

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences chimie

Spécialité : chimie organique

Thème

Synthèse et caractérisation du nanocomposite PANI/Mag-Na et son application dans l'élimination des polluants organiques par adsorption.

Présenté par :

- Naimi Ahlem Hiba
- Touil Aya Khadidja

Soutenu le : 29/06/2022

Devant le jury composé de :

Présidente	M.Chabani	MCB Université de Saida
Examinatrice	M. Ayat	MCA Université de Saida
Examinatrice	S.Miloudi	MCB Université de Saida
Encadrante	N.Boutaleb	MCB Université de Saida

Année universitaire 2021/2022

Dédicace 1

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

- A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère souci houria.*

- A mon adorable petite sœur meryouma qui sait toujours comment procurer le bonheur pour toute la famille. A mes chères sœurs Soumia et Aicha et mes frères Bassam et Boumediene qui n'ont pas cessé de me conseiller, m'encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.*

- A ma tante S. fafa et mes cousines I. imene , I. saadia ,I. keto et I. amira ,
Merci pour leurs amours et leurs encouragements.*

- Sans oublier ma chère binôme mon amie aya khadidja pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

- À mes meilleures amies, ikram et kheira , qui m'ont toujours encouragée et qui me souhaitent plus de succès.*

Merci !

Ahlem Hiba

Dédicace 2

- *Au nom d'Allah, le tout miséricordieux, le très miséricordieux.*
- *Je dédie du fond de mon cœur ce modeste travail : Aux personnes les plus chères du monde, ma mère BELKHIR Horria et mon père Miloud. A mes Frères Amine, Abiddine, Abderahmen, Djaafar.*
 - *A mes frères épouses A.Yasemine, A.Zineb, B.Mana.*
- *A mes neveux Jawed, Yacine, Ines, Alaa, Mohamed, Mustapha, Ishak.*
 - *A tous les familles TOUIL et BELKHIR.*
- *A mon cher ami et binôme :NAIMI Ahlem Hiba pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*
 - *A tous mes amis : H. Ikram, A. Kheira.....*

Merci !

Aya Khadidja

Remerciement

Nous tenons à remercier en premier lieu le Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la santé pour achever ce travail. Nous voulons tout d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à M^{me} « BOUTALEB Nadia » notre encadrante, qui a dirigé notre travail; ses conseils et ses commentaires précieux nous ont permis de surmonter nos difficultés et de progresser dans notre mémoire de fin d'étude.

Nous adressons nos vifs remerciements à M^{me}. M. CHABANI, Maitre de conférences B à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour l'honneur de présider se jury, qu'elle soit assurée de notre profonde reconnaissance. Nous remercions très sincèrement M^{me}. M. AYAT, Maitre de conférences A à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.

Nous remercions très sincèrement M^{me}. S. MILOUDI, Maitre de conférences B à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honoré de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire.

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche chimie (M^{me} .BOUDALI .Soumia, M^r.BEDOU.Farouk). Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participées, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.

Liste des abréviations

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium.

APS : Persulfate d'ammonium (NH₄)₂S₂O₈.

PANI : Polyaniline.

PANI/Mag-Na : Nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mag-Na.

NaCl : Chlorure de sodium.

HCl : Acide chlorhydrique.

NH₄OH : Solution Ammoniacale.

AgNO₃ : Nitrate d'argent.

UV : Ultra-violet.

DRX : Diffraction des Rayons.

FT-IR : Infrarouge à Transformé de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

λ : Longueur d'onde (nm).

BM : Bleu de méthylène.

VM : Violet de méthyle.

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques.

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques.

HOMO : Highest occupied molecular orbital.

LUMO : Lowest unoccupied molecular orbital.

TO : tétraédrique – octaédrique.

TOT : tétraédrique – octaédrique – tétraédrique.

TOTO : tétraédrique – octaédrique – tétraédrique – octaédrique.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les différents domaines d'application de PANI	7
Tableau I.2 : principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	20
Tableau I.3 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité activités.....	38
Tableau I.4 Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité activités.....	56
Tableau II.1 : Tableau des produits chimiques utilisés	74
Tableau III.1 : Résumer ces résultats sous forme de tableau	93
Tableau III.2 : Les paramètres d'adsorption de BM sur le PANI/Mag-Na selon les modèles de Langmuir et Freundlich	100
Tableau III.3 : Les paramètres d'adsorption de MV sur le PANI/Mag-Na selon les modèles de Langmuir et Freundlich.....	101
Tableau III.4 : Etude cinétiques de l'adsorption de BM sur le PANI/Na.....	102
Tableau III.5 : Etude cinétiques de l'adsorption de VM sur le PANI/Na.....	103

Liste des figures

Figure I.1 : Formules topologiques des principaux polymères conducteurs électroniques à système conjugué	7
Figure I.2 : Structure de la bande de gap des polymères conducteurs	8
Figure I.3 : Echelle de conductivité des PCI Comparaison avec des matériaux inorganique	9
Figure I.4 : Schéma du mécanisme de dopage protonique de la Polyaniline	11
Figure I.5 : Motifs du PANI à l'état réduit et oxydé.....	13
Figure I.6 : Structure de la Leucoéméraldine base.....	14
Figure I.7 : Structure de l'Éméraldine base	14
Figure I.8 : Structure de la Pernigraniline	14
Figure I.9 : Schéma de la polymérisation chimique de l'Aniline	16
Figure I.10 : Schéma d'une cellule électrochimique	17
Figure I.11 : Schéma du dopage oxydant de la Polyaniline	18
Figure I.12 : Schéma du dopage protonique de la Polyaniline	18
Figure I.13 : Schéma illustratif d'un matériau composite	21
Figure I.14 : Représentation schématique des différents types de matrices	21
Figure I.15 : Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites polymère/argile.....	24
Figure I.16 : Représentation schématique des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillet	25
Figure I.17 : Les différents modes de réalisation des nanocomposites	26
Figure I.18 : Principe de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire	27

Figure I.19 : Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution	27
Figure I.20 : Elaboration des nanocomposites par voie directe en masse	28
Figure I.21 : Structure de l'Alumine	30
Figure I.22 : Structure cristalline de carbure de silicium.....	31
Figure I.23 : utilisation de carbure de silicium dans les réactions catalytiques	33
Figure I.24 : Structure de la couche tétraédrique	33
Figure I.25 : Structure de la couche octaédrique	33
Figure I.26 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO	34
Figure I.27 : Modèle schématique de la couche de kaolinite	35
Figure I.28 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT	35
Figure I.29 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	36
Figure I.30 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO	38
Figure I.31 : Configurations possibles de l'interface.....	39
Figure I.32 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	40
Figure I.33 : Classification des isothermes d'adsorption	41
Figure I.34 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	49
Figure I.35 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.....	50
Figure I.36 : Zéolite	51
Figure I.37 : Structure élémentaire des zéolithes.....	52

Figure I.38 : Perle de gel de silice.....	53
Figure I.39 : Surface du gel de silice sec et hydraté.....	53
Figure I.40 : Le charbon actif	54
Figure I.41 : Structure de Colorant azoïque	56
Figure I.42 : Structure de colorant triphénylméthane	57
Figure I.43 : Structure de colorant anthraquinone	57
Figure I.44 : Structure de colorant indigoïde.....	58
Figure I.45 : Structure de colorant nitré	58
Figure II.1 : Organigramme de préparation du Renfort Mag-Na	78
Figure II.2 : Schéma de synthèse du nanocomposite PANI Mag-Na.....	79
Figure II.3 : Solutions diluées du Bleu de Méthylène.....	80
Figure II.4 : Solutions diluées du Violet de Méthyle.....	80
Figure II.5 : Spectre UV-Visible du bleu de méthylène.....	80
Figure II.6 : Spectre UV-Visible du violet de méthyle	80
Figure II.7 : courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	85
Figure II.8 : courbe d'étalonnage du méthyle violet	81
Figure II.9 : Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 32220 UV	83
Figure II.10 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono-faisceau à monochromateur	85
Figure II.11 : Spectromètre infrarouge a transformé de fourier (FT-IR) Bruker Alpha	85
Figure II.12 : Schéma d'un spectromètre infra-Rouge à transformée de Fourier.....	86
Figure II.13 : Diffractomètre de rayons X Bruker Apex CCD.....	87

Figure II.14: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	88
Figure II.15 : Microscope électronique à balayage SUPRA VP-500	88
Figure III.1 : Spectres FT-IR du PANI, Mag-Na, et du Nanocomposite PANI/Mag-Na	92
Figure III.2: Spectre DRX du PANI, Mag-Na et du nanocomposite PANI/Mag-Na	94
Figure III.3 : Images MEB du PANI, Mag-Na, et du nanocomposite PANI /Mag-Na	95
Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur le nanocomposite PANI/Mag-Na.....	96
Figure III.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du MV sur le nanocomposite PANI/Mag-Na.....	97
Figure III.6 : Effet de la concentration de l'adsorbat "BM/ou/VM" sur la quantité adsorbée à l'équilibre	98
Figure III.7 : Effet du pH de milieu sur la quantité adsorbée à l'équilibre	99
Figure III.8 : Isotherme de Langmuir du BM.....	99
Figure III.9 : Isotherme de Freundlich du BM	99
Figure III.10 : Isotherme de Langmuir du VM	101
Figure III.11 : Isotherme de Freundlich du VM.....	101
Figure III.12 : Etude cinétique du pseudo ordre 1 du BM	102
Figure III.13 : Etude cinétique du pseudo ordre 2 du BM	102
Figure III.14 : La cinétique du pseudo ordre 2 de PANI/Mag-Na de BM.....	103
Figure III.15 : La cinétique du pseudo ordre 2 de PANI/Mag-Na de VM.....	103

Résumé

Dans ce travail, nous avons synthétisé un nanocomposite à matrice Aniline par polymérisation chimique oxydative in-situ, en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant. En premier on a synthétisé le renfort Mag-Na . En second nous avons synthétisé le nanocomposite PANI/Mag-Na. Ce dernier a été caractérisé par (FT-IR), (DRX) et (MEB). L'analyse FT-IR montre une forte interaction entre le renfort utilisé et la matrice polymère ce qui augmente leurs stabilités puis, l'analyse (DRX) confirme l'intercalation du polymère entre les feuillets du renfort et la (MEB) confirme la bonne dispersion homogène de la matrice du polymère dans l'espace interplanaire du renfort, ce qui confirme que le nanocomposite a été obtenu avec succès. En outre, nous avons étudié l'adsorption de deux colorants "le bleu de méthylène" et le "violet de méthyle" par le nanocomposite PANI/Mag-Na. L'adsorption a été réalisée dans des conditions expérimentales bien déterminées. Le polluant BM s'est adsorbé sur l'adsorbant selon le modèle de Langmuir par ailleurs l'adsorption du VM a suivie le modèle de Freundlich. Le pH et le temps semblent avoir d'effet notoire sur l'adsorption des deux colorants par l'adsorbant PANI/Mag-Na. L'étude de la cinétique a révélé que l'adsorption de bleu de méthylène et violet de méthyle sur l'échantillon suit le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

Mots-clés : Nanocomposites , polymères conducteurs, polymérisation, Aniline, Adsorption ; Mag-Na , PANI/Mag-Na .bleu de méthylène ,violet de méthyle .

Abstract

In this work, we synthesized Aniline matrix nanocomposite by in-situ oxidative chemical polymerization, using ammonium persulfate as oxidant. First we synthesized the Mag-Na reinforcement. Second, we synthesized PANI/Mag-Na nanocomposite. The latter was characterized by FT-IR, DRX and (MEB). The FT-IR analyze show a strong interaction between the reinforcement used and the polymer matrix which increases their stability then the analysis (DRX) confirms the intercalation of the polymer between the sheets of the reinforcement and recently (MEB) confirms the good homogeneous dispersion of the polymer matrix in the interplanar space of the Maghnite, which confirms that the nanocomposite has been obtained successfully. In addition, we studied the adsorption of two dyes called methylene blue and methyl violet by PANI/Mag-Na nanocomposite. The adsorption was under well-determined experimental conditions. The two pollutants have been adsorbed by PANI/Mag-Na according to the Langmuir and Freundlich models respectively. Moreover, time, concentration and pH and seem to have a noticeable effect on the adsorption of methylene blue and methyl violet by the PANI/Mag-Na adsorbent. The kinetic study revealed that the adsorption of methylene blue and methyl violet on the sample follows the pseudo-second order kinetic model.

Keywords: Nanocomposites, conductive polymers, polymerization, Aniline, Adsorption; Mag-Na , PANI/Mag-Na . methylene blue , methyl violet .

الملخص

في هذا العمل ، قمنا بتصنيع مركبات متناهية الصغر بمصفوفة الأنيلين عن طريق البلمرة الكيميائية المؤكسدة في الموقع ، باستخدام بيرسلفات الأمونيوم كمؤكسد. أولاً قمنا بتجميع تعزيز Mag-Na. ثانياً ، قمنا بتصنيع مركب نانوي PANI / Mag-Na. وقد تميزت الأخيرة بـ (UV-vis) ، (FT-IR) ، (DRX) ، (MEB). تظهر تحليلات UV-vis و FT-IR تفاعلاً قوياً بين التعزيز المستخدم ومصفوفة البوليمر مما يزيد من ثباتها ، ثم يؤكد التحليل (DRX) على إقحام البوليمر بين ألواح التسليح ومؤخرًا (MEB) يؤكد تشتت متجانس جيد لمصفوفة البوليمر في الفضاء بين الكواكب في Maghnite ، مما يؤكد أن المركب النانوي قد تم الحصول عليه بنجاح. بالإضافة إلى ذلك ، درسنا امتزاز صبغتين تدعى ميثيلين أزرق وبنفسجي ميثيل بواسطة PANI / Mag-Na nanocomposite ، وكان الامتزاز تحت ظروف تجريبية محددة جيدًا. يتم امتصاص الملوثات وفقاً لنموذج Langmuir و Freundlich لـ PANI / Mag-Na ، علاوة على ذلك ، يبدو أن الأس الهيدروجيني والوقت لهما تأثير ملحوظ على امتزاز الميثيلين الأزرق والبنفسجي الميثيل بواسطة مادة الامتصاص PANI / Mag-Na. كشفت الدراسة الحركية أن امتزاز الميثيلين الأزرق والبنفسجي على العينة يتبع النموذج الحركي من الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات المفتاحية: المركبات النانوية ، البوليمرات الموصلة ، البلمرة ، الأنيلين ، الامتزاز ؛ PANI / Mag-Na ، Mag-Na. ميثيلين أزرق ، ميثيل بنفسجي.

TABLE DES MATIERES

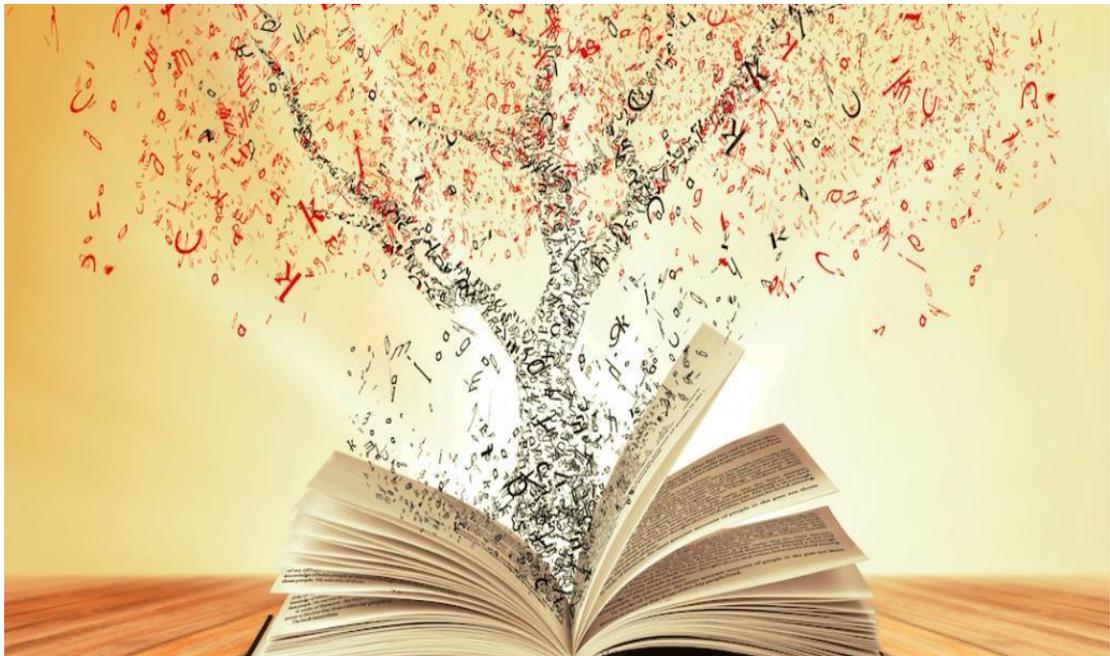


Table des matières

INTRODUCTION GENARALE

INTRODUCTION GENARALE 1
 Références bibliographiques 4

**CHAPITRE I
 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

I.1. INTRODUCTION..... 6
 I.2. POLYMERES CONDUCTEURS..... 6
 I.2.1 STRUCTURE DES POLYMERES CONDUCTEURS..... 7
 I.2.1.1. Structure Chimique 7
 I.2.1.2. Structure électronique 8
 I.2.2. TYPES DES POLYMERES CONDUCTEURS 9
 I.2.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI) 9
 I.2.2.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)..... 9
 I.2.3. SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS 10
 I.2.3.1. Synthèse par voie chimique 10
 I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique 10
 I.2.4. DOPAGE DES POLYMERES CONDCTEURS 11
 I.2.4.1. Dopage chimique 11
 I.2.4.2. Dopage électrochimique 12
 I.2.5. APPLICATION DES POLYMERES CONDUCTEURS..... 12
 I.3. LA POLYANILINE 13
 I.3.1. SYNTHESE DE LA POLYANILINE 15
 I.3.2.1. Synthèse chimique 15
 I.3.2.2. Synthèse électrochimique 16

I.3.3. DOPAGE DU PANI	17
I.3.3.2. Dopage acide	18
I.3.3.3. Dopage électrochimique	19
I.3.4. APPLICATION DE LA POLYANILINE	19
I.4. NANOCOMPOSITE HYBRIDE.....	20
I.4.1. DÉFINITION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE	21
I.4.1.1. Matrice	22
I.4.1.2. Renfort	22
I.4.2. ORIGINE DES NANOCOMPOSITES	23
I.4.2.1. Nanocomposites naturels	23
I.4.2.2. Nanocomposite synthétique	23
I.4.3. TYPES DES NANOCOMPOSITES	23
I.4.4. CLASSIFICATION DES NANOCOMPOSITES	25
I.4.4.1. Classification suivant la nature de la matrice	25
I.4.4.2. Classification suivant la nature de renfort.....	25
I.4.5. PROCEDE D'ELABOTATION DE NANOCOMPOSITE POLYMERE/ARGILE	26
I.4.5.1 La polymérisation in-situ	27
I.4.5.2. Mélange direct en solution	28
I.4.5.3. Mélange dans le polymère fondu.....	29
I.4.6. PROPROETES DES NANOCOMPOSITES	29
I.4.6.1. Propriétés thermiques	29
I.4.6.2. Propriétés barrière.....	30
I.5.1. APPLICATION DES NANOCOMPOSITES	30
I.5. LES SUPPORTS	30
I.5.1. L'ALUMINE	31
I.5.2. LE CARBURE DE SILICIUM.....	31

I.5.3. L'ARGILE	33
I.5.3.2. Classification des minéraux argileux	34
I.6. ADSORPTION	37
I.6.1. GÉNÉRALITÉ	37
I.6.2. Définition du phénomène d'adsorption	38
I.6.3. Types d'adsorption	38
I.6.3.1. Adsorption physique (physisorption)	39
I.6.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	39
I.6.5. INTERFACE D'ADSORPTION.....	39
I.6.6. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION.....	40
I.6.7. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	41
I.6.7.1. Effet de la nature de l'adsorbat	41
I.6.7.2. Effet de la nature de l'adsorbant	41
I.6.7.3. Effet de la concentration	42
I.6.7.4. Effet du pH.....	42
I.6.7.5. Orientation des molécules	42
I.6.7.6. Effet de la température.....	42
I.6.7.7. Surface spécifique.....	42
I.6.7.8. Effet de la polarité	43
I.6.7.9. Effet des ions adsorbés (ou mélange)	43
I.6.7.10. La vitesse d'adsorption.....	43
I.6.8. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	43
I.6.8.1. Classification des isothermes d'adsorptions	43
I.6.9. APPLICATIONS DE L'ADSORPTION	45
I.6.10. MODELISATION DE L'ADSORPTION	45
I.6.10.1. Capacité d'adsorption	45
I.6.10.2. Le modèle simple de Langmuir.....	46

I.6.10.3. Modèle de Freundlich	48
I.6.10.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption	49
I.6.10.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	49
I.6.10.4.2. Modèle de pseudo-second ordre	50
I.7. ADSORBANTS	51
I.7.1. LES ZÉOLITES.....	52
I.7.2. L'ARGILE.....	53
I.7.3. LE GEL DE SILICE	53
I.7.4. LES ADSORBANT Á BASE POLYMÈRE.....	54
I.7.5. LE CHARBON ACTIF.....	54
I.8. POLLUANTS	55
I.8.1. POLLUANT DE SOURCE INDUSTRIELLE	55
I.8.2. LES POLLUANTS ORGANIQUES	55
I.8.2.1. Les colorants	55
I.8.2.1.1. Définition d'un colorant.....	56
I.8.2.2. Classification des colorants.....	56
I.8.2.2.1 Classification chimique.....	56
I.8.2.3. Application et utilisation des colorants.....	59
I.8.4. POLLUANTS INORGANIQUE	59
Références bibliographiques	60

<p>CHAPITRE II MATERIALS ET METHODES</p>
--

II.1. INTRODUCTION	73
II.2. PRODUITS UTILISÉS	73
II.3. SYNTHESSES EFFECTUÉES	75
II.3.1. Préparation du renfort (modification de la maghnite)	75
II.3.2. Synthèse du nanocomposite	77

II.4. ADSORPTION	78
II.4.1. Préparation des solutions diluée des colorants	78
II.4.2. Détermination de la longueur d'onde maximale (λ_{max})	79
II.4.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage	79
II.4.4. Etude expérimentale de l'adsorption des colorants Bleu de méthylène et violet méthyle	80
II.5. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....	81
II.5.1. Spectroscopie Ultra-violet Visible "UV-Visible"	81
II.5.1.1. Principe	82
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier "FT-IR"	83
II.5.2.1. Principe	84
II.5.3. Diffraction des rayons X "DRX"	85
II.5.3.1. Principe	86
II.5.4. Microscopie électronique à balayage "MEB"	87
Références bibliographiques	88

<p>CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION</p>

III.1. INTRODUCTION	89
III.2. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES PANI/Mag-Na	90
III.2.1. Analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FT-IR)	90
III. 2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	92
III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"	93

III.3. ETUDE DE L'ASORPTION DU "BM" ET "VM" SUR LE NANOCOMPOSITE "PANI/Mag-Na"	94
III.3.1. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION	94
III.3.1.1. Influence du temps de contact	94
III.3.1. 2. Influence de la concentration de l'adsorbat "BM" ou "VM"	95
III.3.1. 3. Influence du pH sur l'adsorption du "BM" ou "VM"	96
III.3.2. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PANI/Mag-Na	97
III.3.2.1. Modèle d'adsorption de Langmuir.....	97
III.3.2.2. Modèle d'adsorption de Freundlich	97
III.3.3. CINETIQUE D'ADSORPTION.....	100
III. 3.3.1. Colorant BM	101
III.3.3.2. Colorant VM.....	102
Références bibliographiques	104

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES
--

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	106
--	------------

INTRODUCTION GÉNÉRALE



INTRODUCCION GENERALA

La pollution de l'eau causée par les métaux toxiques et les composés organiques reste un problème environnemental et public sérieux. Les colorants, les ions des métaux lourds et les composés aromatiques (y compris les dérivés phénoliques et les composés aromatiques polycycliques) se retrouvent souvent dans l'environnement en raison de leur large utilisation industrielle [1,2]. Ils sont des contaminants communs dans les eaux usées et beaucoup d'entre eux sont connus par leurs caractères toxiques et cancérigènes. Par conséquent, l'élimination de ces polluants des eaux usées a été une préoccupation environnementale importante pour minimiser la pollution de l'eau et du sol [3].

Les polluants organiques les plus répandus sont: les colorants, les phénols, les hydrocarbures, les détergents et les pesticides qui forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques proviennent des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, le charbonnage, les synthèses organiques industrielles, la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie du textile, et l'industrie de la pâte à papier, etc [4].

Dans cette étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau telque: le bleu de méthylène et le violet de méthyle qui sont des polluants très répandus dans de nombreux effluents industriels on les trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetière et de préparation de peinture.

Généralement, le processus de: filtration membranaire, précipitation, coagulation, traitement biologique, adsorption, échange d'ions, processus électrochimique, la dégradation photocatalytique et l'ozonation sont des candidats adéquats pour tel but [5,6]. De plus, le traitement par adsorption est la méthode la plus efficace offrant la simplicité dans l'emploi, la flexibilité et le faible coût [7].

Par conséquent, ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Aujourd'hui, il est difficile d'ignorer l'apport des matériaux nanocomposites dans les développements de nouveaux procédés de traitement des eaux usées, un domaine qui est voué à une forte expansion compte tenu des enjeux environnementaux et de santé publique.

L'utilisation des nanocomposites à base de matrices organiques comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ces matériaux, par leur bonne résistance mécanique et chimique et par leurs propriétés électrochimiques et redox [8].

Parmi les matrices organiques les plus employées, la polyaniline (PANI) est le polymère conducteur le plus populaire à cause de ces caractéristiques attrayantes: une bonne stabilité environnementale, un simple procédé de synthèse, une capacité de dopage avec les acides protoniques et une conductivité électrique importante .

L'élaboration de nanocomposites polymère/argile est une activité qui suscite un intérêt sans cesse grandissant et dont les résultats pourraient élargir le champ d'application des polymères conducteurs car ils permettent de combiner les propriétés du matériau inorganique avec celles du polymère menant à des matériaux aux propriétés physiques et structurales améliorées (mécaniques, électriques, optiques) ou nouvelles (retardateur de feu ou effet barrière) pour des applications pertinentes [9,10].

Ainsi, l'incorporation de particules inorganiques dans la matrice polymère permet d'obtenir des propriétés que le polymère ne pourrait présenter seul, dont les argiles (silicates lamellaires) sont les nanocharges qui ont reçu les plus vifs intérêts de la part de la communauté scientifique [11,12].

Dans notre étude nous avons utilisé l'argile comme agent de renforcement dans la matrice du (PANI). Les recherches scientifiques actuelles à base d'argile présente un grand intérêt dans l'industrie, elles reposent sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle telle que les argiles montmorillonitiques. Vu leurs couts relativement faibles, leurs facilite de dispersion et leurs orientations dans les matrices polymères pour la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des argiles.

Ainsi les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et leurs applications augmentent sans cesse. L'utilisation des argiles dans le processus d'adsorption est également très sollicitée car elles présentent une forte capacité d'adsorption due essentiellement à leur grande surface spécifique. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des effluents [13-15].

L'objectif principal de notre étude consiste à la synthèse et la caractérisation d'un nanocomposite PANI/Mag-Na et son application dans l'élimination de polluants organiques tels que le bleu de méthylène et le méthyle violet par adsorption.

Ce travail est structuré en trois chapitres:

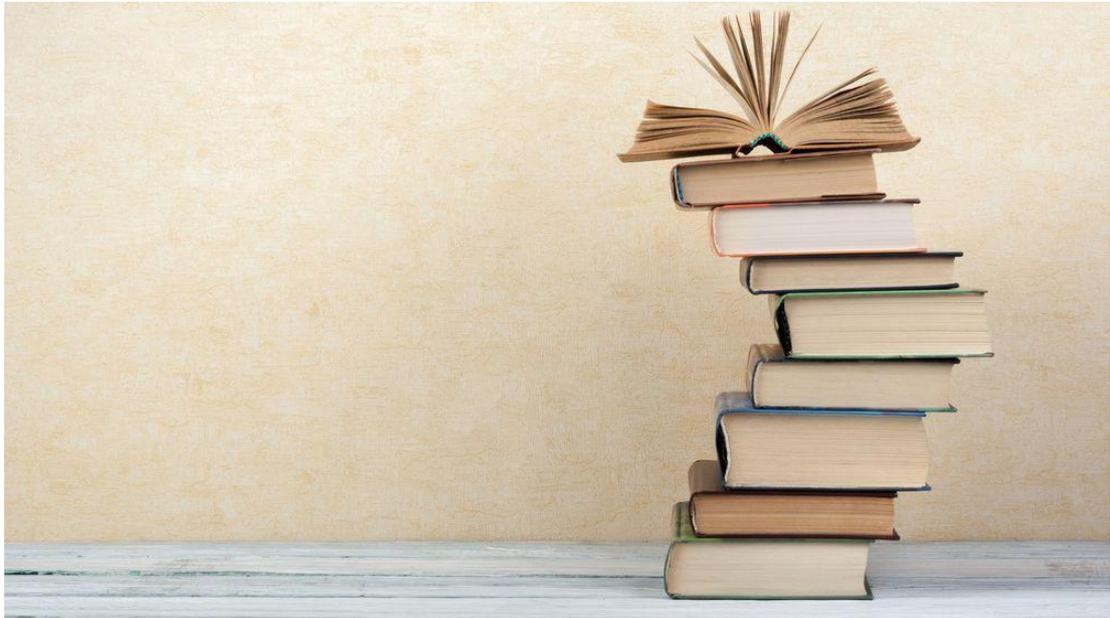
- Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique portant des généralités sur les polymères à systèmes conjugués tel que la polyaniline, puis une description des nanocomposites et de l'argile utilisée comme renfort, ensuite un aperçu sur l'adsorption et les adsorbants en particulier a base polymère utilisé dans l'élimination des polluants organiques tels que les colorants
- Le second chapitre présente la partie expérimentale, il est réparti comme suit:
 - ▶ La description des produits utilisés, des techniques expérimentales d'activation de l'argile, le protocole expérimentale de synthèse du nanocomposite (PANI/Mag-Na) et au procédé d'adsorption.
 - ▶ l'exposition des techniques expérimentales de caractérisation du nanocomposite synthétisé tels que : la spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis) utilisée pour l'étude de l'adsorption.
- Le troisième chapitre est consacré à :
 - ▶ La discussion des résultats de caractérisation du nanocomposites PANI/Mag-Na par les techniques d'analyse citées auparavant.
 - ▶ La discussion des résultats de l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène et du violet de méthyle par PANI/Mag/Na.
- Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de notre étude.

Références bibliographiques:

- [1] Collins, P. J., Dobson, A. D. Field, J. A., Kotterman, M. J., (1996) Oxidation of anthracene and benzo[a]pyrene by laccases from *Trametes versicolor* Appl. Environ. Microbiol. 62, 4563.
- [2] Hüttermann , A., Johannes, C., Majcherczyk, A., (1998), Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by laccase of *Trametes versicolor*. Enzyme Microb. Technol. 22, 335.
- [3] Ali, H. (2010) Biodegradation of synthetic dyes-a review. Water, Air and Soil Pollution.213, 251.
- [4] Marchand, M., (1989) La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiquesynthèse bibliographique, Revue des Sciences de l'Eau, 2, 229-264.
- [5] Dashtian, K., Ghaedi, M., Mokhtari, P., Purkait, M. K., (2016) Rahimi, M. R., Removal of methyl orange by copper sulfide nanoparticles loaded activated carbon: Kinetic and isotherm investigation. Journal of Molecular Liquids. 219 ,299-305.
- [6] Asfaram, A., Hajati, S., Ghaedi, M., Goudarzi, A., Purkait, M.K., Rezaeinejad, M., (2015) Rapid removal of Auramine-O and Methylene blue by ZnS: Cu nanoparticles loaded on activated carbon: A response surface methodology approach. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 53 80-91.
- [7] Crini, G. (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. Bioresour. Technol., 97, 1061-1085.
- [8] Paasch, G. (2001) Synth. Met., 119; 233–234.
- [9] Belmokhtar, A., Benyoucef. A., Djafri, F., Maaza, L. (2021) Evaluation of the influence of Al₂O₃ nanoparticles on the thermal stability and optical and electrochemical properties of PANI derived matrix reinforced conducting polymer composites. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 152, 109970.
- [10] Belardja, M.S., Benyoucef. A., Chouli, F., Djelad, H., Lafjah, M., (2020) “The influence of the addition of tungsten trioxide nanoparticle size on structure, thermal, and electroactivity properties of hybrid material-reinforced PANI”. Colloid and Polymer Science. 298 1455-1463.

- [11] Sari, I. and Yulizar, Y., (2017) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- [12] Theng, C., (2012) B.K.G. Chapter 7 - Polymer–Clay Nanocomposites. Developments in Clay Science. 4201-241.
- [13] Galai, K. Ghorbel-Abid, I. Trabelsi-Ayadi, M. (2010) Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent. Desalination. 256 (1-3) ,190-195.
- [14] Aleksey Vasiliev, Bradley Losey, Eugene Zlotnikov, Mary Addy, Ray Mohseni,. (2012) Adsorption of heavy metal ions on mesoporous silica-modified montmorillonite containing a grafted chelate ligand. Applied Clay Science. 59-60 ,115-120.
- [15] Anish Khan, Abdullah M. Asiri, Malik Abdul Rub, Naved Azum, Aftab Aslam Parwaz Khan, Sher Bahadar Khan, Mohammed M. Rahman, Imran Khan. Synthesis, characterization of silver nanoparticle embedded polyaniline tungsto phosphate nanocomposite cation exchanger and its application for heavy metal selective membrane. Composites Part B: Engineering. 45 (1) (2013) 1486-1492.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



I.1. INTRODUCTION

Ce chapitre introduit dans un premier temps des généralités sur les polymères conducteurs, leurs différentes voies de synthèse et leurs applications dans le domaine industriel, puis nous passons à la description des nanocomposites et à leurs diverses méthodes de élaboration , passant par la suite à la description des supports employés dans la synthèse de ces matériaux composites en particulier l'argile employé dans la présente étude, en fin nous décrivons l'essentiel du phénomène d'adsorption des polluants organiques.

I.2. POLYMERES CONDUCTEURS

Cette catégorie de polymères aussi appelée **polymères conjugués** se différencie des autres polymères par la présence d'un squelette riche en double liaisons par exemple le polyacétylène, ou en noyaux aromatiques telle que la polyaniline. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères usuels et les propriétés électriques des métaux.

L'histoire des polymères conjugués a commencé au début des années 1970 avec la découverte des propriétés de type métallique ($\sim 10^3$ S/cm) que présente le poly nitru de soufre $[(-S=N-)]$. Leur synthèse est véritablement née en 1977 à la suite des travaux de Mac Diarmid, A. J. Heeger, et H. Shirakawa [1]. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000 pour leurs rôles dans la découverte et le développement des polymères conducteurs électroniques.

L'imagination des chercheurs a permis la création de nombreux polymères stables ayant des propriétés électriques élevées. Ces polymères devraient présenter deux avantages par rapport aux matériaux inorganiques traditionnels utilisés comme conducteurs. La transformation d'un polymère conducteur en composants électriques et électroniques par moulage et autres techniques classiques employées pour les plastiques, est plus facile par rapport aux procédés métallurgiques utilisés pour les matériaux conducteurs inorganiques. Ainsi que, la légèreté et la flexibilité des matériaux polymères faciliteraient leurs utilisations et diminuerait leurs coûts.

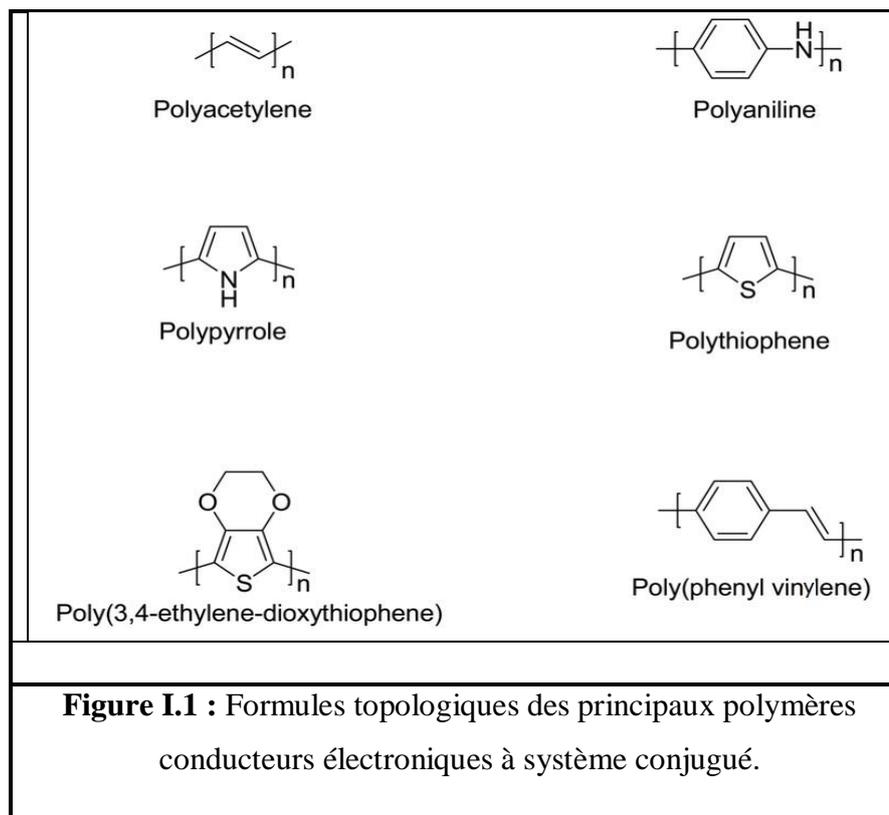
Dans les polymères conjugués deux types de liaison coexistent, des liaisons simples, de type **p**, assurant la cohésion du squelette carboné de la même manière que dans

les polymères saturés et des liaisons doubles, responsables de la rigidité des polymères et limitant leurs solubilités. La conduction électrique de ces polymères est basée sur l'existence d'un système d'électrons conjugués, soit le long de la chaîne principale, soit présent dans les chaînes latérales.

I.2.1 STRUCTURE DES POLYMERES CONDUCTEURS

I.2.1.1. Structure Chimique

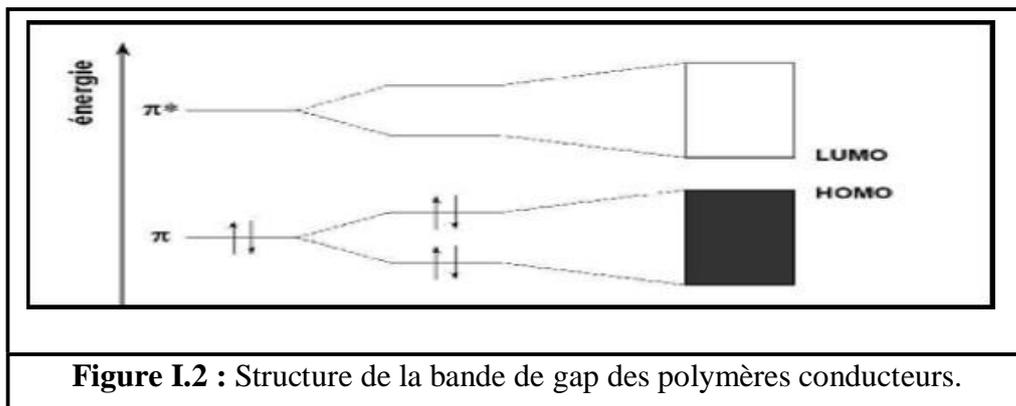
Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre les atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons. Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons π est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

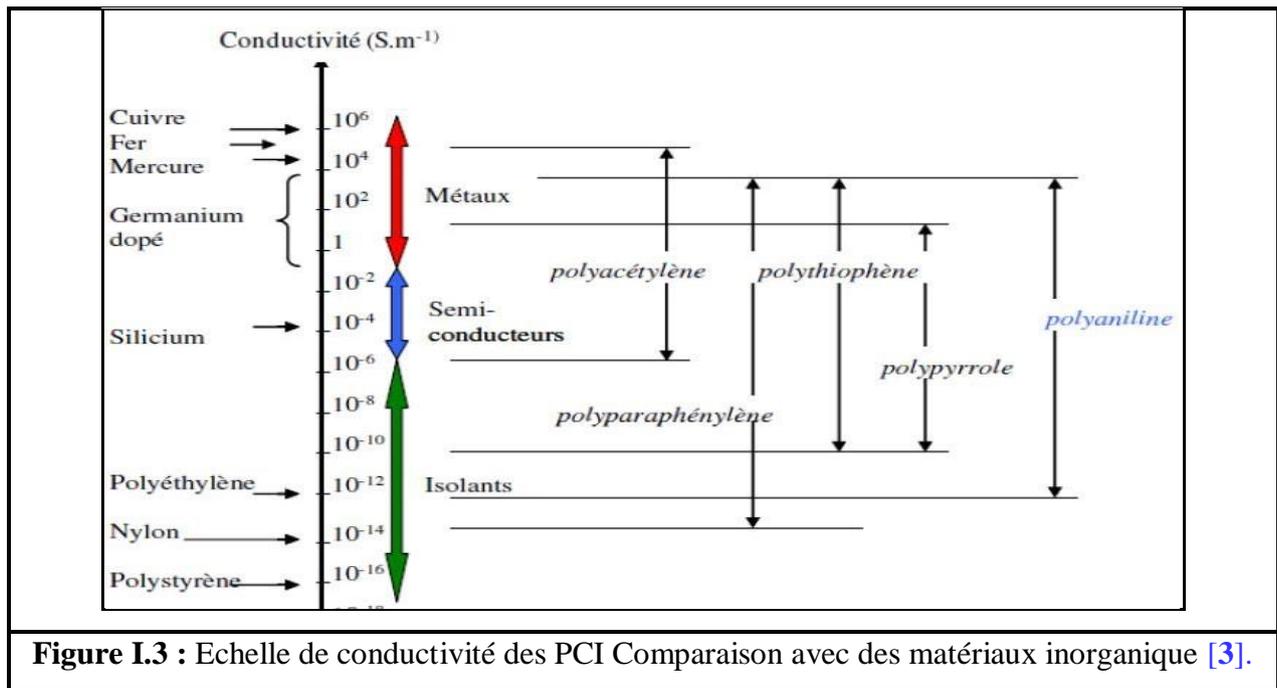


I.2.1.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues.

Pour un nombre infini de motifs [2]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) (Figure I.2). Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément la bande de gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1eV à 4eV environ.





I.2.2. TYPES DES POLYMERES CONDUCTEURS

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs électroniques :

- Les polymères conducteurs électroniques.
- Les polymères conducteurs ioniques.

I.2.2.1. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (Dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

I.2.2.2. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont appelés également composites conducteurs, ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées [3], soit de polymères conducteurs intrinsèques. Le polymère obtenu est chargé et sa conductivité est assurée par la percolation des particules introduites [4].

Ce type de composite trouve des applications dans les protections anticorrosion, les supports antistatiques ou encore les circuits imprimés.

I.2.3. SYNTHÈSE DES POLYMERES CONDUCTEURS

L'un des avantages que présentent ces polymères est leur facilité de production, ils peuvent principalement être obtenus soit par des méthodes de synthèse électrochimique ou chimiques dans des conditions acides.

La voie électrochimique est la plus favorisée pour ses conditions douces mais sont inconvénient c'est l'obtention de très faibles quantité de polymère tandis que la synthèse chimique conduit à des quantités considérable c'est pour cette raison qu'elle est appliquée à l'échelle industriel.

I.2.3.1. Synthèse par voie chimique

La synthèse des polymères conducteurs par voie chimique est réalisée en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs avec un contrôle des paramètres de synthèse. La concentration, la composition du catalyseur, le solvant, la température et la présence d'humidité jouent un rôle très important sur la structure et les propriétés du composé obtenu sous forme de poudre ou de films [5]. Cette voie chimique présente l'avantage de synthétiser des quantités considérables de polymères conducteurs et elle est peu couteuse [6]. Par contre elle présente l'inconvénient de la mal définition de la composition chimique et la structure des polymères [7].

I.2.3.2. Synthèse par voie électrochimique

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, la déposition du polymère in-situ se fait directement sur l'électrode éliminant ainsi les problèmes de mise en œuvre. La voie électrochimique offre aussi la possibilité de contrôler de l'épaisseur du film (de quelques dizaines de nanomètres à quelques millimètres), la morphologie et le degré de dopage du polymère en agissant sur la quantité de la charge passée lors de la polymérisation. En plus, la polyaniline est simultanément oxydée vers son état dopé lors de la croissance du film.

Cependant, seules de faibles quantités de matière peuvent être synthétisées par cette méthode (limitant son usage à l'échelle industrielle). C'est pourquoi, nous nous intéresserons plutôt à la polyaniline issue de la polymérisation par voie chimique.

I.2.4. DOPAGE DES POLYMERES CONDCTEURS

Afin d'améliorer la conductivité électrique de ces polymères, on a recours au dopage. Le dopage consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses d'électrons pour un dopage de type "p" réalisé par des oxydants ou donneuses d'électrons pour un dopage de type "n" réalisé par des réducteurs au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. Il est généralement obtenu par des réactions d'oxydoréductions ou acido-basiques, avec peu ou pas de dégradation de la structure du polymère [8]. Ainsi, des charges électriques apparaissent sur les chaînes polymériques et la conductivité augmente fortement. Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées dopants ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité de ces chaînes polymères assurant ainsi l'électro neutralité de l'ensemble, les matériaux conducteurs ainsi dopés sont de type poly(radical-cation) ou poly(radical-anion) et présentent dans certain cas une conductivité quasi-métallique.

Il existe deux types de dopage:

I.2.4.1. Dopage chimique

Ce type de dopage peut être soit protonique en employant des acides inorganiques forts comme H_2SO_4 ou HCl présentant l'avantage d'une plus grande souplesse d'utilisation à cause du grand nombre de dopants qui peuvent être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Cependant ce dopage conduisait à des poudres infusibles, insolubles dans les solvants usuels et de conductivité n'excédant pas quelques dizaines de S/cm [9], Soit de type redox en utilisant un oxydant ou un réducteur.

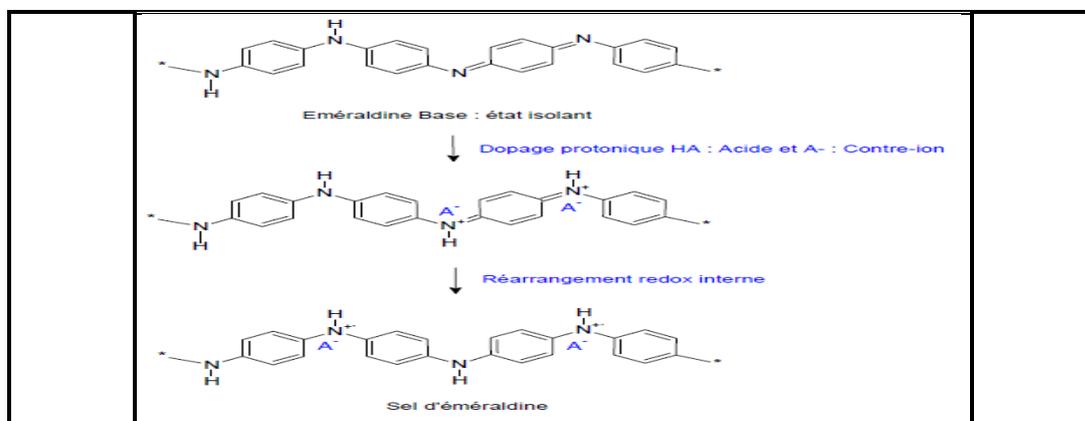


Figure I.4 : Schéma du mécanisme de dopage protonique de la Polyaniline [9].

I.2.4.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique s'effectue par oxydation anodique ou réduction cathodique, en présence d'un électrolyte contenant une source de contre-ions [10]. Il est utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère semi-conducteur. Dans ce type de dopage, l'électrode injecte la charge redox dans le polymère conducteur, alors que les ions diffusent à travers la structure polymère de l'électrolyte pour compenser la charge électronique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre-électrode [11,12].

I.2.5. APPLICATION DES POLYMERES CONDUCTEURS

Le champ d'applications possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentre actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport de signal électrique, la peinture anti corrosion, les panneaux solaires....

I.2.5.1. Matériaux d'électrodes dans les générateurs électrochimiques

Le polymère le plus utilisé dans les générateurs électrochimique est essentiellement le polyacétylène, en raison de la grande surface spécifique ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) liée à la porosité du matériau ainsi que son potentiel d'oxydoréduction important (de 1V à 3V).

Le principe consiste à doper l'une des électrodes avec des ions positifs (Li^+ par exemple) et l'autre avec des ions négatifs (ClO^- par exemple) dans une cellule appropriée [13], ce qui provoque une différence de potentiel entre les deux électrodes. L'énergie massique d'une telle batterie semble raisonnable (40 à 100W/kg), et sa puissance massique serait très intéressante (1KW/kg).

I.2.5.2. Transport électrique

L'avantage d'un polymère conducteur par rapport aux métaux (conducteurs classiques) pour le transport électrique réside dans sa densité proche de 1 (comparée à 8,9 pour le cuivre). On peut donc envisager des câbles légers, particulièrement intéressantes pour le transport électrique au fond des mers ou pour tout matériel embarqué (automobile, avion et satellite) [14].

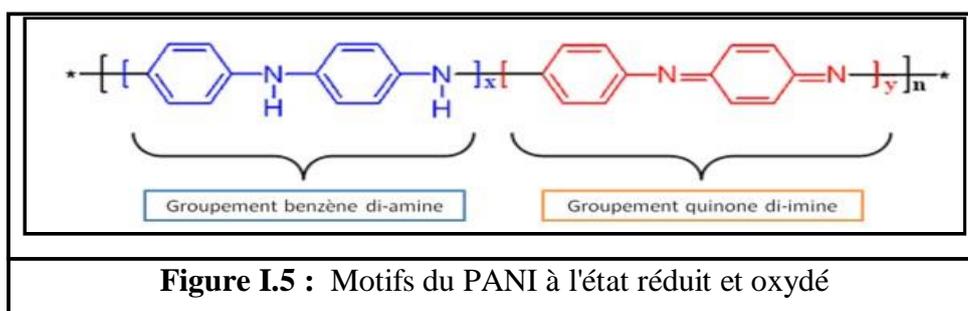
I.2.5.3. Electrochromisme

La plupart des polymères organiques conducteurs montrent un changement de couleur en fonction de leur degré d'oxydoréduction. A titre d'exemple, on peut citer le polythiophène, une simple variation de potentiel électrique conduit à un changement de couleur du film mince qui passe de la couleur bleu nuit à la couleur rouge brique. Les caractéristiques obtenues ont permis d'envisager la mise au point des écrans plats pour affichage ou pour télévision.

I.3. LA POLYANILINE

La polyaniline a été découverte il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [15]. Pour la première fois la PANI a été synthétisée par Runge En 1834 [16]. En 1910, Green et al ont déterminé l'appellation du PANI et de ses différents états d'oxydation.

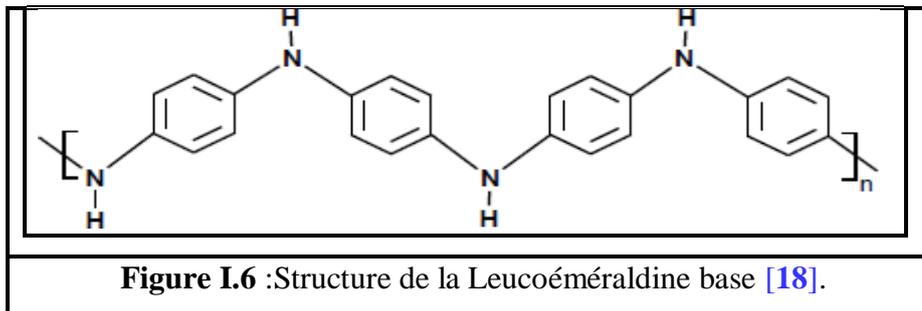
La polyaniline est l'un des polymères semi-conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses propriétés électriques, optiques et électrochimiques intéressantes. C'est un des rares polymères semi-conducteurs qui peut être dopé/dédopé par traitement acido-basique [17]. La polyaniline existe sous trois formes différentes selon son degré d'oxydation (**Figure I.5**).



A partir des valeurs de x et y, trois états peuvent être obtenus:

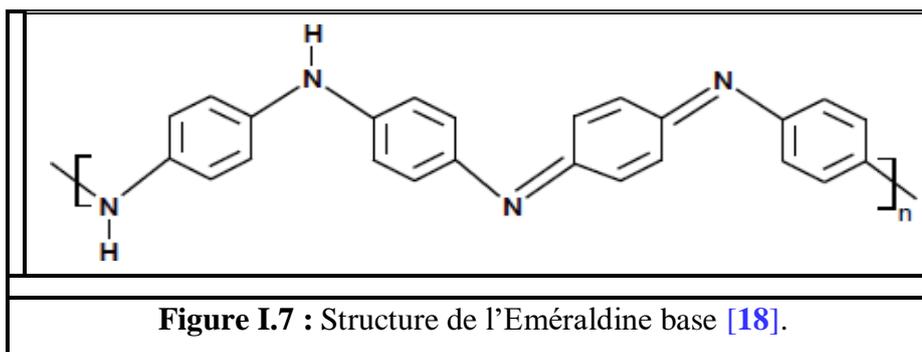
$x = 1 ; y = 0$, là il y a la réduction totale de la chaîne moléculaire cela devient la leucoéméraldine.

La leucoéméraldine : solide blanc composé d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Ce solide s'oxyde à l'air.



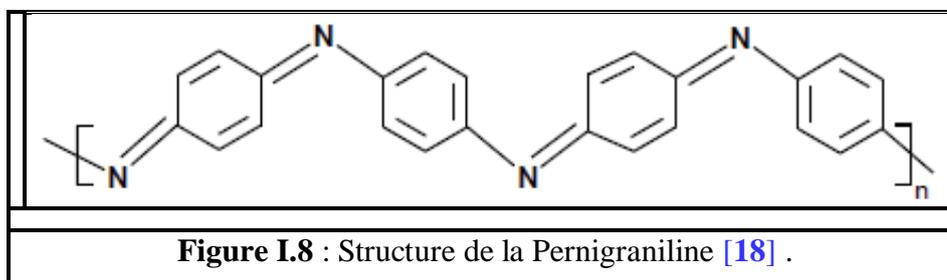
$x = 1$; $y = 1$: la chaîne est réduite de moitié (partiellement oxydée), on l'appelle l'éméraldine base.

L'éméraldine : un solide bleu constitué de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone d'imine. C'est la forme stable de la PANI.



$x = 0$; $y = 1$: on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées.

La pernigraniline : solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.



I.3.1. SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE

Il existe Différentes voies de synthèse de la polyaniline. Les deux techniques les plus courantes sont la synthèse par voie chimique où la polyaniline est formée par oxydation chimique des monomères d'anilines en milieu acide, et la polymérisation électrochimique, où les monomères sont polymérisés par voie électrochimique et oxydés sur la surface de l'anode de la cellule électrochimique.

I.3.2.1. Synthèse chimique

La polymérisation chimique est la principale méthode commerciale de production de polyaniline. Elle nécessite la présence du monomère "Aniline" et d'un oxydant dans un milieu acide, organique ou aqueux. ces réactions de polymérisation sont influencées par plusieurs paramètres tel que:

- **La nature de l'oxydant:** Une grande variété d'oxydants peut être utilisée avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Le persulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ est l'agent oxydant le plus largement utilisé dans la synthèse oxydative du PANI [19,20]. Mais il est possible d'oxyder l'aniline avec d'autres agents oxydants telque le bichromate de potassium $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ [21], le tri chlorure ferrique (FeCl_3) [21], peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [22,23], l'iodure de potassium KI [24].
- **La nature de l'acide :** Les réactions de polymérisation sont généralement effectuées en milieu acide ($0 < \text{pH} < 2$). Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique (H_2SO_4). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère "Aniline" dans l'eau et de limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a une influence sur le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire du polymère [25].
- **La température de polymérisation :**

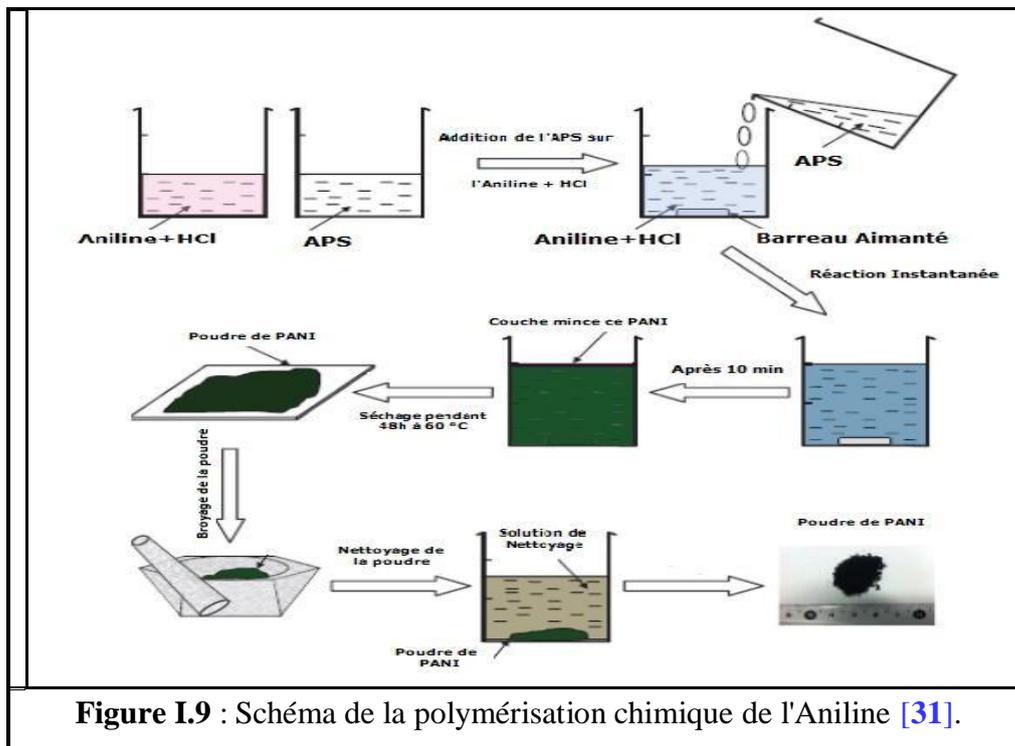
► A température ambiante [26,27], la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.

► Entre 0 et 5°C [28] (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g.mole⁻¹ (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).

► A basse température ($<-30^{\circ}\text{C}$) [29,30], température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF_2 , la masse molaire de la polyaniline est élevée ($>400\,000\text{ g.mole}^{-1}$) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.

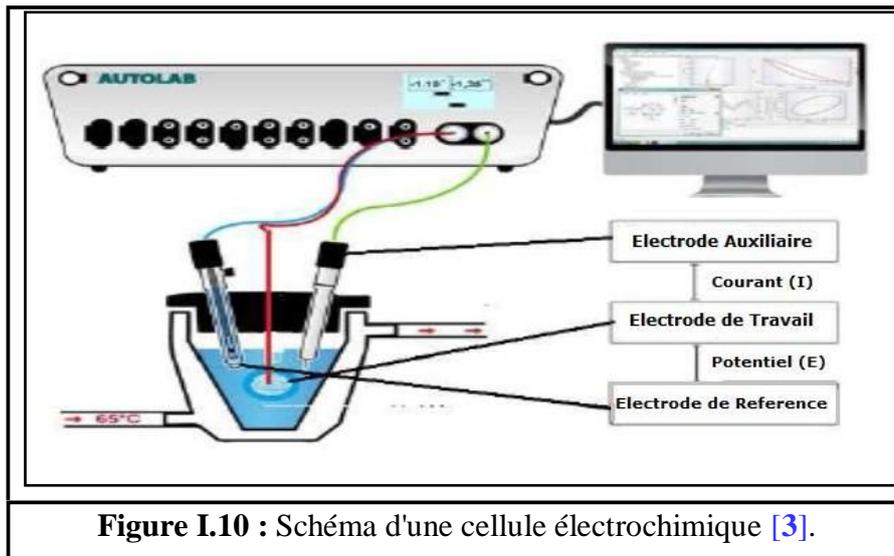
- **La nature du solvant**

La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition de l'acétone, du tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [31].



I.3.2.2. Synthèse électrochimique

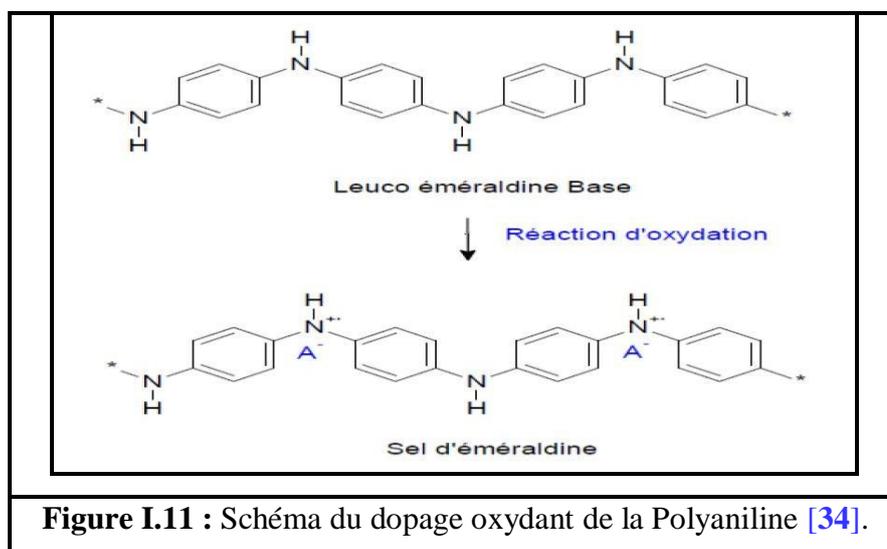
La polymérisation électrochimique de l'aniline est aussi l'une des voies les plus utilisées dans la synthèse des polymères conducteurs, sa première découverte été par Lethby en 1971 [33]. L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur des électrodes en différents matériaux: platine, fer, zinc, cuivre, plomb, etc. à courant constant et à température ambiante. La polyaniline obtenue se dépose sous forme de film de polymère sur l'électrode.



I.3.3. DOPAGE DU PANI

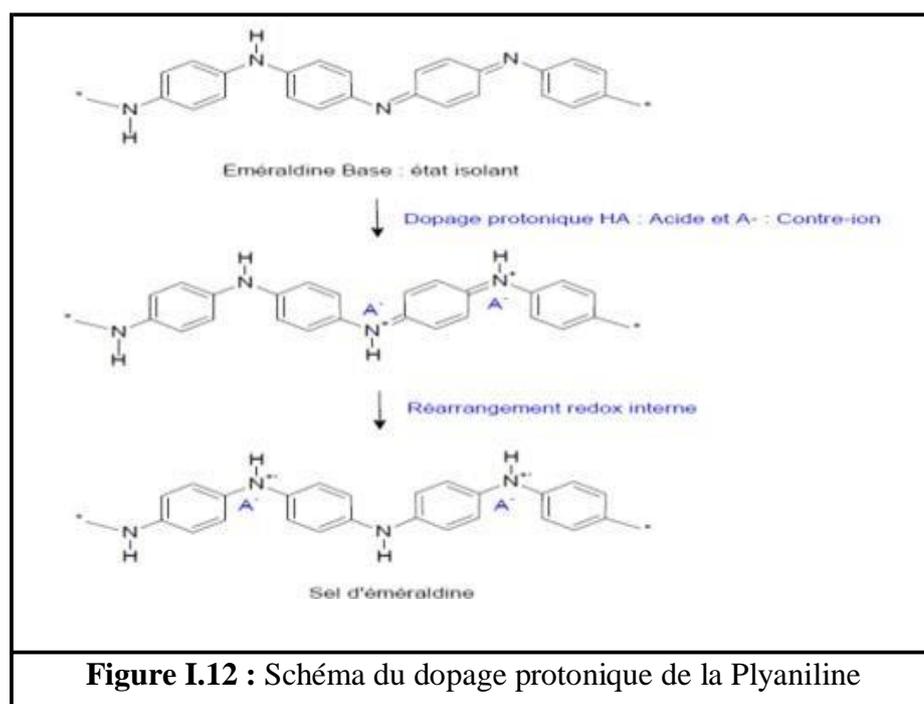
A fin d'accroître de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique du PANI on a recours au dopage, c'est un processus qui consiste à introduire des charges sur la chaîne du polymère pour obtenir un état conducteur, Il existe différents types de dopage :

C'est un processus réversible [34], d'où une réaction d'oxydation ou de réduction se produit. Le dopage redox peut alors être de type **n** ou de type **p** selon qu'on introduit des charges négatives ou positives. Le dopage de type **n** (ou **p**) correspond à une réduction (ou une oxydation), c'est-à-dire à un ajout (ou un retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations). Dans les deux cas, la neutralité du système est assurée par l'ajout de contre-ions en quantité adéquate.



I.3.3.2. Dopage acide

Appelé également dopage protonique, offre également l'avantage de présenter une plus grande souplesse d'utilisation car un grand nombre de dopants peut être envisagé, à partir du moment où ces derniers présentent une fonction acide. Ainsi la PANI a d'abord été dopée par des acides inorganiques comme H_2SO_4 ou HCl . [35].



I.3.3.3. Dopage électrochimique

Dans ce type de dopage on utilise une électrode recouverte du polymère baignant dans une solution électrolytique dans laquelle le polymère est insoluble. On applique une tension entre les électrodes qui provoque un mouvement des ions de la solution et des électrons qui se fixent alors sur le polymère traité, ou s'en échappent. On obtient ainsi un excès (dopage **n**) ou un défaut (dopage **p**) d'électrons au niveau de la bande de conduction du polymère. Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que la conductivité, la solubilité....etc.

I.3.4. APPLICATION DE LA POLYANILINE

La polyaniline se révèle particulièrement intéressante en raison de ses possibilités de polymérisation chimique ou électrochimique à partir de réactifs peu coûteux, d'un dopage et d'une mise en œuvre aisés combinés avec une forte conductivité électronique et enfin

d'une bonne stabilité à l'environnement et en cours de fonctionnement. Son utilisation, seule ou en mélanges [36,37] permet d'atteindre une large gamme de conductivité allant de 10^{-12} à 10^3 S.cm⁻¹. Aussi, l'existence de trois degrés d'oxydation et d'un dopage facile à contrôler permet d'envisager l'utilisation de la PANI dans de multiples applications.

I.3.4.1. Systèmes optoélectroniques et électrochromes

La variation de l'absorbance de la PANI, rend cette dernière très attrayante pour fabriquer des systèmes d'affichage électro-optiques [38,39]. La PANI présente toutes les couleurs du fait de ses différents états de protonation et d'oxydation. Les propriétés électrochromiques de ce matériau peuvent être exploitées facilement pour produire différents dispositifs électrochromiques tels que les afficheurs.

I.3.4.2. Utilisation en tant que membrane

A cause de sa porosité, la PANI peut être vue comme une membrane et peut servir à séparer les gaz et les liquides. Des films préparés chimiquement (sur substrats) sont perméables de façon sélective aux gaz [40]. Plus la molécule de gaz est grosse, plus la perméabilité à travers le film est faible.

Tableau I.1 : Les différents domaines d'application de PANI

Propriétés spécifiques	Applications	Références
Conducteurs électriques	Peintures, encres, adhésifs conducteurs.	[41,42]
	Textile antistatique.	[43]
	Matériaux de décharge électrostatiques.	[44,45]
Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition a des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteurs de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃	[46,47]
	Capteurs de gaz toxique, de composés organiques volatils.	[48,49]
	Capteurs chimiques, humidité, pétrole.	[50,51]
Vapeurs de capacité très élevées	Condensateurs.	[52,53]
	Dispositifs de stockage d'énergie.	[54,55]

I.4. NANCOMPOSITE HYBRIDE

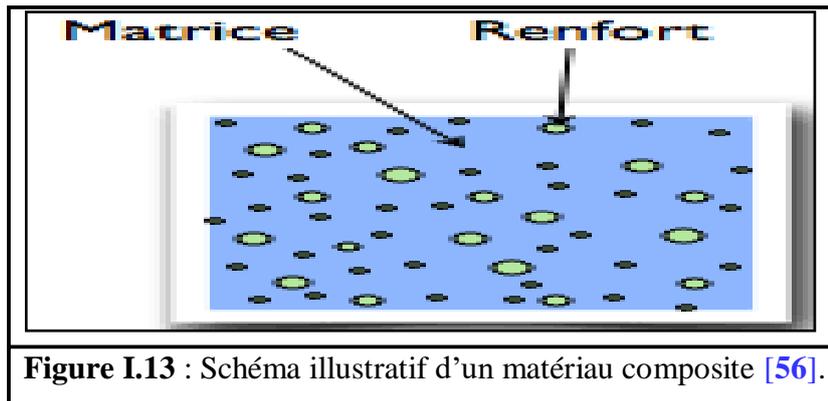
On appelle matériaux hybrides tout système organominéral ou biominéral dans lequel au moins l'une de ses composantes, organique ou inorganique, se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième et la dizaine de nanomètres. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères ou des polymères et des agrégats.

Depuis plus d'une vingtaine d'années, les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » suscitent un très fort intérêt, aussi bien dans le monde universitaire qu'industriel. Ces méthodes de synthèse mettent en jeu des réactions de « polymérisation » au sens large s'effectuant à température ambiante, en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Il est donc possible par ce type de procédés, de générer simultanément dans un même matériau des composantes organiques et des composantes minérales afin d'aboutir à de véritables matériaux hybrides ou nanocomposites organo-minéraux ou bio-minéraux qui combinent les propriétés des molécules organiques ou biologiques et celles des composés minéraux en un seul matériau. D'autre part, les matériaux naturels

peuvent servir de modèles pour inspirer et développer de nouveaux concepts et de nouvelles stratégies dans l'ingénierie des matériaux hybrides.

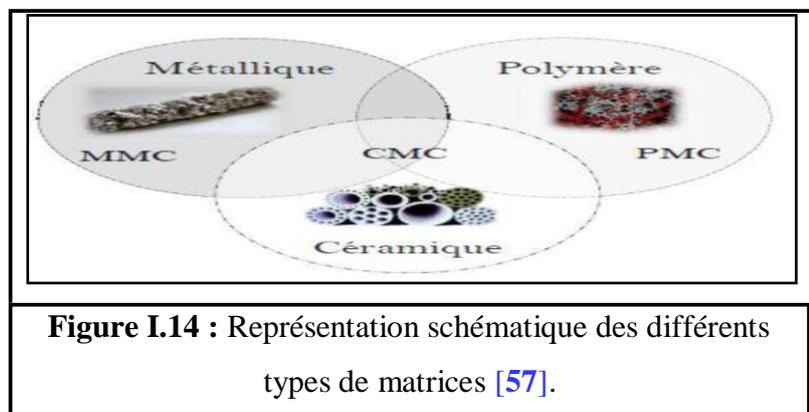
I.4.1. DÉFINITION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs phases de natures différentes. Leur association est complémentaire et permet d'aboutir à un matériau dont les performances recherchées seront supérieures à celles des composants pris séparément. Un matériau composite est constitué dans le cas le plus général d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue, appelée **renfort** ou matériau renforçant, est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue, appelée **matrice** [56].



I.4.1.1. Matrice

La matrice est l'un des deux principaux constituants des matériaux composites. C'est le terme désignant la résine polymérisée dont le rôle est de maintenir les renforts en place et de leurs assurer la cohésion et la protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques vers les renforts. La matrice est généralement homogène; on distingue les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques [57].



I.4.1.2. Renfort

Le renfort doit posséder au moins une de ses trois dimensions de l'ordre du nanomètre [57]. Il peut être classé de la même manière que les composites, selon la morphologie qui y est dispersé et plus particulièrement selon le nombre de leur dimension nanométrique. Il apparaît alors trois classes de renforts, les nanoparticules à trois dimensions nanométriques, les nanofibres et les feuillets, le renforcement offre de

nouvelles propriétés optiques, électriques, physico-chimiques qui permettent d'éteindre les domaines d'applications des matériaux polymères. Son rôle principal est d'assurer au matériau une grande résistance surtout à la traction.

I.4.2. ORIGINE DES NANOCOMPOSITES

I.4.2.1. Nanocomposites naturels

Les nanocomposites peuvent être trouvés dans la nature par exemple la coquille, l'os de l'ormeau, les toiles d'araignée, les nanobiocomposites naturels ont une structure à une échelle nanométrique, à l'image de celle de certains coquillages, dits de brique de mortier constituée de protéine organique et de particule de carbonate de calcium.

I.4.2.2. Nanocomposite synthétique

L'amélioration des propriétés des matériaux en combinant deux phases aux propriétés différentes n'est pas nouvelle, même au niveau nanométrique. En 1917, le noir de carbone a été introduit dans la composition des pneumatiques dont la durée d'utilisation a été ainsi multipliée par cinq.

I.4.3. TYPES DES NANOCOMPOSITES

L'introduction de charge argileuse dans une matrice polymère engendre différentes morphologies [58]. Celles-ci sont directement liées aux voies d'élaboration du nanocomposite [59] et à la nature des interactions physico-chimiques, nature de la matrice et de la charge, du traitement de fonctionnalisation ou de modification organique [60]. En fonction de tous ces paramètres, trois types d'organisation peuvent être rencontrés dans la littérature :

► Microcomposite conventionnel

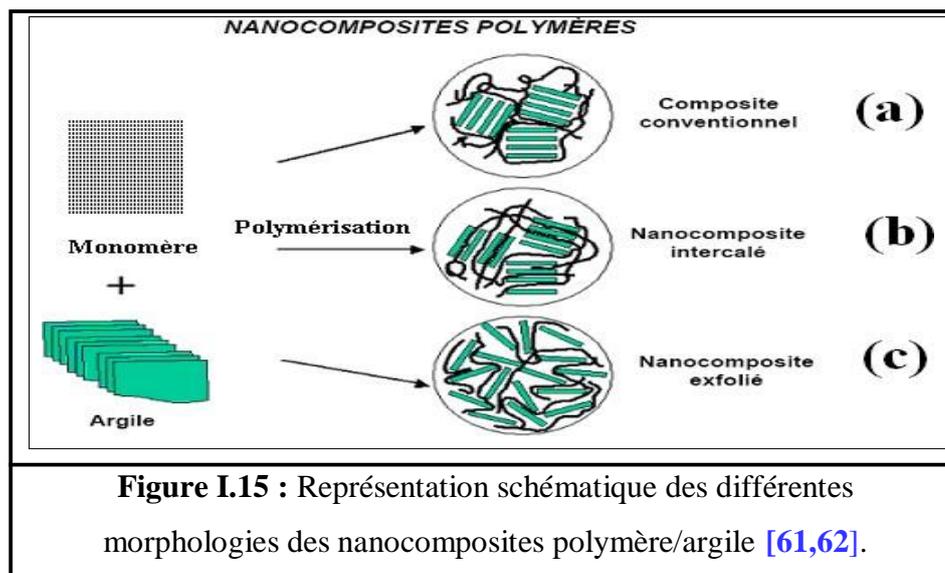
La morphologie correspond à une structure d'un polymère chargé conventionnel, dans lequel l'argile n'est dispersée au mieux que sous forme de particules primaires ou encore d'agglomérats **Figure I.15(a)**, le polymère ne s'intercale pas entre les feuillets.

► Nanocomposite intercalé

Dans ce système la matrice polymère pénètre à l'intérieure des galeries **Figure I.15.(b)** L'argile gardant néanmoins une organisation rassemblant plusieurs feuillets.

► Nanocomposite exfolié

Lorsque les feuillets d'argile sont complètement et uniformément dispersés dans la matrice polymère, on parle alors d'une structure exfoliée ou délaminée **Figure I.15.(c)**. L'empilement régulier disparaît pour donner une structure ne présentant aucun ordre à l'échelle locale. Cette dernière morphologie est la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère; la quasi-totalité de l'interface est concernée.



I.4.4. CLASSIFICATION DES NANOCOMPOSITES

Les nanocomposites peuvent être classés selon la nature de la matrice, et la taille du ou des renfort(s):

I.4.4.1. Classification suivant la nature de la matrice

Classiquement; les nanocomposites sont classés suivant la nature de la matrice et l'ordre croissant de la température d'utilisation :

- **Nanocomposite à matrice organique ou polymère (PMNC)**: Les températures de fabrication entre 200°C et 300°C; ces matériaux sont très développés.

- **Nanocomposite à matrice métallique (MMNC)**: Les températures de fabrication atteignent les 600°C ; ces matériaux sont inspirés de la métallurgie.

- **Nanocomposite à matrice céramique (CMNC):** Les températures de fabrication dépassent les 1000°C.

I.4.4.2. Classification suivant la nature de renfort

Les renforts peuvent être classés en fonctions de leurs géométries :

-**Les nanoparticules:** Existents depuis longtemps, les améliorations des nouvelles méthodes visent à obtenir un meilleur contrôle de la taille, de la morphologie et des propriétés de surface. Ces nanoparticules généralement sont obtenus par voie chimique.

- **Les nanotubes et les nanofibres:** Ont un diamètre inférieur à 100 nm et un rapport longueur /diamètre d'au moins 100. Les nanotubes les plus récents sont les nanotubes de carbone, ils peuvent être utilisés avec une grande variété de matrices polymères (polyamide, polycarbonate, etc.).

- **Plaques /lamelles /feuillet:** Ce sont des matériaux constitués de couche d'épaisseur de l'ordre de nanomètre et avec un rapport de forme d'au moins 25.

Parmi ces matériaux les plus connues sont les argiles naturelles car se sont facile à extraire. [63]

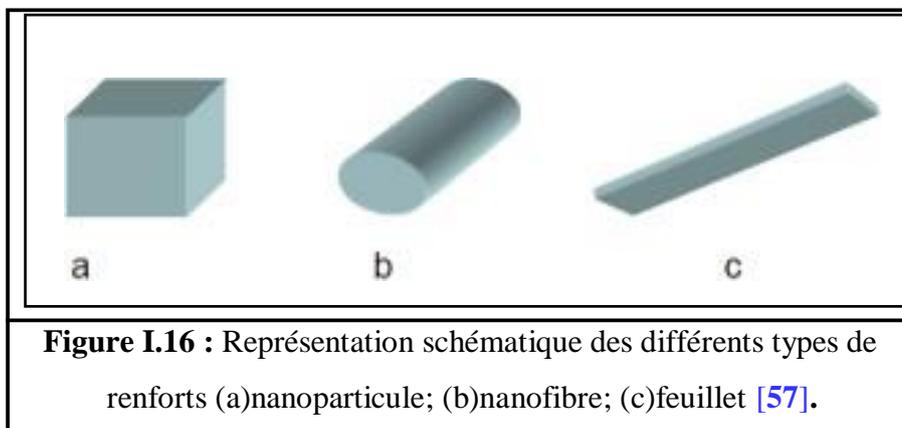
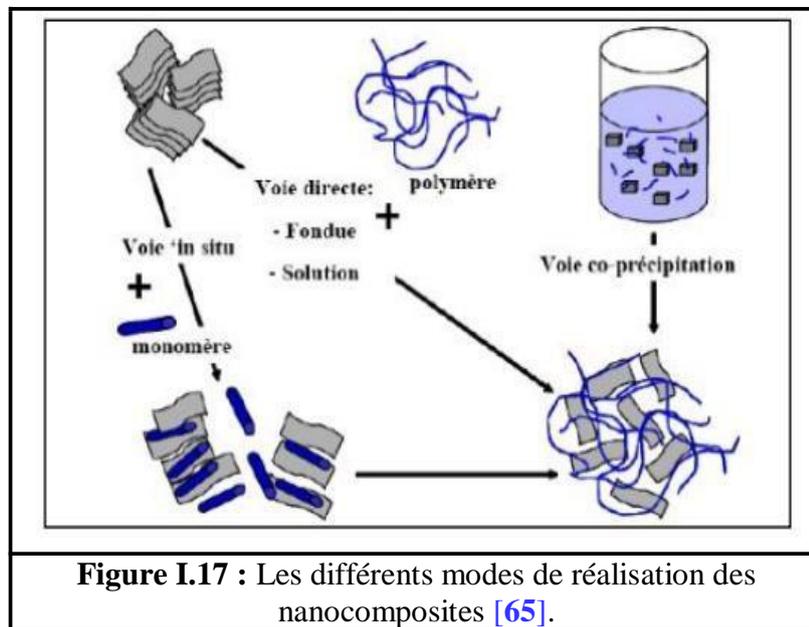


Figure I.16 : Représentation schématique des différents types de renforts (a)nanoparticule; (b)nanofibre; (c)feuillet [57].

I.4.5. PROCEDE D'ELABOTATION DE NANOCOMPOSITE POLYMERE/ARGILE

Pour la préparation de nanocomposites polymère-argile, le mécanisme d'interaction du polymère et de l'argile dépend de la polarité, poids moléculaire, hydrophobicité, groupes réactifs, etc du polymère, et le type de solvant, c'est-à-dire l'eau, les liquides organiques polaires ou non polaires et le type du minéral argileux [64].

Il existe alors plusieurs techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères. Les principales sont : [65]



I.4.5.1 La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des nanocomposites polymère-argile à base de polyamide-6 [66]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode consiste à laisser gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation, La réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également dans l'espace interfoliaire. A la fin de la polymérisation, les chaînes de polymères vont écarter cet espace, provoquant une éventuelle exfoliation de la montmorillonite [67,68].

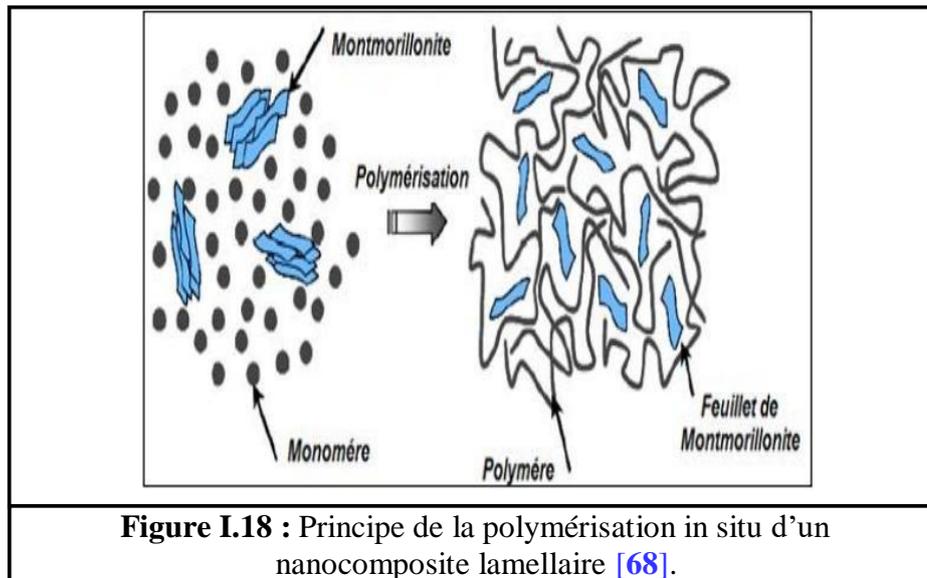


Figure I.18 : Principe de la polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire [68].

I.4.5.2. Mélange direct en solution

C'est une voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les phyllosilicates sans aucun changement dans le procédé existant, c'est la méthode la plus simple pour obtenir un nanocomposite polymère/Argile. Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la **figure 1.19**, consiste à préparer d'une part le polymère dans un solvant selon son procédé habituel, et d'autre part une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode d'élaboration est surtout utilisée pour les films. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets.

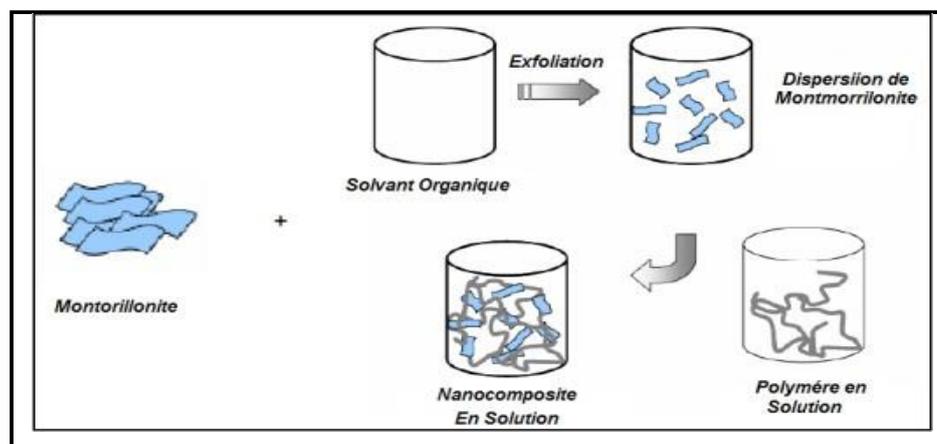


Figure I.19 : Elaboration de nanocomposites par voie directe en solution [65].

L'avantage que présente cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires. Cette méthode a été très largement utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly(alcool-vinyle) [69], le poly(oxyde d'éthylène) [70,71], la poly(vinylpyrrolidone) [72] et l'acide polyacrylique [73].

I.4.5.3. Mélange dans le polymère fondu

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al [74]. Il s'agit de mélanger un thermoplastique fondu avec une argile organophile afin d'optimiser les interactions polymère-argile. Ensuite le polymère est ajouté et le mélange est recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice, aboutissant à la formation d'un nanocomposite [75,76]. Cette technique ne nécessite pas de solvants, éliminant ainsi la compétition entre solvant et polymère (ou monomère) lors de l'intercalation en solution, cette voie de synthèse permet l'industrialisation des nanocomposites [77].

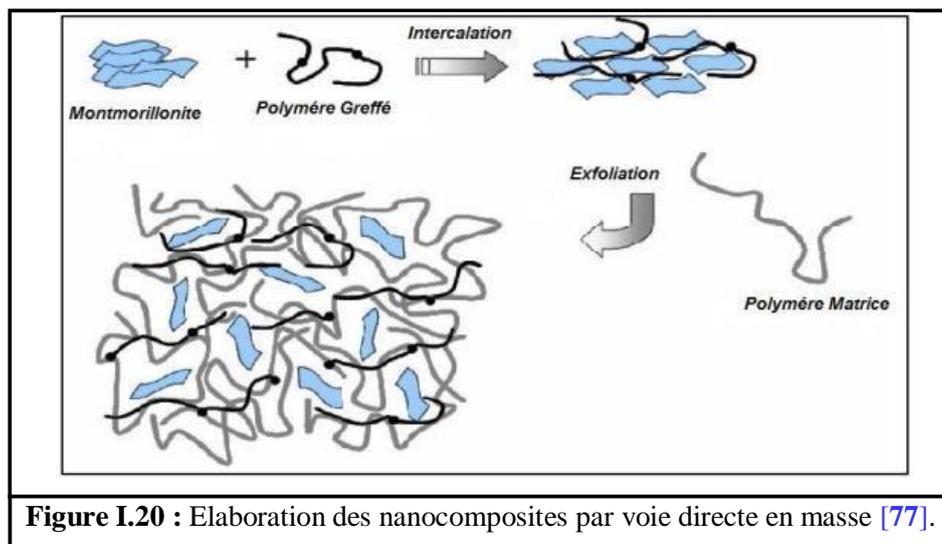


Figure I.20 : Elaboration des nanocomposites par voie directe en masse [77].

I.4.6. PROPRIÉTÉS DES NANOCOMPOSITES

I.4.6.1. Propriétés thermiques

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermique et la tenue au feu. La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse

thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte. De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [78,79], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

I.4.6.2. Propriétés barrière

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides. Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nanocomposites a fin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par Yano et al. [80,81]. L'introduction de quelque pourcent en poids de nanocharges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

I.5.1. APPLICATION DES NANOCOMPOSITES

Les nanocomposites présentent un intérêt considérable en raison de l'importance de leurs nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, liberté de formes, meilleure résistance thermique et isolation électrique, et leurs applications dans différents secteurs industriels:

- * Réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs d'automobiles.
- * Construction "sections d'édifices et panneaux structurels".
- * Aérospatiale "panneaux ignifuges et composantes haute performance".
- *Electricité et électronique "composantes électriques et cartes de circuits imprimés"[82,83]
- *Emballage alimentaire.

I.5. LES SUPPORTS

Un support de catalyseur est le matériau, généralement un solide de grande surface, sur lequel un catalyseur est fixé [84]. Une méthode populaire pour augmenter la surface consiste à répartir le catalyseur sur la surface du support. Le support peut être inerte comme il peut participer aux réactions catalytiques. Les supports typiques comprennent divers types: de silicates, de carbone, d'alumine et de silice [85].

I.5.1. L'ALUMINE

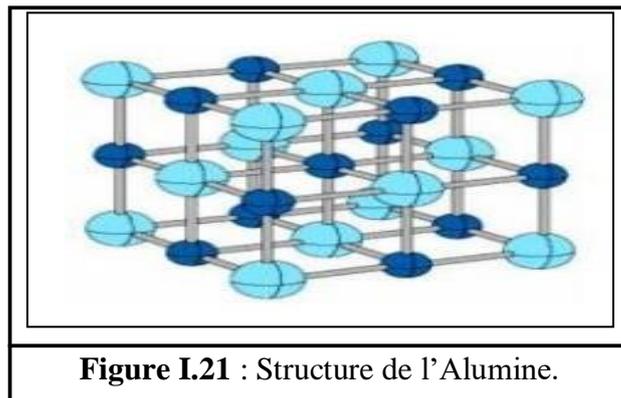
Alumine ou oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3 est un composé qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydraté avec de l'oxyde de fer.

► Obtention de l'alumine

L'alumine est l'oxyde le plus utilisé dans les céramiques techniques. Il est obtenu par extraction du minerai de bauxite, par une attaque à la soude (procédé Bayer), puis purifications par divers méthodes chimiques jusqu'à des niveaux de pureté de 99,99% dont les caractéristiques du matériau augmentent avec la pureté du produit [86].

► Structure cristalline de l'alumine

L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), les autres métastables ($\gamma\text{-}$, $\delta\text{-}$, $\theta\text{-}$, $\kappa\text{-}$, $\varepsilon\text{-}$, $\eta\text{-}$, $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$).



► Utilisation de l'alumine

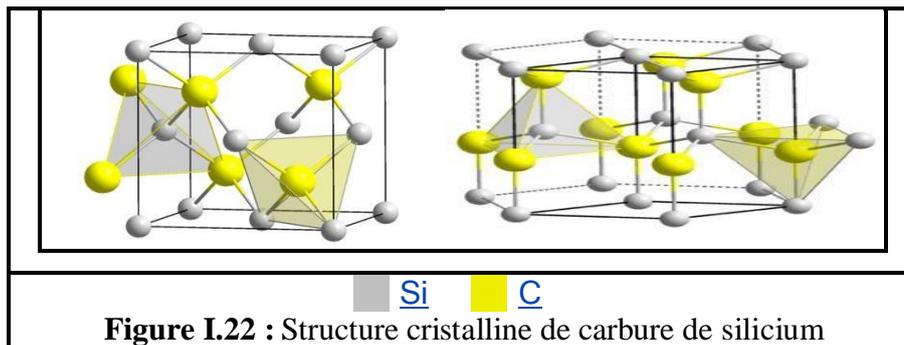
Des grandes quantités d'alumine sont employées pour la fabrication des zéolites, de retardateur de feu, tamis moléculaire inorganique [87] et bien d'autres applications grâce à ces propriétés [88].

I.5.2. LE CARBURE DE SILICIUM

Le carbure de silicium (SiC) est un minéral essentiellement artificiel. Il a été découvert par Johan Berzélius en 1824 par une réaction parasite entre le carbone et la silice lors d'une synthèse de diamant à haute température. Il est aujourd'hui principalement formé par réaction à chaud ($>2500^\circ\text{C}$) entre le silicium et le carbone ou par réduction à

chaud de la silice par un excès de carbone. Il peut être utilisé sous forme de poudre, de fibre, de dépôt ou en tant que matériaux massifs. Le frittage se fait alors à très haute température ($>2000^{\circ}\text{C}$) en atmosphère neutre ou réductrice pour prévenir les problèmes d'oxydation [86].

► Structure cristalline de carbure de silicium

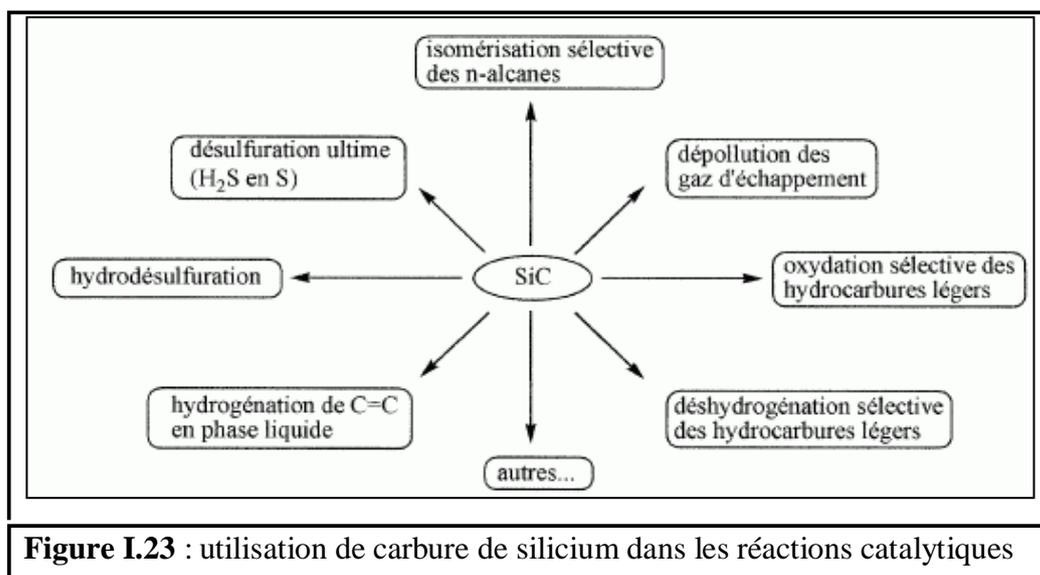


► Propriétés de carbure de silicium

Le SiC est un matériau avec une faible densité ($3,2 \text{ g/cm}^3$) principalement utilisé pour sa dureté comparable à celle du diamant (9-10 Mohs) et son inertie chimique à haute température. Il présente également de grandes conductivités thermique et électrique et une faible dilatation thermique [86].

► Utilisation de carbure de silicium

Le carbure de silicium est utilisé comme support de la phase active dans différentes réactions catalytiques :



► Applications de carbure de silicium

Le carbure de silicium est principalement utilisé en usinage (outil de coupe, pièce de frottement), comme abrasif ou matériau de renfort (joint d'étanchéité, composite à matrice céramique). Il peut être également employé comme échangeur thermique, support de catalyseur ou pour ses propriétés de semi-conducteur à large gap (3 eV) pour des applications en électronique de puissance. Il est aussi utilisé dans le domaine spatial, servant de miroir de grande dimension et structure de télescopes (Herschel, Gaïa) [86].

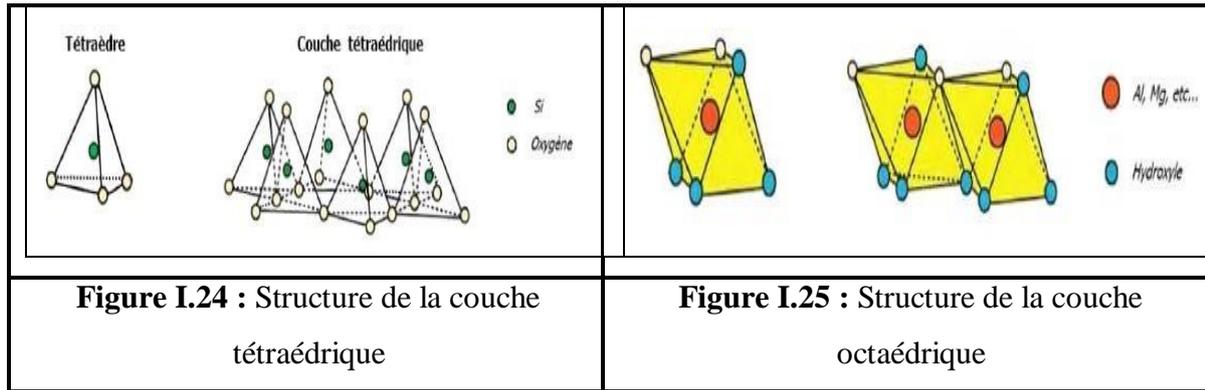
I.5.3. L'ARGILE

L'argile est une matière premières, elle se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($<2\mu\text{m}$), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets. Cette matière est utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes [89]. Les argiles sont les fractions minérales d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$ [90].

L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice SiO_2 , d'alumine Al_2O_3 , d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K) [91].

I.5.3.1. Structure des argiles

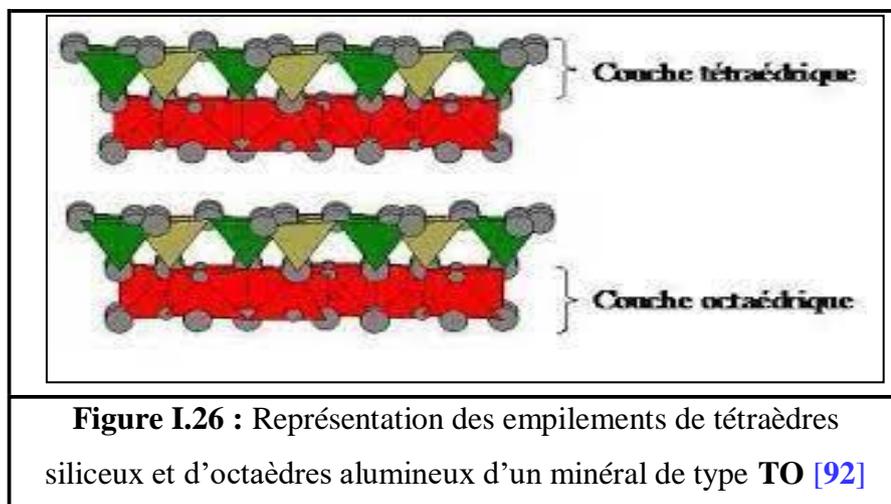
Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium). Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.



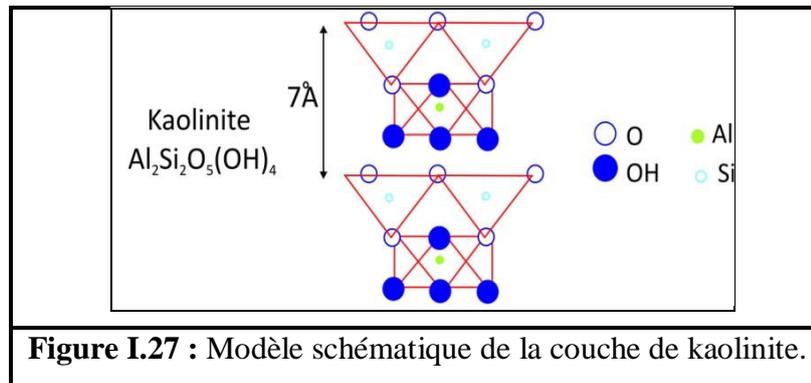
I.5.3.2. Classification des minéraux argileux

A- Minéraux de type TO

Le feuillet est formé par la juxtaposition d’une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d’oxygène d’un feuillet se trouve en face de celui des groupements d’hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l’empilement **Figure I.26**. Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [92]. 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 (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l’halloysite [93]. L’équidistance caractéristique est environ 7.1Å [94].

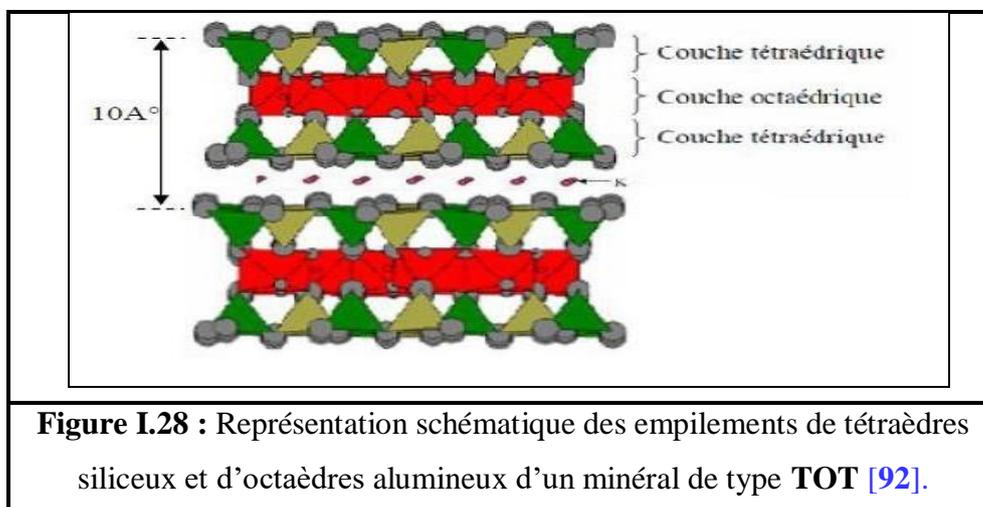


► **La famille de La kaolinite:** C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, [95] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. [96]



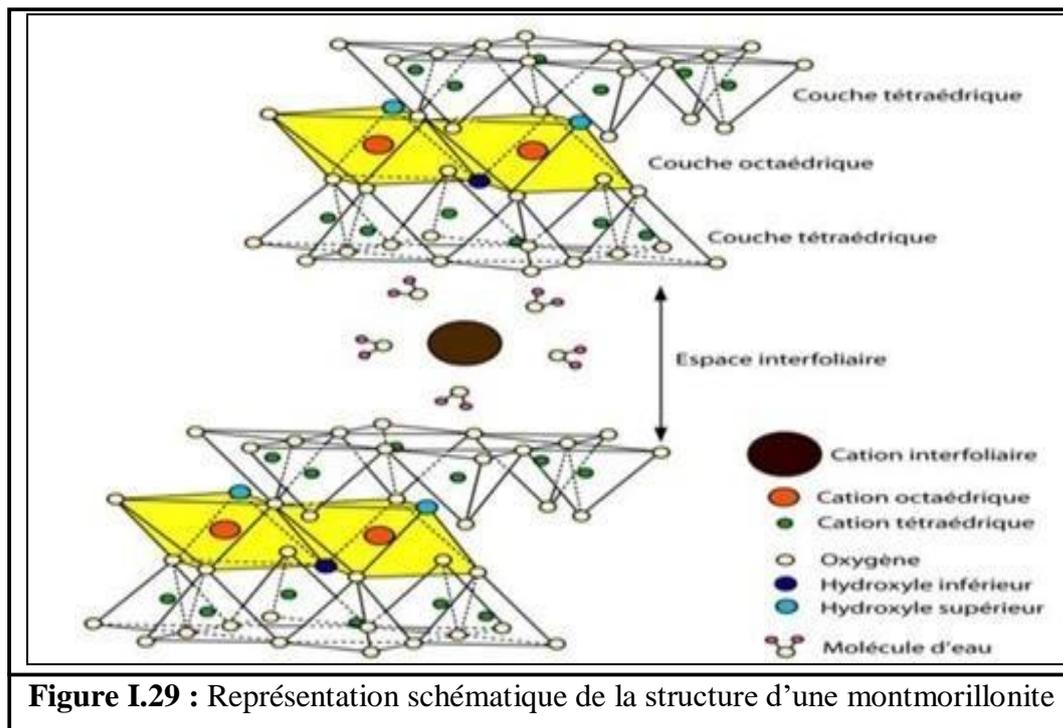
B - Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique **Figure I.28**. Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [92].



► La famille des montmorillonites

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [97]. Généralement sa densité est égale à 2,04. La propriété la plus importante est sa capacité d'échange de cations qui varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile et sa surface spécifique qui est (pour la montmorillonite de Maghnia) de $90\text{m}^2/\text{g}$.



C- Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium **Figure I.30** [92]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å , à ce type correspond le groupe du chlorite [94].

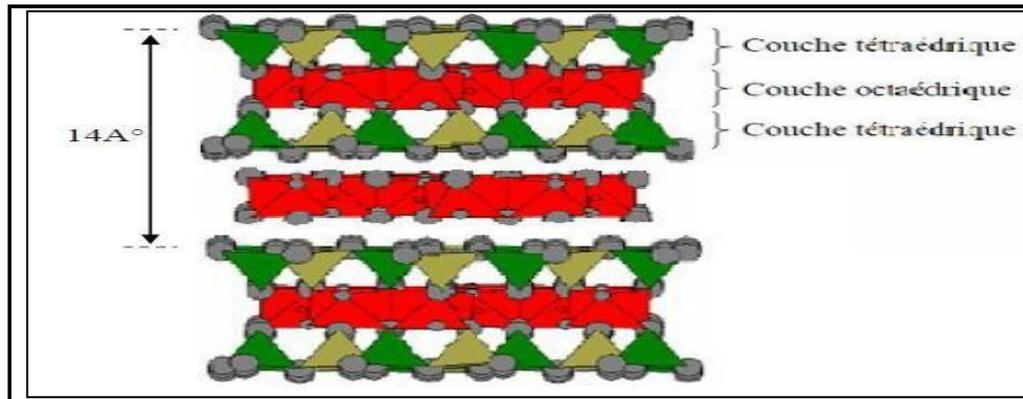


Figure I.30 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO [92].

► Chlorites

Ce nom leur a été attribué pour leur couleur verdâtre, du grec « chloros » signifiant vert. Des chlorites de couleur jaune, rouge ou blanche sont également retrouvés. De structure similaire aux illites et smectites, l'espace entre leurs feuillets abrite une couche supplémentaire d'hydroxyde de magnésium, de fer ou d'aluminium [98].

I.6. ADSORPTION

I.6.1. GÉNÉRALITÉ

L'adsorption est une procédure fiable pour la séparation, la dépollution et l'élimination des colorants et des métaux lourds. Elle consiste aujourd'hui l'une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée dans des domaines très variés, par exemple: les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques et aux applications environnementales et pharmaceutiques.

En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur une phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [99], ainsi son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [100].

L'adsorption vise une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [101], l'effet de séparation de l'adsorption doit être réversible [102].

I.6.2. Définition du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface (de surface) spontané et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [103]. L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute une surface pour un solide poreux, dont la surface interne des pores est accessible aux molécules du fluide.

On appelle adsorbat la molécule qui s'adsorbe et adsorbant le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [104].

I.6.3. TYPES D'ADSORPTION

On distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.6.3.1. Adsorption physique (physisorption)

Elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes du solide et les molécules de fluide, ces interactions mettent en jeu des liaisons faibles du type forces de Van der Waals, qui sont dues aux mouvements des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaire instantanés.

L'adsorption physique est rapide, non spécifique, réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [105], donc elle n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées [106].

I.6.3.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées qui conduit à la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Les liaisons ainsi formées sont covalentes ou ioniques [107]

La chimisorption est essentiellement irréversible, la chaleur de chimisorption n'est pas constante mais diminue lorsque la quantité de gaz adsorbée augmente [108].

Ce phénomène peut provenir de l'hétérogénéité de la surface et de l'existence d'une répulsion entre les molécules adsorbées.

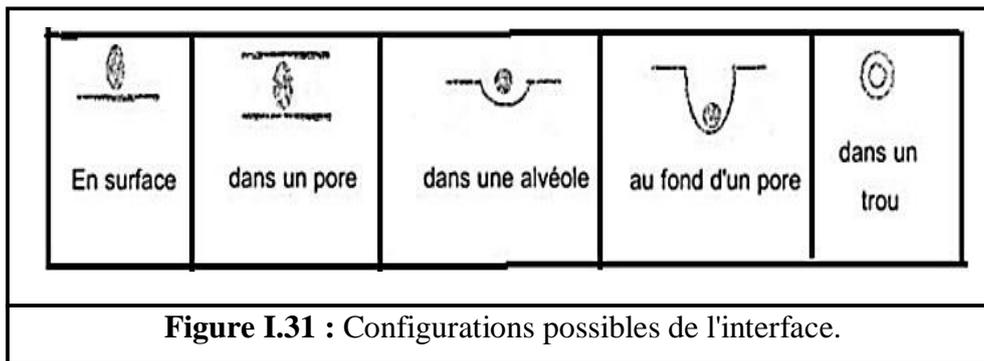
Tableau I.2 principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [109]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.6.5. INTERFACE D'ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène d'interface qui apparaît entre un solide et un liquide, ou un solide et un gaz; La force qui garde une molécule adsorbée dépend de la structure spatiale de l'interface d'adsorbant comme le représente les schémas suivants.

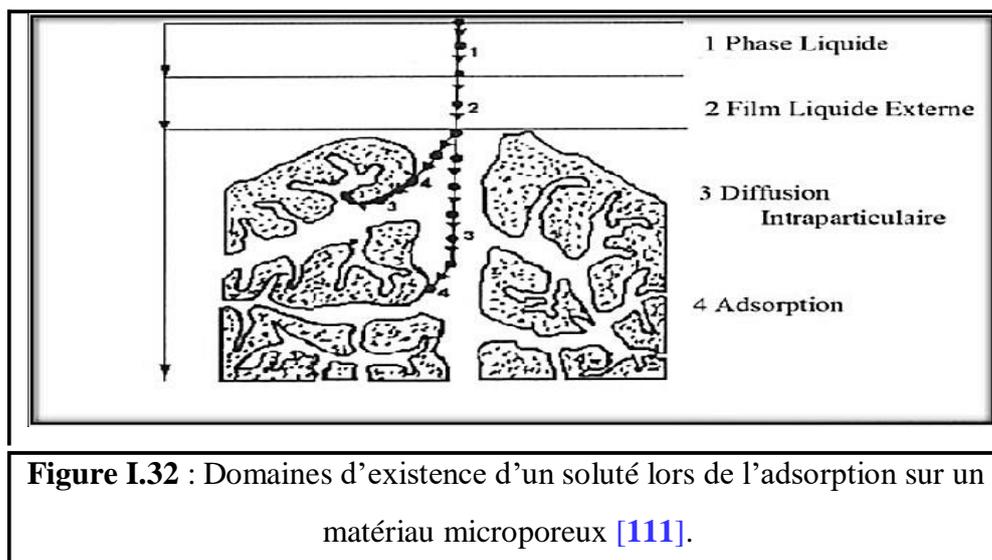
Ces diverses configurations laissent prévoir que l'équilibre d'adsorption mettra d'autant plus de temps à s'établir, que le mécanisme de mise en contact devra d'avantage faire appel à la diffusion.



I.6.6. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes.

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [110]



I.6.7. PRINCIPAUX FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [112]:

I.6.7.1. Effet de la nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [112].

I.6.7.2. Effet de la nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [109].

I.6.7.3. Effet de la concentration

L'adsorption augmente avec l'augmentation de la substance. Toutefois, cette augmentation n'est pas proportionnelle à la concentration sur même substance [113].

I.6.7.4. Effet du pH

Une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, ainsi l'adsorption est à sa valeur maximale au point isoélectrique puisque les liaisons avec l'eau y sont minimum [113].

I.6.7.5. Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ dans un solvant organique adsorbées sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est 20.5 \AA^2 par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat 114 \AA^2 , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H .

I.6.7.6. Effet de la température

Le phénomène d'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors d'une baisse de température et sa vitesse est une fonction du type d'Arrhenius. La hausse de la température provoque donc la désorption [113].

I.6.7.7. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [109].

I.6.7.8. Effet de la polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant ou pour le solvant avec lequel il entretient la polarité [113].

I.6.7.9. Effet des ions adsorbés (ou mélange)

Une des caractéristiques de l'adsorption est la sélectivité qui comprend en ce qu'un adsorbant adsorbe des ions (ou substance) de préférence à tous les autres, sachant que toutes les autres conditions sont égales. La règle est justifiée d'après laquelle les ions formant avec l'ion à charge opposée du réseau sont particulièrement bien adsorbés par les adsorbants à réseau cristallin ionique que l'ion à charge opposée soit composés difficilement solubles ou peu dissociés [113].

I.6.7.10. La vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. Un

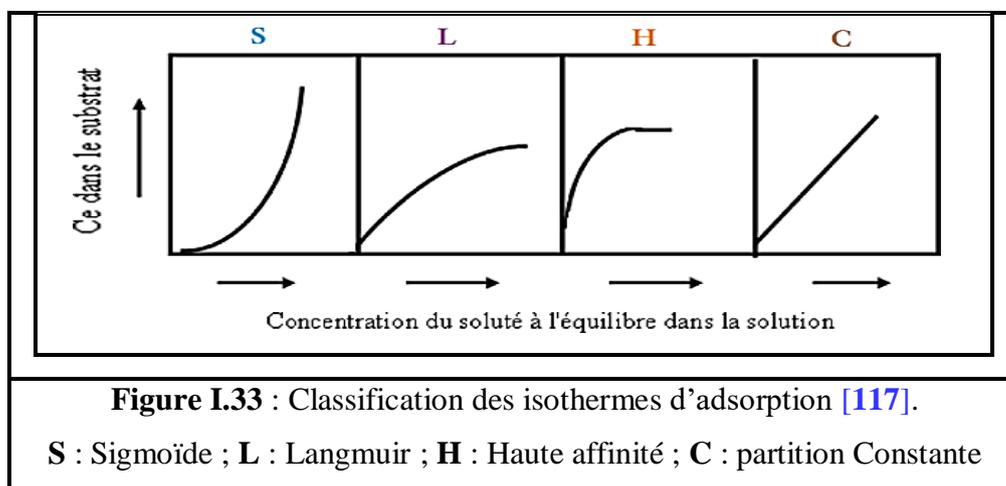
exemple sur l'adsorption des gaz est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage à travers une cartouche de masque à gaz et ne dure qu'une fraction de seconde. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [114].

I.6.8. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié.

I.6.8.1. Classification des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gilles et Coll [115], en quatre principales classes appelées S, L, H et C (figure I.33). Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [116].



► Isothermes convexes de types S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut, c'est une adsorption coopérative dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots, elle est favorisée lorsque les

molécules de soluté sont adsorbées verticalement et quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

► Isothermes concaves de types L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Quand les molécules sont adsorbées verticalement l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

► Isotherme de type H (haute affinité)

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères forés à partir des molécules de soluté.

► Isotherme de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier, d'où le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption, aboutissant à un état de dispersion élevée constituent de bons adsorbants.

I.6.9. APPLICATIONS DE L'ADSORPTION

Les principales applications de l'adsorption sont :

- **Séparation gazeuses:** cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatiles.
- **Séparation liquide:** cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.

- **traitement des eaux issues:** de différentes industries (agroalimentaires, textiles, etc.).

I.6.10. MODELISATION DE L'ADSORPTION

Le phénomène d'adsorption a été établi par plusieurs modèles mathématiques et empiriques, dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations.

I.6.10.1. Capacité d'adsorption

L'étude de l'adsorption propose plusieurs lois qui expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée.

Dans le cas d'une isotherme d'adsorption ; la variation de la quantité adsorbée X/M (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre ($X/M = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide [118]. Il s'agit de la relation non cinétique $q_t = f(C_e)$, et on la nomme isotherme [119]. En général, la concentration de l'adsorbat retenu par l'adsorbant s'obtient en calculant la différence entre la concentration initiale C_0 et la concentration finale du soluté C_e . Ainsi la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre q_e , peut être calculée

À l'aide de l'équation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{adsorbante}}$$

Avec:

q_e : La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant (mg/g)

C_e : La concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l)

C_0 : La concentration initiale de l'adsorbat (mg/l)

m : La masse initiale de l'adsorbant (g) ;

V : Le volume de solution (L).

Différents modèles ont été mis en place pour quantifier la relation [120] entre q_e et C_e .

Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la

surface mais elles restent les plus utilisées. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir aux à des concentrations moyennes.

I.6.10.2. Le modèle simple de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) [121] repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane: il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique ; on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former.
- Chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

*A l'équilibre on a la relation suivante :

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

* Après linéarisation on peut utiliser la relation suivante :

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

Où :

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g).

K_L : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

* Un paramètre R_L défini par : [122]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

C_0 : la concentration initiale du soluté dans la solution en (mg/L)

K_L : est la constante d'équilibre de Langmuir (l/mg).

R_L : indique la nature de la forme de l'isotherme.

- ▶ $R_L > 1$: Adsorption défavorable
- ▶ $0 < R_L < 1$: Adsorption favorable
- ▶ $R_L = 0$: Adsorption irréversible
- ▶ $R_L = 1$: Adsorption linéaire

I.6.10.3. Modèle de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'adsorption d'énergies différentes, distribuées selon une loi exponentielle, en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de **FREUNDLICH** ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de **FREUNDLICH** est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide [123].

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation : [124]

$$q_e = K_F C^{1/n}$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

C_e : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L)

K_F : constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : constantes tenant compte la capacité d'adsorption. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

* Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de **FREUNDLICH**, le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$ donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée, à l'origine $\log(K_F)$

La Linéarisation et la représentation graphique de l'équation en $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permettent de déterminer K_F et n_F [125].

La forme linéaire de cette équation est:

$$\text{Log } q_e = \log K_F + 1/n_F \log C_e$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_F : constantes tenant compte la capacité d'adsorption.

Il est généralement admis [126] que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible à ($n > 1$). La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité.

* Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

- ▶ $1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C
- ▶ $1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S
- ▶ $1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L
- ▶ $1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

I.6.10.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

C'est la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide, en fonction du temps, elle a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques permettent de déterminer l'étape, ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue :

- Le modèle du pseudo premier ordre.
- Le modèle du pseudo second ordre.

I.6.10.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [127]:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Après intégration de l'équation entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2.303} t$$

Avec :

k_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente égale à $(-k_1 / 2.303)$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log(q_e)$.

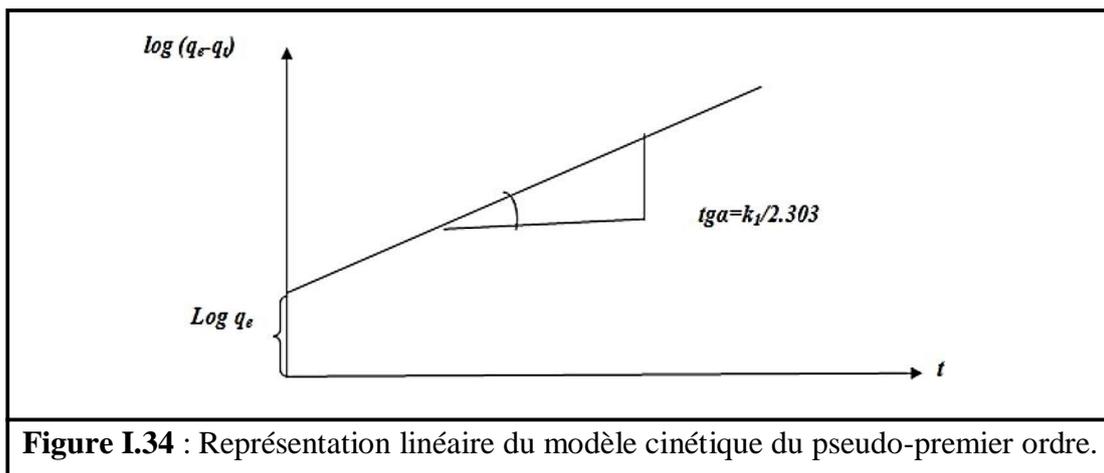


Figure I.34 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.

I.6.10.4.2. Modèle de pseudo-second ordre:

HO et MCKAY ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation suivante [128]:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_e^2 : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.

h : qui correspond à $k_2 q_e^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de (t/q_t) en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $(1/q_e)$ et d'ordonnée, à l'origine, égale à $1/k_2 q_e^2$.

Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_e).

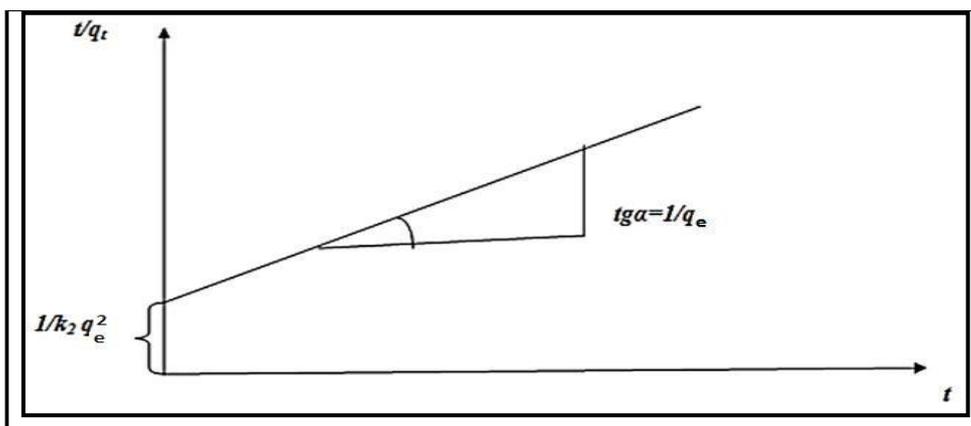


Figure I.35 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

I.7. ADSORBANTS

Les adsorbants industriels ont généralement une surface spécifique au-delà de $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [129]. Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores. Les principaux adsorbants sont: les gels de silice, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres tels que: les résines, les polymères..., etc. [130].

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille [131]

Il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le diamètre sont inférieurs à 2 nm.
- Les mésopores dont le diamètre sont compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores dont le diamètre sont supérieurs à 50 nm.

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.
- Une résistance physique. [132]

I.7.1. LES ZÉOLITES

Une zéolite est un minérale appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolites sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs, leurs domaine d'application est très étendu.

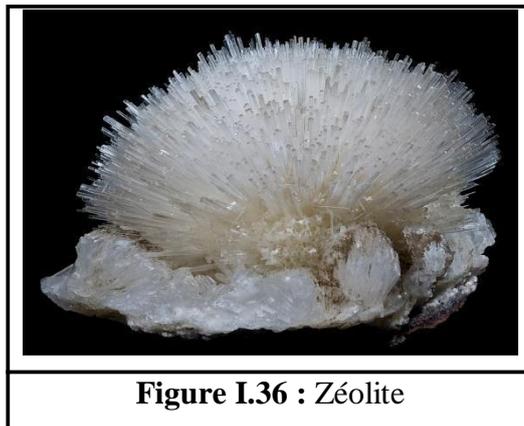
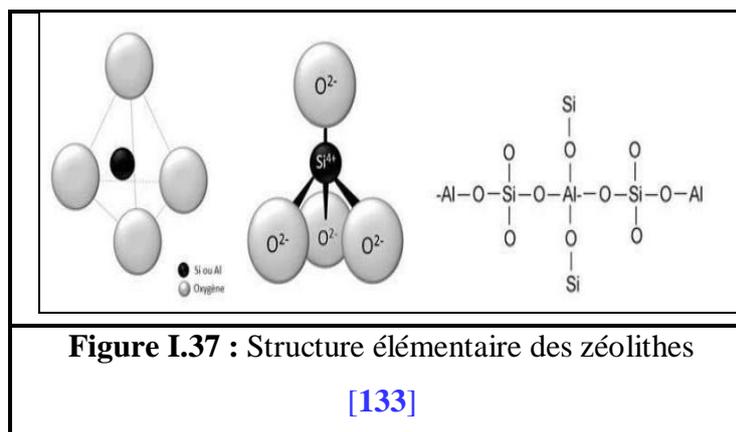


Figure I.36 : Zéolite

► Structure des zéolites

Les zéolites sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicatetridimensionnel constitué de tétraèdre SiO_4 et AlO_4 de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ ou **M** représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux.



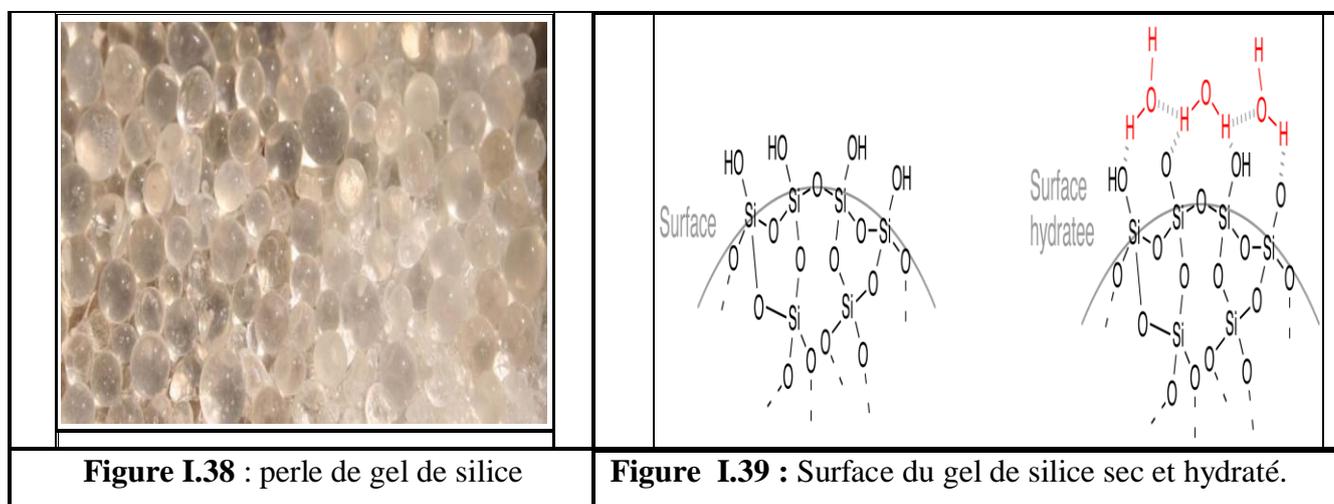
I.7.2. L'ARGILE

Elle est défini par un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à $2 \mu\text{m}$. En tant que matière première

brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. [134]

I.7.3. LE GEL DE SILICE

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. La structure de gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Sa surface interne se répartie en un nombre infini des pores microscopique. Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif. [135]



I.7.4. ADSORBANT À BASE POLYMÈRE

Les adsorbants a base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques sont généralement des matériaux méso poreux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux. [136,137]

I.7.5. LE CHARBON ACTIF

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbones. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquelles sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement, il en existe deux formes: le charbon actif granulé (CAG) dont

le diamètre moyen des grains est de 2 à 8 mm et le diamètre moyen des pores est de 29 Å⁰, et le charbon actif en poudre (CAP) présentant une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. [137,138].



I.8. POLLUANTS

Un polluant est un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général. Un polluant est une substance naturelle ou artificielle que l'homme a introduite dans un milieu où elle était absente ou présente en quantité différente. [139]

I.8.1. POLLUANT DE SOURCE INDUSTRIELLE

Ils constituent les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. [140]

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à

l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [141].

I.8.2. LES POLLUANTS ORGANIQUES

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène. Ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes dans les sulfates dissous (SO_4^{-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [142].

I.8.2.1. Les colorants

Dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité de la technologie d'application. Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles colorées à l'aide de différentes teintures leur donnant leur couleur définitive [143].

I.8.2.1.1. Définition d'un colorant

Un colorant est un composé organique capable d'absorber certaines radiations lumineuses et diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte à la présence de certains groupements de caractère «Chromophores» et «Auxochromes» dans leur structure moléculaire.

Tableau I.4 Principaux groupes chromophores et auxochromes ; classés par intensité activités.	
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphur (C=S)	(-Cl-)

I.8.2.2. Classification des colorants

I.8.2.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

a- Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par l'existence au sein de la molécule un groupement azoïque -N=N- reliant deux noyaux benzéniques. Ce type a été découvert par P. Griess en 1858. Ils sont utilisés dans la teinture des fibres cellulosiques. Suivant le nombre des chromophores azo rencontrés, on distingue les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation des amines aromatiques et par réaction de formation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ce colorant azoïque représente d'environ 50% de la production mondiale des colorants [144].

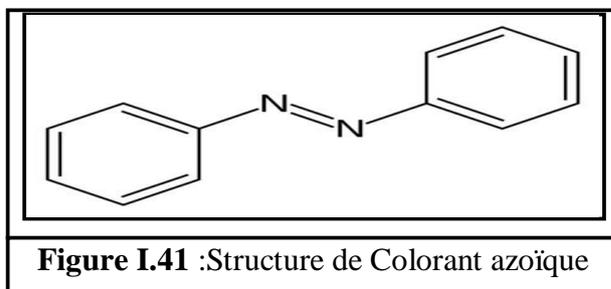
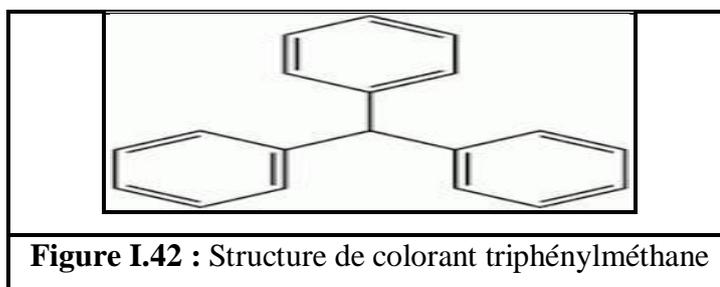


Figure I.41 :Structure de Colorant azoïque

b- Les colorants triphénylméthanés

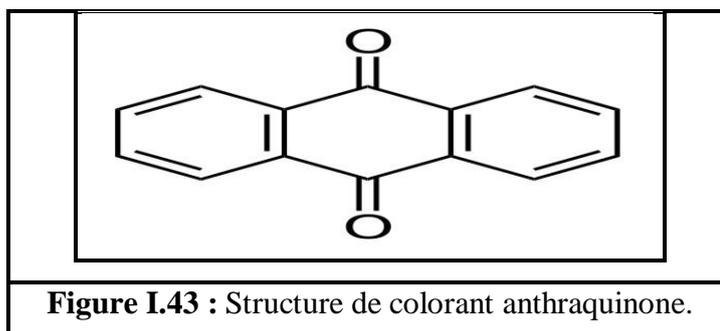
Le triphénylméthane est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés

organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique [145].



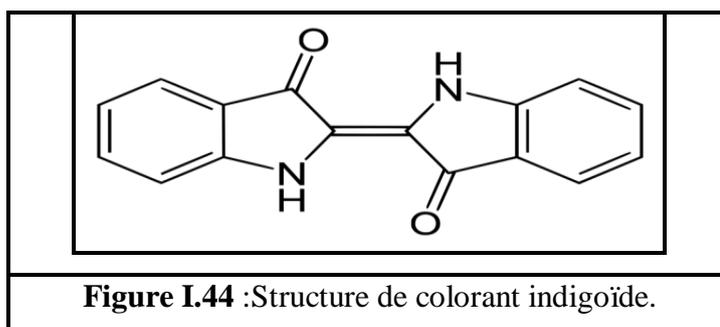
c- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyesters, acétate et tri-acétate de cellulose [146].



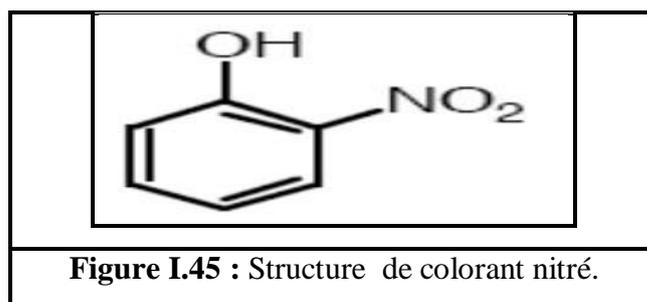
d- Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans. Ils sont utilisés comme colorant en textile et comme additifs en produits pharmaceutiques [147,148].



e- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [149].



I.8.2.3. Application et utilisation des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Cuirs et fourrures : 3%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Papier : 10%
- Textiles : 60%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie.

I.8.4. POLLUANTS INORGANIQUE

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou en suspension. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [150]. A titre indicatif le tableau.4 suivant présente le seuil de toxicité des polluants minéraux en France.

Références bibliographiques

- [1] Chem, J., Chiang, E. C. K., Heeger, A. J., Louis, J., MacDiarmid, A. G., Shirakawa, H. (1977) *Soc. Chem. Commun*; 16, 578.
- [2] Edwards, J. H., Pichugina, V.M., Tolmacheva, T.P., Zakhaova, E.A. (1996) *Anal. Chem*, 56, 1000.
- [3] David, L., Etienne, S. (2002) *introduction à la physique des polymères*, thèse de doctorat, Dunod, Paris.
- [4] Saneshika, K., Yamamoto, A., Yamamoto, T. (1983) *Bull. Chem. Soc. Jap*, 56, 1497-1502.
- [5] Ikeda, S., Ito, Y., Shirakawa, H., *Polym. J. Sci*, 13 (1975), 1943.
- [6] Saneshika, K., Yamamoto, A., Yamamoto, T., (1983) *Bull. Chem. Soc. Jap*, 56, 1497-1502.
- [7] Edwards, J. H., et al, Tolmacheva, *Anal. Chem*, 56 (1996), 1000.
- [8] MacDiarmid, A. G., (2001) «Synthetic Metals»: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 40(14): p. 2581-2590.
- [9] Clarke, T. C., Geiss, R. H., Kawak, J. F., Street, G. B., (1978) *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 338,489-490.
- [10] Adriaensens, P. J., Goris, L., Henckens, A., Loi, M. A., Lutsen, L., Manca, J. V., Nicolas, M., Polec, I., Sariciftci, N. S., Vanderzande, D., (2003) *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 41, 1034-1045.
- [11] Pron, A. Rannou, P. (2002) *Progress in polymer science*. 27 135-190.
- [12] Heeger, A. J. (2001) *Synthetic Metals*. 125 4-23.
- [13] Shen, Y. Wan, M. (1998) *Synth Met*, , 96,127.
- [14] Ihata, O, Tochima, N, (1996) *Synth Met*, , 79,165.

- [15] Green, G. Woodhead, E. (1910) Aniline-black and allied compounds J. Chem. Soc, Trans, 97, pp. 2388 - 2403.
- [16] Lapkowski, M., Genies, E. M., Tsintavis, C. (1988) New J. Chem, 12, 181.
- [17] Rao , P.S., Sathyanarayana, D.N., (2004) « Self-Doped Conducting Polymers » Indian Journal of Chemistry, 43, 1377.
- [18] Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Macdiarmid, A. G., Mu, S. L., Nanaxakkara, L. D., Wu, S. W., Yaniger, S. I., (1985) Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms Molecular Crystals and Liquid Crystals, 121, 173.180.
- [19] ANBALAGAN, A. C., SAWANT, S. N., (2016) Polymer 87, 129.
- [20] LEI, Z., LI, J., MU, J., MA, G., PENG, H., SUN, K., (2013) J. Power Sources 242, 797.
- [21] Mirmohseni, A., Price, W.E., Too, C. O., Wallace, G. G., Zhao, H., (1996) "Intelligent Membranes", in Encyclopedia of Polymeric Materials, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC press .
- [22] Andersson, M. R., Brehmer, L., Inganäs, O., Johansson, T., Kaminorz, Y., Smela, E. (2000) Synth. Met., 113, 103.
- [23] Roncali, J., (1992) Chem. Rev, 92, 711.
- [24] Gu , H. B., Sugimoto, R., Takeda , S., Yoshino, K., (1986) Chem. Express, 1, 635.
- [25] ElKamchi, N. (2012) Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline Application à la réalisation d'un microcapteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku, thèse de doctorat, Université Lille 1 science et technologie.
- [26] Adams, P.N., Apperley, D. C., Monkman, A. P., (1993) A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state ¹⁵N n.m.r. spectroscopy. Polymer 34(2): p. 328-332.
- [27] Kenwright A. M. et al, (1992) Solution-state carbon-13 nuclear magnetic

resonance studies of polyaniline. *Polymer* . 33(20): p. 4292-4298.

[28] Alcacer, L. (1987) *Conducting Polymers, Special Applications.*: D. Reidel Publishing Company. p105.

[29] Stejskal, J. et al; (1998) the effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline. *Synthetic Metals*. 96(1):p. 55-61.

[30] Beadle, P.M., et al., (1998) Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*,. 95(1): p. 29-45

[31] Geng, Y., et al., (1998) Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. *Synthetic Metals*,. 96(1): p. 1-6.

[32] KWON, C. W., (2002) thèse de doctorat, université Bordeaux 1.

[33] Letheby, H., On the Physiological Properties of Nitrobenzole and Aniline. *Proceeding of the Royal Society of London*, 12(1862, 550-559.

[34] Hule, R. A., Pochan, D. J., (2007) Polymer nanocomposites for biomedical applications *MRS Bull* 32 354–358.

[35] Chen, G. H., Wu, D.J., Wen, W.G., Yan. W.L. *J. Appl. (2001) Polym. Sci.* 82 2506-2513.

[36] Wessling. B, (1998)—Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline),*Synth. Met.* Mar. 93, p. 143– 154.

[37] Cho, M. S, Hwang, J. Y, Park, S. Y., and Choi.H.J, (2004) —Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles,*Mater. Sci. Eng*, 24, no. 1–2, p.15–18.

[38] Kane-Maguire L.A.P, Norris I.D, Wallace G.G., (2000) *Macromolecule*, 33, 3237.

[39] Heeger, A. J., Laska, J., Osterholm, J. E., Pron, A., Smith, P., Zagorska, M., (1993) *Synth. Met*, 57, 3520.

- [40] Ivaska, A., Kvarnstrom, C., Lindfors, T., (2002) *Electroanal. Chem.*, 518, 131.
- [41] Graupner, W., and Roth, S. (1993) —Conductive polymers: Evaluation of industrial applications, *Synth. Met.* 57, no. 1, p. 3623–3631.
- [42] Jabbour, G.E, and Yoshioka (2006) —Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers, *Synth. Met.* 156, no. 11–13, p. 779–783.
- [43] Bowman, D. and Mattes, B.R., (2005)—Conductive Fibre Prepared From Ultra-High Molecular Weight Polyaniline for Smart Fabric and Interactive Textile Applications, *Synth. Met.*, 154, no. 1–3, p. 29–32.
- [44] Abe, M., Ezoe, M., Doi, T., Miyata, T., Miyake, A., and Ohtani, A., (1993) —Synthesis and properties of high-molecular-weight soluble polyaniline and its application to the 4MB capacity barium ferrite floppy disk's antistatic coating, *Synth. Met.*, 57, no. 1, p. 3696–3701.
- [45] Campbell, J. C., Kulkarni, V. G., and Mathew, W.R., (1993) —Transparent conductive coatings, *Synth. Met.* 57, no. 1, p. 3780–3785.
- [46] Bai, H., Chen, Q., Li, C., Lu, C., and Shi, G., (2007) —Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammoniac gas sensing, *Polymer*, 48, no. 14, p. 4015–4020.
- [47] Ando, M., Pringsheim, E., Swart, C., Mirsky, V. M., and Wolfbeis, O. S., (2005) —Optical ozone sensing properties of poly(2-chloroaniline), poly(N-methylaniline) and polyaniline films, *Sens. Actuators B Chem.*, 108, no. 1–2, p. 528–534.
- [48] Kim, J.S., Huh, J.S., and Sohn, S.O. (2005) —Fabrication and sensing behavior of PVF₂coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds, *Sens. Actuators B Chem.*, 108, no. 1–2, p. 409–413.
- [49] Entezami, A. A., and Hosseini, S. H. (2001) —Preparation and characterization of polyaniline Blends with polyvinylacetate, polystyrene and polyvinylchloride for toxic gas sensors, *Polymer. Adv. Technol.*, 12, no. 8, p. 482–493.
- [50] Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H., and Kaner, R. B., (2003)—Polyaniline Nanofibers: Facile Synthesis and Chemical Sensors, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, no. 2, p.

314–315.

- [51] Dikshit. R, Khillan. R. K., Lvov. Y, Nohria. R, Su. Y, and Varahramyan. K, (2006) —Humidity Sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly, *Sens. Actuators B Chem.*, 114, no. 1, p. 218–222.
- [52] Lu. J., Moon. K.S., Kim. B. K., and Wong. C. P., (2007)—High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications, *Polymer*, 48, no. 6, p. 1510–1516.
- [53] Gupta. V and Miura. N, (2006) —Polyaniline/single-wall carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, , 52, no. 4, p. 1721–1726.
- [54] Sung. J.H., Kim. S. J., and Lee. K. H, (2004) —Preparation of compact polyaniline films: Electrochemical synthesis using agar gel template and charge-storage applications, *J. Power Sources*, 126, no. 1–2, p. 258–267.
- [55] Fan. S, Liu. C, and Meng. C, (2009)—Flexible carbon nanotube/polyaniline paper like films and their enhanced electrochemical properties, *Electrochem. Commun.*, , vol. 11, no. 1, p. 186–189.
- [56] Sanchez, C., (1994) Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, *N.J.Chem.*, 18, 1007-1047.
- [57] Berthelot, J. M., (1999) *Matériaux composites, comportement et analyse des structures*, Edition TECDOC, Cachan.
- [58] Ray, S.S., Okamoto, M., (2003) *Progress in polymer science*, , vol. 28(11), pp 1539–1641.
- [59] Okada, A. Usuki, A. (2006) *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, pp 1449-14760.
- [60] Fornes, T.D., Keskkula, H., Paul, D.R., Yoon, P.J., (2001) *Polymer*, vol. 43, pp .9929-9940.
- [61] Sue, H.J., Wong, S.C., Zheng, W., (2002) *Transport behaviour of PMMA/expanded graphite nanocomposites*, vol. 73, pp. 6767-6773.

- [62] Gilman, J.W., Morgan, A.B., (2003) Characterization of Polymer-Layered Silicate (Clay) Nanocomposites by Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction: A Comparative Study”J. App. Polym. Sci, 87, p.1329–1338.
- [63] Grim, R. E. (1968); Clay Mineralogy,Mc Graw Hill.
- [64] Carrado, K.A. and Dutta, P.K., Scott, M.A., (2004). (Eds). Hand Book of Layered Materials.(Reproduced in part with permission from Taylor & Francis 2006.
- [65] Zenasni, M. A. (2018) Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), thèse de doctorat, université de LORRAINE.
- [66] Rebiai, L., (2006) Etude thermodynamique de matériaux frittés a base du kaolin Tamazert, Mémoire de magister, 32.
- [67] Lertimolnun, M. W., (2006) Réalisation de nanocomposites polypropylène/ argile par extrusion bivis, thèse de Doctorat, école des Mines de Paris.
- [68] Bruzaud, S., (2006) La polymérisation in situ pour l’élaboration de matériaux nanocomposites, thèse de Doctorat, université de Bretagne-sud.
- [69] Greenland, D. J. (1963) Journal of Colloid Science. 18,647.
- [70] Duclaux, L., Grillet, A. C., Nhan, C., Ohashi, F., Reinert, L., Thuc, H., Thuc, H. H., (2010) Separation and purification of montmorillonite and polyethylene oxide modified montmorillonite from Vietnamese bentonites . Applied Clay Science, 49 (3) 229-238.
- [71] Acharya, H., Kuila, T., Kureti, S., Samantaray, B. K., Srivastava, S.K., (2007) Enhancing the ionic conductivity of PEO based plasticized composite polymer electrolyte by LaMnO₃ nanofiller. Materials Science and Engineering: B. 137 (1–3) 217-224.
- [72] Derkowski, A., Skiba, M., Środoń, J., Szczerba, M., (2010) One-dimensional structure of exfoliated polymer-layered silicate nanocomposites: A polyvinylpyrrolidone (PVP) case study. Applied Clay Science. 47 (3-4) 235-241.
- [73] Ma, X. (2011) Effect of a low-molecular-weight polyacrylic acid on the coagulation of kaolinite particles. International Journal of Mineral Processing, 99 (1-4)

17-20.

- [74] Giannelis, E. P., Ishii, H., Vaia, R. A., (1993) *Chem. Mater.* 5, 1694.
- [75] Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Okada, A., Usuki, A., (1997) *Macromolecules*, 30, 6333.
- [76] Hasegawa, N., Proc. A., Usuki, A., (1999) *Additives*, 99.
- [77] Swobada, B. (2007) *Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés*, thèse de doctorat, université de Montpellier.
- [78] Bourbigot. S., Samyn, F., (2012) *Polymer Degradation and Stability.* 97, 2217-2230
- [79] Baudu, M., Le Cloirec, P., Martin, G. (1989) *Chemical Engineering.* 41 ,81-89.
- [80] Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, Mc Graw Hill, 1968. [55] Harrane, A., *Thèse de Doctorat en Science*, Université d'Oran, (2005).
- [81] Ke, Y.C.; Qi, Z.N.; Wang, X.Y.; Yang, y.; Yin, J.; Zhu, Z.K.; (1999) *Preparation and properties of organo soluble montmorillonite/polyimide hybrid materials*; *J. Appl. Polym. Sci*; vol. 73, p. 2063-2068.
- [82] Chen, X. D., Easteal, A., Quek, S. Y., Ray, S., (2006) *The Potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging*, *International Journal of Food Engineering* 2, 4-5.
- [83] Chen, T., Lin, J., Lin, S., Tian, X., Xu, J., Yu, T., (2007) *Novel polyacrylonitrile/ Na-MMT/silica nanocomposite: Co-incorporation of two different form nano materials into polymer matrix*, *China Composites Science and Technology* 67, 3219–3225.
- [84] *Livre d'or de l'IUPAC.*
- [85] Ma, Zhen; Zaera, Francisco (2006). "Catalyse hétérogène par les métaux". Dans : *Encyclopédie de chimie inorganique*, John Wiley. doi : 10.1002/0470862106.ia084
- [86] ©2001-2022 Syndicat des Industriels des Céramiques Techniques (SICT) |

Toutes les marques citées sont des marques déposées | Mentions légales | Contact Les contenus, vidéos, animations et photographies de ce site ne peuvent être utilisés sans autorisation du SICT | Conception graphique et développement du site : Metropolitan Influence

[87] Cejka, j., (2003) organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis A: General. 254(2): p. 327-338.

[88] [http : //www accuratus.com/alumox.html](http://www accuratus.com/alumox.html).

[89] CAILLERE, S., HENIN. S., (1963) Minéralogie des argiles, MassonetCie.

[90] MILLOT, G. (1954) Géologie des argiles, Tome1, Masson.

[91] HERNANDEZ, G. M. (2002) Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17.

[92] BOUDCHICHA Mohamed Réda. 2010 Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14,.

[93] Charradi Khaled. 2010 Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires. Université de GRENOBLE. P .5- 6,.

[94] AMIROUCHE Leila. 2011 Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,.

[95] Grasso, D., Sposito, G., (1999) « Surfactant Science Series, 85, 207-249 ».

[96] Ariguib, N. K., Ayadi, M. T., M'bodj, O., and Magnin, A. (2004) « Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xantha J. Colloid Interface Sci. 273, 675-684 ».

[97] Le Pluart L.2002 « Nano composites 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 de L'Institut National des Sciences

Appliquées de Lyon ».

[98] Caillère, S., Hénin, S., OrceI, J. (1950), page 329-330

[99] Amrhein, C., Frankenberger, W.T., Losi, M. E. (1994) « Biodegradation and bioremediation. Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils » J. Environ. Qual., (23), 141- 1150.

[100] Clark, D. A., Paul, C.J., Puls, R.W., Vardy, J. (1994) « Transport and transformation of hexavalent chromium through soils and into ground water ». Journal of Soil Contamination, (3), 2, 203-224.

[101] Schoonheydt, R.A., Wachs, C.P., Weckhuysen, B.M., (1996) « Surface chemistry and spectroscopy of chromium in inorganic oxides » Chem. Rev. 96, 3327-3349.

[102] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.

[103] Ann. Arbor., vanvielt, B. M., Weber, W. J. (1980) Sci. Publ, Ann. Arbor, 1,15.

[104] BELKHARCHOUCHE, Dj. (2010) Adsorption du bore par les alumines modifiées, Mémoire de Magister, Université de Constantine.

[105] Slasli, M. A. (2002) « Modélisation de l'adsorption par les charbons micro poreux : Approches théorique et expérimentale ». Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel.

[106] YAHIAOUI, N. (2012) Etude de l'adsorption des composés phénoliques des marges d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.

[107] Bouziane, N. (2007) « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister, l'université Mentouri de Constantine- Algérie.

[108] Huchon, R. (2006) « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photoréacteur pilote » Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon.

[109] BOUGDAH NABIL, (2007) étude de l'adsorption de micropolluants organiques

sur la bentonite, Université 20 Août 55, Skikda.

[110] Noureddine BARKA. (07-2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, université Ibn Zohr Aadir.

[111] Garforth, B., Laffranque, J. P., Pollet, N., Phytoma, (1993) 449, 49-51.

[112] Gherardi, B. (1998) Organisation multi échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique, Thèse Université d'Orléans.

[113] BATOUCHE Khaled, (2010) intercalation de liquides ioniques dans les argiles, Université Mentouri Cotentine.

[114] Bekri, A, Elberkennou, H., (juin 2010) contribution à l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le charbon actif granulé en milieu aqueux, P.F.T, université Adrar .

[115] Vanvliet, B.M. Weber, W.J., (1980) In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 115.

[116] Otabbong, E. 1990 « Chemistry of Cr in some Swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate » Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9,10), 687- 703,.

[117] Otten, G., Schubert, G. E., Sinner, E., (1997) « Resistanz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion » Virch. Arch. Abt. Path. Anat , 353, 207- 220.

[118] Karine FLOGEAC, 2004 études de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, Université de Reims Champagne- Ardenne.

[119] Norseth, T. (1981) The co-carcinogenicity of chromium. Environmental Health Perspectives, 40, 121- 130.

[120] Lei, D.J., Ramesh, A., Wong, J.W. (2005) « Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes wastewater with low cost adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, 588-592.

- [121] Langmuir. I, (1918) the constitution and fundamental properties of solids and liquids, J.Am.Chem. Soc, 40, 1361-1403.
- [122] Acrivos, A., Eagleton. L. C., Hall. K. R., Vermeulen, T., (1966) Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant patterns conditions, Ind. Eng. Chem Fundam, 5 212-223.
- [123] PRAUSNITZ, J.M., RADKE, C. J. (1972) Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution on activated carbon. Industrial Engineering and Chemistry Research; 11, 445.
- [124] Morgan, J. J., Stumm, W. (1981) Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons.
- [125] Huang, J., Jin, Q., Liu, Y., Wang, X., Yang, J. (2007) « Adsorption of a water soluble dye, Reactive Red MF-3B, using sonication-surfactant-modified Attapulgitte clay » Journal of Hazardous Materials, 541-548.
- [126] Barthèse, V., Charlet, L., gaudet, J-P., Krimissa, M., Limousin, G., Szenknet, S.(2007) « Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement », Applied Geochemistry, 22, 294- 275.
- [127] HO, Y.S., MC KAY, G. (1998) Chem. Eng.J.70 115-124.
- [128] [128] HO, Y.S., MC KAY, G. (1999) Process Biochem.34 451-465.
- [129] Osmond, N.M. (2000), Activated carbon fibre adsorbent materials; Adsorption Sciences Technology, 186 529-539.
- [130] Wigmans, T. (1989) Industrial aspects of production and use of activated carbons, Carbon 27 13-22.
- [131] International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids :'' Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)'' , Pure Appl. Chem., 66(8), (1994), 1739-1758.
- [132] Meunier, F. and L.-M. Sun, (2016) Adsorption aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines base

documentaire: TIB318DUO (réf. article: J 2 730v2).

[133] Bounif, R., (2017) Conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène., Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira.

[134] Mokhtari, F. (1991) Synthèse et caractérisation d'argile pontée à l'aluminium et au titane. Thèse de magister Université D'oran Essenia.

[135] Bouaziz, J., Elleuch, B., El Garbi, R., (1993), Synthèse et caractérisation de gels de silice obtenus a partir du sable tunisien. J. Soc. Chem. Tunisie vol. III(6), 411.

[136] Li, F., Teng, M., Taha, A., Zhang, B. (2011) Electrospun cyclodextrin-functionalized mesoporous polyvinyl alcohol/SiO₂ nanofibr membranes as a highly efficient adsorbent for indigo carmine dye 385 229-234.

[137] Kim, JH., Parc, K. (2001) Influence of activation température on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, Carbon, 39 1741-1746.

[138] Haluk, J. P. (1994) Le bois, matériau d'ingénierie chapitre II Composition chimique du bois textes rassemblés par Philippe Jodin, arbolor.

[139] « Notions essentielles de l'écotoxicologie » [archive], sur Ecotoxicologie.fr, 6 septembre 2021 (consulté le 1er octobre 2021)

[140] Kohlschutter H., Meinck, F., Stooff, H., (1977) « Les eaux résiduaires industrielles », 2^{ème} édition MASSON.

[141] Olivier Atteia (2005) «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.

[142] Emilian Koller (2004) « Traitement de pollutions industrielles ».

[143] Hedi Ben Mansour. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Un article de la revue, Université de Caen, Basse Normandie, France.

[144] Lakhache Sofiane . (2017). Adsorption de Blue Méthylene sur des argiles brute et sodée. Memoire de master , Université Dr Moulay Tahar – Saïda –

[145] Nait Merzoug Nesrine. Application Des Tiges De Dattes Dans L'adsorption De Polluants Organiques. Mémoire De Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.

[146] Elaloui, E; Guillard, C; Houas, A; Ksibi, M; Lachheb, H; Herrmann. (2003) Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. J. Photochem.Photobiol. A- Chem. 158, p. 27-36.

[147] Al-Qodah, Z. (2000) Adsorption of dyes shale oil ash. Water. Res.34 (17), , p. 42954303.

[148] Meena, K; Mishra, G.K; Nagar, P.N; Rai, P.K; Rajagopal, C. (2005) Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent. J. Hazard. Mater. 122, p. 161–170.

[149] Chenini, H. Etude De La Degradation Par Voie Photochimique De Polluant Organique « Orange G » En Milieu Aqueux Homogene Et Heterogene. Doctorat En Science En Chimie, Université Mentouri-Constantine.

[150] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001)

CHAPITRE II
MATÉRIEL ET MÉTHODES

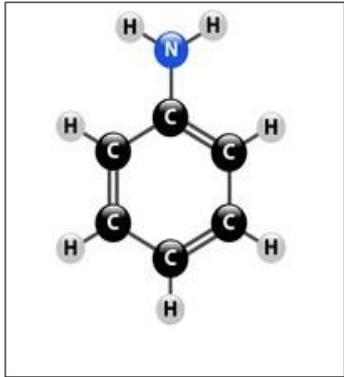


II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous décrivons les produits chimiques utilisés, l'argile employée comme renfort ainsi que le protocole de synthèse des échantillons (nanocomposites) que nous présenterons et le Protocole d'adsorption. On passe par la suite aux techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des produits de synthèse: la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage "MEB".

II.2. PRODUITS UTILISÉS

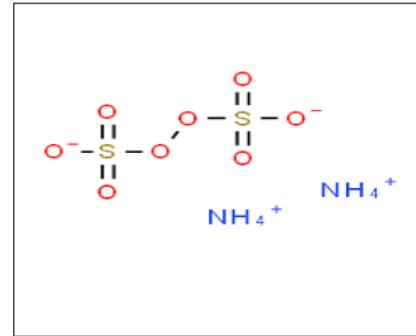
Le tableau II.1 ci-dessous récapitule les produits chimiques utilisés dans le présent travail.

Tableau II.1 Tableau des produits chimiques utilisés.		
MONOMERE		
Aniline (Riedel-de Haen)		
<ul style="list-style-type: none"> • Formule brute: C₆H₇N • Masse molaire: M= 93.12 g/mole • Densité: 1,02 g/cm³ • Point de fusion : -6 °C • Point d'ébullition : 184 °C • Solubilité : dans l'eau à 20,34 g/l, miscible dans l'éthanol et l'acétone. 		
<p>Aspect : liquide incolore, huileux, d'odeur caractéristique. Devient brun lors d'exposition à l'air ou la lumière.</p>		
RENFORT		
<p>Le renfort utilisé est une argile de type Montmorillonite qui a été prélevée du gisement de Hammam Boughrara, du forage Maghnia (Ouest de l'Algérie).</p>		

OXYDANT

Persulfate d'Amonium (Riedel-de Haen)

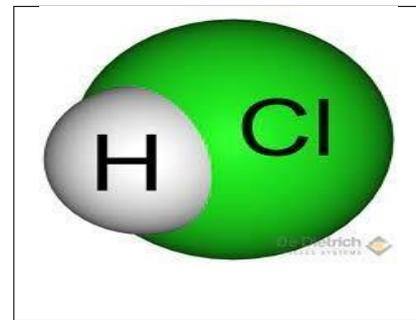
- **Formule chimique** : $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
- **Masse molaire** : $M = 228.202\text{g/mol}$.
- **Pureté (p%)** : 98 %.
- **Aspect** : poudre blanche



L'ACIEDE DOPANT

L'Acide chlorhydrique

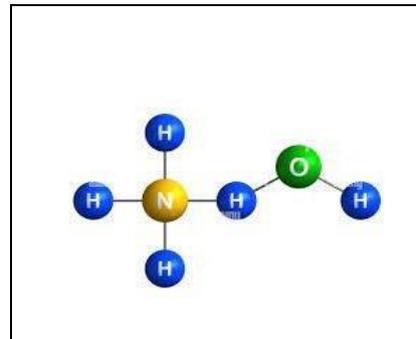
- **Formule chimique** : HCl
- **Masse molaire** : $M = 36,461\text{ g/mol}$.
- **Densité**: $1,18\text{ g/cm}^3$
- **Pureté (p%)** : 36 %.
- **Aspect** : transparent, très légèrement jaunâtre



LE DEDOPANT

Solution Ammoniacale NH_4OH

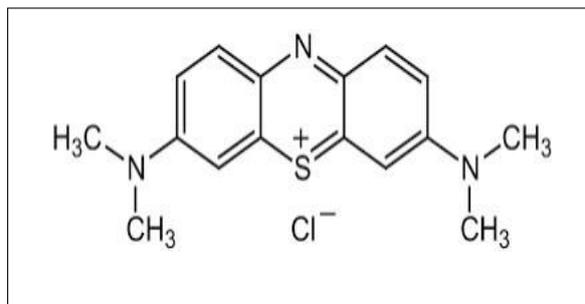
- **Formule chimique** : NH_4OH
- **Masse molaire** : $M = 35,03\text{ g/mol}$.
- **Densité**: $0,91\text{ g/cm}^3$



- **L'eau distillée** : utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des nanocomposés est obtenue d'une distilleuse Elel-Lab-eau purlab Ultra.
- **AgNO_3** : est utilisé pour détecter l'expiration des ions de Cl^- dans le filtrat (c-à-dire précipite transparent)
- **Acétone** : est utilisé comme lavage pour but d'élimination des traces de l'oxydant

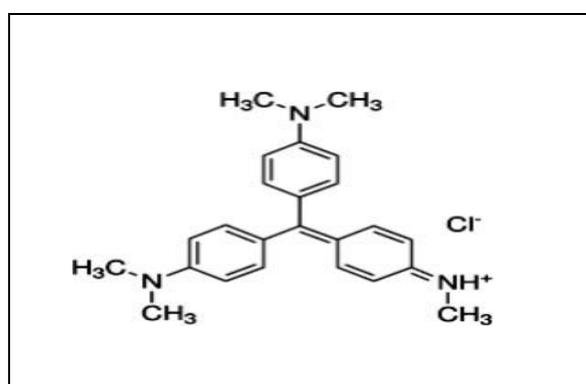
COLORANT "BLEU DE METHYLENE"

- **Formule brute** : $C_{16}H_{18}ClN_3S$
- **Masse molaire** : 319,85 g/mol
- **Température de fusion** = 180 °C.
- **Solubilité**: 50 g. l⁻¹ dans l'eau à 20 °C.
- **Solubilité**: 10 g. l⁻¹ dans l'éthanol à 20°C.



COLORANT "VIOLET DE METHYLE"

- **Formule brute** : $C_{24}H_{28}N_3Cl$
- **Masse molaire** : $407,979 \pm 0,025$ g/mole.
- **Solubilité** : 4 g.l⁻¹ dans l'eau à 25 °C.
- **Température de fusion** = 137 °C.



II.3. SYNTHESSES EFFECTUEÉS

II.3.1. PREPARATION DU RENFORT

A ➤ Purification :

(30 g) de Maghnite brute est broyée pendant 20 minutes en utilisant un broyeur à boules en céramique Prolabo, elle est ensuite dispersée dans 250 ml d'eau distillée et laissée sous agitation magnétique pendant 24 h, suivie d'une centrifugation puis séchage. L'argile purifiée est stockée dans des bouteilles en verre bien fermées pour une utilisation ultérieure.

B ➤ Modification de la Maghnite : (modification de la maghnite)

La maghnite échangée par les ions de sodium Na^+ "Mag-Na" est tout d'abord synthétisée en dispersant la Maghnite brute dans une solution NaCl (1M) dans les rapports (10g Maghnite brute / 250 ml de solution NaCl 1M). Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 24h à température ambiante. Ensuite la Mag-Na est séparée de la suspension par centrifugation, lavée par l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (les ions Cl^-) jusqu'à atteindre un $\text{pH} = 7$ puis séchée dans un four à 100°C pendant 24h.

Après 24h, la Mag-Na est broyée dans un mortier puis tamisée et conservé dans des flacons à l'abri de l'humidité.

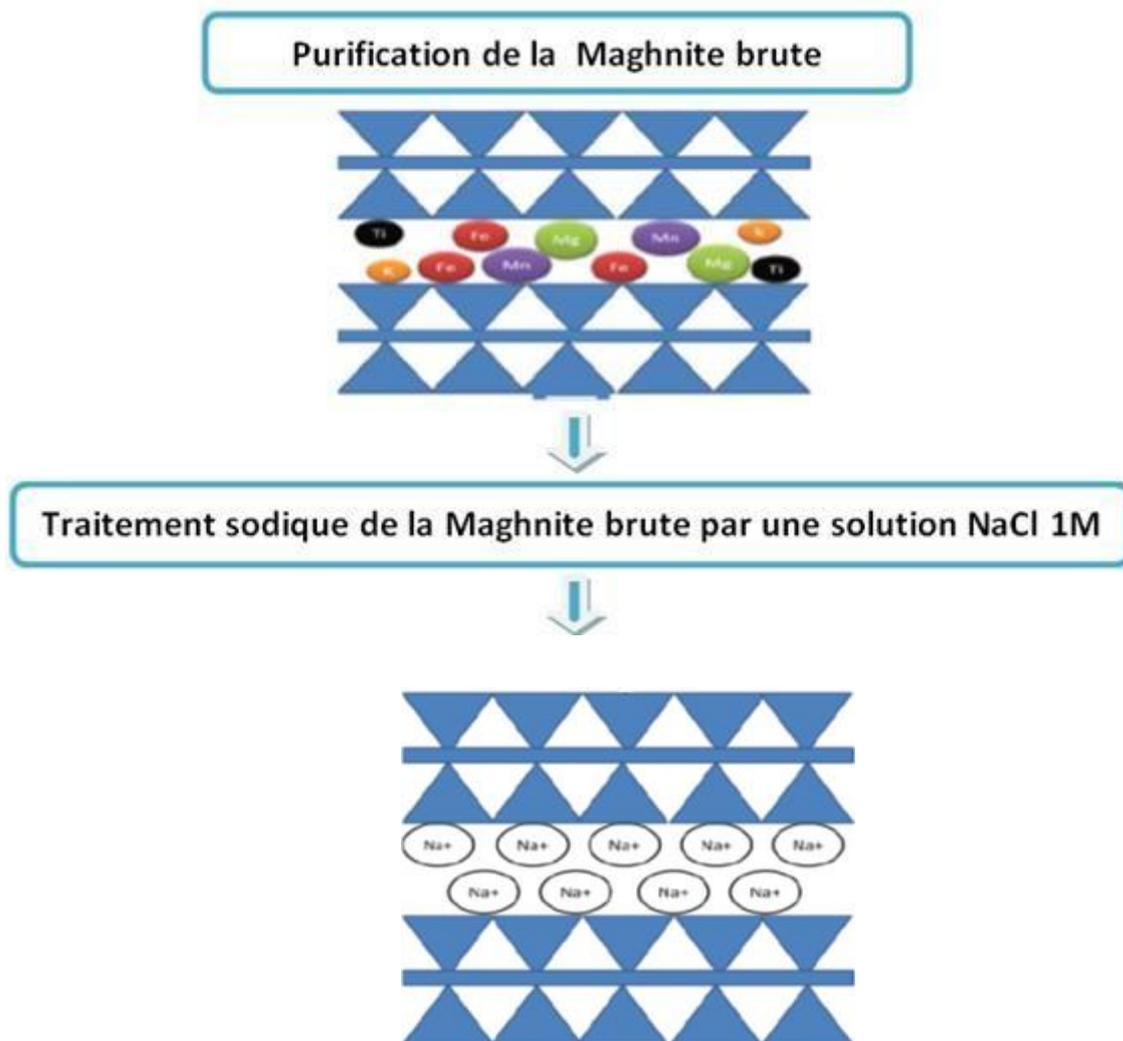
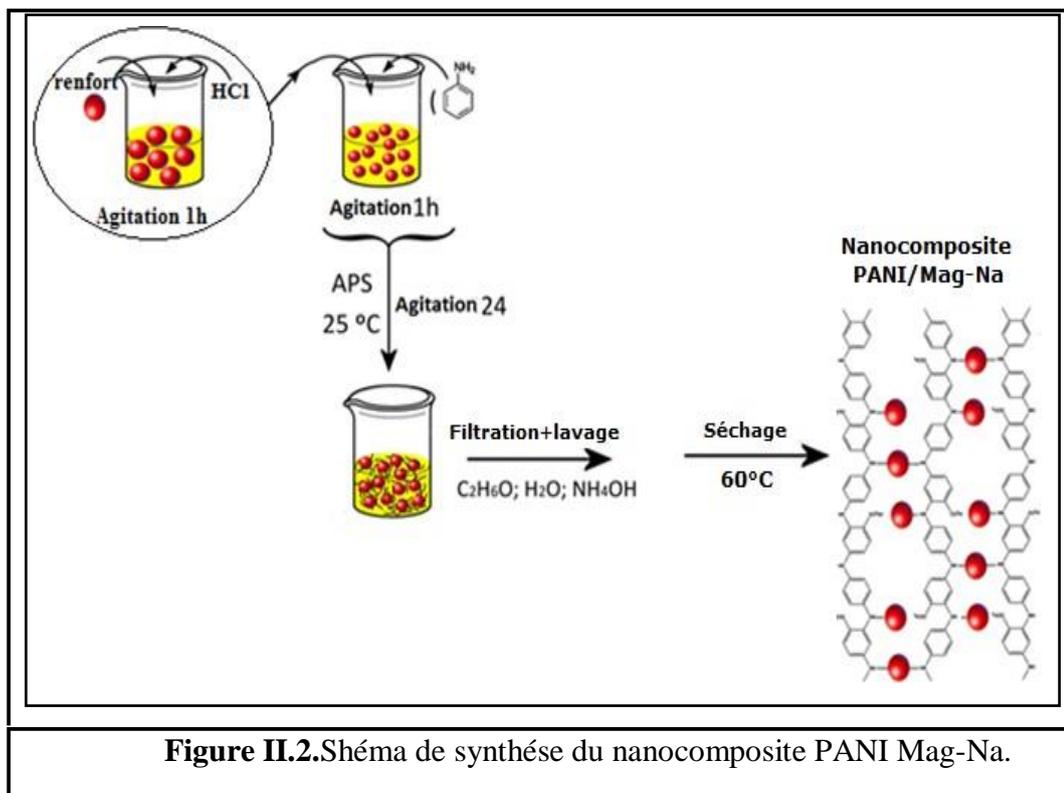


Figure II.1. Organigramme de préparation du Renfort Mag-Na.

II.3.2. SYNTHÈSE DU NANOCOMPOSITE

5g d'argile modifiée est ajoutée à 0,11 mole de monomère dispersé dans 250ml d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M et laissé sous agitation pendant 1h. La polymérisation oxydante in-situ commence par l'ajout progressif de 0.11 mole d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) goutte à goutte à température ambiante (en utilisant un rapport molaire monomère /oxydant 1:1), le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante. Le précipité (nanocomposite) est recueilli par filtration simple et ensuite lavé d'abord avec l'eau distillait jusqu'à ce que le filtrat devient incolore pour éliminer les oligomères puis avec 150ml d'acétone pour éliminer toutes traces d'oxydant. En fin le nanocomposite obtenu sous forme de poudre de couleur verte foncée et le sécher pendant à 60°C pendant 24h.

Après 24h, le nanocomposite est ajouté à 250ml de solution NH_4OH a 0,5M et laissé sous agitation vas et vient pendant 3h, puis le nanocomposite est recueilli par une simple filtration et séché à 60°C pendant 24h. Le schéma ci-dessous récapitule le procédé de synthèse cité auparavant.



II.4. ADSORPTION

II.4.1. PRÉPARATION DES SOLUTION DILUÉE DES COLORANTS

Nous avons préparé des solutions mère de concentration de 1g/L des deux colorants employé dans notre étude BM et MV par dissolution de 1 g de colorant dans un volume précis de 1L d'eau distillée pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des colorants sur l'adsorbant PANI/Mag-Na.

Des solutions diluées de concentration allons de (10 à 100 ppm) on été préparée à partir des solutions mères en utilisant l'équation de dilution suivante :

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

C_1 : Concentration de la solution mère (ppm).

C_2 : Concentration de la solution fille (ppm).

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (ml).

V_2 : Volume de la solution fille (ml).



Figure II.3: Solutions diluées du Bleu de Méthylène.



Figure II.4 : Solutions diluées du Violet de Méthyle.

II.4.2. DÉTERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE (λ_{\max})

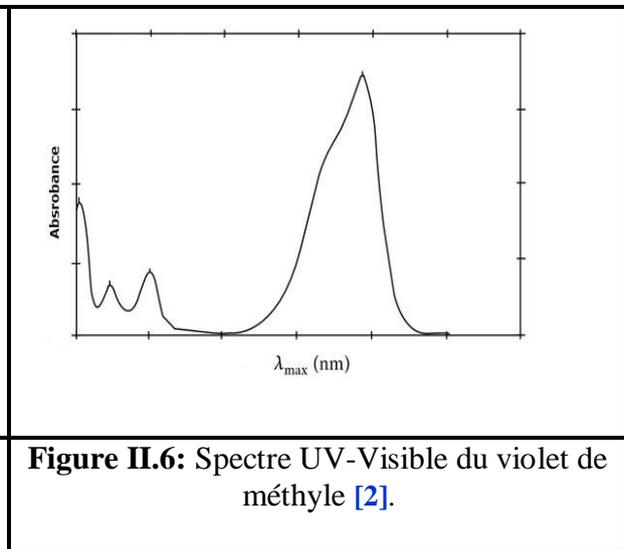
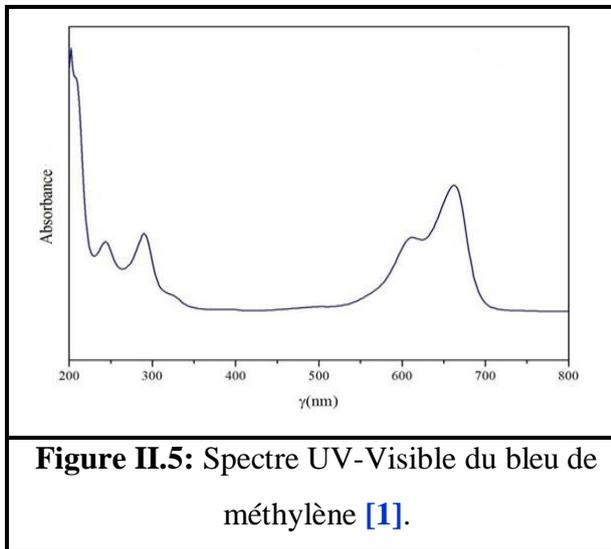
Les valeurs de λ_{\max} des colorants ont été déterminées par balayage entre 400 et 700nm.

Une concentration de 50 mg/l a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) des colorants, les valeurs de λ_{\max} obtenues sont mentionnées ci-dessous:

$\lambda_{\max} = 660\text{nm}$ (pour le BM).

$\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ (pour le VM).

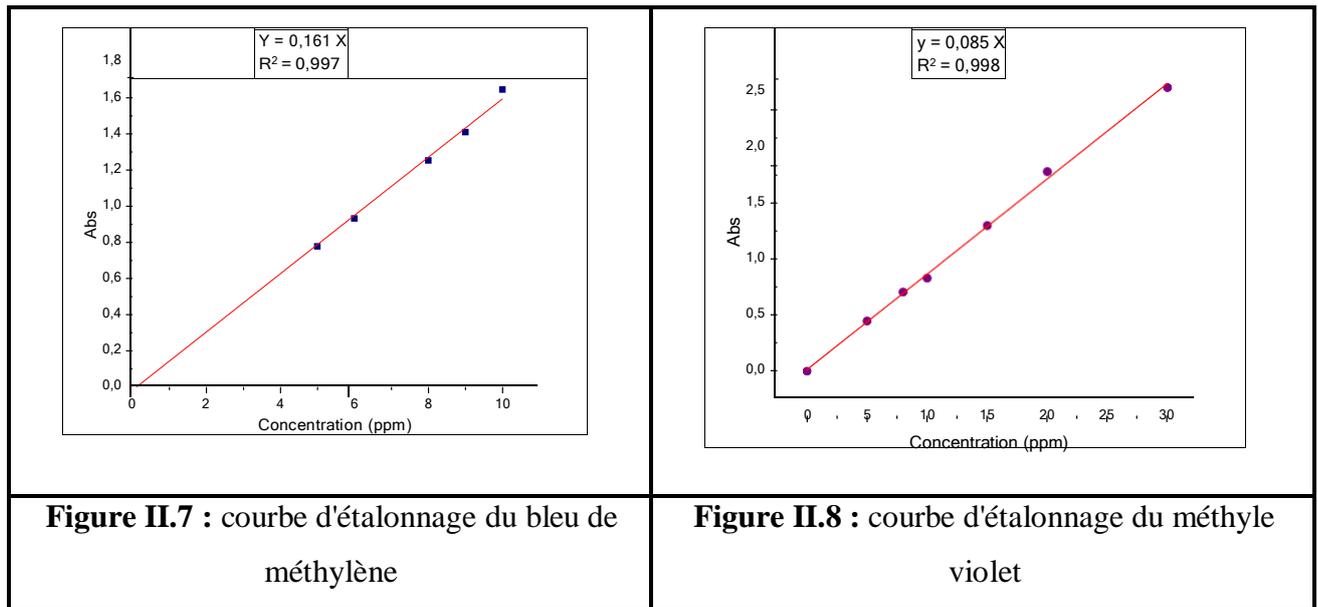
Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature



II.4.3. ETABLISSEMENT DE LA COURBE D'ÉTALONNAGE

Nous avons établi les courbes d'étalonnage en mesurant les absorbances des échantillons de solutions des colorants des différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (1g/l). Ceci nous a permis de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est respectée.

Les courbes d'étalonnage obtenues sont représentées ci-après:



II.4.4. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ADSORPTION DES COLORANTS BLEU DE MÉTHYLENE ET VIOLET DE MÉTHYLE

Plusieurs paramètres expérimentaux sont déterminés et optimisés: le temps de contact, les concentrations initiales en adsorbant et le pH initial de la solution.

a- Effet du temps de contact

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre les colorants Bleu de méthylène et violet méthyle et l'adsorbant (PANI/Mag-Na), nous avons procédé comme suit : 0.1 g d'adsorbant [3].est mise en contact avec 50 mL d'une solution de colorant à 50 ppm à température ambiante [3]. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 5,10,15,20,25,30,45,60,75,90,105,120, 240 minutes respectivement. La vitesse d'agitation a été maintenue à 400 tours/min pour toutes les expériences.

b- Effet de la concentration

0.1 g d'adsorbant a été ajoutée à 50 ml de chacune des six solutions du bleu de méthylène dont la concentration initiale est de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 ppm. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 25 min à T° ambiante.

c- Effet du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0,1 g d'adsorbant à 50 ml de la solution du bleu de méthylène 50 ppm à T° ambiante. Le pH du système adsorbat/adsorbant a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0,1M) pour acidifier ou de NaOH (0,1M) pour basifier le milieu réactionnel.

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) * \frac{V}{m_{adsorbante}}$$

q_e : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant.

C_0 : La concentration initiale (mg/l).

C_{eq} : La concentration à l'équilibre (mg/l).

V : Le volume de la solution (l);

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

II.5. TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

II.5.1. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET "UV – Visible"

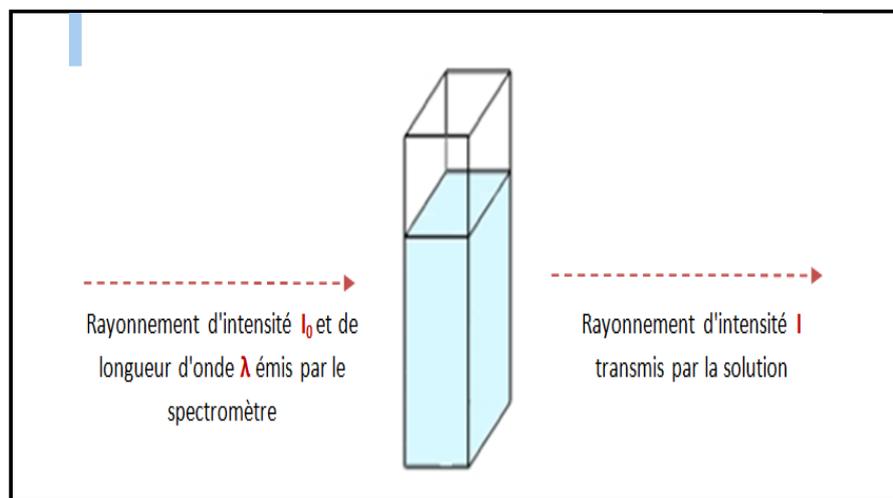
Les échantillons ont été caractérisés par un spectromètre OPTIZEN 32220 UV , les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 190-1100nm. On a utilisé l'eau distillait comme solvant, les mesures ont été réalisées en utilisant des cuves en verre de 1cm de trajet optique.



Figure II.9: Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 32220 UV.

II.5.1.1. Principe

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de fréquence continue, de longueur d'onde allant de 190-1100nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés à analyser une énergie qui excite les molécules provoquant le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie vers des orbitales d'énergie plus élevés. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature. Lorsque l'échantillon à analyser reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Il absorbe une partie et il en diffuse l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).



C'est à partir de ces intensités qu'on définit l'absorbance "A" qui est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé.

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Avec:

I : intensité de la lumière transmise / (I est toujours inférieure à I_0).

I_0 : intensité de la lumière incidente.

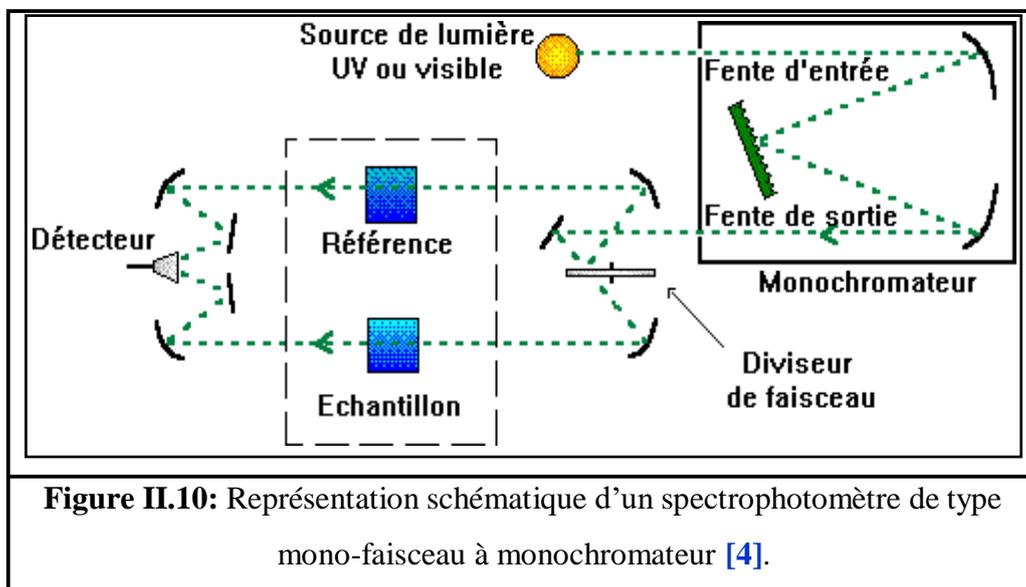
L'absorbance **A** dépend de plusieurs facteurs :

- La largeur **L** de cuve [cm].

- La concentration C de la substance dissoute [mole.l^{-1}].
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement [$\text{L.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$].

Ces grandeurs sont liées par la loi de **Beer-Lambert** :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L$$



II.5.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉ DE Fourier "FT IR"

La spectroscopie infrarouge a été réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type Bruker, Model alpha, dans un domaine de nombre d'onde allant de 500 jusqu'à 3500 cm^{-1} , les échantillons ont été dispersés dans le KBr ensuite conditionnés sous forme de pastilles.



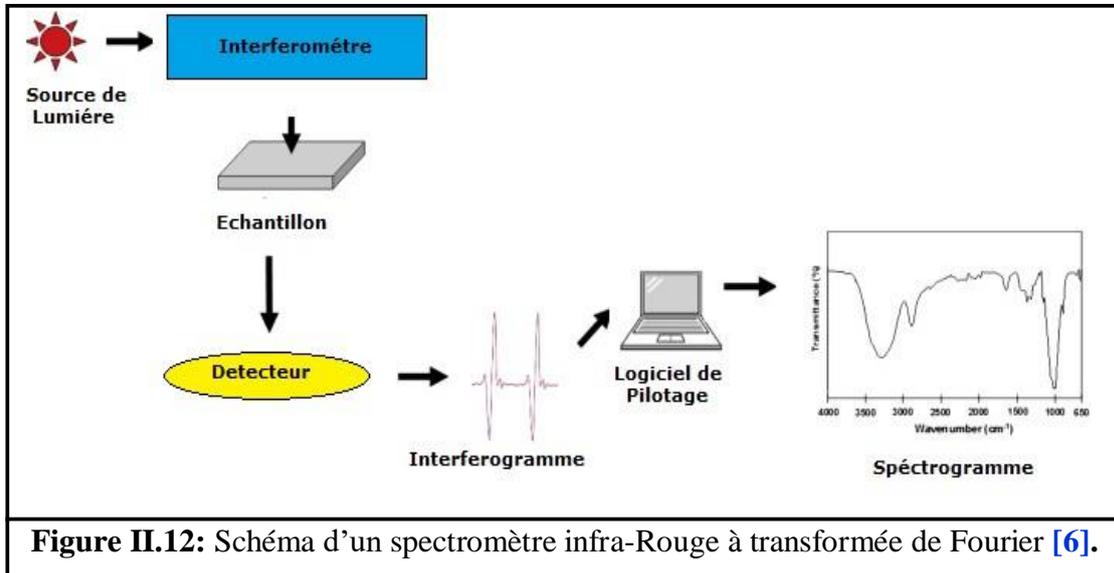
Figure II.11 : Spectromètre infrarouge à transformé de fourier (FT-IR) Bruker Alpha.

II.5.2.1. Principe

La spectroscopie infra-rouge est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons [5]. C'est l'un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères qui possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infra rouge et participent aux interactions, Cette technique donne des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère/ou à la surface.

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement polychromatique envoyé, par les molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600 cm^{-1}).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.



II.5.3. DIFFRACTION DES RAYONS X "DRX"

Les mesures de diffraction des rayons X ont été prises avec un appareil Bruker Apex CCD, équipé d'un générateur de rayons X, par une radiation $K\alpha/Cu$ (1.5405 \AA), et un filtre en nickel Ni). La source des rayons X est alimentée par un courant de 40 kV pour une intensité de 40 mA.



Figure II.13 : Diffractomètre de rayons X Bruker Apex CCD.

II.5.3.1. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Elle fournit à la fois des informations concernant la texture et le degré de cristallinité des matériaux [7].

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique des matériaux argileux [8,9]. Elle consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde λ compris entre 0,1 et 10 nm, sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons, ce rayonnement diffusé pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par **la loi de Braggs** :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Avec :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : Distance (Å) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller hkl.

θ : Angle de diffraction (°).

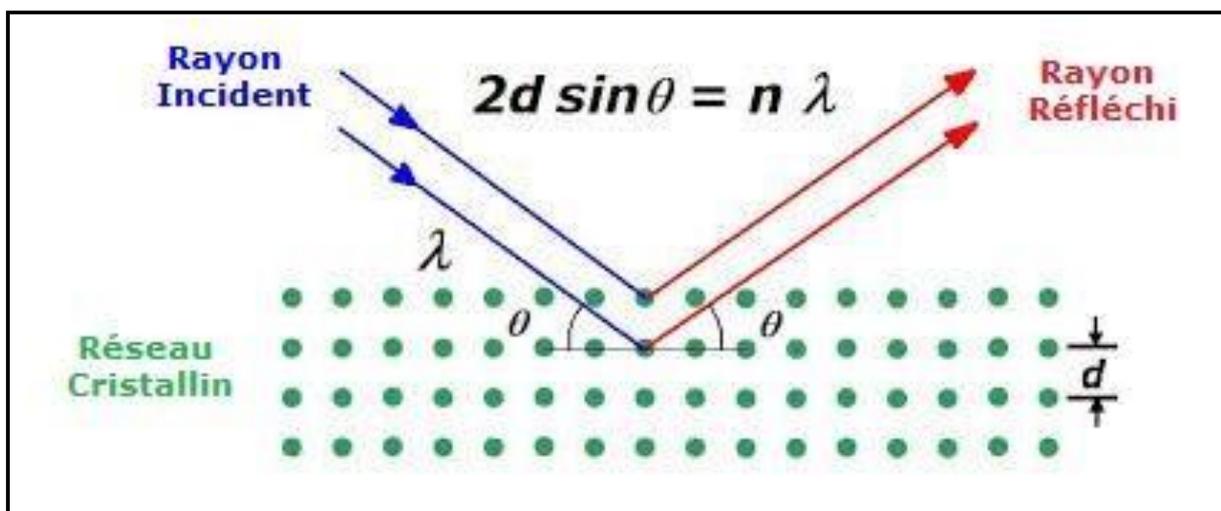


Figure II.14: Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

II.5.4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE "MEB"

Les images MEB ont été obtenues avec un appareil de type **Zeiss SUPRA VP-500** à une tension d'accélération de 3 kV équipé d'une caméra infrarouge, un micro injecteur et un micromanipulateur.



Figure II.15 : Microscope électronique à balayage SUPRA VP-500.

La microscopie électronique à balayage renseigne sur la morphologie de surface des échantillons. Elle permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro et nanométrique. Dans le domaine des nanocomposites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice [10].

Références bibliographiques

- [1] Synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse » - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Le-spectre-UV-du-colorant-de-bleu-de-methylene-a-664-nm-longueur-donde-maximale_fig33_334837468 [accessed 24 Jun, 2022.
- [2] https://www.google.com/search?q=lambda+Max+du+bleu+de+methyl%C3%A9ne&rlz=1C1GCEA_enDZ874DZ874&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwjt0fXgncf4AhVak_0HHcDSCNYQ_AUoAXoECAEQAw#imgsrc=Wm0LgDb1eTYfLM
- [3] Benyoucef. A. Chouli, F., Djelad, H., Toumi, I. Synthesis of PANI@Clay Hybrid Material and Evaluations in Adsorption of Congo Red and Methylene Blue Dyes: Structural Characterization and Adsorption Performance. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. doi.org/10.1007/s10904-021-02084-0
- [4] ZAYDOUN, S. Licence Sciences de la Matière Chimie "Cours de Méthodes spectroscopiques d'analyse".
- [5] Toumi, I. (2015) Synthèse et caractérisation des nanocomposites conducteurs à base d'isomères de l'acide aminobenzenesulfonique et l'aniline avec différents matériaux, thèse de doctorat, université de Mascara.
- [6] Dalibart, M., Servant, L. (2000) spectroscopie d'infrarouge, techniques de l'Ingénieur "Analyse et Caractérisation".
- [7] Verstraete. J. (2005) Approche multi-technique et multi-échelle d'étude de propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel, thèse de doctorat, université de Haute-Alsace.
- [8] Scaglia, E. (2009) Evaluation de la fibrose hépatique chez les patients atteints d'hépatite C chronique: intérêt de l'analyse du sérum par spectroscopie infrarouge "Thèse d'exercice", Reims.
- [9] Delineau, T. (1994) Les argiles kaoliniques du bassin des charentes (France): Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications, thèse de doctorat INPL, Nancy. France .
- [10] Devilliers, D., Mahé, É. (2003) Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et Cinétiques.

CHAPITRE III

RESULTATS ET

DISCUSSION

III.1. INTRODUCTION

Dans la présente étude nous avons choisi un renfort inorganique de type argile montmorillonitique appelée "Maghnite" échangée par les ions de sodium Na^+ , qui est un renfort naturel, efficace, non toxique et moins polluant [1], c'est l'argile la plus répandue et la plus utilisée dans la préparation des nanocomposites polymère/argile [2].

Notre objectif consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (Argile/Colorant).

La synthèse du nanocomposite organique/inorganique PANI/Mag-Na a été réalisée par polymérisation oxydative in-situ en employant le persulfate d'ammonium comme oxydant, l'acide chlorhydrique comme dopant à température ambiante; entraînant la formation d'un matériau qui rassemble les différentes propriétés des deux matériaux précurseurs (stabilité thermique et environnementale, résistance mécanique, forte interaction physique/chimique).

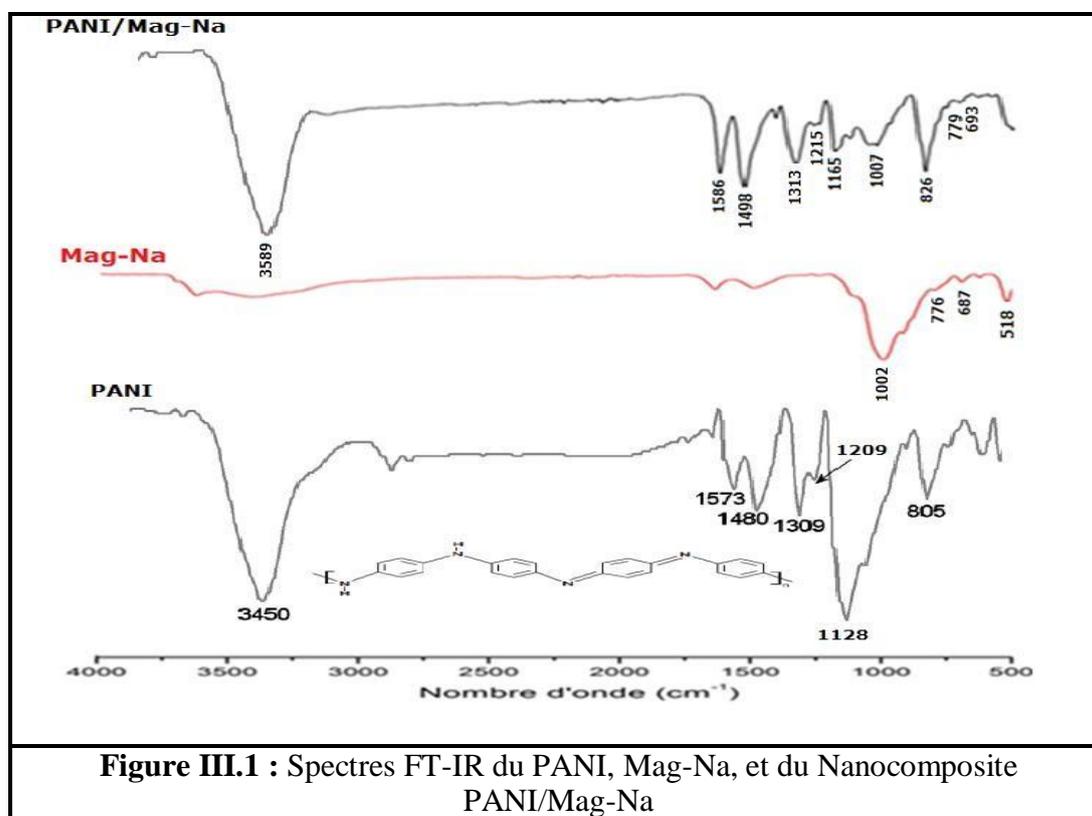
Nous avons choisi le nanocomposite (PANI/Mag-Na) comme adsorbant, ce choix dépend de plusieurs critères : sa capacité d'adsorption qui est fonction de la concentration des l'adsorbats (bleu de méthylène et méthyle violet), la cinétique d'adsorption, ainsi son prix qui constitue aussi l'un des principaux critères de ce choix.

En outre, le nanocomposite synthétisé a été analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FT-IR), Diffraction par Rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour confirmer l'obtention du matériau désiré et pour montrer les fortes interactions entre la Mag-Na et la PANI.

Une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption du matériau utilisé: la concentration de l'adsorbat, le temps de l'adsorption et le PH du milieu réactionnel). Les isothermes des modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques sont également présentées.

III.2. CARACTÉRISATION DES NANOCOMPOSITES PANI/Mag-Na

III.2.1. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FT-IR)



Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre dans une intervalle de 500-4000 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption liée à l'énergie de vibration moléculaire.

➤ **Le spectre d'absorption caractéristique du PANI [3-5] montre:**

- Des bandes observées à 1573 et 1480 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongations des liaisons C=C des cycles quinoïdes/benzénoïdes respectivement, une bande à 1309 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-N de l'amine aromatique secondaire, La bande localisée à 1128 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-C, tandis que la bande à 805 cm^{-1} est attribuée aux vibrations en dehors du plan des liaisons C-H du cycle aromatique [6]. L'apparition d'une bande à 1690 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons imines C=N. Une bande vers 3450 cm^{-1} correspondant aux Vibration d'élongation des liaisons N-H et des fonctions imines N=C.

➤ Le spectre relatif à l'Argile présente les bandes caractéristiques confirmant la stabilité de la structure cristalline [7-9] de la Maghnite-Na :

- Une large bande à 1002 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si, des bandes de vibrations d'élongation apparaissent vers 776 et 687 cm^{-1} correspondant aux liaisons Si-O-M (M désigne les métaux Mg et Fe situés en position octaédrique), une bande vers 518 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons Al-O [10-16].

➤ Les bandes d'absorption caractéristiques du nanocomposite PANI/Mag-Na:

Le spectre du nanocomposite Polyaniline Inorganique (PANI/Maghnite-Na) rassemble à la fois les pics caractéristiques du PANI ainsi que ceux de la Mag-Na, avec de légers décalages qui sont dus aux interactions entre le polymère et le renfort affirmant l'obtention du nanocomposite désiré.

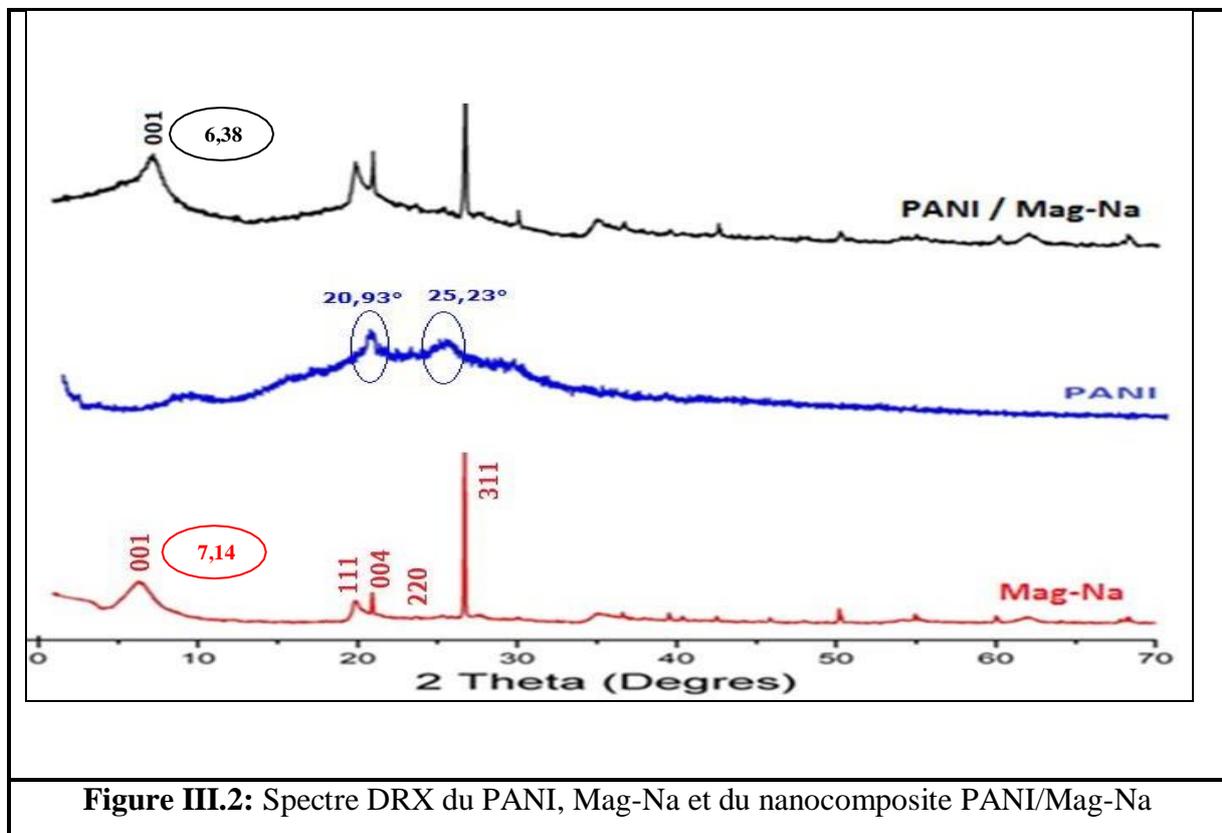
Tableau III.1 : Les bandes d'absorption FT-IR de la PANI, Mag-Na et du nanocomposite PANI/Mag-Na

Attributions	Mag-Na (cm^{-1})	PANI cm^{-1}	PANI/Mag-Na (cm^{-1})
Bandes de vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles quinoïde	//	1573	1586
Bandes de vibrations d'élongation des liaisons C=C des cycles benzénoïdes	//	1480	1498
Bandes de vibrations d'élongation C-N de l'amine aromatique	//	1309	1313
C-H en dehors du plan du cycle aromatique	//	805	826
Bandes de vibrations d'élongation C-C	//	1128	1165
Bandes de vibrations d'élongation des liaisons N-H	//	3450	3589

Bandes de vibrations d'élongation des liaisons Si-O-Si	1002	//	1007
Bandes de vibrations d'élongation des liaisons Si-O-M	776,687	//	779, 693
Bandes de vibration Al-O	518	//	511

III. 2.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes du PANI , Mag-Na et du nanocomposites PANI/Mag-Na, sont présentés à titre de comparaison dans la fig III.2.



- Le diffractogramme du PANI présenté sur la figure. III.2, montre deux pics de haute intensité à $2\theta = 20,93^\circ$ et $2\theta = 25,23^\circ$ qui sont les pics caractéristiques de PANI semi cristallin typique [17,18].

- Le diffractogramme de la Mag-Na présente les pics de réflexion (001): $2\theta = 7,14^\circ$, (111): $2\theta = 19,85^\circ$, (220) : $2\theta = 23,74^\circ$, (004): $2\theta = 21,70^\circ$, et (311): $2\theta = 27,25^\circ$ qui correspondent aux distances interfoliaires (espacement d): $d(001) = 12,36 \text{ \AA}$, $d(111) = 4,46 \text{ \AA}$, $d(004) = 4,09 \text{ \AA}$,

$d(220) = 3,74 \text{ \AA}$, $d(311) = 3,26 \text{ \AA}$ respectivement. Ces distances inter-planaire (espacement d) ont été calculées à l'aide de **la loi de Bragg [19-21]**.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

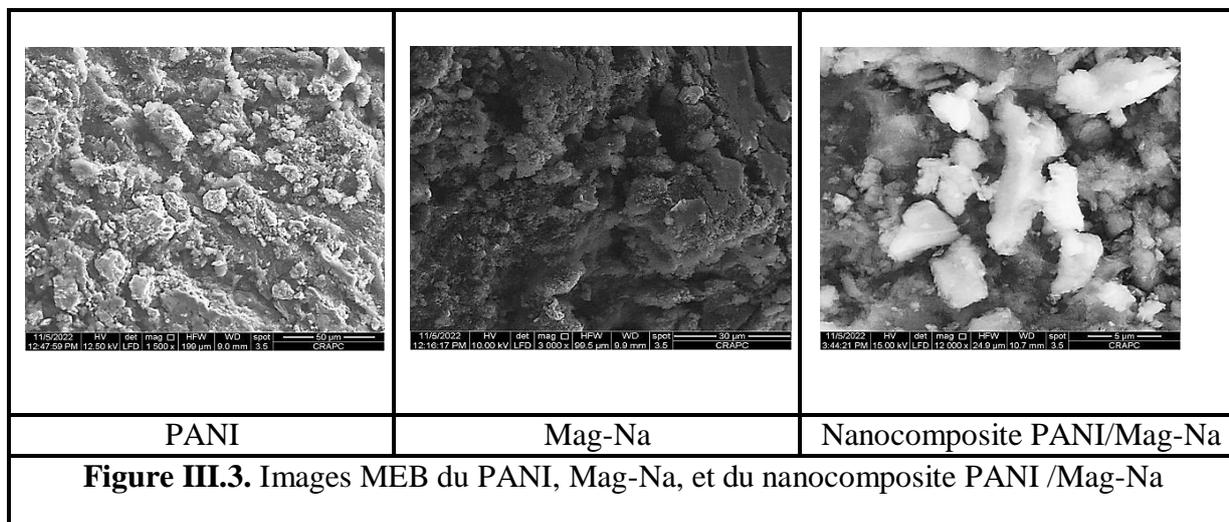
λ : La longueur d'onde du rayonnement X incident ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

θ : L'angle de diffraction.

-D'autre part, le diffractogramme du nanocomposite PANI/Mag-Na rassemble les pics de la Mag-Na et ceux du PANI avec de légers décalages des pics de réflexion de l'argile:

Exemple: décalage du pic (001) de la Maghnite de $2\theta = 7,14^\circ$ vers $2\theta = 6,38^\circ$ (nanocomposite) entraînant une augmentation de la distance interfoliaire (espacement d) de: $d(001) = 12,36 \text{ \AA}$ à $d(001) = 13,84 \text{ \AA}$, ce qui confirme l'intercalation du polymère entre les feuillets du renfort et que le nanocomposite a été obtenu avec succès.

III.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"



Pour confirmer les résultats de la DRX, des images MEB du PANI/Mag-Na, ont été enregistrées pour déterminer la dispersion de la matrice polymère à l'interface du renfort dont on peut noter que la surface des nanocomposites possèdent une morphologie uniforme. Cet uniformément de couche bien défini formée à la surface des échantillons, confirme la bonne dispersion homogène de la matrice du polymère dans l'espace interplanaire de la Maghnite, ce qui confirme que le nanocomposite a été obtenu avec succès.

III.3. ETUDE DE L'ASORPTION DU "BM" ET DU "VM" SUR LE NANOCOMPOSITE "PANI/Mag-Na"

Pour étudier l'adsorption du "BM" et "VM" sur le nanocomposite synthétisé auparavant, Certains paramètres physico-chimiques de l'adsorption ont été étudiés et optimisés tels que :

- Le temps de contact.
- La concentration initiale en bleu méthylène et violet méthyle .
- Le pH.

En modifiant un paramètre à la fois, en maintenant les autres constants. Par la suite nous avons déterminé:

- La nature de l'isotherme d'adsorption.
- La cinétique d'adsorption.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

III.3.1. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ADSORPTION

III.3.1.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact du système Nanocomposite/Polluants (PANI/Mag-Na)/BM-VM à concentration constante (50 ppm) comme premier paramètre permettra de déterminer le temps requis pour l'établissement de l'équilibre.

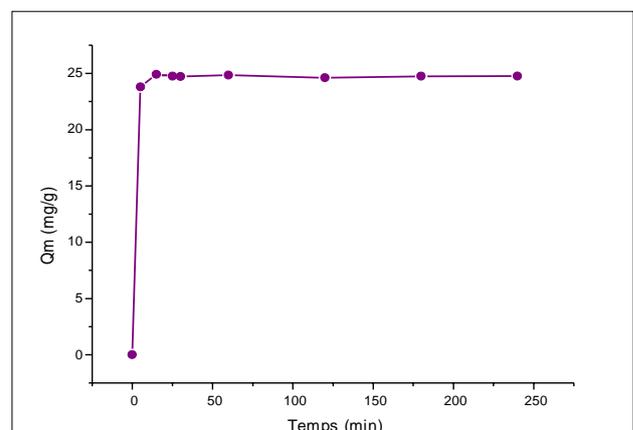
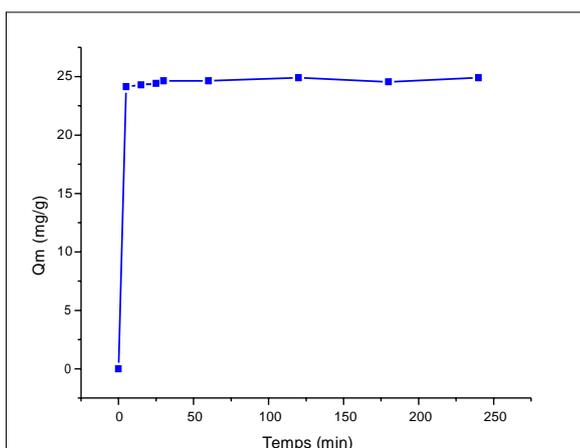
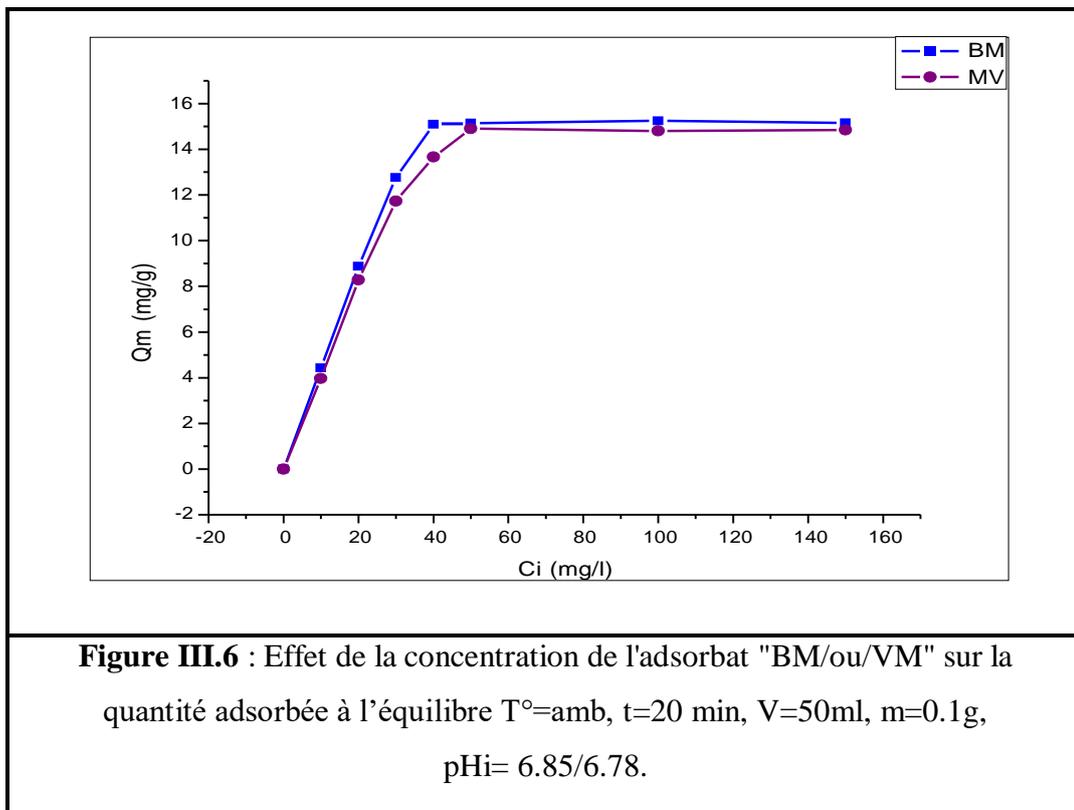


Figure III.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du **BM** sur le nanocomposite **PANI/Mag-Na**
 $T^{\circ}=\text{amb}$, $C_i=50 \text{ mg/l}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.1 \text{ g}$, $\text{pH}_i= 6.85$

Figure III.5 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du **MV** sur le nanocomposite **PANI/Mag-Na**
 $T^{\circ}=\text{amb}$, $C_i=50 \text{ mg/l}$, $V=50\text{ml}$, $m=0.1 \text{ g}$, $\text{pH}_i= 6.78$

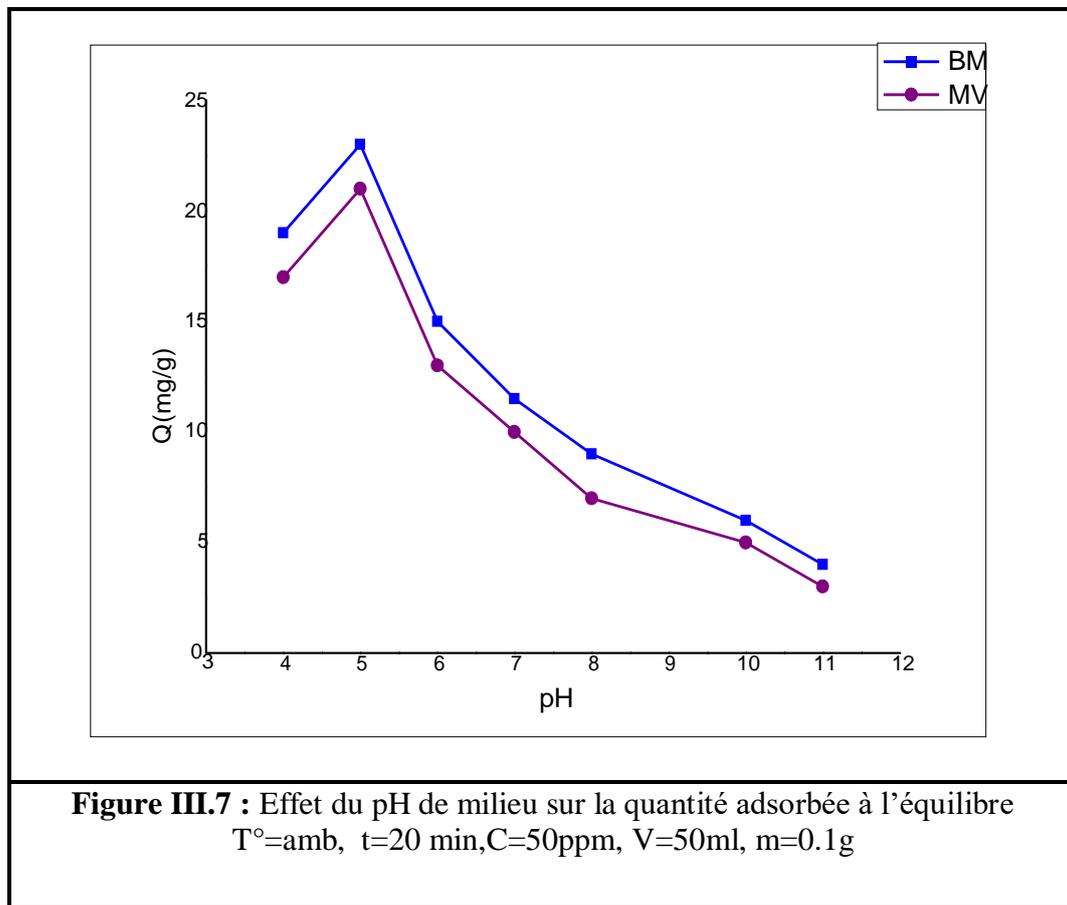
Les résultats obtenus consignés dans les deux figures indiquent une augmentation progressive de la capacité d'adsorption du polluant avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur maximale qui reste constante à partir de 20 minutes, malgré l'accroissement du temps. Cette valeur maximale correspond à la capacité ultime d'adsorption.

III.3.1. 2. Influence de la concentration de l'adsorbat "BM" ou "VM"



Cette figure montre que l'augmentation de la concentration des adsorbats BM et VM de 5 à 35 ppm, conduit à l'accroissement progressif des quantités adsorbées, puis elle atteint l'équilibre. Cette augmentation est due à la présence d'un moyen gradient de concentration en soluté entre la solution (BM et VM) et la surface du solide (PANI/Mag-Na) et confirme que la nanocomposite PANI/ag-Na s'avèrent très efficace pour l'adsorption des polluants à faible concentration.

III.2.1. 3. Influence du pH sur l'adsorption du "BM" ou "VM"



Il est connu dans la littérature que les minéraux adsorbants à base d'argile se caractérisent par les propriétés des charges à leurs surfaces grâce de leur groupements fonctionnels Si-OH et Al-OH, en bordure de leurs surfaces. Il s'agit donc d'une charge de surface variable selon le pH du milieu, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux [22,23].

A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique, donc :les cations du colorant se lie davantage avec la charge négative OH^- de l'adsorbant.

A pH élevé, une capacité d'échange cationique se développe conduisant à une répulsion entre les molécules de l'adsorbat et la surface du nanocomposite.

III.3.2. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU PANI/Mag-Na

Pour modéliser les isothermes d'adsorption du système adsorbant/adsorbat obtenue, la relation à l'équilibre entre la concentration de polluant en phase liquide et celle adsorbée sur le matériau. Nous avons choisi le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich, dont les équations expliquant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre I.

III.3.2.1. Modèle d'adsorption de Langmuir

La linéarisation du modèle de Langmuir permet de tracer la droite $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$. Cette linéarisation est donnée par l'équation :

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

III.3.2.2. Modèle d'adsorption de Freundlich

La linéarisation du modèle de Freundlich permet de tracer la droite $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_e)$. Cette linéarisation est donnée par l'équation :

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K_f + \frac{1}{n_f} \text{Log } C_e$$

Les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich sont représentés respectivement par les courbes $1/Q_e=f(1/C_e)$ et $\log Q_e=f(\log C_e)$.

a- Colorant BM

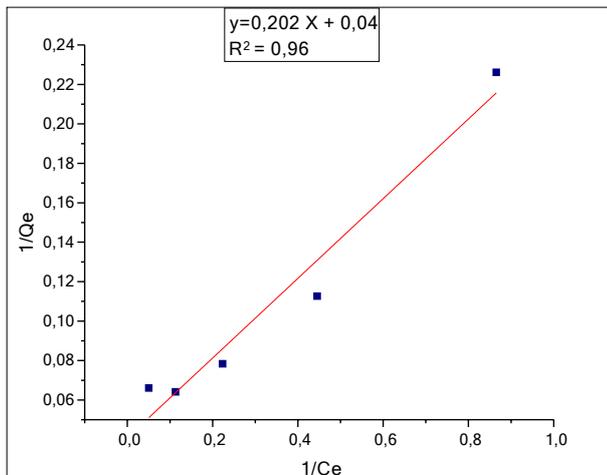


Figure III.8 : Isotherme de Langmuir du BM

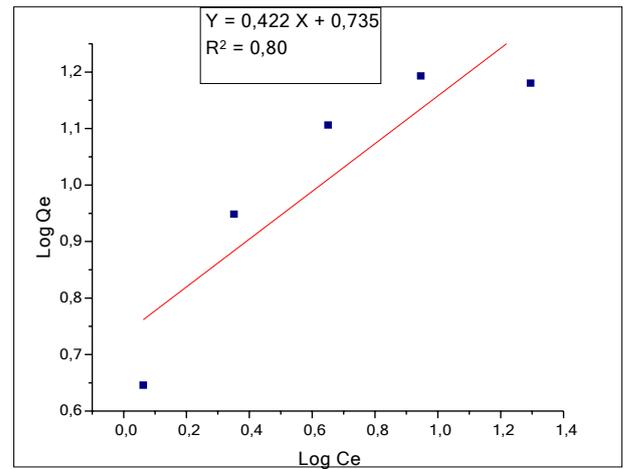


Figure III.9 : Isotherme de Freundlich du BM

Les paramètres de l'adsorption obtenus selon les deux modèles étudiés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.2 : Les paramètres d'adsorption du BM sur le PANI/Mag-Na selon les modèles de Langmuir et Freundlich

ADSORBANT PANI/Mag-Na	<i>Isotherme de Langmuir</i>				<i>Isotherme de Freundlich</i>		
	Q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (l/mg)	R^2	R_L	n	R^2	K_F (l/mg)
	25	0.198	0.96	0,99	2.37	0.80	2.085

En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des deux modèles étudiés, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir est le plus probable pour caractériser l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur l'adsorbant PANI/Mag-Na. La valeur de la capacité mono-moléculaire q_m est en bon accord avec la valeur expérimentale maximale de la quantité de colorant adsorbée (24,95). Ceci montre que le PANI/Mag-Na présente une grande affinité vis-à-vis du colorant BM.

Les valeurs de K_L et de Q_m ont été déterminées à partir la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la courbe $1/Q_e = f(1/C_e)$. À partir de ces valeurs nous avons calculé le paramètre de Hall (R_L) du modèle Langmuir qui indique la nature de la forme de l'isotherme, il se présente sous la forme suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

La valeur obtenue de $R_L = 0,99$ elle est comprise entre: $0 < R_L < 1$, ce qui indique que l'isotherme est favorable [24]. On peut dire que la valeur de R_L montrent la validité du modèle de Langmuir.

b- Colorant VM

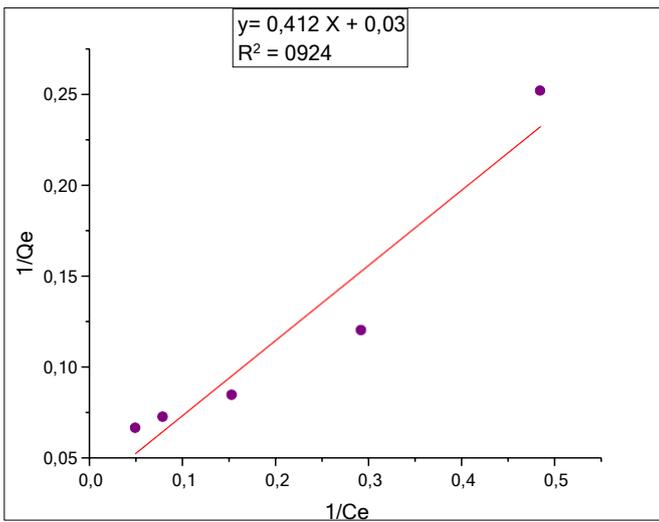


Figure III.10 : Isotherme de Langmuir du MV

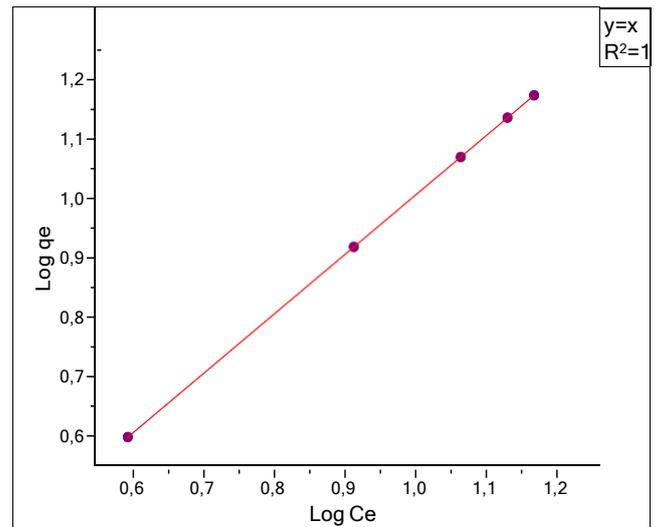


Figure III.11 : Isotherme de Freundlich du MV

Les paramètres de l'adsorption du VM sur le PANI/Mag-Na obtenus selon les deux modèles étudiés sont rassemblés dans le tableau ci-après:

Tableau III.3 : Les paramètres d'adsorption de MV sur le PANI/Mag-Na selon les modèles de Langmuir et Freundlich

ADSORBANT PANI/Mag-Na	<i>Isotherme de Langmuir</i>				<i>Isotherme de Freundlich</i>		
	Q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (l/mg)	R^2	R_L	n	R^2	K_F (l/mg)
	33.34	0.073	0.924	0,996	1	1	1

Nous pouvons conclure que le modèle de Freundlich est le plus probable pour caractériser l'adsorption de colorant VM sur l'adsorbant PANI/Mag-Na car le coefficient de Corrélation R^2 de Freundlich = 1 ceci montre que PANI/Mag-Na présente une grande affinité vis-à-vis du colorant VM.

Les valeurs de K_F et de n_F ont été déterminées à partir la pente et de l'intersection avec l'axe des ordonnées et le courbe $\log Q_e = f(\log C_e)$.

La valeur obtenue de $n_F = 1$ montre que nous avons une adsorption modérée d'ou $1/n_F = 1$ ce qui indique que l'isotherme **linéaire de type C**.

III.3.3. CINETIQUE D'ADSORPTION

Afin de connaître le mécanisme limitant la cinétique du procédé d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps de contact ont été établis, Deux modèles dont le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre ont été appliqués dans cette étude.

L'application de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chacun. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles. Les paramètres cinétiques de la réaction de surface de pseudo-ordre 1 et pseudo-ordre 2 sont donnés dans le tableau III.3.

III. 3.3.1. Colorant BM

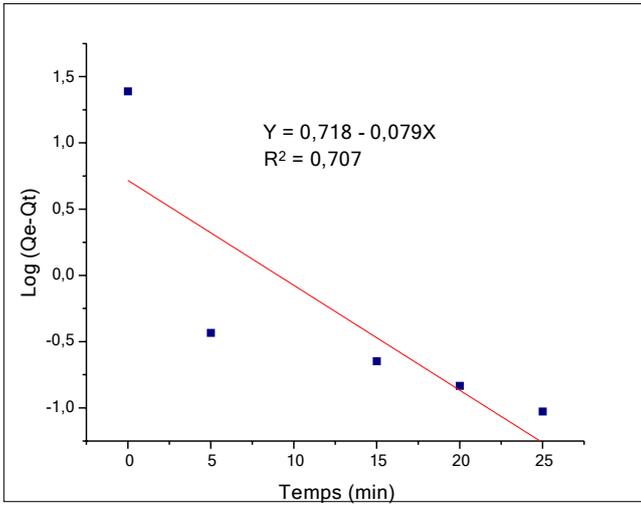


Figure III.11 : Etude cinétique du pseudo ordre 1 du BM

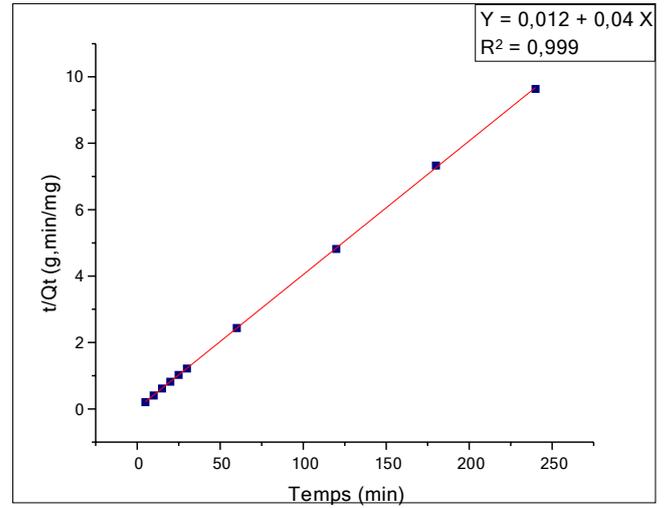


Figure III.12 : Etude cinétique du pseudo ordre 2 du BM

Tableau III.4 : Etude cinétiques de l'adsorption de BM sur le PANI/Na.

ADSORBANT PANI/Mag-Na	$Q_{eq.Exp}$ ($mg.g^{-1}$)	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
		k_1 min^{-1}	$Q_{eq.Cal}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	k_2 $g/mg.min$	$Q_{eq.Cal}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
	24,51	0.182	5.224	0.707	0.134	25	0.999

III.3.3.2. Colorant VM

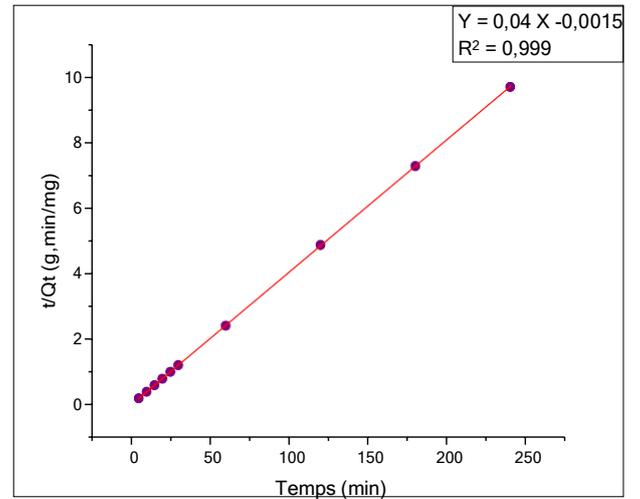
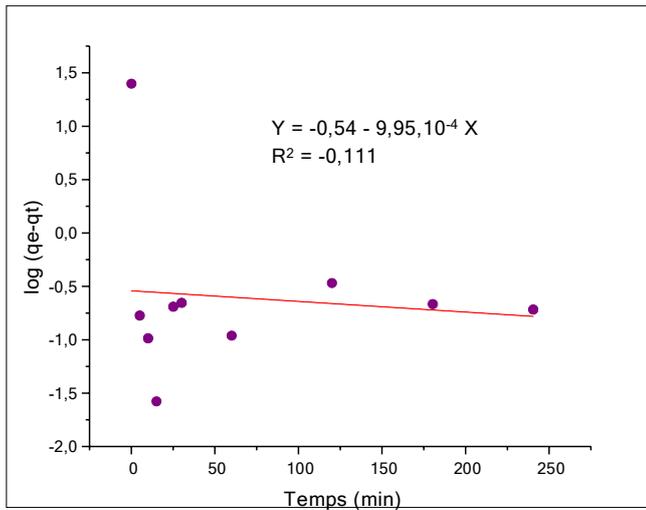


Figure III.13 : Etude cinétique du pseudo ordre 1 de PANI/Mag-Na de VM.

Figure III.14 : Etude cinétique du pseudo ordre 2 de PANI/Mag-Na de VM.

Tableau III.5 : Etude cinétiques de l'adsorption da VM sur le PANI/Na.

ADSORBANT PANI/Mag-Na	$Q_{eq.Exp}$ ($mg.g^{-1}$)	pseudo-premier ordre			pseudo-second ordre		
		k_1 min^{-1}	$Q_{eq.Cal}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	k_2 $g/mg.min$	$Q_{eq.Cal}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
	24,95	2.291	0.288	0.111	1.067	25	0.999

Les modèles cinétiques de pseudo-ordre 2 et pseudo-ordre 1 ont été appliqués en utilisant les équations cinétiques développées par Kifuani et al (2012) [25]. Le coefficient de corrélation global obtenu avec le modèle de pseudo-ordre 2 ($R^2=0.999$) pour le deus colorant (BM et VM) est nettement plus élevé que celui obtenu pour le modèle pseudo-premier ordre (R^2 (VM)= 0.111 et R^2 (BM)= 0.707) ; ce qui indique le modèle cinétique de pseudo-second ordre est mieux approprié pour décrire l'adsorption de ce dernier sur les nanocomposites (PANI/Mag-Na).

Références bibliographiques:

- [1] Belbachir, M., Bensaoula, A. (2006) US PATENT No US 7. 094 823-B2.
- [2] Bongiovanni, R., Conzatti, L., Di Gianni, A., Turri, S. 2009 Journal of Colloid and Interface Science 336 455–461.
- [3] da Silva, J.E.P., De Torresi, S.I.C., Temperini, M.L.A. (1999), Secondary doping of polyaniline studied by resonance Raman spectroscopy, *Electrochimica Acta.*, 44, Pages 1887- 1891
- [4] Buisson, J. P., Lapkowski, M., Lefrant, S., Louarn, G., Pron, A., Quillard, S. (1996), Vibrational properties of polyaniline isotope effects, *J.Phys. Chem.*, 100, Pages 6998-7006
- [5] Kang, E.T., Neoh, K.G., Tan, K.L. (1998), Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states, *Prog. Polym. Sci.*, 23, Pages 277-324
- [6] Boutaleb, N., Bachari, K., Benyoucef, A., Chouli, F., Zeggai, F. Z. 1.11.2021 A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. *Polymer Composites*.
- [7] Davari, M., Piri, S., Piri, F., Yaftian, M. R., Zamani, A., Zanjani, Z. A. (2016), Potential of polyaniline modified clay nanocomposite as a selective decontamination adsorbent for Pb(II) ions from contaminated waters; kinetics and thermodynamic study, *Journal of Environmental Health Science & Engineering* 14:20
- [8] Hiromasa, G., Kohei, Y. (2018) , Synthesis and Surface Observation of Montmorillonite/Polyaniline Composites, *J. Compos. Sci.*, 2, 15
- [9] Belbachir, M., Hachemaoui, A., Zeggai, F. Z. (2017), In-situ preparation of conducting polymers / copper(II) - maghnite clay nanocomposites, *Material Sci. Res. India*. 14(2), Pages 204-211
- [10] Bhowmick, A. K., Sadhu, S. (2004), Preparation and properties of styrene–butadiene rubber based nanocomposites: The influence of the structural and processing parameters, *Journal of Applied Polymer Science* 92, Pages 698-709
- [11] Hedley, C. B., Theng, B.K.G., Yuan, G. (2007), Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants, *Applied Clay Science* 35 (3–4), Pages 180–188

- [12] Önal, M., Sarikaya, Y. (2008), The effect of organic cation content on the interlayer spacing, surface area and porosity of methyltributylammonium-smectite, *Colloids Surf., A* 317, Pages 323–327.
- [13] Liu, B., Sun, R., Wang, X., Yang, B. (2011), Rapid modification of montmorillonite with novel cationic Gemini surfactants and its adsorption for methyl orange, *Mater. Chem. Phys.* 130, doctorat | Matériaux hybrides à base de matrice polymères conducteurs renforts par l'argile modifiée : Synthèse, caractérisation et propriétés électroniques 93
- [14] Bo Liu, Junxiang, L., Runcang Sun., Wang, X., Xie, Y., Yang, B. (2014), Microwave-assisted modification on montmorillonite with ester-containing Gemini surfactant and its adsorption behavior for triclosan, *Colloid Interface Sci.* 418, Pages 311–316
- [15] Manglai, G., Senfeng, Y., Yang, Q., Zhongxin, L. (2016), Enhanced removal of bisphenol A from aqueous solution by organo-montmorillonites modified with novel Gemini pyridinium surfactants containing long alkyl chain, *Chemical Engineering Journal* 285, Pages 27–38
- [16] [16] Zeggai, F. Z., (2016), Synthèse et caractérisation de nanocomposites par polymérisation de l'aminobenzyl amine et l'aniline dopées par la maghnite échangée, Thèse Doctorat LMD, Université de mascara, Algérie.
- [17] Khasim, S., Parveen, A., Roy, A. S., Sajjan, K. C. (2014), Analysis of DC and AC properties of a humidity sensor based on polyaniline-chromium oxide composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 25, 1237.
- [18] BELALIA, A. (2019) Elaboration de l'adsorption du phénol et ses dérivés par un polymère conducteur fonctionnel à base de polyaniline et polypyrrol, thèse de doctorat.
- [19] Bekhti, M. A., Belardja, M. S., Benyoucef, A., Chouli, F., Lafjah, M. 1. 10. 1002. 2020 *Polym Compos.*
- [20] Belardja, M. S., Benyoucef, A., Chouli, F., Djelad, H., Lafjah, M. (2020) *Colloid Polym Sci*, 298, 1455.
- [21] Belardja, M. S., Benyoucef, A., Hammadi, F. Z., Lafjah, M. (2020) *J Inorg Organomet Polym Mater.*10904-020-01730-3.
- [22] Buisson, M., Diwara, H., Pontie, M., tome, H. (2003), Studies of halide ions mass transfer in nanofiltration , application to selective defluorination of brackish drinking. *Desalination*, 157, p.127-134

- [23] Khadraoui, A. (2005) Gestion des ressources en eau et en sol dans les oasis algériennes : cas de vallée de l'oued rhir, dg /abhsahara. Conférence euro – africaine – paris.
- [24] ChaouneBenabdallah, A., El Gaidoumi, A., Kherbeche, A. Lahrichi, A., (2015), «Adsorption du Phénol en Milieu Aqueux par une Pyrophyllite Marocaine Brute et Traitée (Adsorption of Phenol in Aqueous Medium by Raw and Treated Moroccan Pyrophyllite)». Maroc , article. page 2257.
- [25] Kifuani, K., Mayeko, A. (2012) et al. "Adsorption de la quinine bichlorhydrate sur un charbon actif peu coûteux à base de la Bagasse de canne à sucre imprégnée de l'acide phosphorique." International Journal of Biological and Chemical Sciences" 6.3: 1337-1359.

CONCLUSION GÉNÉRALE



CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire notre travail avait pour objectif ; l'étude de l'élimination de polluants a type colorants organiques qui sont le bleu de méthylène et le Méthyle violet par le procédé d'adsorption en utilisant un nanocomposite organique/inorganique qui est le PANI/Mag-Na.

Nous avons, donc choisis l'argile (La Montmorillonite) comme support en raison de l'amélioration des propriétés physico/chimiques du matériau synthétisé, et de son intérêt dans le domaine de l'adsorption, ainsi son intérêt écologique.

En conclue que la structure du nanocomposite est reliée d'abord à la nature du renfort utilisé ainsi que le polymère. Donc il a été démontré que l'activation du renfort permet une approche efficace pour adapter les propriétés du nanocomposite du (PANI).

Le premier principe de ce travail auquel est consacré ce mémoire, est de synthétiser le nanocomposite PANI/Mag-Na en milieu acide en utilisant une solutions d'acide chlorhydrique (HCl) comme dopant, une solution de persulfate d'ammonium comme oxydant et une solution d'hydroxyde d'ammonium comme dédopant. Puis caractériser le produit de synthèse par diverses techniques analytiques telle que la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons x (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB)

Les résultats de ces analyses (FT-IR), (DRX) et (MEB): montrent la bonne interaction entre le renfort inorganique (Argile) utilisés et la matrice (PANI) ce qui augmente leurs stabilités, confirmant la bonne dispersion de la matrice (PANI) dans l'espace interlamélaire du renfort, et prouvent que le nanocomposite Polyaniline/Inorganique a été obtenu avec succès.

Le deuxième principe est de faire une étude d'adsorption de colorants organiques sur nanocomposite (PANI/Mag-Na) qu'on a synthétisée, pour apprécier l'efficacité de la matière, nous avons déterminé la cinétique d'élimination de ces polluants en déterminant les conditions optimales (effet de temps, effet de concentration et effet du pH), la modélisation des isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

L'adsorption était un processus rapide de type physisorption attribuée à la surface de l'argile. L'élimination des polluants sur (PANI/Mag-Na) a permis de tirer les constatations suivantes :

* La vitesse d'adsorption est très rapide au début du processus d'adsorption (environ 20 min) et devient plus de plus lente à l'approche de la saturation.

* La quantité de colorant adsorbée augmente avec l'accroissement de sa concentration et diminue avec l'augmentation du pH du milieu réactionnel.

D'une façon globale, l'application des modèles d'adsorption de Langmuir et Freundlich aux résultats expérimentaux a montré que : l'utilisation du nanocomposite comme adsorbant des deux colorants a donné des résultats satisfaisants. C'est donc un adsorbant prometteur pour la dépollution des effluents.

En fin nous proposons comme perspective, l'utilisation de cet adsorbant avec d'autres types de polluants tel que les polluants pharmaceutiques.