de visualisation.

Les morphologies des échantillons de la bentonite naturelle, la montmorillonite sodique et les argiles modifiées ont été observées avec un microscope électronique à balayage de marque Elecro- Scan E 3.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Les photosensibilisateurs ont longtemps suscité l'intérêt des scientifiques à cause de leur efficacité dans la décontamination des eaux usées. Cependant, leur utilisation à l'échelle industrielle reste limitée, en raison de leur solubilité en milieu aqueux. Pour cela, plusieurs travaux se sont penchés vers un greffage sur des matrices de polymères. Malgré que cette solution résolve le problème de solubilité, néanmoins, le rendement de la photo-oxydation des photosensibilisateurs supportés reste plus faible que celui des photosensibilisateurs non supportés.

L'objectif de ce travail, est d'adsorber le photosensibilisateur sur la surface d'une argile organophile. Cette Co-adsorption va permettre de libérer les sites actifs du photosensibilisateur.

Néanmoins, à cause de la taille fine des argiles (de l'ordre de 45 μm) qui limitera leur récupération après la dégradation, et qui peuvent devenir des contaminants, nous avons pensé à l'immobilisation des poudres sur un support de polymère.

Ce chapitre regroupe les interprétations des résultats obtenus relatifs aux points suivants :

- Caractérisation des différents matériaux synthétisés (poudres et films).
- Etude de la photodégradation de trois colorants la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B dans un système continu en suspension et sur lit fixe.

III.2. Préparation et caractérisation physico- chimique des argiles modifiées

Cette partie est consacré à la préparation des matériaux hybrides Argile organophile/ Photosensibilisateur.

Pour une meilleure compatibilité entre le PVC (un polymère hydrophobe) et les argiles hydrophiles (la bentonite et la montmorillonite sodique), nous avons procédé à la modification des argiles par un surfactant le bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB).

Les argiles organophiles obtenues sont ensuite Co-adsorbées par un photosensibilisateur (Bleu de méthylène et l'hématoporphyrine).

L'incorporation du bleu de méthylène sur les argiles organophiles a été réalisée à différents pourcentages afin d'étudier l'effet de la quantité du photosensibilisateur sur le rendement de la dégradation. Nous avons choisi les rapports massiques suivants 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35%.

III.2.1. Caractérisation physico- chimique des argiles modifiées

III.2.1.1. Analyse par spectroscopie FTI-ATR

Toutes les poudres ont été caractérisées par la spectroscopie FTIR- ATR.

Les spectres FTIR -ATR de la bentonite naturelle et celles modifiées sont représentés dans la figure III.1. Les bandes d'absorption situées entre 3400- 3800 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons –OH de la couche tétraédrique et les vibrations de déformation de la liaison –OH de la molécule H_2O (Khalaf H. et al. 1997, Bouras O. et al. 1999).

L'insertion du bleu de méthylène est confirmée par la présence des bandes à 2800 cm^{-1} et 2730 cm^{-1} des vibrations d'élongation de la liaison –CH aromatique et groupement méthyle $–CH_3$, les bandes entre 1339 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} sont dues aux structures cycliques aromatiques dans le bleu de méthylène (Lau L. L. et al. 2015).

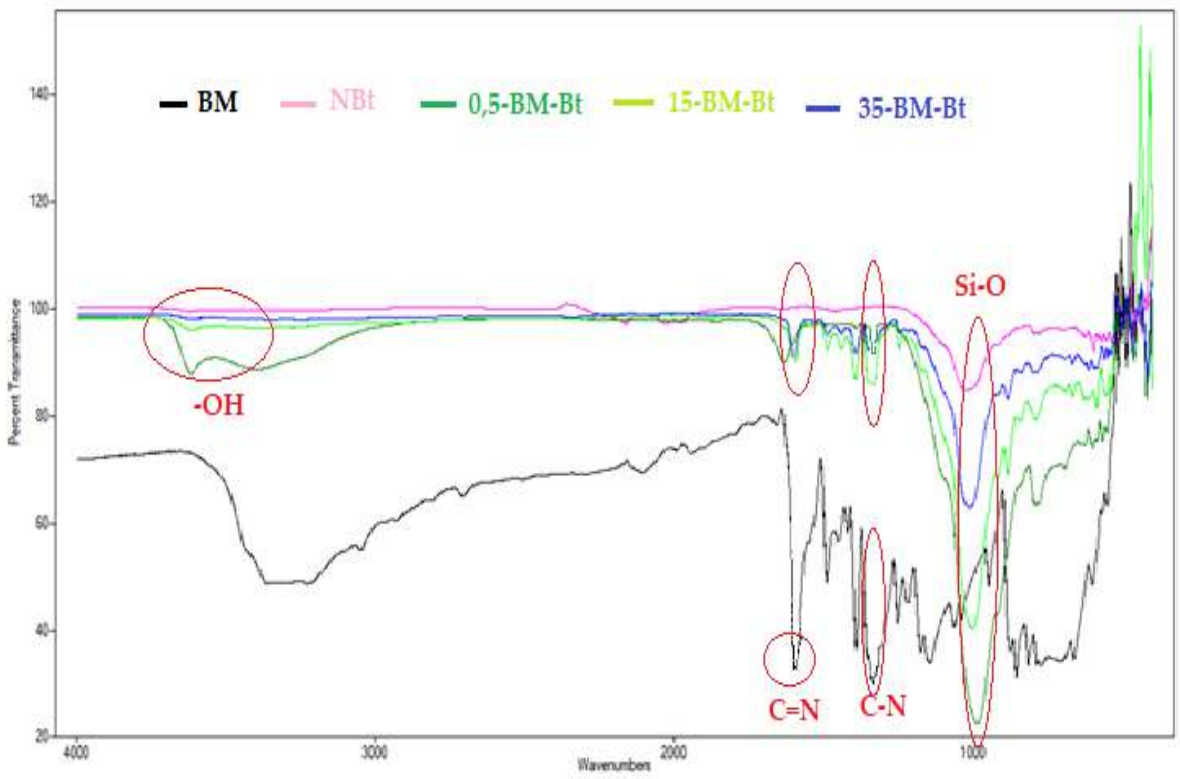


Figure III.1. Spectres FTIR-ATR de la bentonite naturelle et modifiées.

Les spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiées sont représentés dans la figure III.2. Les deux bandes d'absorptions intenses à 2930 cm^{-1} et 2860 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements méthyles $–CH_2$ et méthylène $–CH_3$. Ces bandes apparaissent dans les spectres des argiles, et qui prouve une bonne intercalation de l'argile. Les bandes caractéristiques du bleu de méthylène apparaissent également sur les spectres de BM-CTA-Bt.

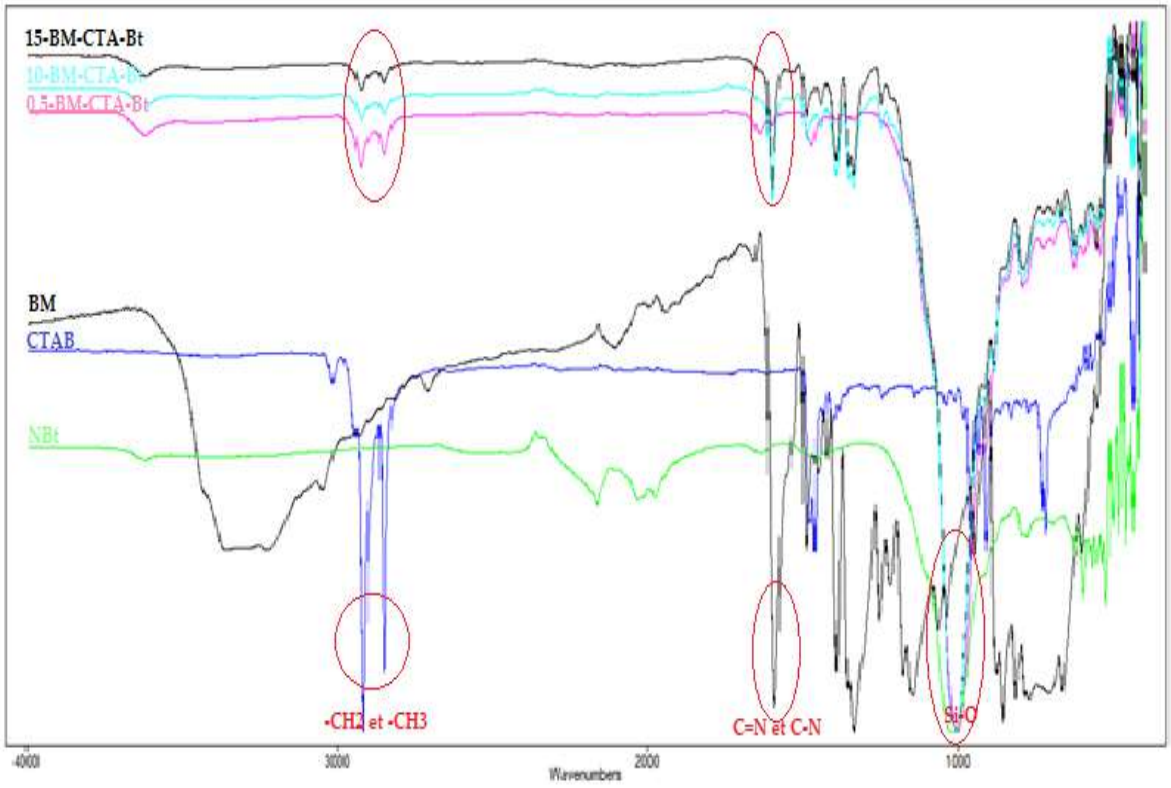


Figure III.2. Spectres FTIR-ATR de la bentonite intercalée par le CTAB et modifiée

La figure III.3 est celle des spectres FTIR-ATR de la montmorillonite pur, la montmorillonite intercalée et celle modifiée par le bleu de méthylène. La large bande centrée autour de 3400 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de la liaison – OH de la molécule H_2O intercalée.

La bande vers 3650 cm^{-1} est celle des vibrations d'élongation de la liaison -OH pour Al-OH et Si-OH. Les épaules et la largeur de la bande -OH structurelle sont principalement dues aux contributions de plusieurs groupes -OH structurels présents dans l'argile. Cependant, la position du maximum de la bande est clairement indicative de la composition chimique de la montmorillonite.

La bande des pics d'absorption de l'ordre de 1640 cm^{-1} dans le spectre FTIR-ATR de l'argile purifiée (montmorillonite) est attribué au mode de flexion de la liaison -OH dans l'eau (eau adsorbée).

Le pic caractéristique à 1115 cm^{-1} est dû à l'étirement de la liaison Si-O (hors plan) de la montmorillonite. Le pic à 1035 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation Si-O (dans le plan) pour des silicates stratifiés. L'IR culmine à 915, 875 et 836 cm-1 sont attribués aux vibrations de flexion des liaisons Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH, respectivement (Madejova J. 2003, Xi Y. et al. 2005, Hasmukh A et al. 2006). Les bandes caractéristiques du bleu de méthylène et le CTAB sont présentes, et confirment la bonne insertion du photosensibilisateur et l'intercalation de la montmorillonite.

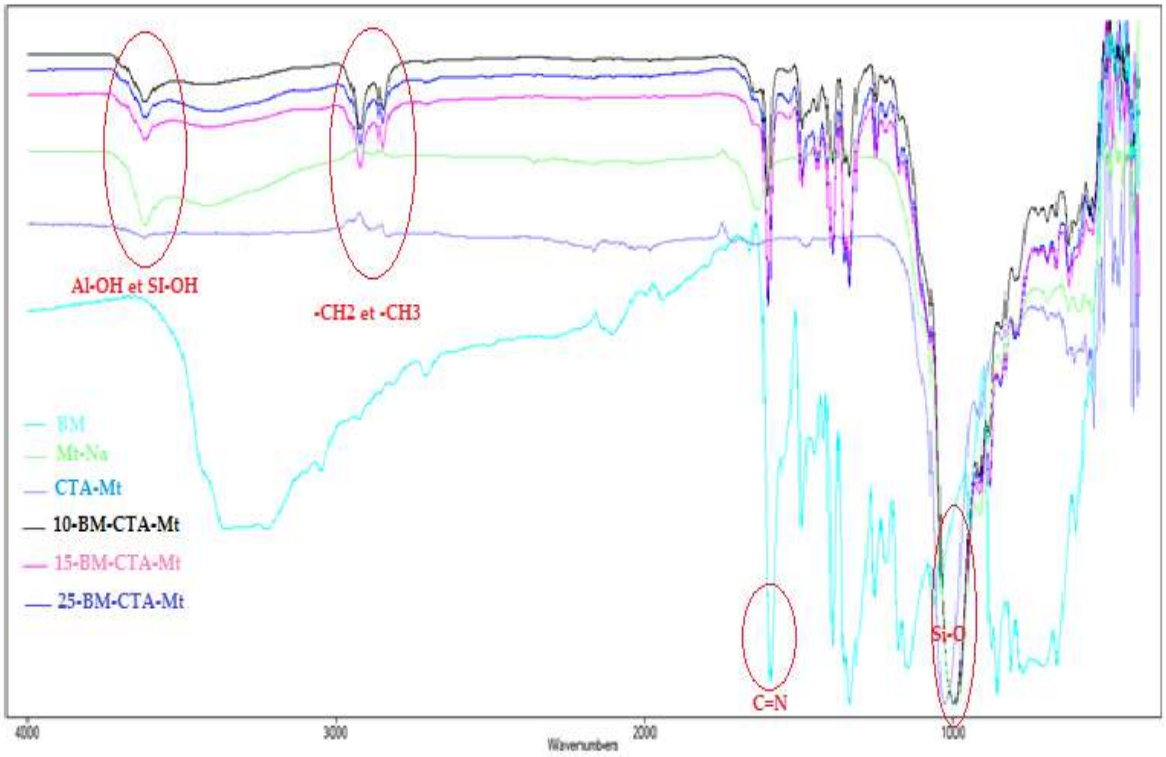


Figure III.3. Spectres FTIR-ATR de la montmorillonite pure, intercalée et modifiée.

L'incorporation de l'hématoporphyrine a été également prouvée par la spectroscopie FTIR (Figure III.4), par la présence d'une bande vers 1690 cm^{-1} du spectre du HP est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison C=O C-N et C=N, et d'une autre vers 3400- 3600 cm^{-1} de la liaison –OH.

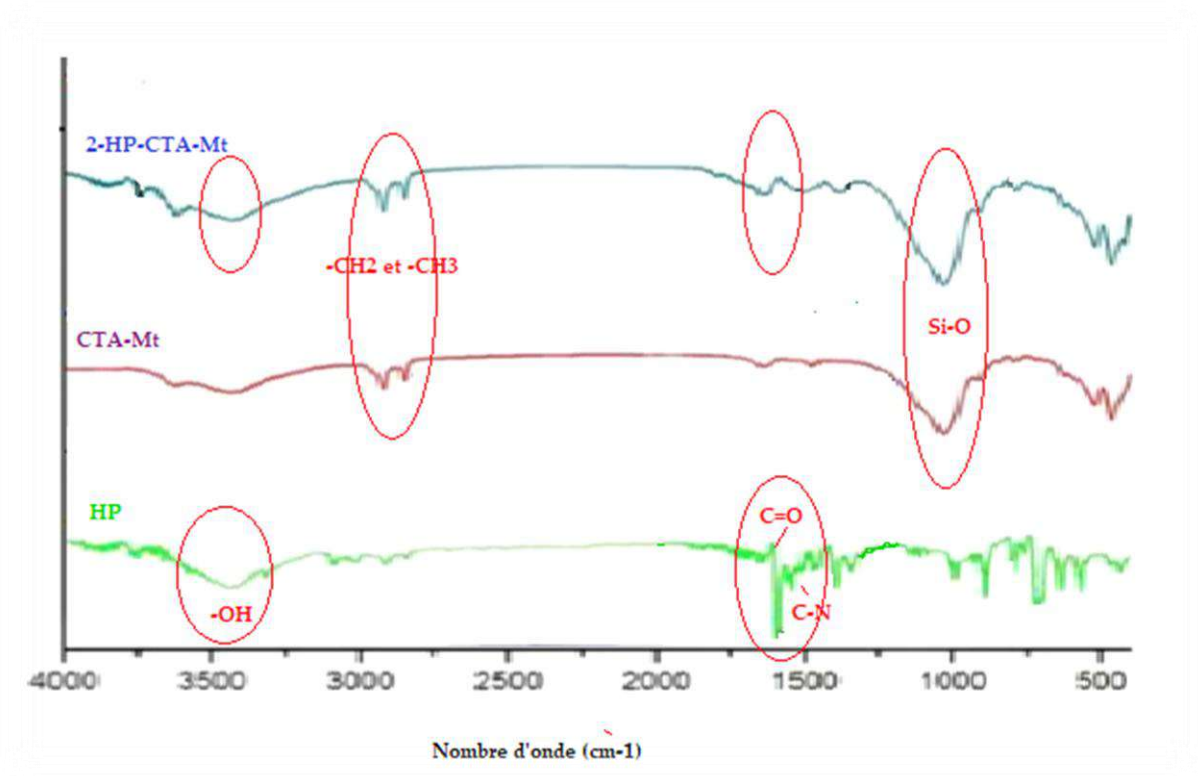


Figure III.4. Spectre FTIR de l'hématoporphyrine, la montmorillonite intercalée et HP-CTA-Mt

III.2.1.2. Mesures texturales (BET)

La surface spécifique est une caractéristique très importante pour un support solide. De nombreuses méthodes sont utilisées pour la quantifier. Nous citons en particulier celle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'accéder aux surfaces spécifiques des supports solides poreux.

Cette approche consiste à faire adsorber sur une surface argileuse préalablement activée par un traitement thermique, des molécules dont on connait leur dimension et leurs possibilités d'arrangement. L'azote N_2 est le gaz le plus utilisé dans cette méthode car aucune interaction spécifique n'intervient durant son mécanisme d'adsorption. Mais ce gaz inerte présente une faible affinité pour les liaisons au niveau de l'espace interfoliaire et par conséquent, il nous permet de mesurer juste la surface externe.

Les mesures texturales des trois matériaux 10-BM-Bt, 10-BM-CTA-Mt) et 1-BM-CTA-Bt) ont été effectuées non seulement, pour déterminer les surfaces spécifiques de ces support solides, mais aussi pour mettre en corrélation les propriétés des argiles supportées par les photosensibilisateurs avec la bentonite et la montmorillonite. Les valeurs obtenues des surfaces spécifiques de l'ensemble des matériaux utilisés par la méthode BET sont regroupées dans le Tableau III.1 :

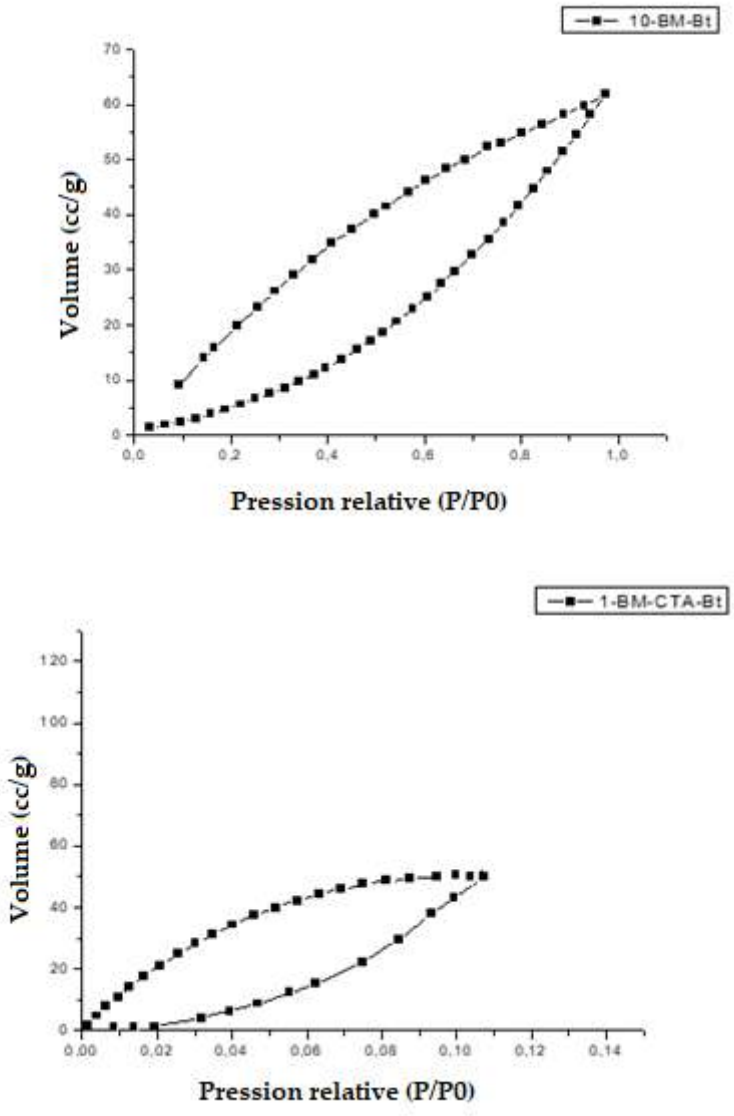
Tableau III.1. Valeurs des surfaces spécifiques des matériaux utilisés.

Materiau	**Adsorption**			**Desorption**			**Volume Total poreux (cc/g)**
	Aire spécifique (m^2/g)	**volume poreux (cc/g)**	**Rayon des pores (A°)**	**Aire spécifique (m^2/g)**	**Volume poreux (cc/g)**	**Rayon des pores (A°)**	
10-BM-Bt	**61**	**0.11**	**19.08**	**55**	**0.07**	**15.70**	**$9.56.\ 10^{-2}$ pour les pores inférieure à 390.3A° à P/P_0= 0.97472**
10-BM-CTA- Mt	**44**	**0.08**	**15.54**	**42**	**0.05**	**15.71**	**$6.868.\ 10^{-2}$ pour les pores inférieure à 410.7A° à P/P_0= 0.97601**
1-BM-CTA-Bt	**50**	**0.10**	**20.42**	**47**	**0.06**	**15.68**	**$7.88.\ 10^{-2}$ pour les pores inférieure à 473A° à P/P_0= 0.97925**

Selon ces résultats, il apparaît clairement que les matériaux développent des ouvertures avec des surfaces spécifiques de l'ordre de 61, 50 et 44 $m^2\ .g^{-1}$ respectivement pour les 10-BM-Bt, 1-BM-CTA-Bt et 10-BM-CTA-Mt. La

diminution des valeurs de la surface spécifiques pour le 1-BM-CTA-Bt et le 10-BM-CTA-Mt sont dues essentiellement à l'obstruction des micropores à travers la Co-adsorption de longues chaines hydrocarbonées CTA sur les piliers interfoliaires.

Les courbes des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sont de type III selon la nomenclature internationale l'IUPAC, et qui correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles, suggérant l'adsorption en agrégats sur sites préférentiels. Ce type d'isotherme est rarement rencontré (figure III.5).



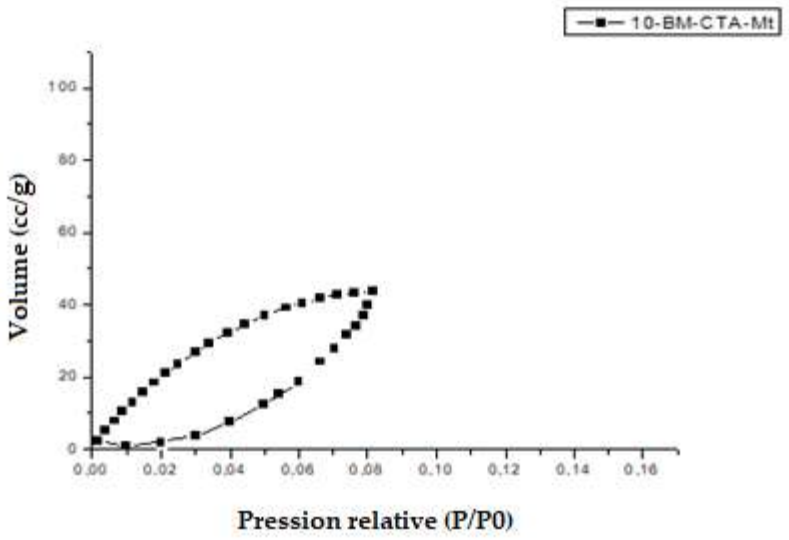


Figure III.5. Courbes des isothermes d'adsorption/désorption de l'azote de 10-BM-NBt

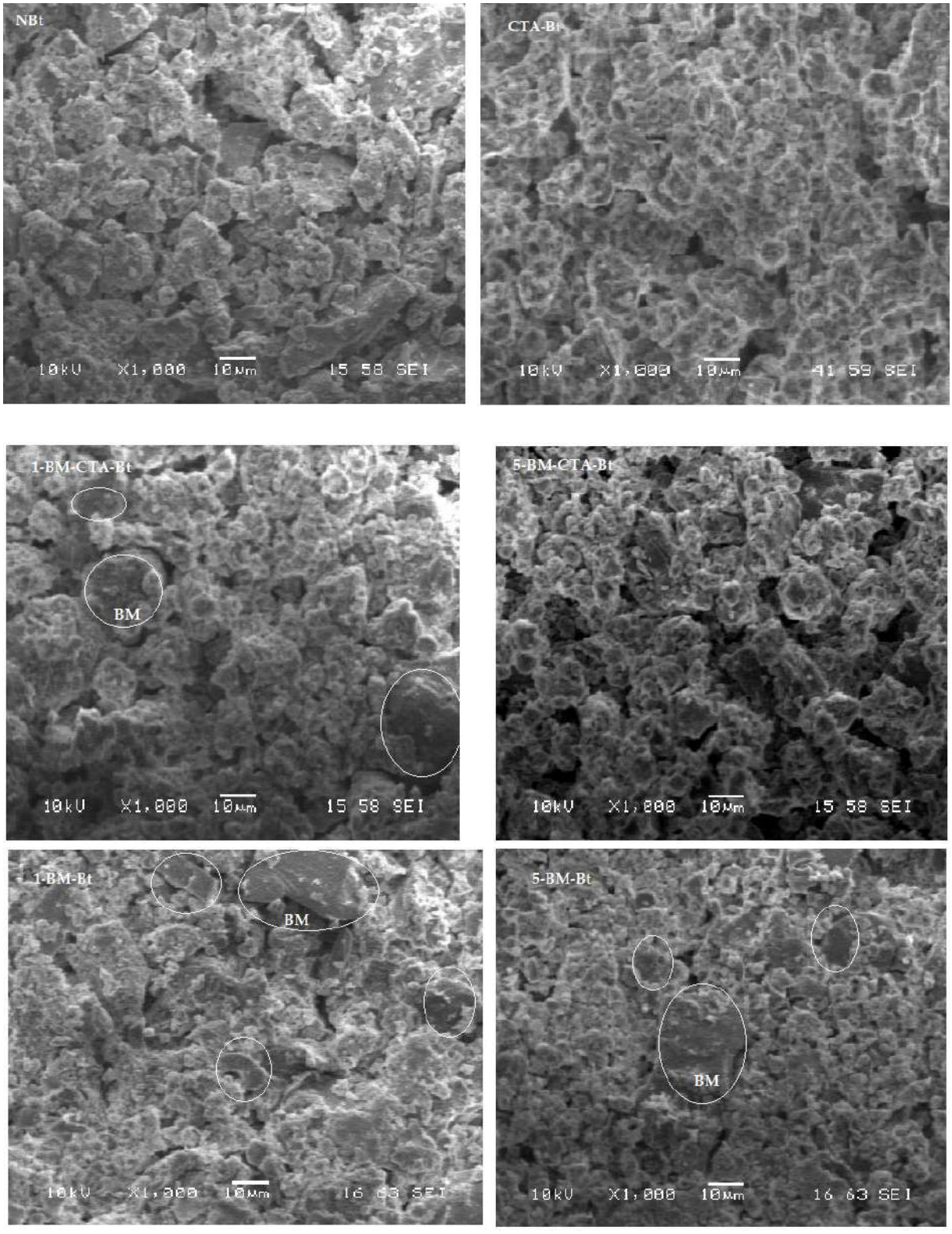
III.2.1.3. Microanalyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La morphologie des différents matériaux a été étudiée au MEB (figure III.6). La surface de la bentonite naturelle NBt apparaît sous forme de paillettes à faible porosité. L'intercalation de NBt par le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) entraîne une augmentation de la porosité. Ce phénomène a été observé par Al-Khatib et al. lorsqu'ils ont utilisé de la bentonite naturelle et de la bentonite activée par un acide (Al-Khatib L. et al. 2012). La présence de bleu de méthylène est clairement mise en évidence à la surface de l'argile avec un changement de la morphologie des échantillons après la réaction d'adsorption. La Co-adsorption du BM dur la NBt entraine une diminution considérable de la porosité de l'argile. Par contre, l'adsorption du BM sur la CTA-Bt préserve la porosité du matériau par rapport au BM-Bt.

La microscopie de la Mt-Na présente une structure ordonnée et uniforme, l'intercalation de ce dernier par le CTA augmente la porosité du matériau.

L'adsorption du BM sur la surface de CTA-Mt se fait sur la surface du matériau hybride.

Les résultats de l'analyse chimique obtenus en utilisant le MEB et le XRF (Figure III.7) de la 2-HP-CTA-Mt montre la bonne insertion de l'HP sur la surface de CTA-Mt.



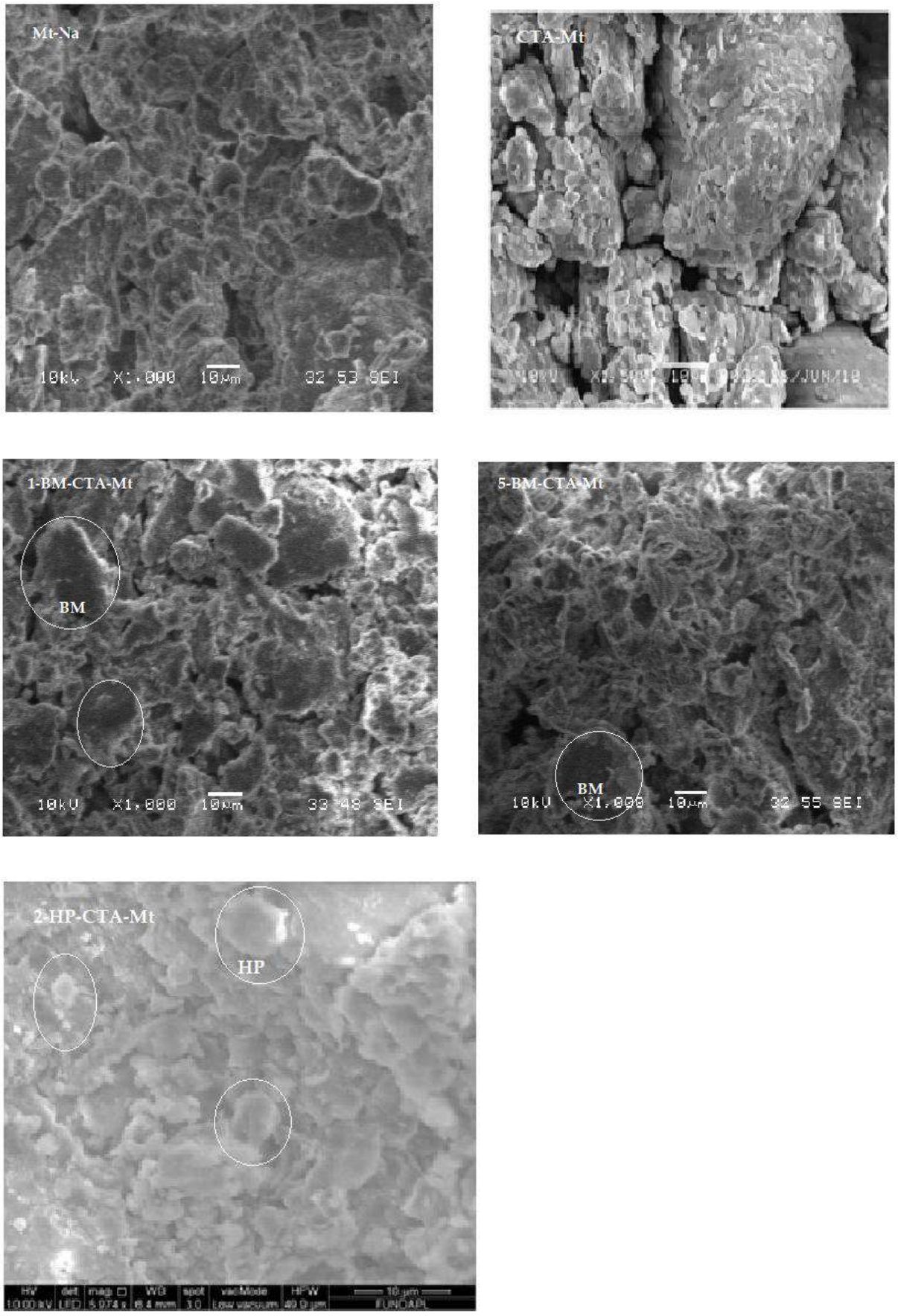
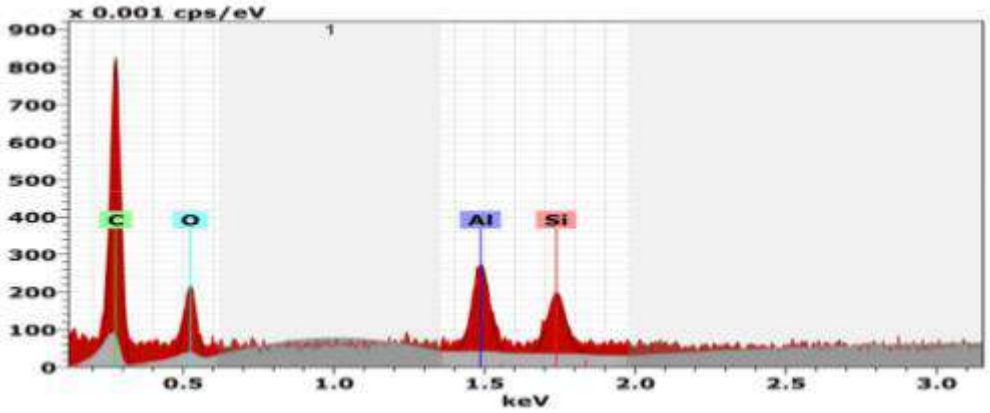


Figure III.6. Les images MEB des matériaux étudiés



Spectrum: film argil

Element	Series	Net unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (3 Sigma) [wt.%]
silicium	K-series	2229	3.65	1.77	0.64
carbone	K-series	5121	64.10	72.64	30.05
aluminium	K-series	2861	5.35	2.70	0.96
oxygène	K-series	1469	26.91	22.89	16.57
	Total:		100.00	100.00	

Figure III.7. Composition chimique du 2-HP-CTA-Mt

III.2.1.4. Analyse par diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes de la bentonite naturelle, la montmorillonite et les argiles modifiées sont donnés dans l'intervalle angulaire $2 \leq 2\theta \leq 40$, et sont représentés dans les Figures III.8.

Le diffractogramme de la bentonite naturelle révèle la présence des minéraux argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,…).

L'adsorption de BM sur la bentonite a provoqué une diminution de l'angle de $2\theta = 6°$ pour la bentonite naturelle (Khalfaoui N. et al. 2013) au $2\theta = 7{,}73°$ pour le 10-BM-Bt.

La modification de la montmorillonite sodique par le CTAB puis le BM provoque une diminution de l'angl de $2\theta = 7.02°$ pour la montmorillonite (Khalfaoui N. et al. 2013) au $2\theta = 9.65°$ pour le 10-BM-CTA-Mt.

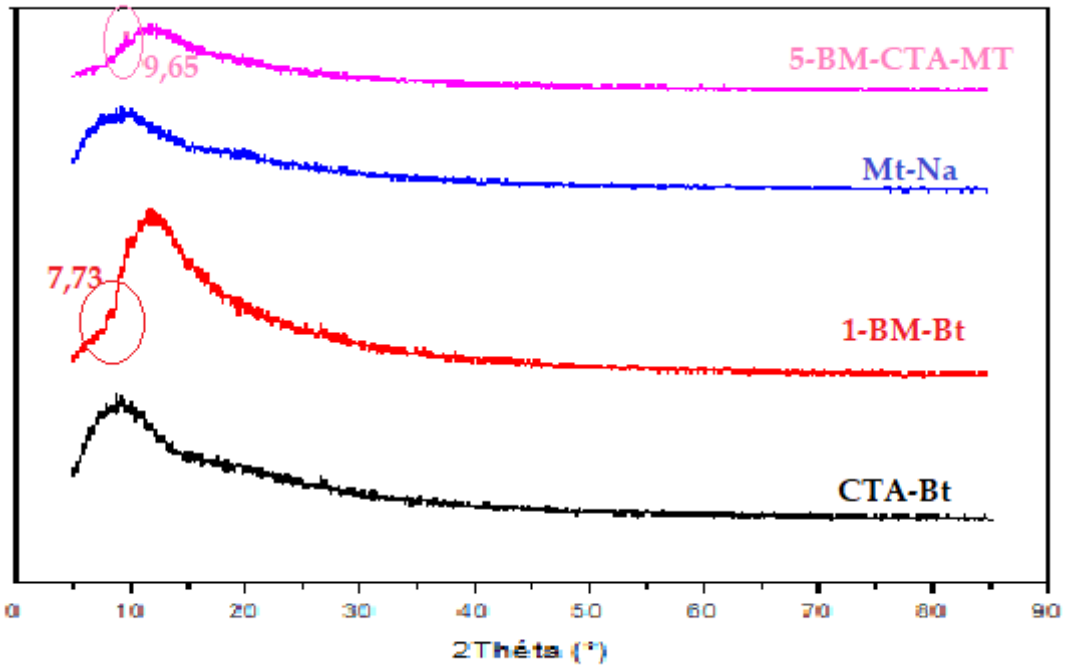


Figure III.8. Spectres DRX des matériaux étudiés

III.2.2. Facteurs influençant la préparation des argiles photosensibilisées

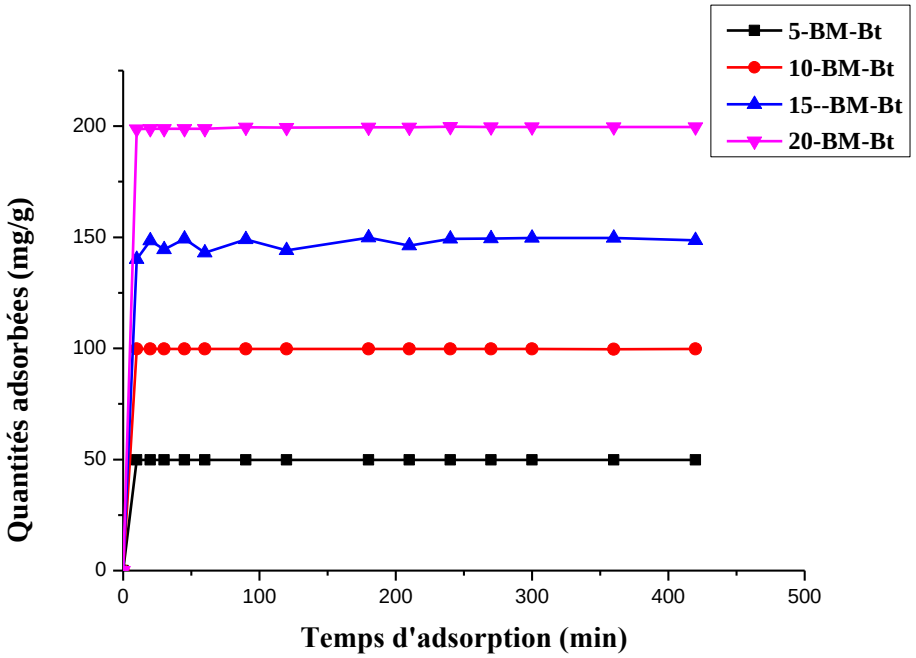
III.2.2.1. Cinétique d'adsorption de BM et HP sur les argiles intercalées

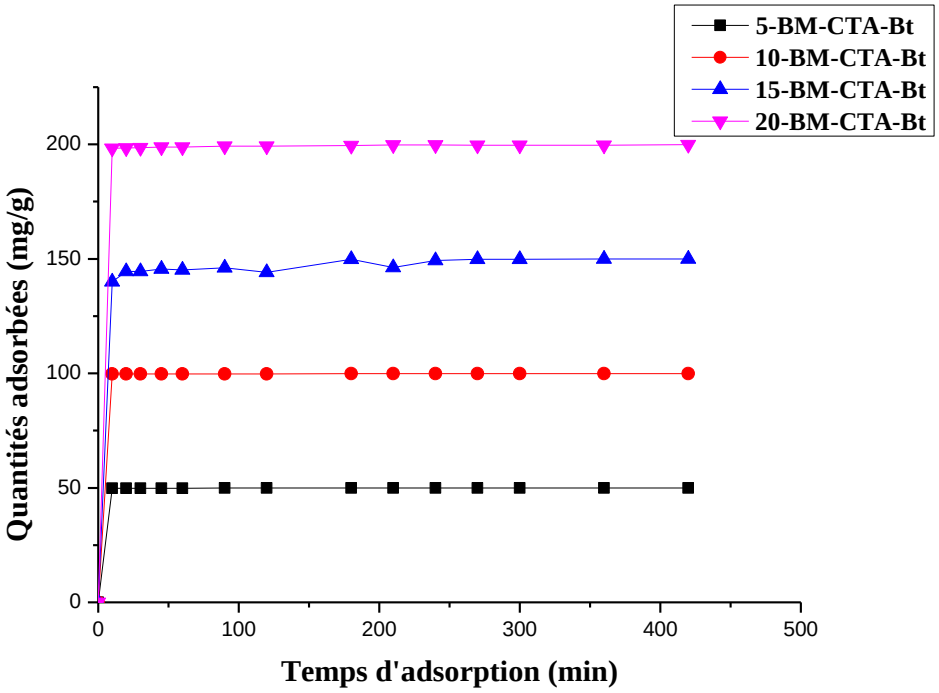
Les résultats des cinétiques d'adsorption du BM sur les différents systèmes NBt, CTA-Bt et CTA-Mt sont présentés dans les figures III.9.

D'après les courbes, la quantité adsorbée du BM augmente rapidement au début du processus (10 min), puis lentement pour atteindre l'équilibre avec une adsorption efficace au-delà de 10 min.

La quantité adsorbée du BM augmente avec la concentration initiale. Par exemple, avec 10% en masse de BM sur NBt, la quantité maximale adsorbée à l'équilibre est de 99.8.8 mg. g^{-1}, et 20% en masse de BM, la quantité adsorbée est de 199.76 mg. g^{-1}.

L'étude de ce facteur nous a permit d'opter pour un temps de co-adsorption optimisé de 1 h.


5-BM-Bt
10-BM-Bt
15--BM-Bt
20-BM-Bt
Quantités adsorbées (mg/g)
Temps d'adsorption (min)
0
50
100
150
200
0
100
200
300
400
500


5-BM-CTA-Bt
10-BM-CTA-Bt
15-BM-CTA-Bt
20-BM-CTA-Bt
Quantités adsorbées (mg/g)
Temps d'adsorption (min)
0
50
100
150
200
0
100
200
300
400
500

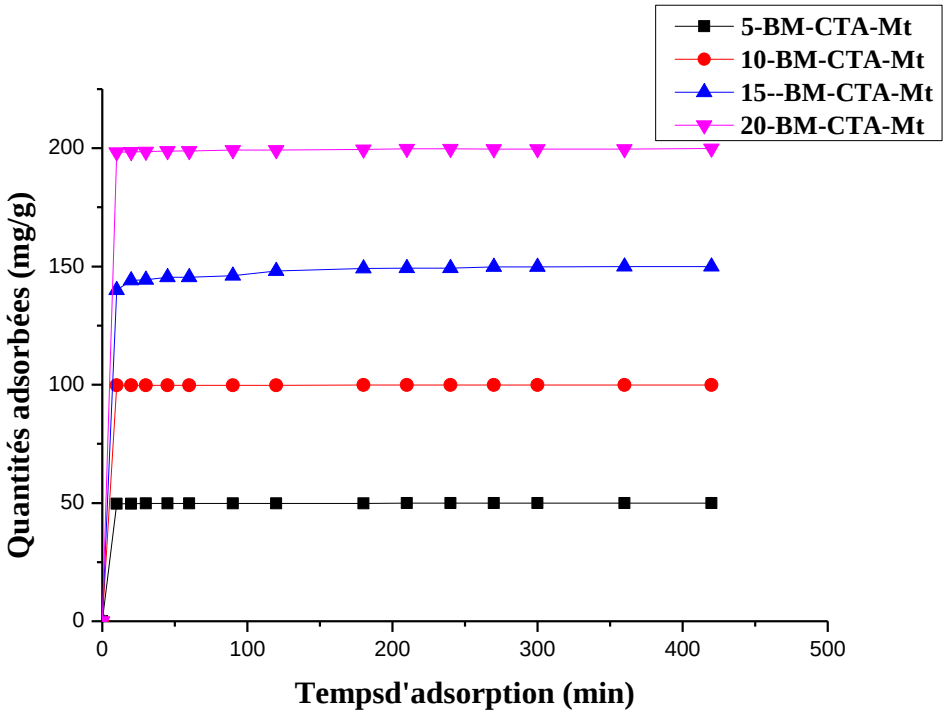


Figure III.9. Cinétique d'adsorption du BM sur différents supports

L'étude cinétique a été réalisée sur l'adsorption de 3,6 mg. L^{-1} de HP sur la montmorillonite intercalée CTA-Mt. Les résultats sont illustrés sur la figure III.10.

L'exploitation de ce graphe (Figure III.10) permet de tirer les informations suivantes :

- L'adsorption de HP sur le support est lente par rapport aux résultats obtenus avec le BM.
- Pour atteindre l'équilibre, il a fallut un temps de 180 min.
- La quantité adsorbée maximale est de 3,246 mg. g^{-1}.

A la lumière de ces résultats, le temps optimal pour l'adsorption de HP est de 3 h.

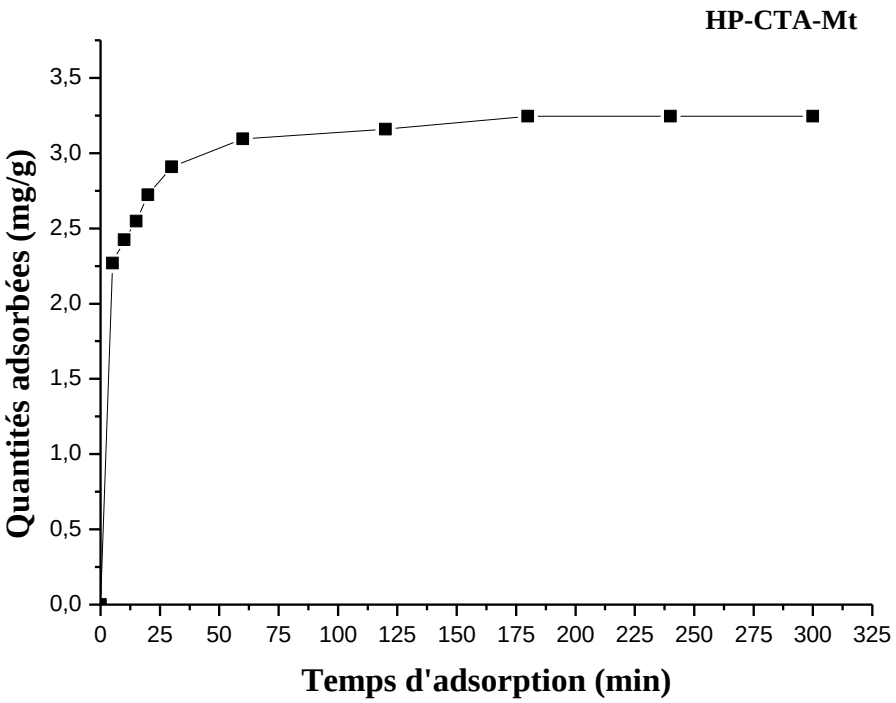


Figure III.10. Cinétique d'adsorption de 3,6 mg du HP sur la CTA-Mt à température ambiante dans l'éthanol

III.2.2.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption de BM et HP

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant.

La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques pour décrire les données expérimentales de cette adsorption, dont la majorité est basée sur des schémas réactionnels de premier- ou le second- ordre par rapport à la quantité du photosensibilisateur fixée.

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (Legergren S. Y. 1898). Cette équation sous sa forme non linéaire s'écrit :

$$Q_t = Q_e\,(1 - e^{-K t}) \qquad \text{Eq.III.1}$$

Où :

Q_t et Q_e représentent respectivement les quantités de polluant adsorbées à l'équilibre et à l'instant t par gramme d'adsorbant en $mg.g^{-1}$.

K : représente la constante cinétique d'ordre 1 de la réaction chimique en $temps^{-1}$.

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (Ho Y. S. et al. 1998).

Ce modèle irréversible permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

L'équation de modèle peut être écrite sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1+(Q_e K_2 t)}} \qquad \text{Eq.III.2}$$

Où :

K_2 représente la constante cinétique d'ordre 2 de la réaction chimique en $g.mg^{-1}.temps^{-1}$.

Les paramètres cinétiques en termes de constantes de vitesse, quantités adsorbées (théoriques et expérimentales) et de coefficients de corrélation R^2 sont représentés dans le Tableau III.2.

Tableau III.2. Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM et HP sur les différents matériaux pour les modèles du pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre.

Echantillons	Q_{exp} **(mg.g^{-1})**	**Pseudo-premier-ordre**			**Pseudo-deuxième-ordre**		
		Q_e (mg.g^{-1})	**K_1 (min^{-1})**	**R^2_1**	**Q_e (mg.g^{-1})**	**K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})**	**R^2_2**
5-BM-Bt	49,845	49,824	0,760	1	49,830	123,799	0,228
15-BM-Bt	148,618	147,830	0,296	0,996	148,735	1,875	0,392
20-BM-Bt	199,623	199,347	0,563	0,999	199,515	17,362	0,577
5-BM-CTA-Bt	49,981	49,904	0,577	0,999	49,936	21,874	0,599
10-BM-CTA-Bt	99,947	99,832	0,741	1	99,848	94,871	0,280
15-BM-CTA-Bt	149,980	147,362	0,296	0,996	148,627	1,496	0,650
20-BM-CTA-Bt	199,880	199,311	0,531	0,999	199,555	12,128	0,648
5-BM-CTA-Mt	49,991	49,878	0,565	0,999	49,919	17,682	0,626
10-BM-CTA-Mt	99,947	99,832	0,744	1	99,848	94,871	0,280
15-BM-CTA-Mt	149,980	147,825	0,289	0,996	149,255	1,343	0,839
20-BM-CTA-Mt	199,880	199,311	0,531	0,999	199,555	12,128	0,648
HP-CTA-Mt	3,246	3,060	0,194	0,936	3,224	0,353	0,906

L'emploi de ces deux modèles cinétiques nous a permit d'aboutir aux résultats suivants :

- **Modèle pseudo premier ordre**

  $1 \leq R^2_1 \leq 0,996$ pour les poudres BM-Bt, le BM-CTA-Bt et le BM-CTA-Mt.

  $R^2_1 = 0,936$ pour le HP-CTA-Mt

- **Modèle pseudo second ordre**

  $0,228 \leq R^2_2 \leq 0,577$ pour le BM-Bt.

  $0,280 \leq R^2_2 \leq 0,650$ pour le BM-CTA-Bt

  $0,280 \leq R^2_2 \leq 0,839$ pour le BM-CTA-Mt

- Les quantités adsorbées calculées de BM et de HP à l'équilibre restent très proches des valeurs expérimentales.

III.2.2.3. Effet du pH

Les résultats liés au comportement de BM dans les différents milieux (acide, neutre et basique) sont exploités et présentés sous forme de courbe $Q_e = f\ (pH)$ dans la Figure III.11.

Pour toute la gamme de pH étudié, il apparait clairement que la rétention des molécules du BM varie de manière insignifiante avec l'augmentation du pH.

Comme le montre la courbe de la Figure III.11, la quantité adsorbée maximale du BM est de 99,98 mg. g^{-1} lorsque le pH est égal à 4, et la valeur minimale est de 99.93 mg. g^{-1} lorsque le pH est égale à 12.

Etant donné que les variations de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH sont insignifiantes, toutes les adsorptions du BM se font au pH = 5 du milieu.

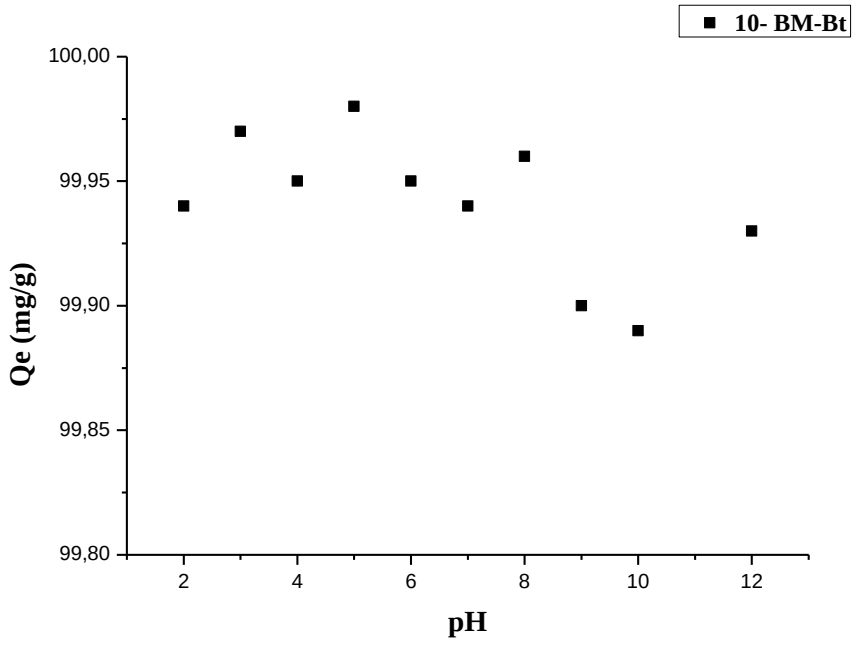
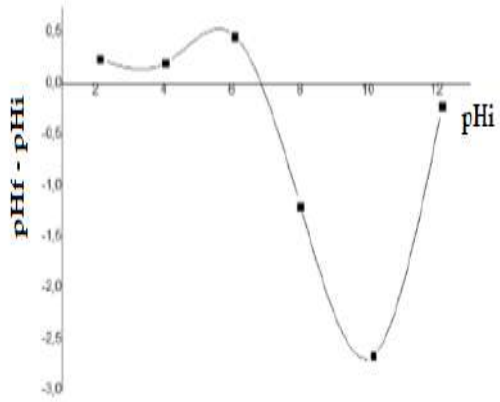


Figure III.11. Effet du pH sur l'adsorption du BM

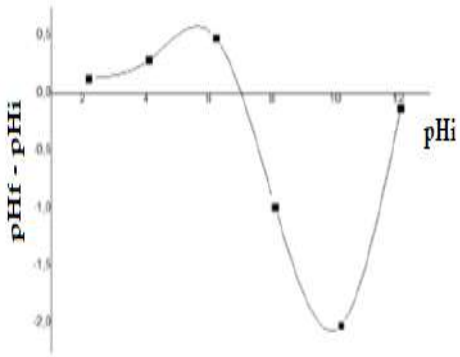
III.2.2.4. Propriétés acido- basiques de surface (pH_{PZC})

Le point de charge nulle est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.12.

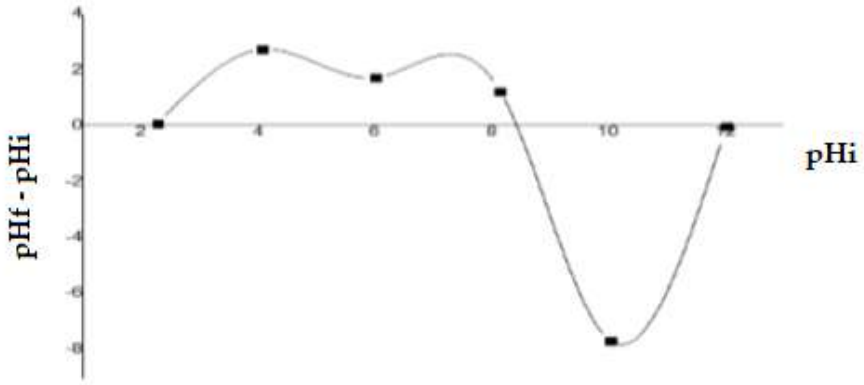
CTA-Bt



CTA-Mt



NBt



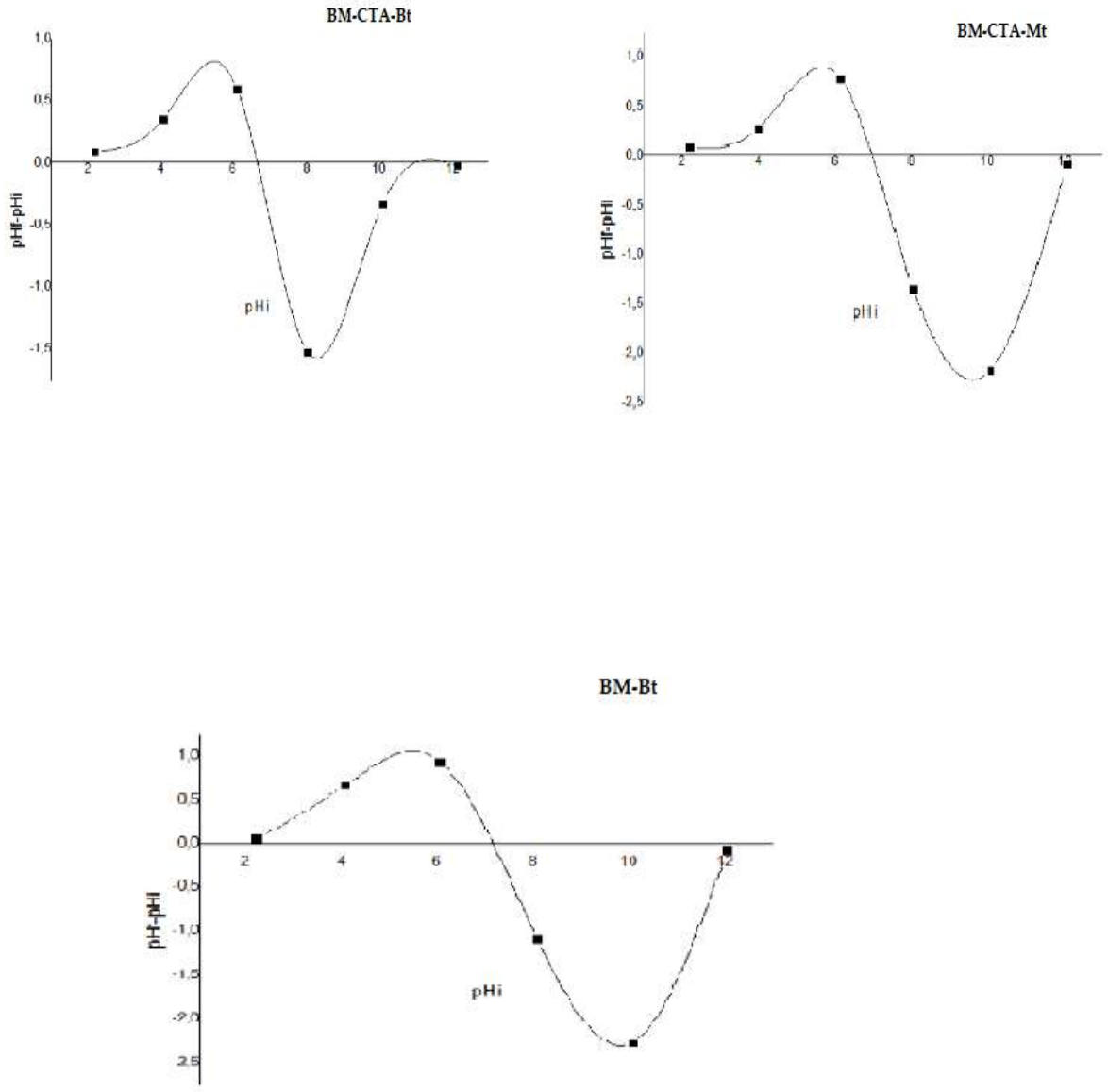


Figure III.12. Graphes montrant le point isoélectriques des supports argileux

Dans nos expériences, nous allons comparer les variations de charge en fonction du pH de différentes argiles avant et après l'adsorption du bleu de méthylène (BM).

La figure III.12 montre les courbes des densités de charges en fonction du pH pour les matériaux suivants : NBt, CTA-Bt, BM-CTA-Bt, BM-Bt, CTA-Mt et BM-CTA-Mt.

Les différents points de charges nulles sont reportés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Points de charges nulles des argiles avant et après l'adsorption du BM.

Matériau argileux	PZC
NBt	8,4
CTA-Bt	6,9
BM-Bt	7,2
BM-CTA-Bt	6,7
CTA-Mt	7
BM-CTA-Mt	7

Nous constatons que les valeurs de PZC sont légèrement basiques pour la bentonite naturelle, légèrement acide pour le BM-CTA-Bt et plutôt neutre pour le CTA-Bt, BM-Bt, CTA-Mt et BM-CTA-Mt.

Pour des valeurs de pH inférieurs aux valeurs de PZC, la surface des particules des différents types d'argiles avant l'adsorption du BM se charge positivement, et pour des valeurs de pH supérieurs aux PZC, elle se charge négativement.

Par conséquent, les intéractions adsorbant-adsorbat pour le BM qui est un colorant cationique (pKa = 3,8) avec les particules d'argile chargé négativement deviennent progressivement significatives pour des valeurs supérieures aux valeurs de PZC (~7).

L'adsorption du BM dans les milieux à pH inférieur au PZC est défavorisée par les forces répulsives qui existent entres les groupements $-S^+$ positifs de la molécule du BM prédominants dans ce domaine de pH et la surface des argiles chargée positivement.

III.3. Préparation et caractérisation physico- chimique des films minces

Les films ont été élaborés selon le procédé sol-gel par deux techniques de dépôt : le revêtement par immersion et le revêtement par centrifugation.

Deux paramètres doivent être vérifiés lors de la synthèse de ces films : nous devons trouver un solvant qui serait capable de dissoudre complètement le polymère et de gonfler les argiles photosensibilisées (AP). Le second point est de trouver le polymère qui sera compatible avec l'argile hydrophobe. Après des tests effectués au

laboratoire, nous avons opté pour le PVC comme polymère et les deux solvants le DMF et le THF.

Le THF est un solvant volatil, il sera donc utilisé dans l'élaboration des films minces avec la technique de revêtement par centrifugation spin- coating. Par contre, le DMF est un solvant lourd, c'est pourquoi nous l'utiliserons dans la technique de revêtement par immersion dip- coating.

III.3.1. Aspect des films minces élaborés par les deux techniques

Dans cette partie d'étude, nous avons élaboré des films avec différents nombres de d'immersion allant de 3 vers 6 couches.

Au cours de la préparation des films minces par la technique dip- coating, un important phénomène de relargeage a été observé lors du gonflement de l'AP en contact avec le DMF.

Le film formé prend la couleur bleue du BM comme le montre la figure III.13. Il reste à vérifier si ce phénomène de relargeage affecte ou pas l'efficacité des films dans la photodégradation des polluants.

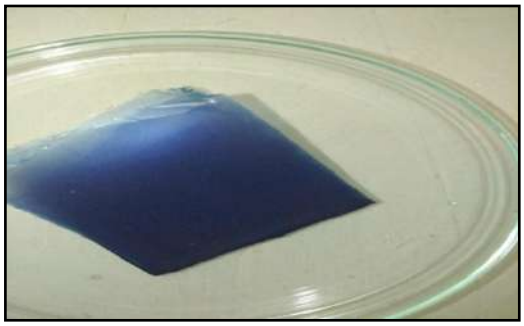


Figure III.13. Photo d'un film mince élaboré par la technique Dip- coating

En revanche, lors de la préparation des films par revêtement par centrifugation (spin –coating) dans le THF, nous n'avons pas observé de relargeage du photosensibilisateur dans la solution, sauf dans certaines solutions qui contiennent des poudres AP avec plus de 20% de BM. Le film est incolore avec la présence des particules fines de l'AP (Figure III.14).

Il faut juste noter que le relargeage dans le THF n'est pas aussi important en concentration que dans le DMF.



Figure III.14. Film élaboré par spin- coating dans une solution de MO.

III.3.2. Caractérisation des films minces

Les spectres FTIR -ATR des films préparés par la méthode Spin- Coating sont superposés et illustrés dans la figure III.15.

Le BM est toujours présent dans le film, et confirmé par la présence de ses bandes caractéristiques à 1590 et 1339 cm^{-1} et de la structure aromatique (Lau L. L. et al. 2015). Les bandes attribuées au PVC sont celles entre 600- 700 cm^{-1} des vibrations d'élongation de la liaison C-Cl, et entre 2970 cm^{-1} et 2915 cm^{-1} attribuées aux élongations des liaisons C-H de la fonction $-CH_2$ (Moulay S et al. 2006).

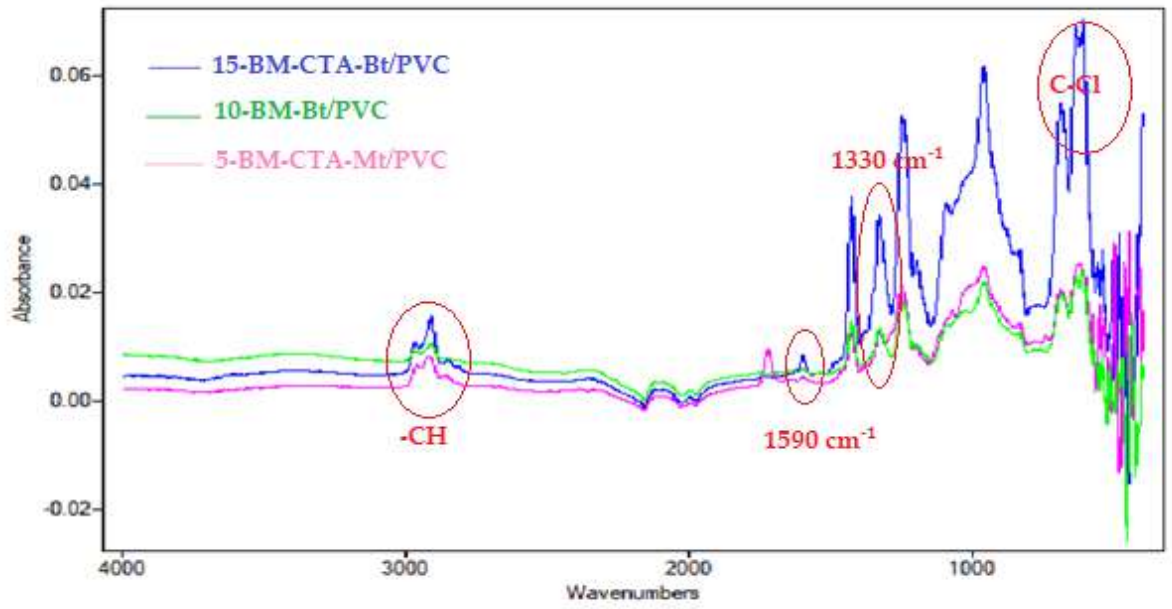


Figure III.15. Spectres FTIR-ATR des films préparés par la technique spin- coating

III.4. Tests de photodégradation

Les tests de photodégradation ont été réalisés sur trois types de colorants la tartrazine, le méthyle orange et la Rhodamine B.

Les expérimentations ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe pour les films et en suspension dans une solution aqueuse pour les poudres. L'ensemble du système est exposé aux radiations de la lumière visible en présence de l'oxygène.

Avant chaque test de photodégradation, Les poudres ou les films hybrides sont mis en contact avec la solution polluante dans l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption à un pH optimal. La durée de cette opération sera décrite dans la discussion de la dégradation de chaque colorant.

III.4.1. Photodégradation de la tartrazine

La tartrazine est un colorant anionique jaune de synthèse, de la famille des azoïques, utilisée dans les industries de cosmétique et pharmaceutique.

Les tests de sa photodégradation a été réalisé sur les poudres photosensibilisées par le BM et les films correspondants élaborés par la technique du spin –coating.

Tous les films utilisés dans cette étude sont préparés avec 6 couches.

III.4.1.1. Sur les poudres

Avant de procéder à l'étude de la décoloration de la tartrazine, nous avons jugé utile de vérifier d'abord, le taux d'adsorption du polluant sur les matériaux en l'absence de la lumière visible, ainsi que le taux de dégradation de ce dernier en absence de la poudre ou du film. L'étude de l'adsorption et de la photolyse a été effectuée pendant 120 minutes avec les conditions opératoires suivantes:

- Concentration initiale en polluant de 5 mg. L^{-1}.
- pH de la solution varie entre (5,5 - 6.1)
- 10 mg de 0.5-BM-Bt.

Les résultats obtenus montrent que dans les deux cas de dégradation de la tartrazine, par adsorption ou par photolyse, le taux d'élimination est très faible, de l'ordre de **1%** seulement dans le cas de la photolyse, et **5.1%** dans le cas de la l'adsorption.

Afin d'optimiser les meilleures conditions opératoires de la photodégradation de la tartrazine, plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier différents paramètres à savoir : le temps d'irradiation, la concentration initiale en polluant, et le pH de la solution.

a) Influence du temps d'irradiation

Les résultats de la photodégradation de 5 mg. L^{-1} de TR sur 10 mg d'argile en fonction du temps d'irradiation sont illustrés dans les Tableaux III.4, III.5 et III.6, et les Figures III.16, III.17 et III.18.

Tableau III.4. Cinétique de la photodégradation de 5 mg. L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-Bt en fonction du temps

Taux de la photodégradation (%)							
Temps d'irradiation (min)	30	60	90	120	150	180	210
0.5-BM-Bt	22,10	44,12	64,37	64,37	65,18	67,20	67,61
1-BM-Bt	09,75	11,33	29,10	44,50	63,17	69,50	**78,18**
5-BM- Bt	0,60	29,84	45,69	64,59	79,41	80,12	**81,88**
10-BM- Bt	12,13	17,80	34,51	40,91	63,44	69,98	74,89
15-BM-Bt	9,17	30,01	50,14	54,61	61,33	62,70	63,40
20-BM- Bt	22,66	47,70	52,75	52,75	52,75	52,75	52,75
25-BM- Bt	29,34	34,07	40,81	41,52	41,52	41,52	41,52
30-BM- Bt	8,70	11,34	14,50	22,30	30,10	30,10	30,10
35-BM- Bt	11,20	10,44	17,80	28,44	28,91	29,00	29,04

Tableau III.5. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt en fonction du temps

Taux de la photodégradation (%)							
Temps d'irradiation (min)	30	60	90	120	150	180	210
0.5-BM-CTA-Bt	11,02	22,45	36,00	42,85	55,35	61,25	68,21
1-BM-CTA -Bt	10,08	31,91	38,44	49,05	61,13	79,44	**81,67**
5-BM-CTA -Bt	13,51	31,09	53,44	61,87	67,44	74,22	**82,65**
10-BM-CTA- Bt	9,55	28,49	41,05	56,85	61,02	69,88	76,08
15-BM-CTA-Bt	11,44	23,22	35,86	46,88	54,55	60,12	67,52
20-BM-CTA- Bt	7,21	11,55	35,88	41,95	45,40	49,73	52,88
25-BM-CTA -Bt	10,09	17,21	20,08	25,94	30,09	38,57	44,37
30-BM-CTA -Bt	8,54	12,55	19,37	24,09	26,44	28,91	31,52
35-BM-CTA- Bt	7,44	10,08	14,12	19,00	24,80	29,48	31,02

Tableau III.5. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt en fonction du temps.

Taux de la photodégradation (%)							
Temps d'irradiation (min)	30	60	90	120	150	180	210
0.5-BM-CTA- Mt	6,22	23,14	35,09	42,43	54,95	61,77	68,52
1-BM-CTA –Mt	17,88	34,88	51,61	58,44	66,99	79,41	**88,12**
5-B-CTA –Mt	12,05	41,55	50,09	59,17	70,12	82,55	**88,88**
10-BM-CTA- Mt	14,67	28,94	40,12	44,82	67,44	69,05	71,18
15-BM-CTA- Mt	12,34	31,45	43,82	59,44	64,83	67,51	67,51
20-BM-CTA –Mt	7,79	21,55	29,75	31,33	46,77	54,22	58,04
25-BM-CTA- Mt	7,82	12,41	19,22	25,09	34,21	39,04	39,52
30-BM-CTA- Mt	6,44	14,33	19,01	22,74	27,12	31,88	32,06
35-BM-CTA –Mt	7,09	10,09	12,37	19,45	25,44	25,44	25,44

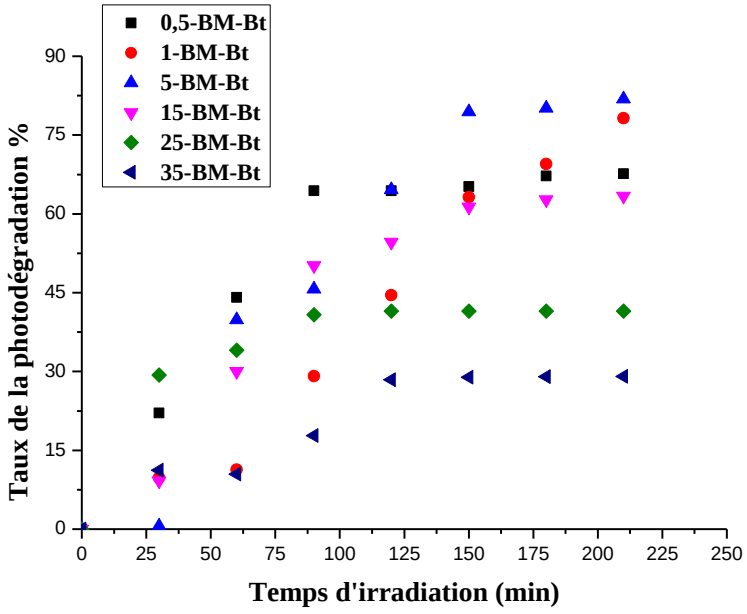


Figure III.16. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM- Bt

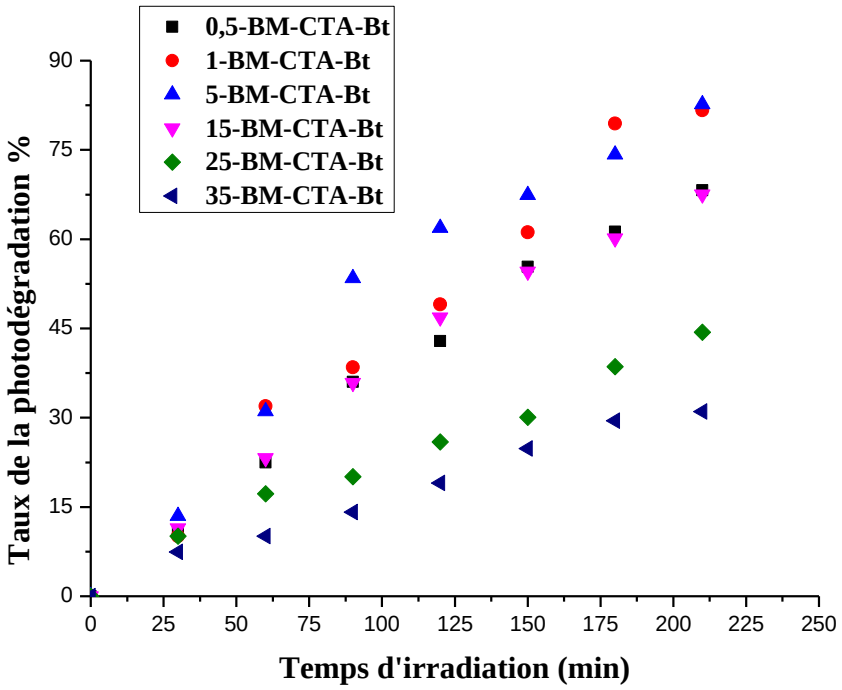


Figure III. 17. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt

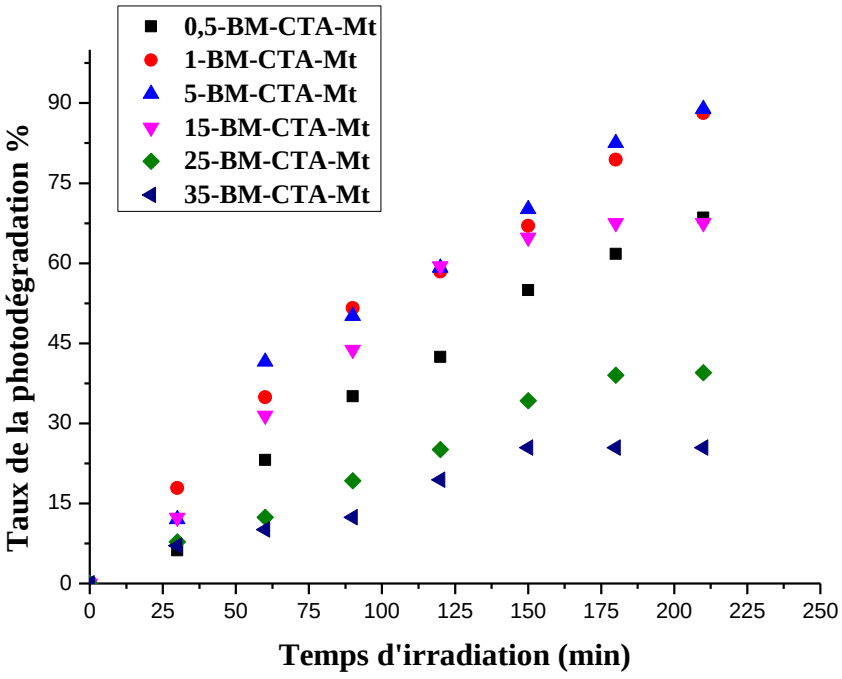


Figure III. 18. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt

Les courbes des trois figures montrent l'évolution de la photodégradation de la tartrazine sur les trois types de matériaux en fonction du temps. A la lumière de ces résultats, les poudres qui ont démontré une efficacité remarquable dans la dégradation de la TR sont celles modifiées avec 1 et 5% en BM.

La spectrophotométrie UV- Visible de la solution résiduelle, monte l'apparition d'une nouvelle longueur d'onde à 664 nm, due à la présence du BM en solution par un relargeage à partir du solide préparé avec des pourcentages d'environ 20, 25, 30 et 35% en MB. Ce phénomène a affecté l'efficacité du matériau dans la dégradation du polluant.

Le meilleur rendement de la photodégradation a été observé sur le 5-BM-CTA-Mt avec, un taux de 88,88%.

De même, la photodégradation de la TR augmente lentement jusqu'à 60 min, ceci est peut être due à la stabilité de la tartrazine à la lumière visible.

b) **Influence de la concentration initiale de la tartrazine sur la photodégradation**

L'étude de l'effet de la concentration initiale en tartrazine sur la vitesse de dégradation de ce dernier, a été effectuée en faisant varier la concentration initiale du polluant de 5 et 10 mg. L^{-1}, en maintenant les autres paramètres constants ; pH libre de la solution et la quantité de la poudre 5-MB-Bt de 10 mg. La figure III.19 représente l'évolution des concentrations réduites en fonction du temps.

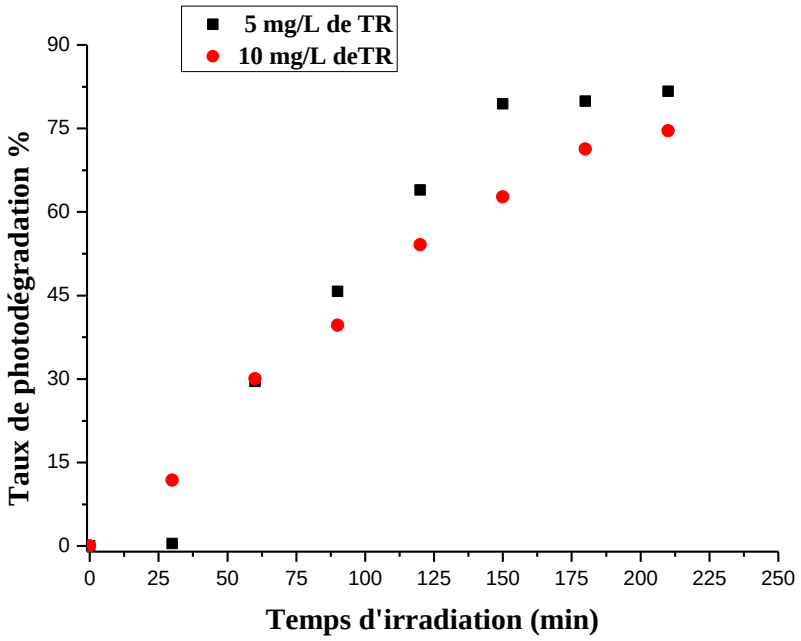


Figure III.19. Evolution de la dégradation de la tartrazine en fonction de la concentration

Les résultats obtenus indiquent que la dégradation de la tartrazine est d'autant plus remarquable lorsque la concentration initiale en tartrazine diminue. Le taux de dégradation est d'environ 74,59% pour une concentration de 10 mg. L^{-1} et une durée d'irradiation de moins de 210 minutes. Par ailleurs pour une faible concentration en polluant (5mg. L^{-1}), le taux de photodégradation dépasse les 81.88%.

La dégradation du colorant est donc inversement proportionnelle à la concentration initiale de ce dernier. Les fortes concentrations de polluants entraînent une saturation de la surface des argiles et par conséquent, une diminution de l'absorption de la lumière visible par le photosensibilisateur, ce qui entraîne naturellement une diminution de son activité (Hilgendroff M. et al. 1996, Al-Qradawi S. et al. 2002, Khalfaoui N. et al. 2013).

c) Influence du pH de la solution sur la dégradation de la tartrazine

Le pH est une variable opérationnelle importante pour le traitement des eaux usées. Nous avons réalisé trois tests de dégradation de la tartrazine sur le 5- BM-Bt au pH = 3, 5 et 8.

Même si la variation n'est pas importante, le pH = 5 a donné le taux de dégradation le plus élevé. (Tableau III. 7).

Tableau III. 7. L'effet du pH sur la dégradation de 5 mg.L^{-1} de la tartrazine Sur 10 mg de 5-BM- Bt

pH	**3**	**5**	**8**
Rendement de photodégradation %	80.9	81.88	79.44

III.4.1.2. Sur les films

a) Influence du temps d'irradiation

Les résultats de la photodégradation de 5 mg. L^{-1} de TR sur une surface de 15 cm^2 de différents films minces préparés par la technique de revêtement par centrifugation (spin –coating) sont illustrés sur les tableaux III.8, III.9 et III.10, et sur la figure III.20.

Tableau III.8. Cinétique de la photodégradation de 5 mg.L^{-1} de TR sur 10 mg de %-BM- Bt/PVC en fonction du temps

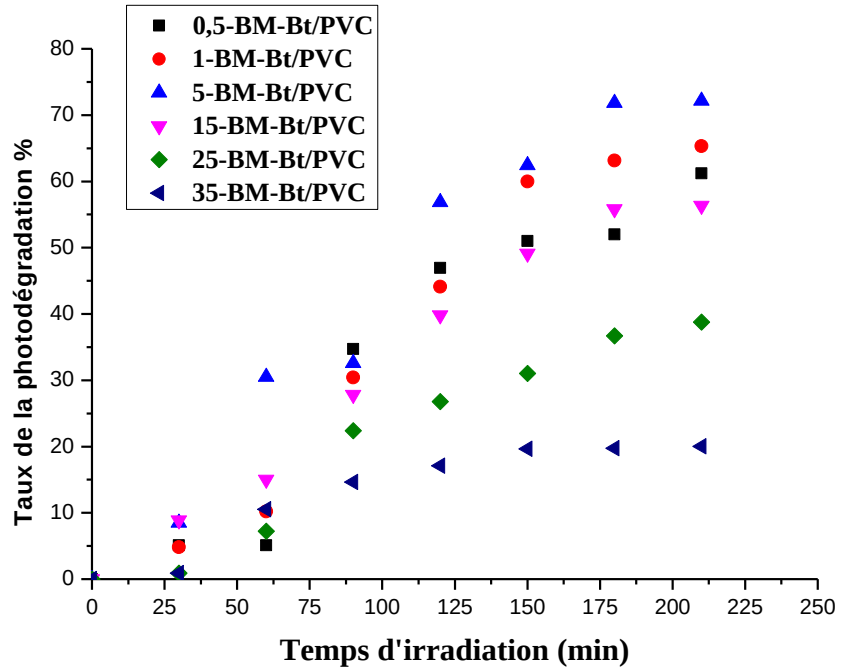
Taux de la photodégradation %							
Temps d'irradiation (min)	**30**	**60**	**90**	**120**	**150**	**180**	**210**
0.5-BM-Bt/PVC	5,10	5,10	34,69	46,93	51,00	52,00	61,22
1-BM-Bt/PVC	4,80	10,19	30,42	44,13	59,98	63,14	**65,31**
5-BM-Bt/PVC	8,51	30,49	32,58	56,87	62,44	71,85	**72,15**
10-BM-Bt/PVC	11,34	30,17	42,50	59,31	68,73	68,9	**69,83**
15-BM-Bt/PVC	8,90	15,01	27,80	39,81	49,10	55,81	56,34
20-BM-Bt/PVC	22,01	40,36	47,70	49,54	50,00	50,00	50,00
25-BM-Bt/PVC	0,90	7,22	22,40	26,8	31,05	36,7	38,77
30-BM-Bt/PVC	1,30	13,76	16,97	17,43	19,72	19,81	19,81
35-BM-Bt/PVC	0,90	10,51	14,63	17,10	19,63	19,74	20,04

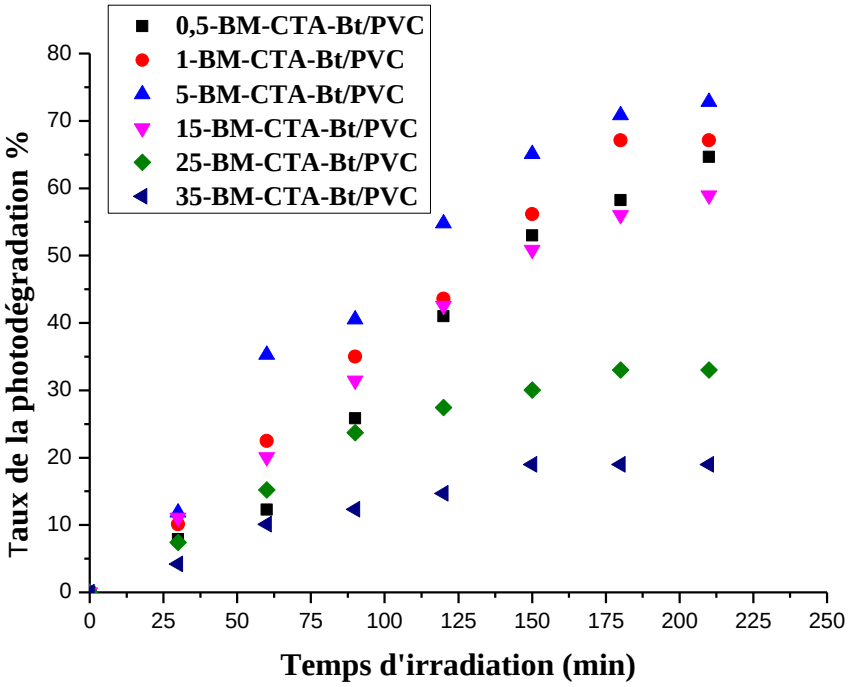
Tableau III.9. Cinétique de la photodégradation de 5 $mg.L^{-1}$ de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Bt/PVC en fonction du temps.

Taux de la photodégradation %							
Temps d'irradiation (min)	**30**	**60**	**90**	**120**	**150**	**180**	**210**
0,5-BM-CTA-Bt/PVC	7,90	12,30	25,85	41,00	53,00	58,21	64,64
1-BM-CTA-Bt/PVC	10,09	22,50	35,00	43,58	56,14	67,12	**67,13**
5-BM-CTA-Bt/PVC	11,85	35,29	40,52	54,77	65,08	70,84	**72,80**
10-BM-CTA-Bt/PVC	9,09	21,01	35,44	44,74	59,71	64.21	64.21
15-BM-CTA-Bt/PVC	11,09	20,07	31,44	42,55	50,84	56,00	58,94
20-BM-CTA-Bt/PVC	10,90	14,58	20,91	27.08	33.21	33.32	33.34
25-BM-CTA-Bt/PVC	7,41	15,23	23,70	27,44	30,04	33,00	33,01
30-BM-CTA-Bt/PVC	5,05	8,54	10,20	14,54	19,87	21,24	22,09
35-BM-CTA-Bt/PVC	4,20	10,10	12,33	14,70	19,00	19,00	19,00

Tableau III.10. Cinétique de la photodégradation de 5 $mg.L^{-1}$ de TR sur 10 mg de %-BM-CTA- Mt/PVC en fonction du temps.

Taux de la photodégradation %							
Temps d'irradiation (min)	**30**	**60**	**90**	**120**	**150**	**180**	**210**
0,5-BM-CTA-Mt/PVC	10,02	24,09	31,4	43,33	52,14	59,33	65,21
1-BM-CTA-Mt/PVC	11,54	22,55	32,55	48,65	59,44	66,75	**69,88**
5-BM-CTA-Mt/PVC	10,22	22,37	34,22	52,02	61,85	67,77	**76,33**
10-BM-CTA-Mt/PVC	11,3	24,32	35,09	47,64	57,09	63,04	63,54
15-BM-CTA-Mt/PVC	4,55	26,09	34,00	41,21	49,55	52,37	54,22
20-BM-CTA-Mt/PVC	8,55	15,94	24,64	37,44	40,27	40,30	40,30
25-BM-CTA-Mt/PVC	7,25	9,45	12,47	20,44	27,41	29,22	29,31
30-BM-CTA-Mt/PVC	5,31	5,98	8,69	20,45	24,95	24,95	24,95
35-BM-CTA-Mt/PVC	1,24	3,14	7,09	15,99	19,31	19,44	19,44


0,5-BM-Bt/PVC
1-BM-Bt/PVC
5-BM-Bt/PVC
15-BM-Bt/PVC
25-BM-Bt/PVC
35-BM-Bt/PVC
Taux de la photodégradation %
Temps d'irradiation (min)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250


0,5-BM-CTA-Bt/PVC
1-BM-CTA-Bt/PVC
5-BM-CTA-Bt/PVC
15-BM-CTA-Bt/PVC
25-BM-CTA-Bt/PVC
35-BM-CTA-Bt/PVC
Taux de la photodégradation %
Temps d'irradiation (min)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225
250

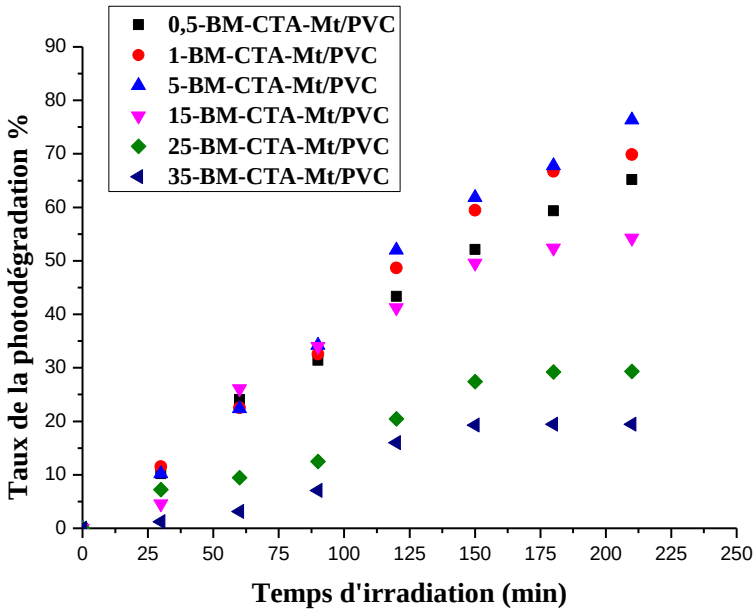


Figure III. 20. Cinétique de la photodégradation de 5mg. L^{-1} de TR sur différents supports de films

La photodégradation de la tartrazine sur les différents films donne des rendements très satisfaisants de l'ordre de 76,33% sur la 5-BM-CTA-Mt/PVC, 72,80% sur la 5-BM-CTA-Bt/PVC et 72,15% sur la BM-Bt/PVC.

Cependant, la décomposition de la tartrazine est très lente, il faut plus de 90 minutes pour que la dégradation atteigne un rendement d'environ 30%. Cela peut être dû à la résistance photolytique de la tartrazine à la lumière visible, ou à la mauvaise adsorption du colorant sur le support argileux. Cette résistance a été citée dans les travaux de Aoudjit et al. (Aoudjit L. et al. 2018).

Les résultats des taux de dégradation sont très proches avec les trois matériaux, avec une petite amélioration sur le BM-CTA-Mt/PVC.

Il faut noter également que les matériaux qui contiennent 1 et 5% de BM sont les plus efficaces dans la dégradation. En revanche, avec les matériaux contenant 20, 25, 30 et 35%, les rendements de dégradation sont faibles avec l'apparition d'un phénomène de relargeage du photosensibilisateur dans la solution, confirmé par l'apparition d'une bande à 664 nm du BM sur les spectres UV-Visible.

b) Effet de la concentration initiale de la tartrazine

Dans cette partie, l'effet de la concentration initiale de tartrazine sur les taux de photodégradation du colorant sur le 5-BM-Bt/PVC après 210 min été étudié. Nous avons choisi deux concentrations : 5 mg. L^{-1} et 10 mg. L^{-1}. Les résultats sont illustrés dans le Tableau III.11 Il a été constaté qu'il existe une relation entre le pourcentage de photodégradation et la concentration initiale du colorant. La concentration diminue de 72,15% à 63,58% avec l'augmentation de la concentration des colorants de 5 mg. L^{-1} à 10 mg. L^{-1}. Le taux de photodégradation est lié à la disponibilité des sites actifs présents à la surface du matériau. La forte concentration de polluants réduit l'adsorption de la lumière visible par les photosensibilisateurs, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité de la photodégradation. Le même phénomène est observé dans les réactions de photocatalyse (Vaiano V et al. 2015, Aoudjit L et al. 2018).

Tableau III.11. Effet de la concentration initiale de la tartrazine sur le rendement de la photodégradation

Concentration initiale de Tartrazine (mg. L^{-1})	Taux de la Photodégradation %
5	72,15
10	63,58

c) Effet de la surface du film sur la photodégradation

Dans cette partie, nous avons décoloré 5 mg. L^{-1} de tartrazine sur du 5-BM-Bt/PVC avec deux surfaces de 15 et 30 cm^2, après 5 heures d'exposition aux rayonnements visibles. L'augmentation de la surface du film entraîne une nette augmentation du rendement de dégradation de 81,88% à 88,98% (tableau III.11).

Tableau III.11. Effet de l'augmentation de la surface sur la dégradation de TR

Surface du film (cm^2)	Taux de la Photodégradation %
15	81.88
30	88.98

III.4.1.3. Etude comparative entre les résultats des films et des poudres

Dans ce travail, nous avons étudié la photodégradation de la tartrazine sur plusieurs poudres d'AP. Les quantités des matériaux en poudre correspondent parfaitement à celles présentes sur les polymères. Les résultats de cette étude comparative sont illustrés dans la Figure suivante (Figure III. 21). L'histogramme montre les résultats de la photodégradation de 5 mg. L^{-1} de tartrazine sur des poudres et des films à 5% en BM pour une durée d'exposition de 210 min.

Même si les poudres sont très efficaces en photodégradation, leur utilisation reste limitée dans les systèmes continus qui sont très recommandés dans l'industrie, à cause du problème de l'entrainement de la poudre. C'est pour cette raison qu'on procède à l'immobilisation de la poudre sous forme de film**.**

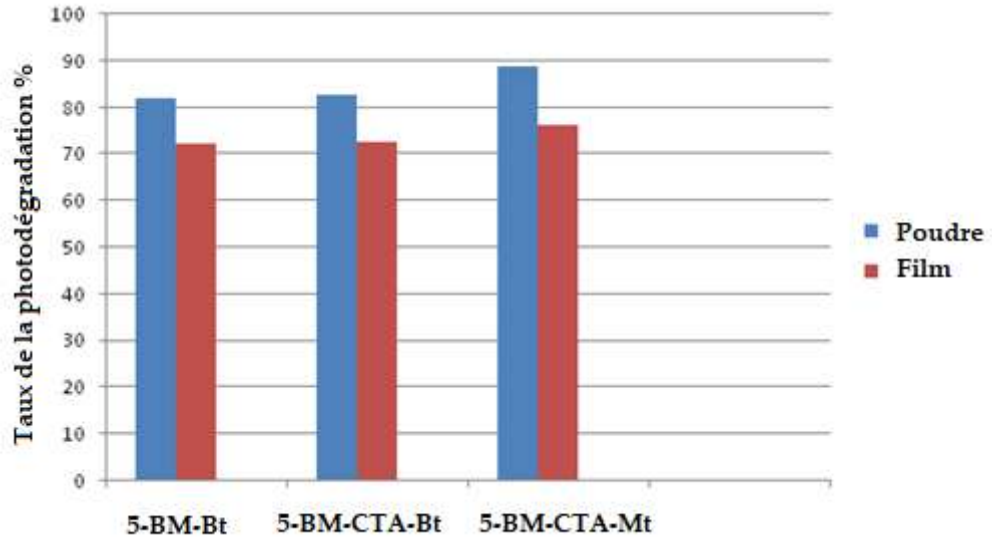


Figure III.21. Histogramme présentant une étude comparative de la photodégradation de la tartrazine sur la poudre et le film mince

III.4.1.4. Réutilisation des films dans la photodégradation

Afin d'évaluer la réutilisation des films dans la dégradation des polluants, des tests ont été effectués sur la dégradation de la tartrazine sur la 0,5-BM-Bt/PVC.

Après la première utilisation, le film mince a été lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. Ensuite, une nouvelle solution de tartrazine de même concentration (5 mg. L^{-1}) a été mise en contact avec le film, et la même procédure a

été adoptée. Pour cela, nous avons réalisé trois utilisations du film. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.22.

Les valeurs du taux de photodégradation montrent que l'efficacité des films diminue de 61,22 % au 59,78% pour la deuxième utilisation, ce qui correspond à 1,44% de perte d'efficacité. Après la 3ème utilisation, 49,5% de la tartrazine était dégradée, ce qui correspond à 11,72% de perte d'efficacité, et enfin, 37,17% pour la quatrième utilisation, soit 24,05% de perte d'efficacité.

Cette perte d'efficacité est due au détachement des particules d'argile sur la matrice du polymère lors de la troisième utilisation ou durant l'étape de nettoyage (Snyder A. et al. 2013, Teixeira S. et al. 2016).

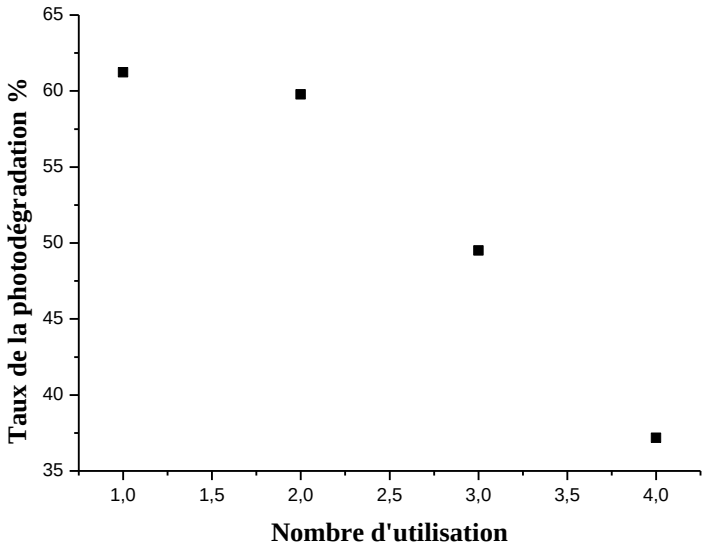


Figure III.22. Photodégradation de la tartrazine (C_0 = 5 mg. L^{-1}) sur 0,5-BM- Bt/PVC pour quatre utilisations consécutives sous 210 min d'exposition aux rayonnements visible

III.4.2. Photodégradation du méthyle orange

Le méthyle orange est un colorant azoïque, largement utilisé dans les industries de textile.

Les tests de sa photodégradation a été réalisé sur les poudres photosensibilisées par le BM et les films correspondants élaborés par la technique dip –coating.

Avant de procéder à l'étude de la décoloration de méthyle orange, nous avons mis les poudres et les films en contact avec la solution polluante pendant 2 h dans l'obscurité afin d'établir l'équilibre adsorption- désorption.

Afin d'optimiser les meilleures conditions opératoires de la photodégradation de méthyle orange, plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier différents paramètres à savoir : le temps d'irradiation, la concentration initiale en polluant, et le pH de la solution.

III.4.2.1. Sur les poudres

En s'inspirant des résultats obtenus dans la partie de la dégradation du tartrazine, et vu que les supports hybrides 5-BM-Bt, 5-BM-CTA-Bt et 5-BM-CTA-Mt ont prouvé une efficacité satisfaisante dans la décoloration du polluant, nous avons choisi de réaliser tous les tests de dégradation du méthyle orange sur ces matériaux.

Les tests de photodégradation du MO ont été effectués en examinant l'effet du temps d'irradiation (0- 180 min).

Les résultats de la dégradation de MO avec les concentrations 10, 25 et 50 mg. L^{-1} sur le 5-BM-Bt, 5-BM-CTA-Bt et 5-BM-CTA-Mt sont représentés dans la Figure III.23.

Le pH du mélange mesuré initialement est égal à 3. Cette valeur de pH est inférieure au pKa du MO (pKa = 3,39), ce qui indique la présence de la forme moléculaire de ce dernier.

L'exploitation des résultats de la photodégradation du MO sur le 5-BM-Bt a permet de dégager les conclusions suivantes :

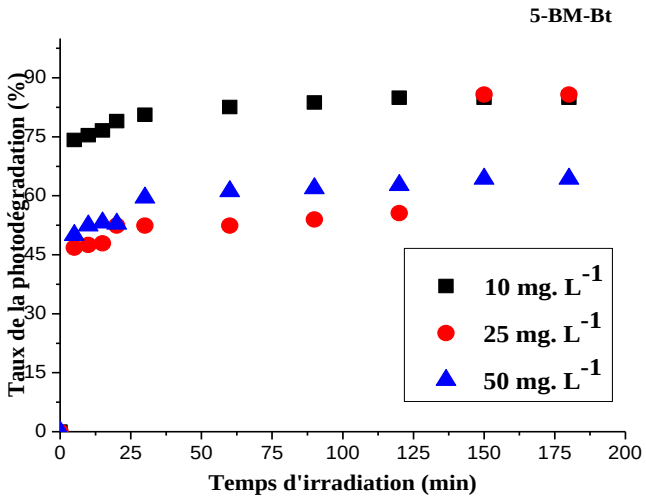
- la photodégradation est maximale avec un taux de 75% pour les concentrations de 10 et 25 mg. L^{-1} de MO.
- L'augmentation de la concentration du MO à 50 mg. L^{-1} entraine une diminution du taux de dégradation à 64,46%.
- L'évolution de la dégradation est rapide au début du processus, Les rendements atteignent après 5 minutes 75 % de dégradation de la solution de MO de concentration 10 mg. L^{-1} de MO, 50% pour 25 mg. L^{-1} de MO et 46,82% pour 50 mg. L^{-1} de MO.

Les courbes de la dégradation du MO sur le 5-BM-CTA-Mt montrent les points suivants :

- Le taux de la photodégradation de 10 et 25 mg. L^{-1} de MO est de 91%.
- Avec 50 mg. L^{-1} de MO, l'efficacité de la dégradation diminue, pour arriver à la valeur de 72%.
- L'évolution du processus est rapide. Après 5 minutes, 75% de la solution à la concentration de 10 mg. L^{-1} s'est dégradé, 62,6% de dégradation pour la solution de concentration 25 mg. L^{-1} et 49,35% pour la solution de concentration 50 mg. L^{-1}.

L'évolution de la photodégradation du MO sur le 5-BM-CTA-Bt a permet de tirer les conclusions que nous présentons de la manière suivante :

- Les taux de dégradation de 10 mg. L^{-1} de MO est de 88,3%, pour la solution de concentration de 25 mg. L^{-1} est de 85,12% et la solution de 50 mg. L^{-1} est de 47,66%.
- L'augmentation de la concentration du MO entraine une diminution des rendements de dégradation.
- De la même manière que les autres supports argileux, la dégradation est rapide, elle atteint après 5 minutes d'exposition aux irradiations un taux de 67,5% à la concentration de 10 mg. L^{-1}, 60,13% à la concentration de 25 mg. L^{-1} et 47,90% à la concentration de 50 mg. L^{-1}.



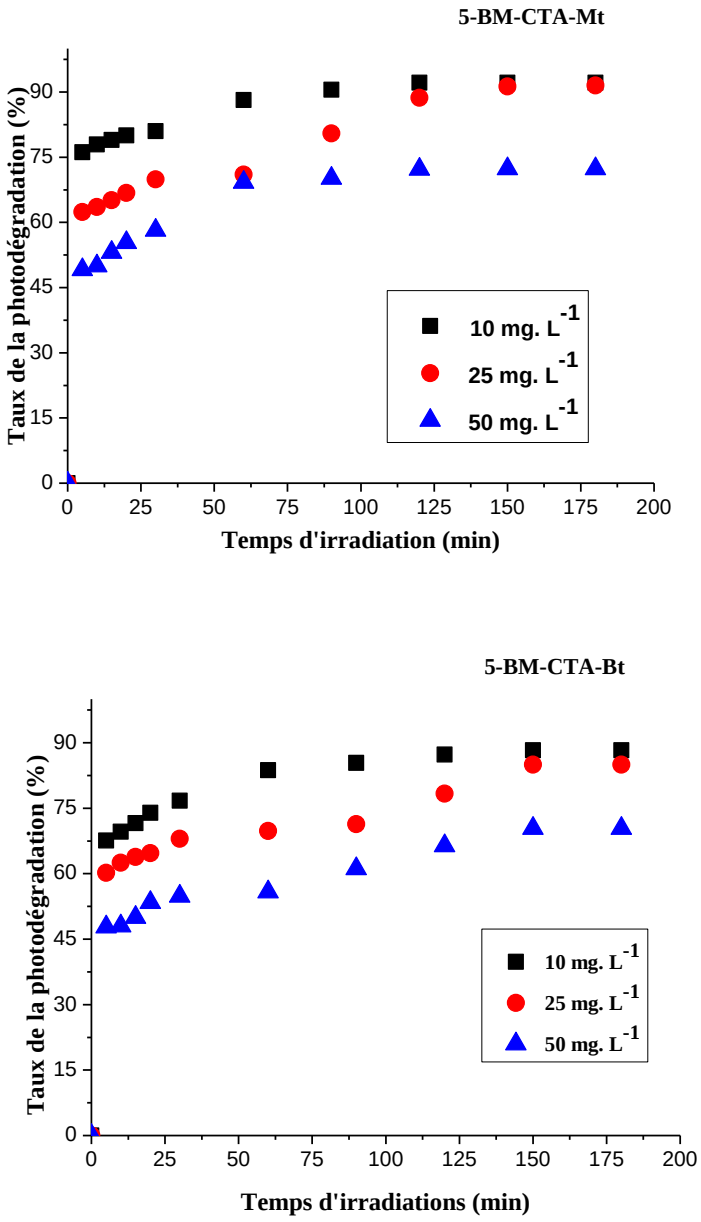


Figure III.23. Influence du temps d'irradiation sur la dégradation de 10, 25 et 50 mg.L^{-1} du MO sur différents matériaux

III.4.2.2. Sur les films

Dans cette partie, les films utilisés ont été préparés via la technique dip-coating avec différentes couches de 3 à 6.

Le phénomène de relargage a été observé lors de la préparation de tous les films. Les poudres utilisées sont 5-BM-Bt, 5-BM-CTA-Bt et 5-BM-CTA-Mt.

a) **Cinétique de la photodégradation du MO sur des films à différentes couches**

Les tests de photodégradation ont été effectués en examinant les effets du temps d'irradiation (0- 180 min) à différentes concentrations de MO sur les films 5-BM-Bt/PVC, 5-BM-CTA-Bt/PVC et le 5-BM-CTA-Mt/PVC avec différentes couches (3, 4, 5 et 6 couches).

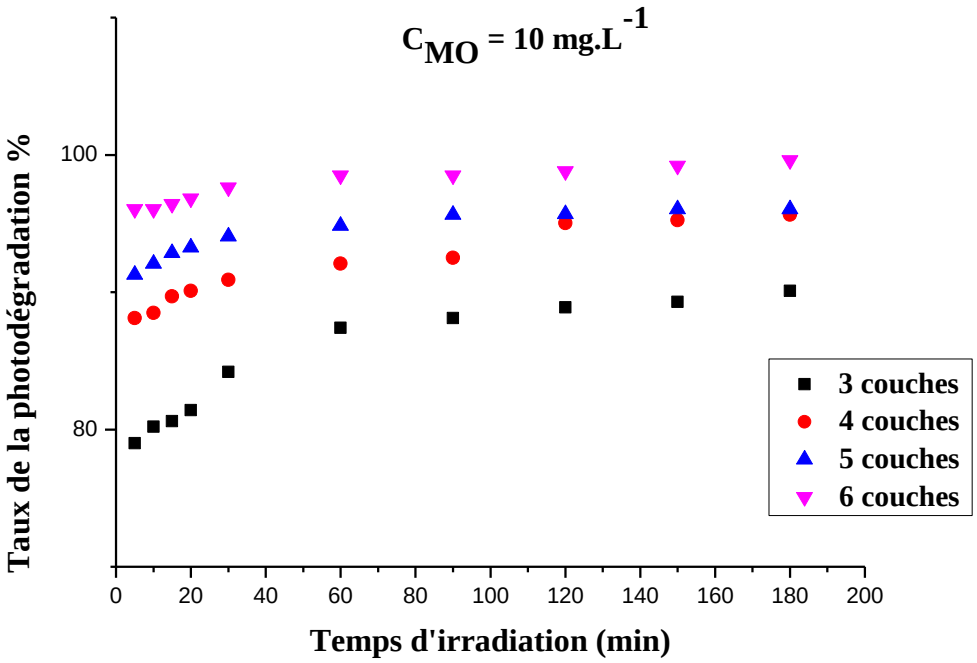
La Figure III.24 montre l'évolution cinétique du processus de dégradation du MO sur les films 5-BM-Bt/PVC à différentes couches allant de 3 à 6.

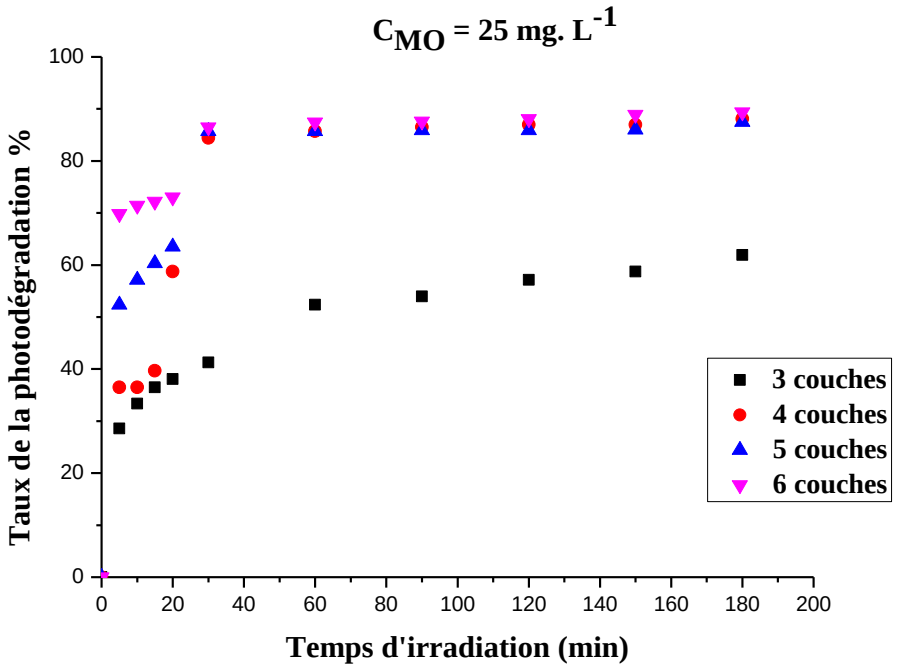
Au vu de ces résultats, et pour toute la gamme étudiée, le nombre de trempage semble avoir un effet considérable sur la photodégradation du MO. Par exemple, pour une solution à la concentration de 10 mg. L^{-1} de MO, le taux de dégradation du polluant atteint 90,1% sur un film de 3 couches, alors qu'il passe à 96,04% sur un film de 5 couches et 99,61% sur un film de 6 couches. Ceci est peut être expliqué par l'augmentation de la quantité du photosensibilisateur incorporé sur les différents matériaux hybrides.

De même, ces courbes montrent une similitude observée entre les résultats obtenus avec les films à 4, 5 et 6 couches. Par exemple, pour la concentration de 25 mg. L^{-1} de MO, les taux de dégradation sont de 88,09% pour le film à 3 couches, 87,46% pour le film à 4 couches et 89,36% pour le film à 6 couches. Vu la similitude entre les différents résultats obtenus, nous recommandons un film de 4 couches pour dégradé le MO.

Afin d'exploiter encore plus nos résultats, la dégradation du MO a été étudiée en fonction de la concentration sur le 5-BM-Bt/PVC à 6 couches (Figure III.25).

Pour une concentration initiale de 25 mg. L^{-1}, le taux de photodégradation est de 89,36%. Alors que pour une concentration de 50 mg. L^{-1}, les rendements sont de l'ordre de 79,6%. Ce phénomène a été rapporté dans plusieurs études sur la photodégradation (Al-Qaradawi S. et al. 2002, Aoudjit L. et al. 2018) Des concentrations élevées de polluants conduisent à une saturation de la surface des argiles, et diminue l'absorption de la lumière visible par le photosensibilisateur, ce qui entraîne naturellement une diminution de son activité.


C_{MO} = 10 mg.L^{-1}
Taux de la photodégradation %
100
80
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Temps d'irradiation (min)
3 couches
4 couches
5 couches
6 couches


C_{MO} = 25 mg. L^{-1}
Taux de la photodégradation %
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
Temps d'irradiation (min)
3 couches
4 couches
5 couches
6 couches

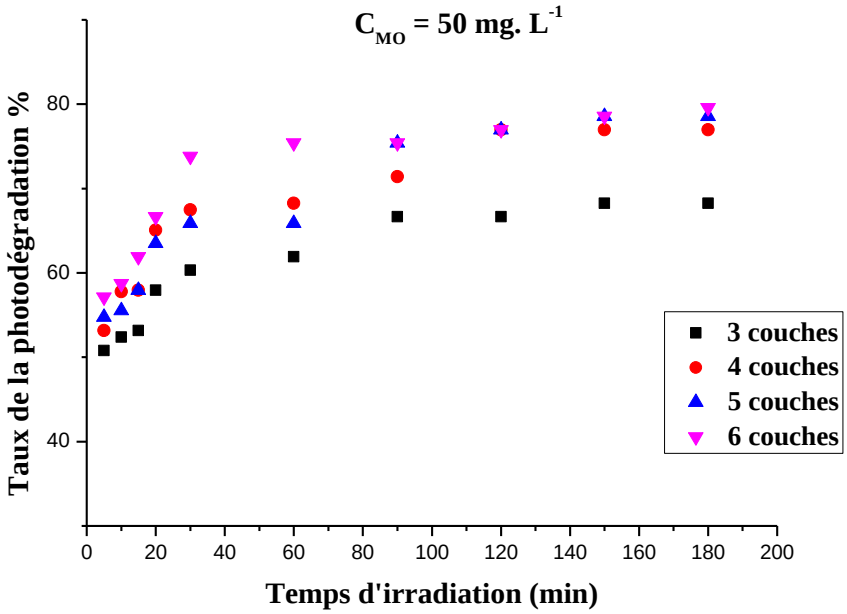


Figure III.24. Cinétique de la photodégradation du MO sur les films 5-BM-Bt/PVC à différentes couches

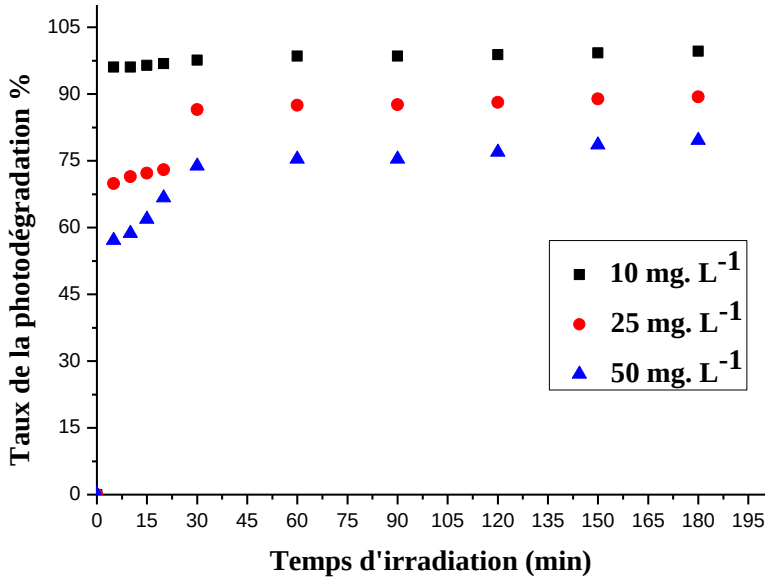


Figure III.25. Influence du temps d'irradiation de la photodégradation du MO à: 10, 25 and 50 mg. L^{-1} sur le 5-BM-Bt/ PVC à pH = 3

Les mêmes résultats et les remarques ont été constatés sur la dégradation du MO sur le 5-BM-CTA-Mt/PVC (Figure III.26) et le 5-BM-CTA-Bt (Figure III.27).

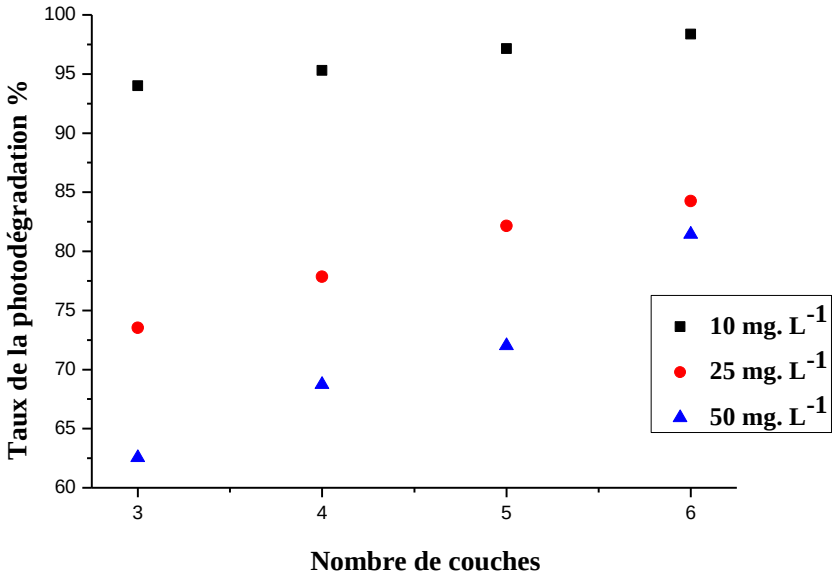


Figure III.26. Influence de la concentration du MO sur le film 5-BM-CTA-Mt/PVC à pH =3

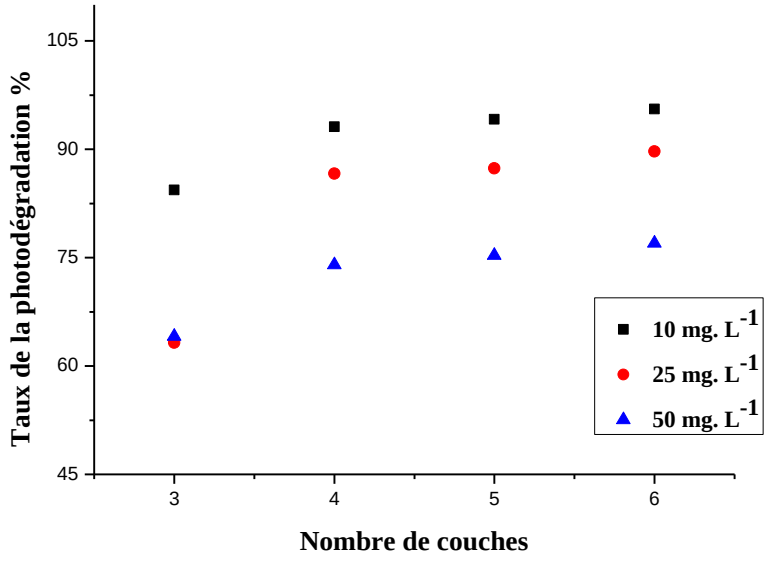


Figure III.27. Influence de la concentration du MO sur le film 5-BM-CTA-Bt/PVC à pH=3.

b) **Réutilisation des films dans la photodégradation**

Afin d'évaluer les propriétés dégradables des films minces, nous avons réalisé des tests de réutilisation des films dans le processus de la photodégradation.

Vu la similitude des résultats obtenus sur les trois matrices, nous avons choisi de réalisé ce test sur seulement le 5BM-Bt/PVC. Le film est lavé avant chaque utilisation avec de l'eau distillée, séché à l'air libre, puis fixé dans une nouvelle solution de MO de concentration de 10 mg. L^{-1} à un pH = 3. Les résultats sont illustrés sur la Figure III.28.

Après 180 minutes, le méthyle orange se dégrade avec un taux de 99,61% pour la $1^{ère}$ utilisation, de 98,1% pour la deuxième utilisation, de 82,79% avec la troisième utilisation et de 59,97% pour la quatrième utilisation.

L'exploitation de ces résultats montre clairement l'efficacité du film dans la dégradation pour 3 utilisations consécutives.

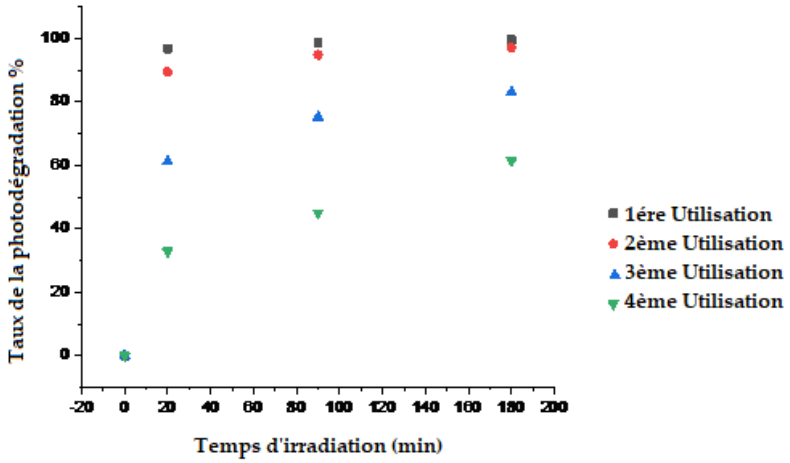


Figure III.28. Cinétique de la photodégradation de MO (C_0 = 10 mg.L^{-1}) sur BM-Bt/PVC avec quatre utilisations consécutives au pH = 3.

c) Etude comparative entre les films et les poudres

Avec les films préparés dans le DMF, nous avons observé un phénomène différent à celui obtenu par les films préparés dans le THF (Figure III.29). La photodégradation du MO a été plus efficace avec de bons rendements sur les films

que sur les poudres contrairement aux résultats obtenus sur les films préparés avec le THF.

Ce phénomène est peut être dû au faite que la coloration des films après relargage par le BM dans le DMF a rendu le film dopé en photosensibilisateur, ce qui leur a donné un avantage et une efficacité plus nette que ceux préparés dans le THF. Le dopage est expliqué par les interactions électrostatiques entre le BM qui a un caractère cationique et le PVC qui a des groupements chlorures nucléophiles.

Notre interprétation est renforcée par les travaux réalisés par Ushamani et al. (Ushamani M. et al. 2014). Dans cette étude, ils ont préparé de chlorure de polyvinyle sensibilisé au bleu de méthylène complexé dans la cyclohexanone pour une utilisation comme matériel d'enregistrement holographique.

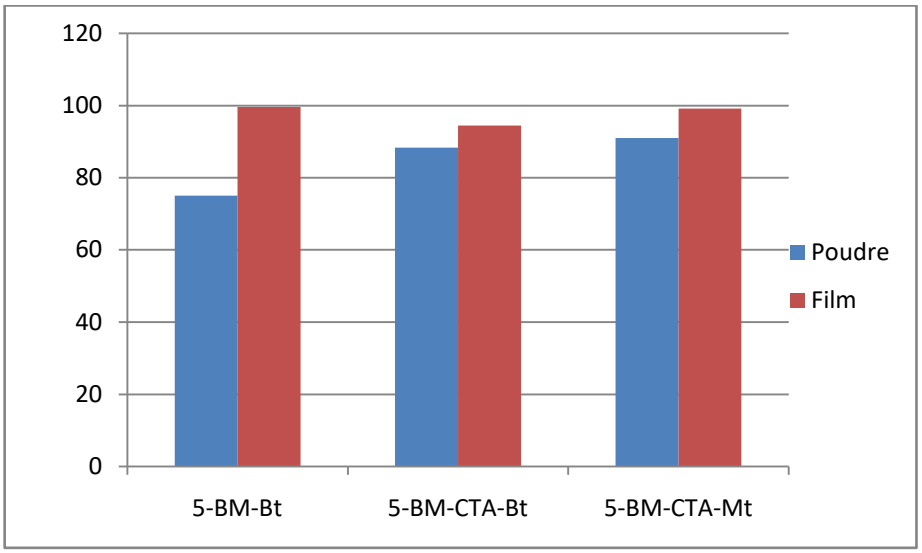


Figure III.29. Histogramme présentant une étude comparative de la photodégradation de méthyle orange sur la poudre et le film mince.

III.4.3. Photodégradation de la Rhodamine B (RB)

La Rhodamine B (RB), est un colorant à deux formes cationique et zwiterionique a été dégradé sur les films photosensibilisés par le BM et HP élaborés par la technique dip- coating.

Vu la similitude des résultats de la photodégradation des colorants étudiés précédemment sur différents films à différents pourcentages massiques en BM, nous

avons choisi de réalisé les tests de dégradation sur le 5-BM-Bt/PVC, 5-BM-CTA-Bt/PVC et 5-BM-CTA-Mt/PVC.

III.4.3.1. Adsorption de la rhodamine B sur les films

Avant de procéder à la photodégradation, nous avons mené une étude approfondie sur l'adsorption de la Rhodamine B en mode continu sur chaque supports hybrides, afin d'établir l'équilibre adsorption- désorption et déduire le temps pseudo équilibre.

Comme l'adsorption de la rhodamine B dépend de plusieurs facteurs, nous avons commencé notre étude par examiner les effets des paramètres suivants :

- Effet du pH sur la rétention de RB : les expériences ont été réalisées en utilisant une solution de la rhodamine B de concentration 10 mg. L^{-1}, ajustée au pH 4, 9 et 12.
- La concentration initiale C_0 de RB : cette concentration semble avoir une influence assez importante sur les capacités de rétention. Pour tous les films, les concentrations initiales examinées sont 4, 10, 25 et 50 mg. L^{-1}.

a) Effet du pH

Les résultats liés au comportement de la RB dans différents milieu (acide, neutre et basique) sont exploités et représentés sous forme de courbes $Q_e = f\ (pH)$ dans la figure suivante (Figure III. 30):

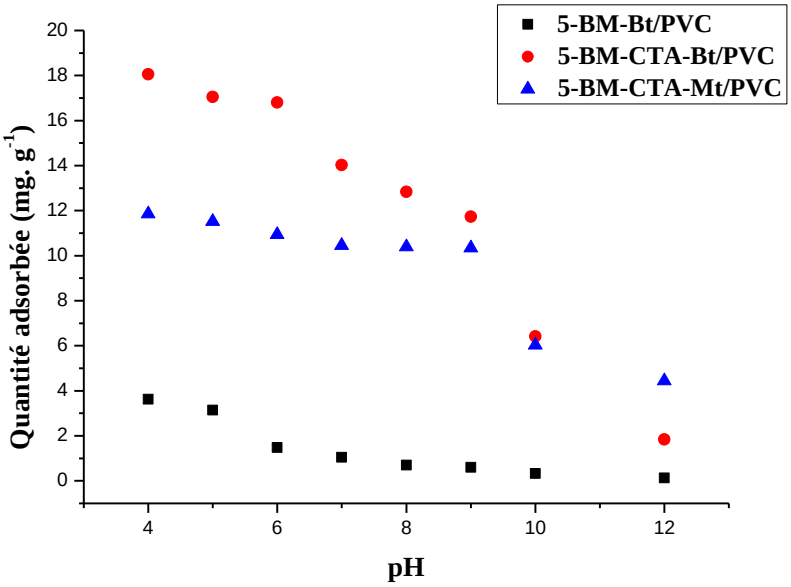


Figure III.30. Effet du pH sur l'adsorption de la RB par les différents films (C_0 = 25 mg. L^{-1} ; T = 20 ± 2 °C ; 225 cpm ; t = 60 min)

Les résultats de la Figure III.30 indiquent que l'augmentation dans la capacité d'adsorption à pH acide (pH compris entre 3 et 6) dépend à la fois des propriétés de la surface des argiles photosensibilisées (pH_{PZC} ~ 7), ainsi que celle du colorant (RB) (pKa = 3,7).

En effet, en milieu acide (pH 4 et 5 < pKa = 3,7 du groupement acide carboxylique aromatique présent sur la structure de la rhodamine B) (Zhang R. et al. 2011, ce sont les formes moléculaires qui prédominent (Figure III.31).

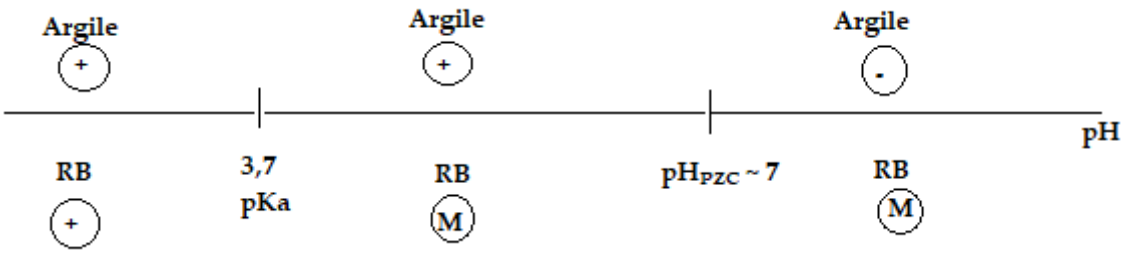


Figure III.31. Evolution de la charge de couple adsorbant/ adsorbat en fonction du pH.

b) Effet de la concentration initiale de la RB en fonction du temps

Pour l'étude cinétique, nous avons utilisé les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale de la rhodamine B : 4, 10, 25 et 50 mg. L^{-1}.
- pH du milieu : 4 ± 0,1
- Température : T = 20 ± 2 °C
- Vitesse d'agitation : 225 cpm
- Surface des films (3 × 5) cm^2
- Temps de contact : 0 à 3 h.

Les résultats de l'adsorption de différentes concentrations de la Rhodamine B en fonction du temps sont résumés dans les Tableaux III.13, III.14 et III.15, et illustrés sur la Figure III.32.

Tableau III.13. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur le 5-BM-Bt/PVC.

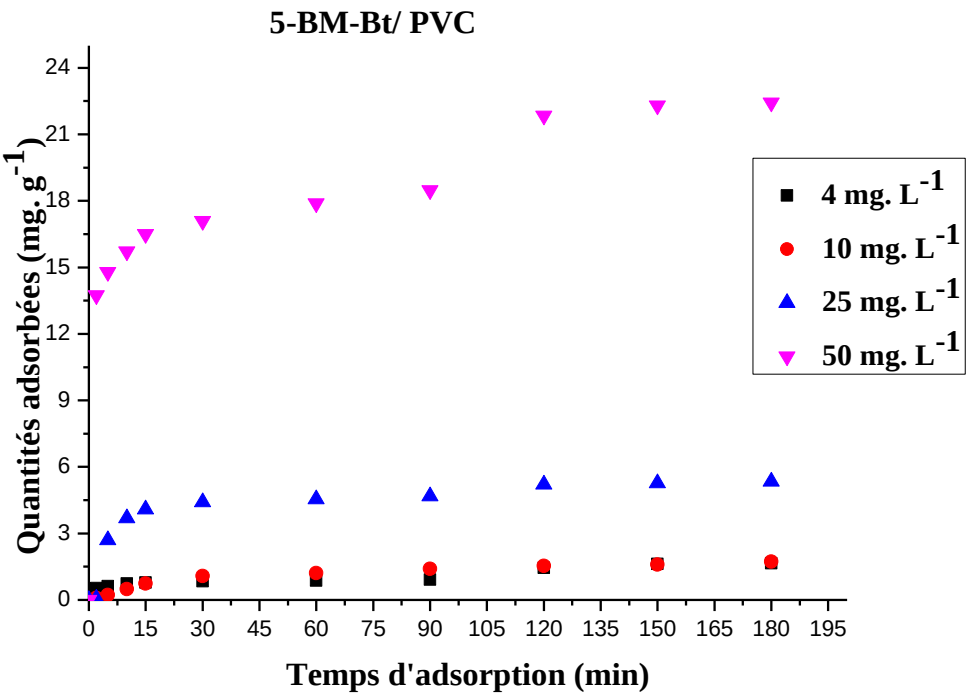
Quantité adsorbée Q_{ads} (mg. g^{-1})				
Temps (min)	**C_i = 4 mg. L^{-1}**	**C_i = 10 mg. L^{-1}**	**C_i = 25 mg. L^{-1}**	**C_i = 50 mg. L^{-1}**
0	0	0	0	0
2	0,532	0,086	0.066	13,735
5	0,617	0,218	2,701	14,789
10	0,743	0,481	3,689	15,712
15	0,789	0,745	4,085	16,502
30	0,835	1,074	4,414	17,095
60	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

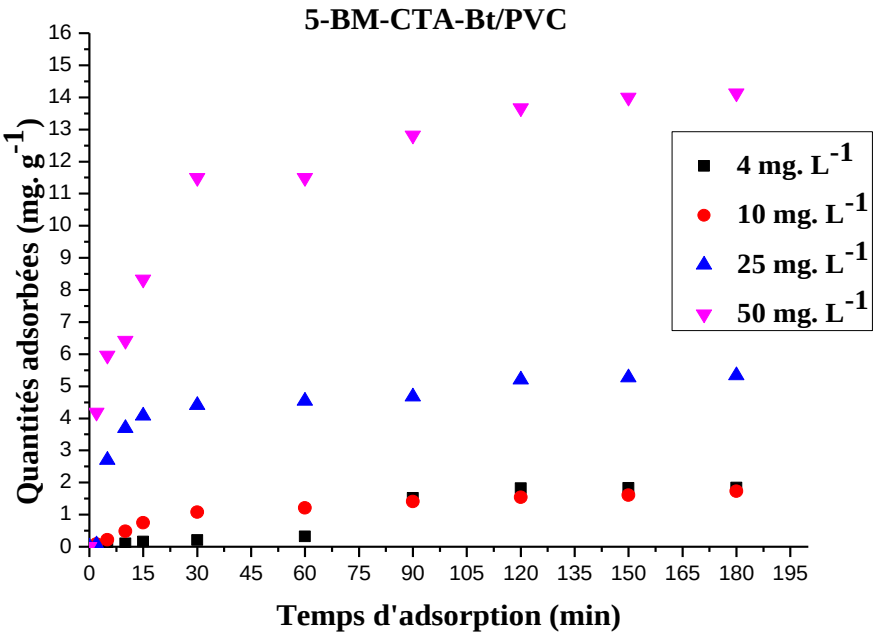
Tableau III.14. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur le 5-BM-CTA-Bt/PVC.

Quantité adsorbée Q_{ads} (mg. g^{-1})				
Temps (min)	**C_i = 4 mg. L^{-1}**	**C_i = 10 mg. L^{-1}**	**C_i = 25 mg. L^{-1}**	**C_i = 50 mg. L^{-1}**
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	11,496
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 III.15. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine B à différentes concentrations sur 5-BM-CTA-Mt/PVC.

Quantité adsorbée Q_{ads} (mg. g^{-1})				
Temps (min)	**C_i = 4 mg. L^{-1}**	**C_i = 10 mg. L^{-1}**	**C_i = 25 mg. L^{-1}**	**C_i = 50 mg. L^{-1}**
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


5-BM-Bt/ PVC
Quantités adsorbées (mg. g-1)
Temps d'adsorption (min)
4 mg. L-1
10 mg. L-1
25 mg. L-1
50 mg. L-1


5-BM-CTA-Bt/PVC
Quantités adsorbées (mg. g-1)
Temps d'adsorption (min)
4 mg. L-1
10 mg. L-1
25 mg. L-1
50 mg. L-1

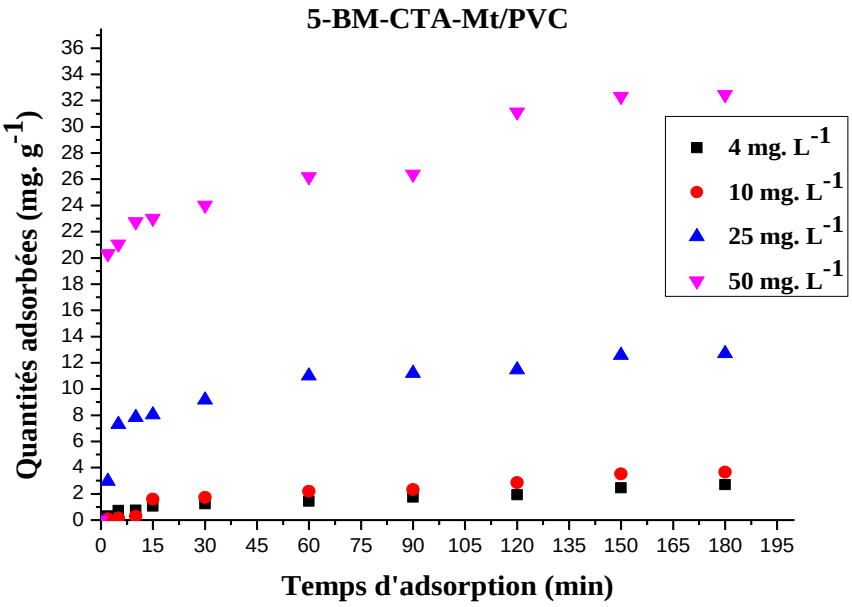


Figure III.32. Résultats de l'adsorption de la Rhodamine sur différents films.

III.4.3.2. Photodégradation de la rhodamine B sur les films

Les résultats obtenus sur la photodégradation de la RB sur les films en fonction de la concentration sont illustrés sur la Figure III.33.

Comme indiqué sur la Figure III.34, les taux de la photodégradation de la RB atteignent les 90%. Les interprétations des processus de la dégradation sont les mêmes que celle obtenues avec le MO.

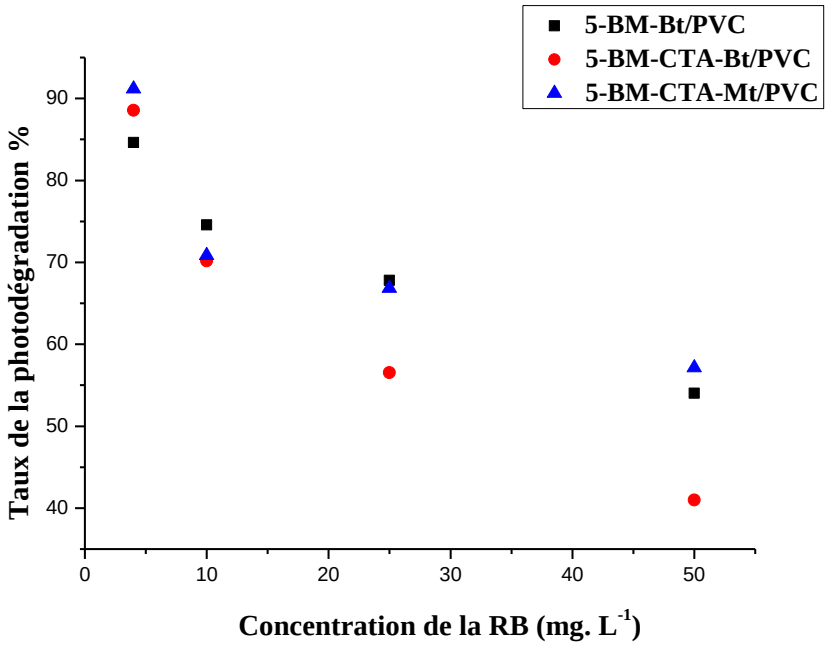


Figure III.33. Evolution de la photodégradation de la RB en fonction de la concentration

III.4.3.3. Photodégradation de la Rhodamine sur le HP-CTA-Mt

Bien que l'objectif de notre étude soit la photodégradation par photosensibilisation avec le bleu de méthylène, notre curiosité nous a amené à tester un autre photosensibilisateur qui est l'hématoporphyrine.

Le HP est Co- adsorbé sur le CTA-Mt avec les pourcentages massiques de 2, 5 et 10, 15 et 20% en HP.

Avant toute photodégradation, la solution du polluant est mise en contact avec le film dans l'obscurité pendant 2 h.

Les conditions de la photodégradation de la rhodamine B sont les suivantes :

- Des films de 2-HP-CTA-Mt, 5-HP-CTA-Mt, 10-HP-CTA-Mt, 15-HP-CTA-Mt et 20-HP-CTA-Mt.
- 50 mL d'une solution de RB à la concentration de 10 mg. L^{-1}.
- Température : 20 ± 2°C.
- Temps : 3 h.

Les résultats de la photodégradation de la solution de la rhodamine B sont regroupés dans le Tableau III.16.

Tableau III.16. Résultats de la photodégradation de la RB sur le HP-CTA-Mt

Pourcentage de HP %	**2**	**5**	**10**	**15**	**20**
Taux de la photodégradation %	**75,85**	**74,22**	**75,32**	**81,25**	**88,52**

L'hématoporphyrine est aussi efficace comme photosensibilisateur. Néanmoins, son utilisation dans la dépollution des eaux n'est pas conseillée à cause du cout élevé de ce produit.

Conclusion générale

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu synthétiser de nouveau matériaux hybrides sous forme de poudres et des films minces, pour une application dans le traitement des eaux polluées par adsorption – photodégradation.

Nous avons montré, qu'il est possibles de préparer par le procédé Sol- Gel via les deux techniques de dépôt : Dip- coating et Spin –coating, plusieurs matériaux hybrides polymère – Argile co-adsorbé par deux photosensibilisateurs qui sont le bleu de méthylène et l'hématoporphyrine. Les différents produits (poudres et films) ont été caractérisés et utilisées dans les différents tests de photodégradation de la tartrazine, le méthyle orange et la Rhodamine B par le processus de la photosensibilisation.

Dans une première étape, la bentonite naturelle et la montmorillonite sodique ont été modifiées par un surfactant, afin de les rendre organophile.

Les photosensibilisateurs utilisés (dans notre cas le bleu de méthylène et l'hématoporphyrine), sont ensuite co- adsorbés sur la surface des argiles organophiles. Les différents produits élaborés dans cette étude ont été caractérisés par les techniques spectroscopiques, microscopiques et structurales. La spectroscopie FTIR- ATR a confirmé l'incorporation du bleu de méthylène et l'hématoporphyrine, et l'isotherme adsorption- désorption de l'azote a décrit une surface non poreuse de type III selon la nomenclature systématique (L'IUPAC).

Lors de l'élaboration des différents matériaux poudres et films, on a été conduit aux conclusions suivantes :

- Les matériaux argileux organophiles modifiés par les photosensibilisateurs présentent un bon gonflement dans les solvants THF et DMF.
- Une bonne compatibilité entre le PVC et les argiles modifiées par le bleu de méthylène et l'hématoporphyrine.
- Lors de l'élaboration des films par le revêtement par trempage dip- coating dans le DMF, nous avons constaté un important relargage du

photosensibilisateur dans la solution. Le film hybride obtenu est coloré par le bleu de méthylène.

- Dans le THF, le relargage n'a pas eu lieu sur les poudres avec 0,5, 1, 5, 10, et 15% en bleu de méthylène. Par contre, nous avons observé un relargage moins important sur les autres poudres avec 20, 25, 30 et 35% en BM, et confirmé par la spectrophotométrie UV-Visible.
- Les films obtenus par la méthode de revêtement par centrifugation spin-coating sont plus minces que ceux préparer par la méthode de revêtement par trempage dip- coating.

Dans le volet application, les tests de la photodégradation sur les trois colorants la tartrazine, le méthyle orange et la rhodamine B, ont été évalués en établissant des courbes cinétiques d'adsorption et de photodégradation, réalisés dans un réacteur ouvert sur lit fixe et en suspension en mode continu.

De façon générale, nous avons pu accéder aux informations et conclusions suivantes :

- Les temps pseudo-équilibre obtenus par les poudres d'argile photosensibilisée et les films hydrides sont de l'ordre de 2 heures.
- Les tests d'adsorption des polluants sur les différents supports présentent des taux plus faibles, ce qui élimine l'hypothèse de l'adsorption du polluant sur l'argile au lieu d'une photodégradation.
- Les effets des paramètres utilisés dans cette étude en terme de pH, de la concentration initiales du colorant, le temps de l'exposition aux irradiations, du type d'adsorbant demeurent les facteurs les plus importants et essentielles qui conditionnent le processus de la photodégradation.
- Aux faibles concentrations initiales des polluants, la photodégradation est meilleure en termes de rendement.
- La dégradation du méthyle orange est très rapide, elle atteint des rendements de l'ordre de 99%
- La dégradation de la tartrazine est lente, les rendements sont de l'ordre de 88%.
- Les rendements de la dégradation de la Rhodamine B sont de l'ordre 91%.

Perspectives

Les résultats obtenus dans notre étude nous offrent un grand nombre de perspectives :

- L'efficacité de nos matériaux dans la photdégradation nous permet de les mettre en application pour d'autres types de polluants.
- Une étude des propriétés mécaniques des films.
- D'autres approches sont envisageables pour l'immobilisation des argiles photosensibilisées sur des membranes.
- L'utilisation des photosensibilisateurs naturels biodégradables

Références bibliographiques

Aboudi Mana S.C., Hanafiah M.M., Chowdhury A. J. K. (2017) "Environmental characteristics of clay and clay-based minerals". Geol. Ecol. Landsc. **1** (3): 155–161.

Acher A., Fischer E., Turnheim R., and Manor Y. (1997) "Ecologically friendly wastewater disinfection techniques," Water Research, **31**(6): 1398–1404.

Alegrıa A.E., Ferrer A., Santiago G., Sepulveda E., Flores W. (1999) " Photochemistry of Water-soluble Quinones. Production of Hydroxyl Radical, Singlet Oxygen and the Superoxide Ion". J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **127:** 57-65.

Alia F., Ullah H., Ali Z., Rahim F., Khan F. and Ur Rehman Z. (2016) "Polymer-clay Nanocomposites, Preparations and Current Applications: A Review". Current Nanomaterials. **1:** 83-95.

Al-Khatib L., Fraige F., Al-Hwaiti M., Al-Khashman O. (2012) "Adsorption from aqueous solution onto natural and acid activated bentonite". Am. J. Environ. Sci. **8**(5): 510-522.

Al-Qaradawi S., Salman S. R. (2002). "Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **148**(1-3), 161–168.

Amat, A. M., Arques, A., Bossmann, S. H., Braun, A. M., Miranda, M. A., Vercher, R. F. (2005) "Synthesis, loading control and preliminary tests of 2,4,6-triphenylpyrylium supported onto Y-zeolite as solar photocatalyst". Catal. Today. **101**(3-4): 383-388.

Anbarasan R., Peng C. A. (2011) "Synthesis and characterization of Rose bengal/folic acid-functionalized multiwall carbon nanotubes". J. Mater. Sci. **46**: 992-998.

Anirudhan T.S.,Ramachandran M. (2006) "Adsorption removal of tannin from aqueous solutions by cationic surfactant-modified bentonite clay". Journal of Colloid and Interface Science. **299**: 116- 124.

Aoudjit L., Martins P.M., Madjenea F., Petrovykhe D.Y., Lanceros-Mendez S. (2018) "Photocatalytic reusable membranes for the effective degradation of tartrazine with a solar photoreactor". Journal of Hazardous Materials. **344:** 408–416 .

Arnold S. J., Kubo M., Ogryzlo E.A. (1968) "Relaxation and reactivity of singlet oxygen" Advances in Chemistry. **77:** 133-142.

Arques A., Amat A. M., Santos-Juanes L. Vercher R. F. Marin M. L., Miranda M. A. (2007) "Sepiolites as supporting material for organic sensitisers employed in heterogeneous solar photocatalysis". J. Mol. Catal. A-Chem., **271** (1-2): 221-226.

Arslanoğlu Y., Nyokong T. (2011) "Synthesis and photophysical studies of mono-carboxy phthalocyanines containing quaternizable groups ». Polyhedron. **30**: 2733-2739.

Atia A. A. (2008) "Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite". Applied Clay Science. **41**: 73- 84.

Awad A. M, Shaikh S.M.R., Jalab R., Gulied M.H., Nasser M.S., Benamor A., S. Adham (2019) "Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review". Separation and Purification Technology. **228**: 115719-115757.

Bahtat M., Mugnier J., Lou L., Bovier C., Serughetti J., Genet M. (1992) J. Optics. **23** : 215.

Barrer R. M., MacLeod D. M. (1955). "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites". Truns, Faraday Soc. **51**: 1290- 1300.

Bellus D. (1978) "Quenchers of Singlet Oxygen in Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers". John Wiley and Sons. New York,

Ben Amor T., Bortolotti L., Jori G. (2000). "Porphyrins and Related Compounds as Photoactivatable Insecticides. 3. Laboratory and Field Studies". J. Photochem. Photobiol. **71** (2): 123-128

Ben Amor T., Jori G. (2000) “Sunlight-activated insecticides: historical background and mechanisms of phototoxic activity”. Insect Biochem. Mol. Biol. **30**: 915-925.

Ben Amor T., Tronchin M., Bortolotti L., Verdiglione R., Jori G. (1998) “Porphyrins and related compounds as photoactivatable insecticides. I. Phototoxic activity of hematoporphyrin toward Ceratitis capitata and Bactrocera oleae”. J. Photochem. Photobiol. **67**: 206-211.

Bhattacharya S.S., Mandot Aadhar (2014) “Studies on Preparation and analysis of Organoclay Nano Particles”. Research Journal of Engineering Sciences. **3**(3): 10-16.

Bıyıklıoğlu Z. and Kantekin H. (2011) “Synthesis and spectroscopic properties of a series of octacationic water-soluble phthalocyanines“. Synth. Met. **161**: 943-948

Blossey, E. C.; Neckers, D. C.; Thayer, A. L.; Schaap A. P. (1973) “Polymer-based sensitizers for photooxidations”. J. Am. Chem. Soc. **95** (17): 5820-5822.

Boltes Cecatto R., Siqueira de Magalhaes L., Destro Rodrigues M. F. S., Pavani C., Lino-dos-Santos-Franco A., Teixeira Gomes M., Teixeira Silva D. F. (2020) “Methylene blue mediated antimicrobial photodynamic therapy in clinical human studies- The state of the art. A Review”. Photodiagnosis and Photodynalic Therapy. **31**: 101828-101838.

Bonnett R. (1995) “Photosensitizers of the Porphyrin and Phthalocyanine Series for Photodynamic Therapy”. Chem. Soc. Rev. **24**: 19−33.

Bouras, O. (2003). “Propriétés absorbantes d’argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation”. Thèse de doctorat, Université de Limoges,

Bouras O., Houari M., and Khalaf H. (1999)Adsorption of some phenolic derivatives by surfactant treated Al-pillared Algerian bentonite, Toxicol. Environ. Chem, V. 70, , 221- 227.

Bouras O., Khalaf H., Berrezeg A., Ghribi D. (1998) “Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif”. J. Alg.Chem. Soc. (JSAC). **8** : 57-66.

Braun, A. M., Maurette M. T., Oliveros E. (1986). "Technologie photochimique". Presses polytechniques romandes Lausanne.

Brindley G. W., Ray S. (1964) "Complexes of Ca-montmorillonite with primarymonohydric alcohols". Amer. Mineral. **49**: 106-115.

Brinker C., Scherer G. (1990) "Sol-gel science". Academic Press Boston,

Brinker C. J., Scherer G. W. (1990) "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". H. B. Jovanovich, San Diego.

Cai J. H., Huang J. W., Zhao P., Zhou Y. H., Yu H. C., Ji L. N. (2008) "Photodegradation of 1, 5-dihydroxynaphthalene catalyzed by meso-tetra (4-sulfonatophenyl) porphyrin in aerated aqueous solution ". J. Mol. Catal. A-Chem. **292** (1-2): 49-53.

Cai J. H., Huang J. W., Zhao P., Ye Y. J., Yu H. C., Ji L. N. (2009) "Silica microspheres functionalized with porphyrin as a reusable and efficient catalyst for the photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene in aerated aqueous solution". J. Photochem. Photobiol. A-Chem. **207** (2-3): 236-243.

Chabane L., Cheknane B., Zermane F., Bouras O., Baudu M. (2017) "Synthesis and characterization of reinforced hybrid porous beads: Application to the adsorption of malachite green in aqueous solution". Chemical Engineering Research and Design. **120**: 291–302.

Cheknane B., Bouras, O. Baudu M., Basly J. P., Cherguielaine A. (2010) "Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions" Chemical Engineering Journal. **158**: 528–534.

Cherifi Z., Boukoussa B., Zaoui A., Belbachir M., Meghabar R. (2018) "Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization". Ultrasonics Sonochemistry. **48:** 188-198.

Chesneau E., Neckers D. C. (1988) "Electron Transfer Sensitized Photobleaching of Rose Bengal Induced by Triplet Benzophenones". J. Photochem. Photobiol. A, **42** (2-3): 269−281.

Chuaicham C., Pawar R., Sasaki K. (2019) “Dye-sensitized Photocatalyst of Sepiolite for Organic Dye Degradation”. Catalysts. **9:** 235- 251.

Coelho Christian (2009) “fluorescence et proprietes photochimiques des matieres organiques naturelles” Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, France.

Crivello J. V., Yang B., Kim W. G. (1995). “Chemoselective hydrosilations. I. Synthesis and photopolymerization of 1-propenyl ether functionalized siloxanes” J. Polym. Sci. Part A. Pol. Chem. **33**(14) : 2415-2423.

Croux S., Maurette M. T., Hocquaux M., Ananides A., Braun A. M., Oliveros E. (1990) New J. Chem. **14**(2) : 161-167.

Cho K. Y., Choi J. W., Lee S. H., Hwang S. S., Baek K. Y. (2013) “Thermoresponsive amphiphilic star block copolymer photosensitizer: Smart BTEX remover”. Polym. Chem. **4**(8): 2400- 2405.

Darwent J.R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.C. (1982) “Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen”. Coord. Chem. Rev. **44**: 83-126.

Deng H., Xie J., Zhao J. (2015) “Drug-delivery and multifunction possibilities of hypocrellin photosensitizers”. Journal of Innovative Optical Health Sciences. **8** (1): 1530003-1530016.

De Oliveira K.T. , De Assis F.F. , Ribeiro A.O. , Neri C.R. , Fernandes A.U. , Baptista M.S. (2009) “Synthesis of phthalocyanines-ALA conjugates: water-soluble compounds with low aggregation ” . J. Org. Chem. **74**: 7962-7965

DeRosa, M. C.; Crutchley, R. (2002) “Photosensitized singulet oxygen and its applications”. J. Coord. Chem. Rev. **233**: 351-371.

De Sanctis O., Gomez L., Pellegri N., Parodi C., Marajovsky A., Duran A. (1990) **“**Protective glass coatings on metallic substrates**”**. J. Non-Crystal. Solids. **121**: 338.

De Simone B. C, Mazzone G., Russo N., Sicilia E. , Toscano M., (2017) “Metal Atom Effect on the Photophysical Properties of Mg(II), Zn(II), Cd(II), and Pd(II)

Tetraphenylporphyrin Complexes Proposed as Possible Drugs in Photodynamic Therapy". Molecules**. 22**: 1093-1103.

Diwu Z.J. (1995) "Novel therapeutic and diagnostic applications of hypocrellins and hypericins". J. Photochem. Photobiol. **61:** 529- 539.

Do Nascimento F.B. , manieri T.M. , Cerchiaro G. and Ribeiro A.O. (2013) "Synthesis of unsymmetrical phthalocyanine derivatives and their interaction with mammary MCF7 cells ". Dyes Pigm. **99:** 316-322.

Durmus M., Yaman, H. Göl C., Ahsen V.and Hyokong T. (2011) " Water-soluble quaternized mercaptopyridine-substituted zinc-phthalocyanines: synthesis, photophysical, photochemical and bovine serum albumin binding properties ". Dyes Pigm. **91**: 153-163.

El-Zahhar A. A., Awwad N. S., El-Katori E. (2014) "Removal of bromophenol blue dye from industrial waste water by synthesizing polymer-clay composite". Journal of Molecular Liquids. **199**: 454- 461.

Etrem, G. (2014) "Encyclopedia of Astrobiology : Montmorillonite". Springer Verlag Berlin Heidelberg,

Fan, D. W.; Xia, X. L.; Ma, H. M.; Du, B.; Wei, Q. (2013) "Honeycomb-patterned fluorescent films fabricated by self-assembly of surfactant-assisted porphyrin/polymer composites ". J. Colloid Interface Sci. **402**: 146-150.

Fathima A., Rao J. R., Nair B. U. (2012) "Trivalent chromonium removal from tannery effluent using kaolin-supported bacterial biofilm of Bacillus sp isolated from chromonium polluted soil". J. Chem. Technol. Biotechnol. **87**: 271- 279.

Ferrari M., Campostrini R., Carturan G., Montagna M. (1992) Phys. Magazine. **65**: 251.

Foote C.S. (1979) "Quenching of Singlet Oxygen in Singlet Oxygen", in: H.H. Wasserman, R.W. Murray (Eds) .Vol. **40**, Academic Press, New York.

Fotinos N., Convert M., Piffaretti J.-C., Gurny R., Lange N. (2008) “Effects on Gram-negative and Gram-positive bacteria mediated by 5-aminolevulinic acid and 5-aminolevulinic acid derivatives”. Antimicrob. Agents Chemother. **52**: 1366–1373.

Giora R., Ynon K., Ilan B., and Yotam G. (2007) “Use of CV- and TPP-montmorillonite for the removal of priority pollutants from water”. Appl. Clay Sci. **36**(1-3): 182- 190.

Gomez-Romero, P., Sanchez, C. (2004) “functional hybrid materials”. Editor (Ed.). Wiley-VCH.

Gorski A., Knyukshto V., Zenkevich E., Starukhin A., Kijak M., Solarski J., Semeikin A., Lyubimova T. (2018) “Temperature dependent steric hindrance effects in triplet state relaxation of *meso*-phenyl-substituted Pd-octaethylporphyrins”. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **354**: 101-111.

Górski, Z.; Rolewski, P.; Sławioskia, D.; Sławioski, J. (2004) “ Chemiluminescence imaging of the formation and photodegradation of Humic Acid derived from 5-Hydroxy-1,4-Naphtoquinone”. Electronic Journal of Polish Agricultural Universities. **7** (2): 4.

Grewer C., Brauer H., (1994) “Mechanism of the Triplet-State Quenching by Molecular Oxygen in Solution”. J. Phys. Chem. **98**(16): 4230-4235.

Griffiths, J.; Chu, K. Y.; Hawkins, C. (1976) “Photosensitised oxidation of 1-naphthols”. J. Chem. Soc.-Chem. Commun. (17): 676-677.

Gryglik D., Miller J. S., Ledakowicz S. (2007) “Singlet molecular oxygen application for 2-chlorophenol removal”. Journal of Hazardous Materials. **146**(3): 502–507.

Gu Z., Gao M., Luo Z., Lu L., Ye Y., Liu Y. (2014) “Bis-Pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater: a positive role of π-π polar interaction”. Appl. Surf. Sci. **290**: 107-115.

Guildy D.M, Mody T.D., Gerasimchuk N.N., Magda D., Sessler J.L. (2000) J. Am. Chem. Soc. **122:** 8289.

Gutierrez I., Bertolotti S.G., Biasutti M.A., Soltermann A.T., Garcıa N.A., (1997) Can. J. Chem. **75**: 423.

Hajjaji M., el Arfaoui H. (2009) "Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco". Appl. Clay Sci. **46**: 418-421.

Hara K., Hariguchi T., Kinoshita T., Sayama K., Arakawa H. (2001) Sol. Energy. Mater. **70**: 151.

Hasmukh Patel A., Rajesh Somani S., Hari Bajaj C., Raksh Jasra V. (2006) "Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment". Bull. Mater. Sci. **29(**2): 133–145.

Hernández-Hernández K. A., Illescas J., Díaz-Nava M. d. C., Muro-Urista C. R., Martínez-Gallegos S., and Ortega-Aguilar R. E. (2016) "Polymer-Clay Nanocomposites and Composites: Structures, Characteristics, and their Applications in the Removal of Organic Compounds of Environmental Interest". Med. Chem. (Los Angeles). **6**(3): 201-210.

Herzberg G. (1950) "Molecular Spectra and Molecular Structure I : Spectra of Diatomic Molecules". 2nd ed. VonNostrand, New York.

Hii S. L., Yong S. Y., Wong C. L. (2009) "Removal of rhodamine B from aqueous solution by sorption on *Turbinaria conoides* (Phaeophyta)". Journal of Applied Phycology. **21**: 625–631

Hilgendroff M., Hilgendroff M., Bahnemann D. (1996) "Mechanism of photocatalysis: the reductive degradation of tetrachloromethane in aqueous titanium dioxide suspensions". J. Adv. Oxid. Technol. **1**(1): 35–43.

Ho Y. S., Mckay G. (1998) "A comparison of chemisorptions Kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents". Process Safety and Environmental Protection. **76 B**: 332- 340.

Hong, K. H.; Sun, G. (2010) "Photoactive Antimicrobial PVA Hydrogel Prepared by Freeze-Thawing Process for Wound Dressing" J. Appl. Polym. Sci. **116** (4): 2418-2424.

Hu Y., Song L., Xu J., Yang L., Chen Z., Fan W. (2001) "Synthesis of polyurethane/clay intercalated nanocomposites". Colloid Polym Sci. **279**(8): 819-822.

Hurtgen M., Debuigne A., Mouithys-Mickalad A., Jerome R., Jerome C., Detrembleur C. (2010) "Synthesis of poly(vinyl alcohol)/C(60) and poly(N-vinylpyrrolidone)/C(60) nanohybrids as potential photodynamic cancer therapy agents". Chem.-Asian J. **5**(4): 859-868.

Ishii K. (2012) "Functional singlet oxygen generators based on phthalocyanines". Coord. Chem. Rev. **256**(15-16): 1556-1568.

Ismadji S**.,** Soetaredjo F E, A. (2015) "Clay Materials for environmental remediation: Natural Clay for sustainability". Springer International Publishing.

Jemli M., Alouini Z., Sabbahi S., Gueddari M. (2002) "Destruction of fecal bacteria in wastewater by three photosensitizers". J. Environ. Monit. **4**: 511–516.

Jiang J. Q., Cooper C., Oukir S. (2002) "Comparison of modified montmorillonite adsorbents. Part I: Preparation, characterization and phenol adsoption". Chemosphere. **47**: 711-716.

Käsermann, F.; Kempf, C. (1998) "Inactivation of enveloped viruses by singlet oxygen thermally generated from a polymeric naphthalene derivative". Antivir. Res. **38**: 55–62.

Kasimova K.R., Sadasivam M., Landi G., Sarna T., Hamblin M.R. (2014) "Potentiation of photoinactivation of Gram-positive and Gram-negative bacteria mediated by six phenothiazinium dyes by addition of azide ion". Photochem. Photobiol. Sci. **13**: 1541–1548.

Kautsky H., de Bruijn H., Neuwirth H. R., Baumeister W. (1933) Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft **66**. 1588-1600.

Kautsky H., De Bruijn H. (1931) Naturwiss. **19**: 1043.

Kautsky H. (1939) Trans. Faraday Soc. **35**(1): 216-218.

Kavarnos G.J., Turro N. J. (1986) Photosensitization by reversible electron transfer: theories, experimental evidence and examples. Chem. Rev. **86** (2): 401-449.

Khalaf H., Bouras O., and Perrichon V. (1997) "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite". Microporous Mater. **8**: 141- 150.

Khalfaoui-Boutoumi N., Boutoumi H., Khalaf H., David B. (2013). "Synthesis and characterization of TiO2–Montmorillonite/ Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G". Applied Clay Science. **80–81**: 56–62.

Kickelbick G. (2007) "Hybrid Materials". Editor (Ed.). Wiley-VCH : Weinheim,

Kim B. S., Basavaraja C., Jo E. A., Kim D. G., Huh D. S. (2010) "Effect of amphiphilic copolymer containing ruthenium tris(bipyridyl) photosensitizer on the formation of honeycomb-patterned film". Polymer. **51**(15): 3365-3371.

Kluson P., Drobek M., Krejcikova S.et al., (2008) "Molecular structure effects in photodegradation of phenol and its chlorinated derivatives with phthalocyanines," Applied Catalysis B: Environmental. **80**(3-4): 321–326.

Kluson P., Drobek M., Strasak T., Krysa J., Karaskova M., and Rakusan J. (2007) "Sulphonated phthalocyanines as effective oxidation photocatalysts for visible and UV light regions," Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **272**(1-2): 213–219.

Kofler B., Romani A., Pritz C., Steinbichler T. B., Schartinger V. H., Riechelmann H., Dudas J. (2018) "Photodynamic Effect of Methylene Blue and Low Level Laser Radiation in Head and Neck Squamous Cell Carcinoma Cell Lines" Int. J. Mol. Sci. **19**: 1107

Koizumi, H.; Shiraishi, Y.; Hirai, T. (2008) "Temperature-controlled photosensitization properties of benzophenone-conjugated thermoresponsive copolymers". J. Phys. Chem. B. **112** (42): 13238-13244.

Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O. (1993) "Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid". J. Mater. Res. **8:** 1185–1189.

Kotal M., Bhowmic A. K, (2015) “Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges”. Progress in Polymer Science. **51:** 127–187.

Kruft B. I., Gree, A. (2011) “Photosensitization Reactions in Vitro and in Vivo”. Photochem. Photobiol. **87**: 1204−1213.

Kruk I. (1998) “Environmental Toxicology and Chemistry of Oxygen Species” Handbook of Environmental Chemistry, vol**. 2**, Hutzinger, New York.

Kucinska M., Skupin-Mrugalska P., Szczolko W., Sobotta L., Sciepura M., Tykarska E. *et al.* (2015), “Phthalocyanine derivatives possessing 2-(morpholin-4-yl) ethoxy groups as potential agents for photodynamic therapy“ . J. Med. Chem. **58:** 2240-2255.

Kul A. R., Koyuncu H. (2010) “Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic study”. J. Hazard. Mater. **179**: 332- 339.

Kwiatkowski S., Knap B., Przystupski D., Saczko J., Kędzierska E., Knap-Czop K., Kotlińska J., Michel O., Kotowski K., Kulbacka J. (2018) “Review Photodynamic therapy – mechanisms, photosensitizers and combinations”. Biomedicine & Pharmacotherapy. **106**: 1098-1107.

Lacombe S., Pigot T. (2011) “New materials for sensitized photo-oxygenation”. Photochemistry. **38**: 307-329.

Lagergren S.Y. (1898) “On the theory of so-called adsorption of solutes”, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. **24**: 1–39

Lahav N., Shani U. and Shabtai J. (1978) “Cross-linked smectites I. Synthesis and properties of hydroxyl-aluminium montmorillonite”. Clays Clay Miner. **26**: 107-115.

Latour V., Pigot T., Mocho P., Blanc S., Lacombe S. (2005) “Supported photosensitizers as new efficient materials for gas-phase photo-oxidation” Catal. Today. **101**(3-4): 359-367.

Lau Y. Y., Wong Y. S., Teng T. T., Morad N. M., Rafatullah S. A. O. (2015) "Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent". RSC Adv. **5:** 34206.

Laustriat Gilbert (1986) "Molecular mechanisms of photosensitization." Biochimie, **68**: 771-778.

Lawrence M. A. N., Kukkadapu R.K. and Boyd S.A. (1998) "Adsorption of phenol and chlorinated phenols from aqueous solution by tetramethylammonium- and Tetramethylphosphonium- exchange montmorillonite". Appl. Clay. Sci. **13**: 13- 20.

Lee S. H., Song, D. I., Jeon Y. W. (2001) "An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite". Environ. Technol. **22**: 247- 254.

Le Pluart L. (2002) Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de Doctorat. L'institut national des sciences appliquées de Lyon.

Leznoff C.C., A.B.P. Lever (Eds.) "Phthalocyanines: Properties and Applications". VCH Publishing, New York, 1996.

Linden S. M., Neckers D. C. (1988) "Type I and Type II Sensitizers Based on Rose Bengal Onium Salts". Photochem. Photobiol. **47**: 543−550.

Lissi, E. A.; Encinas, M. V.; Lemp, E.; Rubio, M. A. 1993 "Singlet oxygen O_2(1.DELTA.g) bimolecular processes. Solvent and compartmentalization effects**".** Chem. Rev. **93**(2): 699-723.

Long C.A., Kearn D.R. (1975) "Radiation less decay of singlet molecular oxygen in solution.II. Temperature dependence and solvent effects" J. Am. Chem. Soc. **97**(8): 2018-2020

Luke V. Lutkus, Sam S. Rickenbach, Theresa M. McCormick (2019) "Singlet oxygen quantum yields determined by oxygen consumption" Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry**. 378:** 131- 135.

Madejova J. (2003) “FTIR techniques in clay mineral studies”. Vibrat. Spectrosc. **31**(1): 1- 10.

Mahdavinia G. R., Baghban A., Zorofi S., Massoudi A., (2014) “Kappa-Carrageenan Biopolymer-Based Nanocomposite Hydrogel and Adsorption of Methylene Blue Cationic Dye from Water”. J. Mater. Environ. Sci. **5** (2) 330-337.

Marin M. L., Santos-Juanes L., Arques A., Amat A. M., Miranda M. A. (2012) “ Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds” Chem. Rev. **112** (3) : 1710-1750.

Manjon F., Santana-Magana M., Garcia-Fresnadillo D., Orellana G. (2010) “Singlet oxygen sensitizing materials based on porous silicone: photochemical characterization, effect of dye reloading and application to water disinfection with solar reactors” Photochem. Photobiol. Sci. **9**(6): 838-845.

McGarvey D.J., Szekeres P.G., Wilkinson F. (1992) “The efficiency of singlet oxygen generation by substituted naphthalenes in benzene. Evidence for the participation of charge-transfer interactions”. Chem. Phys. Lett. **199**(3-4): 314-319.

Mechiakh R., Meriche F., Kremer R., Bensaha R., Boudine B., Boudrioua A. (2007) “TiO_2 thin films prepared by sol–gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties”. Optical Material. **30**(4): 645-651.

Mele G., Garcia-Lopez E., Palmisano L., Dyrda G., Slota R. (2007) “Photocatalytic Degradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Suspension by Using Polycrystalline TiO_2 Impregnated with Lanthanide Double-Decker Phthalocyanine Complexes”. J. Phys. Chem. C. **111**(17): 6581-6588.

Merkel P.B., Kearns D.R. (1972) “Remarkable solvent effects on the lifetime of 1.DELTA g oxygen” J. Am. Chem. Soc. **94**: 1029-1030.

Meyerhofer D. (1978) “Characteristics of resist films produced by spinning”. J. of Appl. Phys. **49**: 3993.

Michaux F. (2009) “Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Application à la conception d'un bioréacteur”. Université Nancy.

Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. (1986) "Clay-Organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols". Clays Clay Miner. **34**: 581-585.

Moulay S., Zeffouni Z. (2006) "Application of the Conant-Finkelstein Reaction to the Modification of PVC: Iodinated PVC". Journal of Polymer Research. **13**: 267-275

Mukherjee S., (2013). "The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment". Co-published by Springer, with Capital Publishing Company, New Delhi, India.

Murphy S., Saurel C., Morrissey A., Tobin J., Oelgemoller M., Nolan K. (2012) "Photocatalytic activity of a porphyrin/TiO_2 composite in the degradation of pharmaceuticals". Appl. Catal. B. Environ. **119**: 156-165.

Murtinho D., Pineiro M., Pereira M. M., Gonsalves A. M. D.; Arnaut L. G., Miguel M. D., Burrows H. D. (2000) "Novel porphyrins and a chlorin as efficient singlet oxygen photosensitizers for photooxidation of naphthols or phenols to quinines". J. Chem. Soc.-Perkin Trans. **2**(12), 2441-2447.

Nakonechny F., Pinkus A., Hai S., Yehosha O., Nitzan Y., Nisnevitch M. (2013) "Eradication of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria by Photosensitizers Immobilized in Polystyrene". Photochemistry and Photobiology. **89**: 671-678.

Natarajan C., Nogami G. (1996) "Cathodic electrodeposition of nanocrystalline titanium dioxide thin films**"**. J. Electrochem. Soc. **143**: 1547.

Neckers D. C., Blossey E. C., Schaap A. P. (1982) "Polymer-Bound photosensitizing catalysts". U. S. Patent 4. (315): 998.

Nicole L., Laberty-Robert C., Rozes L., Sanchez C. (2014) "Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials". Nanoscale. **6**(12):6267.

Nowakowska M., Kepczynski M., Dabrowska M. (2001) Macromol. Chem. Phys. **202**(9): 1679-1688.

Ohloff G. (1975). “Singlet oxygen: A reagent in organic synthesis”. Organic Synthesis, Elsevier.

Olea A.F., Wilkinson F. (1995) “Singlet Oxygen Production from Excited Singlet and Triplet States of Anthracene Derivatives in Acetonitrile”. J. Phys. Chem. **99**: 4518.

Olenick N.L., Antunez A.K., Clay M.E., Rihter B.D., Kenney M.E. (1993) J. Photochem. Photobiol. **57**: 242.

Osterholz F. D., Pohl E. R. (1992) “Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxysilanes : a review”. in silanes and other coupling agents. **6**(1): 127-149.

Othmani AbdelHak. (1994) “ Nanocristaux de CdS confinés dans un Xérogel de silice : Elaboration et caractérisation, propriétés optiques non linéaires” Thèse de doctorat, Lyon I.

Panagiota S., Kiriaki L., Dimitrios G., Thomas S. G., Yiannis D. (2007) “Physicochemical study of noval organoclays as heavy metal ion adsorbents for environmental remediation”. J. Colloid Interf. Sci. **316:** 298- 309.

Quast, H.; Dietz, T.; Witzel, A. (1995) “Tetra(2,6-dichlorophenyl)porphyrin- a Superior Sensitiser for the Singlet-Oxygen Ene Reaction (Schenck Reaction)”. Liebigs Ann. 1995 (8): 1495-1501.

Qin Q., Xu Y. (2016) “Enhanced nitrobenzene adsorption in aqueous solution by surface silylated MCM-41” Microporous Mesoporous Mater. **232**:143–150.

Rahmani A.R., Jorfi S., Asgari G., Zamani F., Almasi H., Masoumi Z. (2018) “A comparative study on the removal of pentachlorophenol using copper-impregnated pumice and zeolite” J. Environ. Chem. Eng. **6**: 3342–3348.

Rebeiz C.A., Gut L.J., Lee K., Juvik J.A., Rebeiz C.C., Bouton C.E. (1995) “Photodynamics of Porphyric Insecticides”. Crit. Rev. Plant Sci. **14**: 329-366.

Rebeiz C.A., Juvick J.A., Rebeiz C.C. (1988) “Porphyric insecticides. I. concept and phenomenology”. Pestic. Biochem. Physiol. **30** :11-27.

Rebeiz C.A., Reddy K.N., Nadihalli O.B., Velu J. (1990) "Tetrapyrrole-Dependent Photodynamic Herbicides". J. Photochem. Photobiol. **52:** 1099- 1117.

Redmond R.W., Gamlin J.N. (1999) "A compilation of singlet oxygen yields from biologically relevant molecules". Photochem. Photobiol. **70**(4) : 391-475.

Rouessac, F. et Rouessac, A. (1997). Analyse Chimique - Méthode et techniques instrumentales modernes. Masson.

Rychtarikova, R.; Kuncova, G. (2009) "Immobilized singlet oxygen photosensitizers and their antimicrobial effect". Chem. Listy. **103**(10): 800-813.

Sabbahi S., Alouini Z., Ben Ayed L., Jemli M., Boudabbous A. (2010) "Inactivation of faecal bacteria in wastewater by methylene blue and visible light". Desalin. Water Treat. **20**: 209–219.

Saint-Cricq P., Pigot T., Blanc S., Lacombe S. (2012) "Selective oxidation with nanoporous silica supported sensitizers: An environment friendly process using air and visible light". J. Hazard. Mater. **211:** 266-274.

Sanchez C., Belleville P., Popall M., Nicole L. (2011) "Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market". Chem. Soc. Rev. **40** (2): 696.

Sanchez, C., Ribot, F. (1994) "Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry". New Journal of Chemistry. **18:** 1007-1047.

Sasai R., Sugiyama D., Takahashi S., Tong Z., Shichi T., Itoh H. Takagi K. (2003) "The removal and photodegradation of n-nonylphenol using hydrophobic clay incorporated with copper-phtalocyanin in aqueous media". Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **155**: 223- 229.

Schaap A. P., Thayer A. L., Blossey E. C., Neckers D. C. (1975) "Polymer-based sensitizers for photooxidations. II". J. Am. Chem. Soc. **97**(13): 3741-3745.

Schubert U., Husing N., Lorenz A. (1995) "Hybrid Inorganic-Organic Materials by Sol-Gel Processing of Organofunctional Metal Alkoxides". Chemistry Materials **7**: 2010-2027.

Sennour R., Mimane G., Benghalem A., Taleb S. (2009) “Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite”. Appl. Clay. Sci. **43**: 503-506.

Shaikh S.M.R., Nasser M.S., Hussein I., Benamor A., Onaizi S.A., Qiblawey H. (2017) “Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review” Sep. Purif. Technol. **187**: 137–161

Sharman W.M., Allen G.M., VanLier J.E. (1999) “Photodynamic therapeutics: basic principles and clinical applications”. Drug Discov. Today. **4(**11): 507-517.

Silva A.R. , Simioni A.R., Tedesco A.C. (2011) “Photophysical and complexation studies of chloro-aluminum phthalocyanine with *β*-cyclodextrin and hydroxypropyl-*β*-cyclodextrin ». J Nanosci Nanotechnol. **11:** 4046-4055.

Smith Kendric C. (1989) “The science of photobiology”, Plenum Press, New York.

Snyder A., Bo Z., Moon R., Rochet J.-C., Stanciu L. (2013) “Reusable photocatalytic titanium dioxide-cellulose nanofiber films”. J. Colloid Interface Sci. **399:** 92–98.

Soncin M., Busitti, A., Biola R., Jori G., Kwag G., Li Y. S., Kenney M. E., Rodgers M. A. J. (1998) “Photoinactivation of amelanotic and melanotic melanoma cells sensitized by axially substituted Si-naphthalocyanines”. J. Photochem. Photobiol. B: Biol. **42**(3): 202-210.

Staicu A., Pascu A., Nuta A., Sorescu A., Raditoiu V., Pascu M. L. (2013) “ Studies about phthalocyanine photosensitizers to be used in photodynamic therapy”. Romanian Reports in Physics, **65**(3): 1032–1051.

Stein R. (2015) “Clay Minerals”. Encyclopedia of Marine Geosciences. Springer Sciences and Business Media Dordrecht, 1- 8.

Tamagaki S., Liesner C. E., Neckers D. C. (1980) “Polymer-based sensitizers for photochemical reactions. Silica gel as a support”. J. Org. Chem. **45** (9): 1573-1576.

Tan H., Yang D., Han J., Xiao M., Nie J., (2008) “Photopolymerization of clay/polyurethane nanocomposites induced by an intercalated photoinitiator through sol–gel modification”. Applied Clay Science. **42:** 25–31.

Teixeira S., Martins P.M., Lanceros-Méndez S., Kühn K., Cuniberti G. (2016) “Reusability of photocatalytic TiO2 and ZnO nanoparticles immobilized in poly(vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene”. Appl. Surf. Sci. **384**: 497–504.

Thandu M., Comuzzi C., Goi D. (2015) “Phototreatment of water by organic photosensitizers and comparison with inorganic semiconductors”. Int. J. Photoenergy. **2015:** 22 pages.

Timofeeva M. N. and Khankhasaeva S. T., Chesalov Yu.A., Tsybulya S.V., Panchenko V. N., Dashinamzhilova E. T., (2009) “Synthesis of Fe,Al-pillared clays starting from the Al,Fe polymeric precursor: Effect of synthesis parameters on textural and catalytic properties”. Applied Catalysis B: Environmental. **88:** 127-134.

Tobin J. M., McCabe T. J. D, Prentice A. W., Holzer S., Lloyd G. O., Paterson M. J., Arrighi V., Cormack P. A. G. Vilela F. (2017) “Polymer-Supported Photosensitizers for Oxidative Organic Transformations in Flow and under Visible Light Irradiation”. ACS Catal. 7(7): 4602–4612.

Toolan D. T., Howse J. R. (2013) “Development of in situ studies of spin coated polymer films”. J. Mater. Chem. C**. 1**(4): 603–616.

Tournaire C., Croux S., Maurette M. T., Braun A. M., Oliveros E. (1991) “Isotopic exchange with the solvent affects the rate constant of the chemical reaction of a dihydroxynaphthalene with singlet oxygen”. New J. Chem. **15**(12): 909-912.

Uddin, F. (2008) “Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals”. Metallurgical And Materials Transactions A. **39**: 2804- 2814.

Uddin, M.K. (2017). “A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade”. Chem. Eng. J. **308**: 438–462.

Uppal A., Jain B., Gupta P. K., Das K. (2011) "Photodynamic Action of Rose Bengal Silica Nanoparticle Complex on Breast and Oral Cancer Cell Lines". Photochemistry and Photobiology. **87**(5): 1146- 1151.

Ur Rehman M. S., Munir M., Ashraq M. Rashid N., Nazar M. F., Danish M., Han J. I., (2013) "Adsorption of brilliant Green Dye from aqueous solution onto red clay", Chemical Engineering Journal. **228** : 54- 62.

Urakami, H.; Zhang, K.; Vilela, F. (2013) "Modification of conjugated microporous poly-benzothiadiazole for photosensitized singlet oxygen generation in water". Chem. Commun. **49** (23): 2353-2355.

Ushamani M., Sreekumar K., Sudha Kartha C., Joseph R. (2014) "Methylene blue doped polymers: Efficient media for optical recording". Journal of Modern Optics. **51**(5): 743-755.

Vaia R.A., Giannelis E.P. (1997) "Lattice of polymer melt intercalation in organically modified layered silicates". Macromolecules. **30**: 7990–7999.

Vaia R.A., Giannelis E.P. (1997) "Polymer melts intercalation in organically-modified layered silicates: model predictions and experiment". Macromolecules. **30**: 8000–8009.

Vaiano V., Iervolino G., Sannino D., Rizzo L., Sarno G., Ciambelli P.,. Isupova L.A, (2015) "Food azo-dyes removal from water by heterogeneous photo-Fenton with LaFeO3 supported on honeycomb corundum monoliths". J. Environ. Eng. **141** (12): 4015038- 4015046.

Valeur B. (2004). Invitation à la fluorescence moléculaire. De Boeck.

Van Laar F., Holsteyns F., Vankelecom I. F. J., Smeets S., Dehaen W., Jacobs P. A. (2001) "Singlet oxygen generation using PDMS occluded dyes". J. Photochem. Photobiol. A-Chem. **144**(2-3): 141-151.

Vatansever F., de Melo W.C., Avci P., Vecchio D., Sadasivam M., Gupta A., Chandran R., Karimi M., Parizotto N.A., Yin R., et al. (2013) "Antimicrobial strategies centered around reactive oxygen species—Bactericidal antibiotics, photodynamic therapy and beyond". FEMS Microbiol. Rev. **37**: 955–989.

Wagner S.J., Skripchenko A., Robinette D., Foley J.W., Cincotta L., (1998) "Factors affecting virus photoinactivation by a series of phenothiazine dyes". Photochem. Photobiol. **67**: 343–349.

Wahlen, J.; De Vos, D. E.; Jacobs, P. A.; Alsters, P. L. (2004) "Solid Materials as Sources for Synthetically Useful Singlet Oxygen". Adv. Synth. Catal. **346** (2-3):152-164.

Walcarius A. (2013) "Mesoporous materials and electrochemistry". Chem. Soc. Rev. **42:** 4098-4140

Wang D., Niu L., Qiao Z. Y., Cheng D.B., Wang J., Zhong Y., Feng B., Wang H., Fan H. (2018) "Synthesis of Self-Assembled Porphyrin Nanoparticle Photosensitizers". ACS Nano. **12**(4): 3796–3803.

Wen-Hsuan T., Kun-Hua Y., Yi-Cheng H., Cheng-I L. (2018) "EGFR-targeted photodynamic therapy by curcumin-encapsulated chitosan/TPP nanoparticles". Int. J. Nanomedicine. **13**: 903–916.

Wierzchowski M., Sobotta L. , Skupin-Mrugalska P., Kruk J., Jusiak W. , Yee M. *et al.* (2013) "Phthalocyanines functionalized with 2-methyl-5-nitro-1*H*-imidazolylethoxy and 1,4,7-trioxanonyl moieties and the effect of metronidazole substitution on photocytotoxicity ". J. Inorg. Biochem. **127** : 62-72.

Wilkinson F., Abdel-Shafi A.A., (1999) "Mechanism of Quenching of Triplet States by Molecular Oxygen: Biphenyl Derivatives in Different Solvents". J. Phys. Chem. Sect. A. **103**: 5425- 5435.

Wilkinson F., Helman W.P., Ross A.B. (1993) "Quantum Yields for the Photosensitized Formation of the Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen in Solution". J. Phys. Chem. Ref. Data. **22(1):** 113-262.

Wirotius A. L., Ibarboure E., Scarpantonio L., Schappacher M., McClenaghan N. D., Deffieux A. (2013) "Hydrosoluble dendritic poly(ethylene oxide)s with zinc tetraphenylporphyrin branching points as photosensitizers**".** Polym. Chem. 4(6): 1903-1912.

Wohrle D., Hirth A., Bogdahn-Rai T., Schnurpfeil G., Shopova M., (1998) "Photodynamic therapy of cancer: Second and third generations of photosensitizers" Russ. Chem. Bull. **47**: 807-816.

Xi Y., Ding Z, Hongping H. and Frosr R. L. (2005) "Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide". Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomoleculat Spectroscopy. **61**: 515-525.

Xia L.Y., Zhang X., M Cao, Chen Z., Wu F.G. (2017) "Enhanced Fluorescence Emission and Singlet Oxygen Generation of Photosensitizers Embedded in Injectable Hydrogels for Imaging-Guided Photodynamic Cancer Therapy". Biomacromolecules. **18**(10): 3073–3081.

Xin L., Jie Xie, Luyong Zhang, Hongxia Chen, Ying Gu, Jingquan Zhao. (2009) "A novel hypocrellin B derivative designed and synthesized by taking consideration to both drug delivery and biological photodynamic activity". Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. **94** (3): 171-178.

Xiong Z., Xu Y. (2005) "Photosensitized Oxidation of Substituted Phenols on Aluminum Phthalocyanine-Intercalated Organoclay". Environ. Sci. Technol. **39:** 651-657.

Xu D., You Y., Zeng F., Wang Y., Liang C., Feng H., Ma X. (2018) "Disassembly of Hydrophobic Photosensitizer by Biodegradable Zeolitic Imidazolate Framework-8 for Photodynamic Cancer Therapy". ACS Appl. Mater. Interfaces. **10** (18): 15517–15523

Yan Z., Xiao-Yin Jin A., Hongfu L., and Zu-Liang C. (2011) "Synthesis characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater". Chemical Engineering Journal. **166**: 179- 183.

Ye Y., Bruning H., Yntema D., Mayer M., Rijnaarts H. (2017) "Homogeneous photosensitized degradation of pharmaceuticals by using red light LED as light source and methylene blue as photosensitizer". Chemical Engineering Journal. **316**: 872- 881.

Yi G., Sayer M. (1991) "Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films" Ceram. Bull**. 70(7)**, 1173- 1179.

Yilmaz N., Yapar S. (2004) "Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonite". Applied Clay Science. **27**(3-4): 223- 228.

Yu J., Zhao X., Zhao Q. (2001) "Photocatalytic activity of nanometer TiO2 thin films prepared by the sol–gel method". Mater. Chem. Phys. **69**: 25.

Yuan P., He H., Bergaya, F., Wu D., Zhou Q., and Zhu J. (2006) "Synthesis and characterization of delaminated iron –pillared clay with meso- microporous structure". Microporous and Mesoporous Materials. **88**: 8- 15.

Zhang J., Jiang C., Figueiró Longo J. P., Bentes Azevedo R., Zhang H., Muehlmann L. A., (2018) "An updated overview on the development of new photosensitizers for anticancer photodynamic therapy". Acta Pharmaceutica Sinica B. **8**(2): 137- 146.

Zhang L., Chen J., Yu W., Zhao Q., Liu J. (2018) "Antimicrobial nanocomposites prepared from montmorillonite/Ag^{+}/ Quaternary Ammonium Nitrate". J.Nanomater. **2018**: 1–7.

Zhang R., Hummelgrd M., G.Lv, Olin H. (2011) "Realtime monitoring ofthe drug release of rhodamine B on graphene oxide". Carbon. **49**:1126–1132

Zhang R. R., Wu C. L., Tong L. L., Tang B., Xu Q. H. (2009) "Multifunctional Core-Shell Nanoparticles as Highly Efficient Imaging and Photosensitizing Agents". Langmuir. 25(17): 10153-10158.

Zhao D., Yang Y., and Guo X. (1995) "Synthesis and characterization of hydroxyl-CrAl pillared clays". Zeolites. **15**: 58- 66.

Zhow Q. (2010) "Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonite". Chemosphere. **78**: 688-694.

Zhu L. W., Wan L. S., Jin J., Xu Z. K. (2013) "Honeycomb porous films prepared from porphyrin-cored star polymers: submicrometer pores induced by transition of monolayer into multilayer structures". J. Phys. Chem. C. **117**(12): 6185-6194.