

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement « LMAE »

THESE de DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Chimie

Intitulée

**Synthèse et caractérisation de matériaux
inorganiques et hybrides et étude de leur capacité
dans l'élimination de certains polluants**

Soutenue par : SIALI Mohammed El Amine

Le 08/01/2025

Devant le jury :

Président	BENYOUCEF Abdelghani	Professeur	Univ. Mustapha Stambouli - Mascara
Examineur	HEIRECHE Houari	Professeur	Univ. Djillali Liabes - Sidi Bel Abbes
Examineur	BELMOKHTAR Abdelkader	Professeur	Univ. Mustapha Stambouli - Mascara
Examinatrice	ATMA Wafa	MCA	Univ. Sci. Tech. M. Boudiaf - Oran
Encadreur	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Univ. Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem

Dédicaces

Je dédie ce travail à toute ma famille

Particulièrement, à la mémoire de mon père

le vrai combattant pour moi, et qui est toujours dans mon cœur

A ma mère, pour son soutien et son encouragement dans tous les moments.

Vous êtes tous les deux la bougie de ma vie

Que Dieu vous bénisse

قال الله تعالى: "واخفض لهما جناح الذل من الرحمة وقل رب ارحمهما كما ربياني صغيرا"

الآية 24 من سورة الإسراء

A mes frères et ma sœur qui sont une partie intégrante de cette réalisation

A toutes les personnes qui m'ont soutenu tout au long de mes études

Remerciements

Cette thèse est le résultat d'un travail très dur, intensif, accompagné par des sacrifices et une patience illimitée. Ce sont les principales raisons qui m'ont permis d'avancer jusqu'au bout dans mes travaux pratiques et ma recherche bibliographique scientifique. Au début, cette aventure était considérée comme un challenge pour moi mais, au cours du temps, elle est devenue une habitude persistante dans ma vie, très enrichissante d'une part, en termes de développement scientifique personnel et d'autre part, l'occasion de réaliser la base académique d'un projet scientifique qui peut être utilisé dans l'avenir pour résoudre certains problèmes auxquels la société civile est confrontée. C'est au niveau du Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement (LMAE), de l'université Mustapha Stambouli de Mascara, et au niveau du laboratoire de la Société de l'Eau et de l'Assainissement d'Oran (SEOR) qu'a été réalisé notre travail.

En tout premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.

Je voudrais exprimer ma profonde appréciation à mon directeur de thèse : Monsieur **GHELAMALLAH Madani**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et membre associé du laboratoire (LMAE), pour sa disponibilité généreuse, ses précieux conseils, son soutien le long de ces années, son expérience, ses compétences acclamées et la confiance qu'il m'a témoigné. Je le remercie pour m'avoir encadré sans aucune pression, qu'il trouve ici tout mon respect et l'expression de ma considération.

Je tiens à remercier Madame **SENADJKI Samia**, chef de département du laboratoire SEOR pour son soutien et son accueil au sein du laboratoire d'analyses des eaux où j'ai réalisé une partie importante de mes travaux de thèse et sans oublier tous les membres du laboratoire pour leur aide et leur encouragement, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

J'ai l'honneur d'exprimer vivement mes remerciements à Monsieur **BENYOUCEF Abdelghani**, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara et responsable de la formation doctorale dont je fais partie, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **HEIRECHE Houari**, Professeur à l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, pour avoir accepté d'être examinateur dans ce jury, qu'il trouve ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur **BELMOKHTAR Abdelkader**, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir accepté d'examiner ce travail, qu'il trouve ici toute ma reconnaissance.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **ATMA Wafa**, Maître de Conférences (MCA) à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, j'apprécie l'intérêt qu'elle m'a témoigné en acceptant d'examiner ce travail, qu'elle trouve ici mes vifs remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur **GRANGER Pascal**, Professeur à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Université des Sciences et Technologies de Lille, pour sa contribution technique dans la réalisation des analyses physico-chimiques, et aussi pour sa disponibilité le long des années de préparation de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) en particulier Madame **BOUCHIKHI Nouria** Maître de Conférences (MCA), de m'avoir aidé dans la réalisation de certaines caractérisations faisant partie de mon travail.

Je tiens également à remercier du profond de mon cœur mes parents, mes frères, ma sœur, mes amis pour leur soutien inconditionnel, pour leurs encouragements et leur aide.

الملخص

قادتنا الخصائص المثيرة لاهتمام لمونتموريلونيت الصوديوم من مغنية و مستغانم، المعدلة بواسطة كاتيونات الكوبالت والنيكل، و خصائص البولي أنيلين إلى تصنيع مواد هجينة من البولي أنيلين/مونتموريلونيت عن طريق البلمرة الكيميائية في الموقع واستخدامها لمعالجة تلوث البيئة بملون أزو الميثيل البرتقالي، باستخدام التحفيز الضوئي تحت الإشعاع الشمسي كتقنية بسيطة واقتصادية وصديقة للبيئة. و قد أظهر تحليل المواد المختلفة التي تم تصنيعها باستخدام طرق XRD؛ IRTF؛ MEB/EDS؛ ATG/DSC؛ UV-Vis؛ DLS و BET تحسينات في الخصائص الهيكلية والتركيبية والبصرية والحرارية لمركباتنا النانوية، مما يعكس المزيج الجيد والتفاعل القوي بين طوري كل مادة نانوية. كان لهذا تأثير إيجابي على نشاطها التحفيزي الضوئي في ظل الظروف المثلى المختارة من الأس الهيدروجيني والتركيز الأولي لمحلل الميثيل البرتقالي وكتلة المحفز الضوئي، خاصة (الأس الهيدروجيني يساوي 3، 30 جزء في المليون، 0.015 غ) و (الأس الهيدروجيني الطبيعي، 20 جزء في المليون، 0.005 غ). كشف تقييم حركية هذه التفاعلات التحفيزية الضوئية أنها من الدرجة الأولى الزائفة أو الدرجة الثانية اعتماداً على المحفز الضوئي وظروف وسط التفاعل، مع مساهمة متفاوتة من الانتشار المكافئ ومع عدم تجانس السطح الذي تم التحقق منه بواسطة نموذج فروندليتش المعدل.

الكلمات المفتاحية

التحفيز الضوئي - الإشعاع الضوئي الشمسي - الميثيل البرتقالي - البولي أنيلين - المونتموريلونيت - المركب النانوي - الحركية.

Abstract

The interesting properties of sodium montmorillonites from Maghnia and Mostaganem, modified by cobalt and nickel cations, and those of polyaniline, led us to synthesise polyaniline/montmorillonite hybrid materials by in situ chemical polymerization and to use them to remediate the pollution of an environment contaminated by azo dye methyl orange, using the method of photocatalysis under solar irradiation as a simple, economical and environmentally friendly technique. Analysis of the various materials synthesized using XRD; FTIR; SEM/EDS; ATG/DSC; UV-Vis; DLS and BET methods showed improvements in the structural, textural, optical and thermal properties of our nanocomposites, reflecting the good combination and strong interaction between the two phases of each nanomaterial. This had a positive effect on their photocatalytic activity under the chosen optimum conditions of pH, initial concentration of the methyl orange solution and photocatalyst mass, especially (pH = 3, 30 ppm, 0.015 g) and (natural pH, 20 ppm, 0.005 g). Evaluation of the kinetics of these photocatalytic reactions revealed that they are pseudo first-order or second-order depending on the photocatalyst and the conditions of the reaction medium, with a varied contribution from parabolic diffusion and with surface heterogeneity verified by the modified Freundlich model.

Keywords

Photocatalysis - Solar light irradiation - Methyl orange – Polyaniline – Montmorillonite - Nanocomposite - Kinetics.

Résumé

Les propriétés intéressantes des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées par les cations de cobalt et de nickel, et celles de la polyaniline, nous a conduit à la synthèse de matériaux hybrides de polyaniline/montmorillonite par polymérisation chimique in situ et à les exploiter dans la rémediation d'un milieu contaminé par le colorant azoïque méthyl orange, en utilisant la méthode de la photocatalyse sous rayonnement solaire comme une technique simple, économique et respectueuse de l'environnement. L'analyse des différents matériaux synthétisés par les méthodes DRX; IRTF; MEB/EDS; ATG/DSC; UV-Vis; DLS et BET a montré l'amélioration des propriétés structurales, texturales, optiques et thermiques de nos nanocomposites, reflétant la bonne combinaison et l'interaction forte entre les deux phases de chaque nanomatériau. Ce qui a eu un effet positif sur leur activité photocatalytique dans les conditions optimales choisies de pH, concentration initiale de la solution du méthyl orange et la masse du photocatalyseur surtout (pH = 3, 30 ppm, 0.015 g) et (pH naturel, 20 ppm, 0,005 g). L'évaluation de la cinétique de ces réactions photocatalytiques a révélé qu'elles sont de pseudo premier ordre ou second ordre selon le photocatalyseur et les conditions du milieu réactionnel, avec une contribution variée de la diffusion parabolique et avec hétérogénéité de la surface vérifiée par le modèle Freundlich modifié.

Mots-Clés

Photocatalyse - Rayonnement solaire - Méthyl orange - Polyaniline - Montmorillonite - Nanocomposite - Cinétique.

Nomenclature

A : Absorbance

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

APS : Persulfate d'Ammonium (Ammonium persulfate en anglais)

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BC : Bande de Conduction

BET : Brunauer, Emmett et Teller

BJH : Barrett, Joyner, Halenda

BV : Bande de Valence

C : Concentration

CEC : Capacité d'Echange Cationique

C.I : Indice de Couleur

D : Taille des cristallites

DBSA: Acide Dodécyle Benzène Sulfonique

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière

DMF: Diméthyl-formaamide

DMSO: Diméthylsulfoxyde

D_p : Diamètre de la particule sphérique

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

d₀₀₁ : Distance basale de la périodicité dans la direction du plan (001)

EDS : Spectroscopie à Rayons X à Dispersion d'Energie

ENOF : Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles

E_F : Energie de Fermi

E_g : Energie de gap

HOMO : Orbitale Moléculaire Occupée la plus Elevée

h : Constante de Planck

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier

JCPDS : Centre international pour les donnés sur la diffraction

K_{app} : Constante de vitesse apparente

K₂ : Constante de vitesse de second ordre

k : Constante de vitesse de la diffusion parabolique

k_B : Constante de Boltzmann

k' : Constante de vitesse de Freundlich modifié

LUMO : Orbitale Moléculaire la plus Basse Inoccupée

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

Mnt : Montmorillonite

MO : Méthyl Orange

N_A : Nombre d'Avogadro

NMP : N-Méthyl 1-2- Pyrrolidine

nm : Nanomètre

O : Couche Octaédrique

PAni : polyaniline

PC : Polymères Conducteurs

PCE : Polymères Conducteurs Extrinsèques

PCI : Polymères Conducteurs Intrinsèques

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

P₀ : Pression de vapeur saturante

pH : potentiel Hydrogène

ppm : Parties par million

R_H : Rayon Hydrodynamique

R² : coefficient de corrélation

r_p : Rayon de pore

S_{BET} : Surface spécifique BET

SPC : Sous Produits de Chloration

T : Couche Tétraédrique

T_g : Température de transition vitreuse

UICPA (IUPAC en anglais) : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

UV-Vis : Ultraviolet-Visible

V_s : Vitesse de sédimentation

X_c : Degré de cristallinité

θ : Angle de Bragg

λ_{max} : Longueur d'onde maximale

Sommaire

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Résumé.....
Nomenclature.....	IV
Sommaire.....	VII
Liste des tableaux.....	XII
Liste des figures.....	XIV
Introduction générale.....	1

PARTIE I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Notions de base sur les matériaux argileux, polymères et hybrides

I. MATERIAUX ARGILEUX, POLYMERS ET NANOCOMPOSITES.....	5
I.1. MATERIAUX ARGILEUX.....	5
I.1.1. Importance et applications de matériaux argileux.....	5
I.1.2. Définition.....	5
I.1.3. Structure, minéralogie et cristalochimie des argiles.....	6
I.1.4. Classification des minéraux argileux.....	8
I.1.4.1. Minéraux argileux de type 1:1 ou T/O.....	8
I.1.4.2. Minéraux argileux de type 2:1 ou T/O/T.....	8
I.1.4.3. Minéraux argileux de type 2:1:1 ou T/O/T/O.....	8
I.1.4.4. Minéraux interstratifiés.....	8
I.1.5. Bentonite et Montmorillonite.....	9
I.1.5.1. Microstructure de la montmorillonite.....	10
I.1.5.2. Propriétés de la bentonite.....	11
I.1.6. Modification de l'argile.....	13
I.2. MATERIAUX POLYMERES.....	14
I.2.1. Généralités.....	14
I.2.2. Polymères conducteurs (PC).....	15
I.2.2.1. Définition et structure des polymères conducteurs.....	15
I.2.2.2. Classification des polymères conducteurs.....	16
I.2.2.3. Domaines d'application des polymères conducteurs.....	16
I.2.2.4. Dopage des polymères conducteurs.....	17
I.2.2.5. Les porteurs de charges dans les PCI.....	18
I.2.2.6. Théorie des bandes et mécanismes de la conductivité électrique.....	18
I.2.2.7. Synthèse des polymères conducteurs.....	19
I.2.3. La Polyaniline (PAni).....	20
I.2.3.1. Structure de la polyaniline.....	20
I.2.3.2. Dopage de la polyaniline.....	22
I.2.3.3. Méthodes de synthèse de la polyaniline.....	23
I.2.3.3.1. Méthodes conventionnelles.....	23
I.2.3.3.2. Méthodes non-conventionnelles.....	24
I.2.3.4. Solubilité de la polyaniline.....	25
I.2.3.5. Applications de la polyaniline.....	25

I.3. MATERIAUX HYBRIDES ET NANOCOMPOSITES.....	26
I.3.1. Définition et classification.....	26
I.3.2. Synthèse et Applications de matériaux hybrides organique-inorganique.....	27
I.3.3. Applications de nanocomposites.....	29
I.3.4. Définition et Structure de nanocomposites polymère/argile.....	29
I.3.5. Méthodes de préparation de nanocomposites polymère/argile.....	30
I.3.6. Propriétés de nanocomposites polymère/argile.....	32

Chapitre II : Généralités sur les colorants, la photocatalyse et les techniques de caractérisations

II.1. Colorants.....	35
II.1.1. Définition.....	35
II.1.2. Classification des colorants.....	35
II.1.2.1. Classification chimique.....	36
II.1.2.1.1. Les colorants azoïques.....	36
II.1.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	36
II.1.2.1.3. Les colorants indigoïdes.....	36
II.1.2.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés.....	36
II.1.2.1.5. Les colorants xanthène.....	36
II.1.2.1.6. Les colorants phtalocyanines.....	36
II.1.2.2. Classification tinctoriale.....	38
II.1.2.2.1. Les colorants acides.....	38
II.1.2.2.2. Les colorants cationiques.....	38
II.1.2.2.3. Les colorants directs.....	38
II.1.2.2.4. Les colorants à mordant.....	38
II.1.2.2.5. Les colorants métallifères.....	38
II.1.2.2.6. Les colorants réactifs.....	38
II.1.2.2.7. Les colorants au soufre.....	39
II.1.2.2.8. Les colorants de cuve.....	39
II.1.2.2.9. Les colorants dispersés.....	39
II.1.2.2.10. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	39
II.1.3. Toxicité des colorants et leur impact sur l'environnement.....	41
II.1.3.1. Toxicité des colorants.....	41
II.1.3.2. Impact sur l'environnement.....	41
II.1.3.2.1. Dangers évidents.....	42
II.1.3.2.1.1. Sous oxygénation.....	42
II.1.3.2.1.2. Couleur, turbidité, odeur.....	42
II.1.3.2.1.3. Eutrophisation.....	42
II.1.3.2.2. Dangers à long terme.....	42
II.1.3.2.2.1. Persistance.....	42
II.1.3.2.2.2. Bioaccumulation.....	42
II.1.3.2.2.3. Sous produits de chloration.....	43
II.2. Méthyl Orange.....	43
II.2.1. Définition et structure chimique.....	43
II.2.2. Propriétés physico-chimiques.....	44

II.2.3. Utilisations, sources de rejet et risques du méthyl orange.....	45
II.3. Les procédés de traitements des colorants.....	46
II.4. Catalyse.....	48
II.4.1. Catalyse et industrie.....	48
II.4.2. Catalyse et catalyseur.....	49
II.4.3. Les types de la catalyse.....	49
II.4.3.1. Catalyse homogène.....	50
II.4.3.2. Catalyse hétérogène.....	50
II.5. Photocatalyse.....	51
II.5.1. Définition.....	51
II.5.2. Principe.....	51
II.5.3. Facteurs affectant le traitement des eaux polluées par la photocatalyse.....	53
II.5.3.1. Masse du photocatalyseur.....	53
II.5.3.2. pH de la solution.....	54
II.5.3.3. Concentration du polluant.....	54
II.5.3.4. Température de la réaction photocatalytique.....	54
II.5.3.5. Temps d'irradiation.....	54
II.5.3.6. Intensité et type de la lumière.....	55
II.5.3.7. Méthode de synthèse du photocatalyseur.....	55
II.5.3.8. Caractéristiques du photocatalyseur.....	55
II.5.4. Méthodes de préparation des photocatalyseurs.....	55
II.5.5. Catalyseurs utilisés dans la photodégradation catalytique du méthyl orange....	57
II.6. Techniques de caractérisation des matériaux.....	61
II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	61
II.6.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	62
II.6.3. Mesure de la surface spécifique.....	63
II.6.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS).....	67
II.6.5. Spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	68
II.6.6. Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	70
II.6.7. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	70

***PARTIE II : Elaboration et caractérisation des matériaux type Mnt-X et PAni-Mnt-X
(X = Na, Ni, Co)***

Chapitre III : Synthèse et analyses structurales

III.1. Synthèse de matériaux inorganiques et de matériaux hybrides.....	72
III.1.1. Purification de bentonites.....	72
III.1.1.1. Produits utilisés.....	72
III.1.1.2. Procédures de purification de Bentonites.....	73
III.1.1.2.1. Broyage et tamisage.....	74
III.1.1.2.2. Sédimentation.....	74
III.1.1.2.3. Traitement chimique.....	75
III.1.1.2.3.1. Elimination des carbonates.....	75
III.1.1.2.3.2. Elimination de matières organiques.....	75

III.1.1.2.4. Préparation de la bentonite sodique (homoionisation).....	76
III.1.2. Modification des Bentonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques.....	76
III.1.2.1. Produits utilisés.....	77
III.1.2.2. Préparation des solutions modifiantes.....	77
III.1.2.3. Modification des bentonites.....	78
III.1.3. Synthèse de la polyaniline dopée par HCl.....	79
III.1.3.1. Procédures de synthèse de la polyaniline.....	79
III.1.3.2. Mécanismes de la polymérisation oxydative chimique de l'aniline.....	80
III.1.4. Synthèse de nanocomposites polyaniline/montmorillonite modifiée.....	82
III.1.4.1. Choix de paramètres de synthèse.....	82
III.1.4.2. Produits utilisés.....	83
III.1.4.3. Protocole de synthèse de nanocomposites.....	83
III.2. Caractérisation des matériaux synthétisés.....	85
III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	85
III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF).....	90
III.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	98
III.2.4. Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	104
III.3. Conclusion.....	108

Chapitre IV : Etude texturale

IV.1. Introduction.....	109
IV.2. Caractérisation de texture de matériaux inorganiques et hybrides synthétisés....	109
IV.2.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	109
IV.2.2. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS).....	113
IV.2.3. Mesure de la surface spécifique.....	132
IV.3. Conclusion.....	138

PARTIE III : Application à la photodécoloration d'une solution du colorant Méthyl Orange

Chapitre V : Activité photocatalytique et mécanisme réactionnel

V.1. Introduction.....	139
V.2. Détermination de la courbe d'étalonnage et de la longueur d'onde maximale.....	139
V.3. Etude de la photolyse du méthyl orange.....	141
V.4. Rayonnement solaire et Indice ultraviolet.....	142
V.5. Effet de masse du photocatalyseur.....	144
V.6. Effet de la concentration initiale du méthyl orange.....	149
V.7. Effet du pH de la solution.....	152
V.8. Effet du temps de contact.....	155
V.9. Comparaison de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés....	156
V.10. Mécanismes réactionnels probables de la photodécoloration de la solution du méthyl orange.....	162
V.11. Conclusion.....	165

Chapitre VI : Etude et comparaison des différents modèles cinétiques

VI.1. Introduction.....	167
VI.2. Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	167
VI.3. Modèle cinétique second ordre.....	174
VI.4. Modèle cinétique de diffusion parabolique.....	178
VI.5. Modèle cinétique de Freundlich modifié.....	181
VI.6. Conclusion.....	186
Conclusion générale	187
Références bibliographiques.....	191

Liste des tableaux

<i>PARTIE I : Synthèse bibliographique</i>	
<i>Chapitre I : Notions de base sur les matériaux argileux, polymères et hybrides</i>	
Tableau I.1. Avantages et inconvénients des voies de synthèse de nanocomposite polymère/argile.....	32
<i>Chapitre II : Généralités sur les colorants, la photocatalyse et les techniques de caractérisations</i>	
Tableau II.1. Classification chimique des colorants sur la base de groupes chromophores.....	37
Tableau II.2. Classification tinctoriale de colorants.....	40
Tableau II.3. Principales propriétés physico-chimiques du méthyl orange.....	45
Tableau II.4. Techniques physiques de dépollution des effluents chargés de colorants synthétiques.....	47
<i>PARTIE II : Elaboration et caractérisation des matériaux type Mnt-X et PAni-Mnt-X (X = Na, Ni, Co)</i>	
<i>Chapitre III : Synthèse et analyses structurales</i>	
Tableau III.1. Quelques caractéristiques de sels utilisés dans la modification des bentonites.....	77
Tableau III.2. Les distances basales d_{001} des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem purifiées et modifiées.....	87
Tableau III.3. Bandes d'absorption caractéristiques des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem modifiées par les cations de nickel et de cobalt.....	92
Tableau III.4. Bandes d'absorption caractéristiques des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia ou de Mostaganem modifiée par les cations de nickel et de cobalt.....	96
Tableau III.5. Pics caractéristiques de la polyaniline, des montmorillonites et des nanocomposites synthétisés.....	100
Tableau III.6. Energie de gap des nanocomposites, polyaniline et montmorillonites.	101
<i>Chapitre IV : Etude texturale</i>	
Tableau IV.1. Analyse chimique élémentaire de la polyaniline.....	115
Tableau IV.2. Analyse chimique élémentaire des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées.....	123
Tableau IV.3. Analyse chimique élémentaire des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia ou de Mostaganem sodique ou modifiée.....	131
Tableau IV.4. Surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées, de la polyaniline et nanocomposite de leur combinaison.....	132
<i>PARTIE III : Application à la photodécoloration d'une solution du colorant Méthyl Orange</i>	
<i>Chapitre V : Activité photocatalytique et mécanisme réactionnel</i>	

Tableau V.1. Indice ultraviolet à Oran durant la période du 29/06/2022 à 11/08/2022.....	144
---	-----

Chapitre VI : Etude et comparaison des différents modèles cinétiques

Tableau VI.1. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Maghnia, nanocomposite et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	169
Tableau VI.2. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposite et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	169
Tableau VI.3. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Maghnia, nanocomposite et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	172
Tableau VI.4. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposite et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	172
Tableau VI.5. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Maghnia, nanocomposite et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	182
Tableau VI.6. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposite et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	183
Tableau VI.7. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Maghnia, nanocomposite et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	184
Tableau VI.8. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposite et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	185

Liste des figures

<i>PARTIE I : Synthèse bibliographique</i>	
<i>Chapitre I : Notions de base sur les matériaux argileux, polymères et hybrides</i>	
Figure I.1. Représentation schématique de la structure générale d'une argile.....	6
Figure I.2. Composition des couches octaédriques et tétraédriques.....	7
Figure I.3. Principales familles argileuses.....	9
Figure I.4. Structure de la bentonite.....	10
Figure I.5. Les différents niveaux d'organisation structurale de la montmorillonite..	11
Figure I.6. Structure de quelques polymères conducteurs.....	15
Figure I.7. Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux conducteurs, semiconducteurs et isolants.....	19
Figure I.8. Structure générale de la polyaniline (PAni).....	21
Figure I.9. Structures chimiques de différentes formes structurales de la polyaniline.....	21
Figure I.10. Interconversion entre les structures électroniques de la polyaniline : (A) leucoéméraldine, (B) éméraldine base, (C) sel d'éméraldine, (D) pernigraniline.....	22
Figure I.11. Synthèse de la polyaniline par la polycondensation de Buchwald-Hartwing.....	24
Figure I.12. Géométries de nanocharges.....	27
Figure I.13. Quelques applications commerciales de matériaux hybrides.....	28
Figure I.14. Structures de nanocomposites polymère/argile.....	30
Figure I.15. Nanocomposites polymère/argile élaboré par polymérisation in-situ.....	31
Figure I.16. Elaboration de nanocomposite polymère/argile par mélange en solution	31
<i>Chapitre II : Généralités sur les colorants, la photocatalyse et les techniques de caractérisations</i>	
Figure II.1. Structure chimique du méthyl orange (acide orange 52).....	43
Figure II.2. Différents formes du méthyl orange.....	44
Figure II.3. Schéma des étapes de la catalyse hétérogène.....	50
Figure II.4. Les interactions fondamentales entre la polyaniline conductrice et le méthyl orange.....	53
Figure II.5. Isothermes BET d'adsorption-désorption, selon l'IUPAC.....	64
Figure II.6. Types de cycles d'hystérésis résultant de la condensation capillaire.....	65
<i>PARTIE II : Elaboration et caractérisation des matériaux type Mnt-X et PAni-Mnt-X (X = Na, Ni, Co)</i>	
<i>Chapitre III : Synthèse et analyses structurales</i>	
Figure III.1. Principales sources de bentonites en Algérie.....	73

Figure III.2. Différentes étapes du protocole de purification de bentonites.....	74
Figure III.3. Modification des bentonites par échange cationique.....	78
Figure III.4. Organigramme du protocole de la modification des bentonites sodiques.....	79
Figure III.5. Oxydation de l'aniline (étape 1).....	81
Figure III.6. Formation de dimère (étape 2).....	81
Figure III.7. Propagation de chaîne polymère (étape 3).....	82
Figure III.8. Protocole de la Polymérisation In situ utilisée dans la synthèse de nanocomposites polyaniline/montmorillonite modifiée.....	84
Figure III.9. Diffractogrammes des rayons X de la polyaniline, des montmorillonites de Maghnia sodique, modifiées et nanocomposites de leur combinaison.....	89
Figure III.10. Diffractogrammes des rayons X de la polyaniline, des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées et nanocomposites de leur combinaison.....	90
Figure III.11. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des montmorillonites de Maghnia sodique, modifiées et de la polyaniline.....	93
Figure III.12. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées et de la polyaniline.....	93
Figure III.13. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée.....	97
Figure III.14. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée.....	97
Figure III.15. Spectres UV-Visible de la polyaniline et de nanocomposites dissous dans DMSO.....	98
Figure III.16. Spectres UV-Visible des montmorillonites sodiques et modifiées.....	99
Figure III.17. Energie de gap de la polyaniline et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée déterminée à l'aide du tracé de Tauc.....	103
Figure III.18. Energie de gap de la polyaniline et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée déterminée à l'aide du tracé de Tauc.....	103
Figure III.19. Energie de gap des montmorillonites sodiques et modifiées déterminée à l'aide du tracé de Tauc.....	104
Figure III.20. Courbes ATG et DSC des montmorillonites de Maghnia sodique, modifiées, de la polyaniline et nanocomposites de leur combinaison.....	107
Figure III.21. Courbes ATG et DSC des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées, de la polyaniline et nanocomposites de leur combinaison.....	107

Chapitre IV : Etude texturale

Figure IV.1. Distribution de taille des particules des montmorillonites de Maghnia sodique et modifiées déterminée selon la méthode DLS.....	111
---	-----

Figure IV.2. Distribution de taille des particules des montmorillonites de Mostaganem sodique et modifiées déterminée selon la méthode DLS.....	112
Figure IV.3. Micrographes MEB de la polyaniline dopée par 1 M HCl avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$	114
Figure IV.4. Spectre de dispersion en énergie de la polyaniline.....	115
Figure IV.5. Micrographes MEB des montmorillonites sodiques; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$	116
Figure IV.6. Micrographes MEB des montmorillonites modifiées par le nickel; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$	117
Figure IV.7. Micrographes MEB des montmorillonites modifiées par le cobalt; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$, $\times 8000$ et $\times 15000$	118
Figure IV.8. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Na-Magh.....	119
Figure IV.9. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Na-Mosta.....	119
Figure IV.10. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Ni-Magh.....	121
Figure IV.11. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Ni-Mosta.....	121
Figure IV.12. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Co-Magh.....	122
Figure IV.13. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Co-Mosta.....	122
Figure IV.14. Micrographes MEB des nanocomposites PAni-Mnt-Na; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$ et $\times 15000$	124
Figure IV.15. Micrographes MEB des nanocomposites PAni-Mnt-Ni; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$, $\times 8000$ et $\times 15000$	125
Figure IV.16. Micrographes MEB des nanocomposites PAni-Mnt-Co; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$	126
Figure IV.17. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Na-Magh.....	127
Figure IV.18. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Na-Mosta.....	128
Figure IV.19. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Ni-Magh.....	128
Figure IV.20. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Ni-Mosta.....	129
Figure IV.21. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Co-Magh.....	130
Figure IV.22. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite PAni-Mnt-Co-Mosta.....	130
Figure IV.23. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites de Maghnia sodique et modifiées.....	134
Figure IV.24. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites de Mostaganem sodique et modifiées.....	134
Figure IV.25. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée.....	135

Figure IV.26. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée.....	136
Figure IV.27. Distribution BJH de la taille des pores des montmorillonites.....	137
Figure IV.28. Distribution BJH de la taille des pores des nanocomposites et de la polyaniline.....	137

PARTIE III : Application à la photodécoloration d'une solution du colorant Méthyl Orange

Chapitre V : Activité photocatalytique et mécanisme réactionnel

Figure V.1. Spectres d'adsorption du méthyl orange aux différents pH.....	140
Figure V.2. Courbe d'étalonnage du méthyl orange.....	141
Figure V.3. Variation de l'absorbance au cours de la photolyse du méthyl orange.....	142
Figure V.4. Influence de la masse du catalyseur de PAni-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 10 ppm, pH naturel = 6.5, T ambiante).....	146
Figure V.5. Influence de la masse du catalyseur de PAni-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 20 ppm, pH naturel = 6.5, T ambiante).....	147
Figure V.6. Influence de la masse du catalyseur de PAni-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 30 ppm, pH naturel = 6.5, T ambiante).....	147
Figure V.7. Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption du méthyl orange (V = 100 mL, pH naturel = 6.5, m = 0.015 g, 0.01 g et 0.005 g, T ambiante, t = 90 min).....	150
Figure V.8. Influence de la concentration initiale sur le taux de photodécoloration du méthyl orange (V = 100 mL, pH naturel = 6.5, m = 0.015 g, 0.01 g et 0.005 g, T ambiante, t = 240 min).....	151
Figure V.9. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 10 ppm, m = 0.015 g, T ambiante).....	152
Figure V.10. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 20 ppm, m = 0.015 g, T ambiante).....	153
Figure V.11. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange (V = 100 mL, C ₀ = 30 ppm, m = 0.015 g, T ambiante).....	153
Figure V.12. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Maghnia et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire (V = 100 mL, C ₀ = 30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g, T ambiante).....	157
Figure V.13. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Mostaganem et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire (V = 100 mL, C ₀ = 30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g, T ambiante)	158
Figure V.14. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Maghnia et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange	

sous l'irradiation solaire ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, $pH = 6.5$, $m = 0.005$ g, T ambiante).....	161
Figure V.15. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Mostaganem et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, $pH = 6.5$, $m = 0.005$ g, T ambiante).....	162
Figure V.16. Schéma des mécanismes réactionnels intervenant probables dans le processus de la photocatalyse sur PANi et PANi-Mnt pour la photodécoloration de la solution du MO en pH acide.....	165

Chapitre VI : Etude et comparaison des différents modèles cinétiques

Figure VI.1. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	170
Figure VI.2. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	170
Figure VI.3. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, $pH = 3$, $m = 0.015$ g).....	173
Figure VI.4. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, $pH = 3$, $m = 0.015$ g).....	173
Figure VI.5. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	175
Figure VI.6. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	175
Figure VI.7. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, $pH = 3$, $m = 0.015$ g).....	177
Figure VI.8. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, $pH = 3$, $m = 0.015$ g).....	177
Figure VI.9. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	179
Figure VI.10. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g).....	179
Figure VI.11. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, $pH = 3$, $m = 0.015$ g).....	180
Figure VI.12. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs	

montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	181
Figure VI.13. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	182
Figure VI.14. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).....	183
Figure VI.15. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	184
Figure VI.16. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).....	185

Introduction générale

La pollution fait partie des nombreux problèmes qui provoquent un déséquilibre considérable de la vie humaine, animale et végétale. Elle présente un grand déficit devant les stratégies de développement durable des différents pays, y compris notre pays l'Algérie. Ceci est dû au nombre important de composés toxiques jetés chaque année dans les mers, les océans, les rivières ou encore dans l'air. Parmi ces composés, on trouve les pesticides, les métaux lourds, les colorants [1], les NO_x et les composés organiques volatils (COV_s) [2]. D'une part, ces polluants sont très dangereux à cause du caractère accumulatif de certains, en plus ils posent le problème de leur faible biodégradabilité et d'autre part, leurs éliminations présentent habituellement un challenge pour les autorités responsables en d'efficacité, de la rentabilité et parfois en de manque de systèmes de traitement plus performant. Les effets de ces polluants sur la santé dépendent de leurs quantités jetées, mais une très faible dose est capable de provoquer des dégâts majeurs variant entre des impacts toxicologiques néfastes pour l'homme et son environnement et allant jusqu'à la mort. Souvent, ces risques résultent de la présence du polluant ou des sous produits de sa dégradation dans le milieu contaminé aquatique ou aérien.

Le méthyl orange est l'un des colorants azoïques organiques les plus utilisés. Sa présence dans les milieux aquatiques à une concentration égale ou supérieure à 10 ppm est considérée comme danger pour la vie humaine et l'environnement en raison de sa toxicité.

L'homme est le principal acteur dans cette catastrophe à cause de son activité urbaine, agricole et beaucoup plus son activité industrielle comme par exemples, l'industrie des textiles, la métallurgie, l'industrie chimique et la pétrochimique. Pour lutter contre la pollution plusieurs directives sont conçues au niveau mondial et au niveau de chaque continent et pays à travers les congrès et les conférences internationales supportant la protection de l'environnement, et la collaboration entre les pays pour chercher des nouvelles sources énergétiques respectueuses de l'environnement. L'élimination de ces contaminants s'avère nécessaire et obligatoire pour la préservation de l'environnement, et par conséquent les différents êtres vivants seront protégés contre ces produits toxiques.

Dans ce contexte, nombreuses techniques sont utilisées afin de réduire ou limiter les risques de la pollution, à savoir la catalyse [3], l'adsorption [4], la séparation membranaire [5] et les différents procédés d'oxydation avancée (POA) [6]. Chaque technique est différente de l'autre, soit en degré de complexité soit en degré de l'efficacité, car chacune d'elles est applicable pour des polluants spécifiques, selon les paramètres physico-chimiques et les conditions environnementales dans lesquelles le polluant existe. Dans certains cas l'utilisation

de plusieurs techniques ou leur couplage est possible pour donner plus d'efficacité et pour un meilleur rendement.

Les procédés catalytiques sont les technologies les plus utilisées dans diverses industries et secteurs, que ce soit dans la production de divers composés ou comme moyen efficace pour se débarrasser de nombreuses substances toxiques. En particulier la voie photocatalytique (photodécoloration, photodégradation, photominéralisation), qui a montré une très grande efficacité en raison de plusieurs avantages, dont les plus importants sont : respectueuse de l'environnement et économique.

Plusieurs matériaux sont utilisés pour éliminer les divers contaminants sous forme de catalyseurs ou d'adsorbants. Ces matériaux peuvent être : charbon actif, zéolithe, argile, métaux nobles, métaux de transition et alumine activé. Généralement, le champ d'application de ces matériaux dans un processus catalytique ou un processus d'adsorption est en relation avec leurs activités et performances catalytiques et leurs capacités d'adsorption importantes des divers polluants. En effet, les valeurs de cette capacité et le rendement de la réaction catalytique varient d'un type de matériau utilisé à un autre, elles dépendent de la surface spécifique développée et du volume poreux de leurs structures. Certains adsorbants et catalyseurs sont très coûteux et nécessitent le plus souvent des opérations de régénération très coûteuses financièrement et énergétiquement. Toutes ces conditions ont conduit à la recherche d'autres adsorbants et catalyseurs alternatifs ayant un coût plus faible et abondant économiquement, c'est le cas de famille des argiles. Ce sont des matériaux phyllosilicates possédant de nombreuses propriétés intéressantes, les plus importantes sont leur grande capacité d'adsorption obtenue après une série de traitements bien étudiée, elles ont aussi une charge à leur surface, elles ont le pouvoir d'échanger les cations et de se gonfler, sans oublier leur grande surface spécifique développée. Il y a une autre propriété qui est tout aussi importante que les autres propriétés, c'est la taille nanométrique de ces matériaux.

En effet, la nanotechnologie est la science du présent et de l'avenir. Ce mot est introduit pour la première fois au monde grâce au professeur japonais Norio Taniguchi. Elle se définit comme étant la production, la conception, la caractérisation et l'application de matériaux et d'appareils dont la taille est à l'échelle nanométrique. Actuellement, Elle s'établit dans divers domaines : chimie, biologie, médecine, aéronautique, optique, électronique, énergie et environnement. On dit qu'un matériau est un nanomatériau si au moins l'une de ses dimensions est comprise entre 1 et 100 nm [7]. Les nanomatériaux peuvent avoir plusieurs

nanostructures telles que, nanofils, nanoparticules et nanotubes. Cette richesse structurelle offre la possibilité d'avoir un champ d'application plus élargie et plus avantageux économiquement. Il est impossible d'ignorer l'importance de la taille nanométrique du matériau dans l'amélioration de ses propriétés, ce qui permet de développer des nouvelles technologies applicables dans divers secteurs.

Les nanocomposites polymère/argile sont l'une des classes de nanomatériaux hybrides organiques-inorganiques. Ils comportent deux éléments essentiels, le premier élément est la matrice polymérique et le deuxième élément est le renfort ou la charge d'argile. En générale, les phyllosilicates de type 2:1, spécialement la montmorillonite est la plus utilisée comme un renfort (nanocharge) dans la synthèse des nanocomposites polymère/argile. Cette action donne de bonnes propriétés mécaniques, thermiques, optiques, barrières,...ect. Le domaine des polymères est très vaste et indispensable dans la vie humaine, on trouve des bouteilles en plastique, des équipements de sport en matières macromoléculaires, matériels d'isolation polymériques et même les vêtements. Communément, ils sont de bons isolants électriques, c'est pourquoi ils sont largement utilisables dans le domaine d'isolation des câbles électriques de différentes tensions. En 1977, l'idée de la conduction électrique est réservée juste pour les matériaux semi-conducteurs et les métaux a été délaissée avec l'apparition d'une nouvelle classe de polymères, dénommés polymères conducteurs. Ce progrès a permis d'améliorer et de développer la qualité de cette classe du polymère au cours du temps. Ils sont appelés aussi des métaux synthétiques car ils ont de bonne conductivité électrique. PANI est l'un des polymères conducteurs intrinsèque (PCI) largement exploité à cause de ses propriétés remarquables notamment, sa stabilité environnementale, ces propriétés redox, facilement synthétisé, son coût faible [8], son pouvoir de dopage et dédopage protonique et par oxydation et elle est majoritairement utilisée pour la synthèse des nanocomposites destinés aux divers applications à titre d'exemple, PANI/Au/Fe₃O₄ utilisée comme un outil de stockage d'énergie [9], revêtement de PANI/montmorillonite dans la lutte contre la corrosion [10], Cu/PANI[11] et heulandite/polyaniline@nickel oxide [12], dans la catalyse, PANI/magnetic chitosan [13] et cellulose/PANI [14] dans l'élimination des polluants, polyaniline/montmorillonite dans le retardement de feu [15], PANI-SiO₂ comme capteur[16], PANI-Au-Pt comme thérapeutique antibactériale et anticancéreux [17].

Notre étude s'appuie sur l'utilisation et la modification des montmorillonites qui appartiennent à la famille des smectites, comme renforts dans la synthèse des nanocomposites à matrice polyaniline. La modification de nanocharge de la montmorillonite constitue la base

de succès de synthèse de nos nanomatériaux hybrides, ceci permet d'avoir une compatibilité entre les deux parties inorganique (montmorillonite) hydrophile et polyaniline hydrophobe (organique). Cette action permet de préserver quelques propriétés d'origine de chaque partie de nanocomposite et d'en améliorer plusieurs d'autres et d'avoir mêmes des nouvelles caractéristiques recherchées dans divers secteurs.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'efficacité des montmorillonites sodiques et modifiées par le cobalt et le nickel, et les nanomatériaux hybrides organique-inorganique sous forme de nanocomposites de polyaniline-montmorillonites sodiques et modifiées pour la dégradation d'un colorant anionique, du méthyl orange, en utilisant une méthode simple, efficace et rentable à savoir la photocatalyse solaire.

Notre travail est structuré en trois parties qui regroupent six chapitres comme suit :

La première partie étant réservée à la synthèse bibliographique, comporte le premier chapitre qui fournit des notions de base sur les matériaux argileux, polymères et hybrides ainsi que le deuxième chapitre s'articule autour des généralités sur les colorants, la photocatalyse et les techniques de caractérisations.

La deuxième partie concerne l'élaboration et la caractérisation des matériaux type Mnt-X et PAni-Mnt-X ($X = \text{Na}, \text{Ni}$ et Co) et est subdivisée en chapitre 3 qui expose la synthèse de nos échantillons et présente les résultats des analyses structurales et le chapitre 4 présente l'étude texturale des différents matériaux synthétisés.

La troisième partie constitue une application à la photodécoloration d'une solution du colorant méthyl orange et comprend le cinquième chapitre consacré aux tests de l'activité photocatalytique de nos matériaux synthétisés et les mécanismes réactionnels intervenant dans ces réactions ainsi que le sixième chapitre réservé à l'étude et la comparaison des différents modèles cinétiques dans les différentes conditions optimales choisies.

Finalement, la conclusion résume les principaux résultats obtenus dans ce travail.

PARTIE I

Synthèse bibliographique

Chapitre I

Notions de base sur les matériaux argileux, polymères et hybrides

I. MATERIAUX ARGILEUX, POLYMERES ET NANOCOMPOSITES

I.1. MATERIAUX ARGILEUX

L'argile est l'un des matériaux inorganiques les plus utilisés par l'être humain. Elle est déformable, adhérente, coulante et glissante [18]. Sa structure spécifique, ses propriétés multiples de colloïdalité et de gonflage, ses propriétés texturales et absorbantes font d'elle une matière de première importance dans divers domaines.

I.1.1. Importance et applications de matériaux argileux

L'importance de l'argile est mise en évidence par ses multiples et précieuses propriétés. Sa taille nanométrique et sa structure en feuillets sont deux caractéristiques très recherchées dans nombreuses applications scientifiques et technologiques. En plus, elle a une grande surface spécifique développée, une capacité d'échanger des cations et elle est disponible dans la nature.

Dans le domaine industriel, elle est utilisée dans la fabrication de la céramique, le moulage de fonderie, l'industrie de la taconite et les aliments d'animaux [19]. Elle est utilisée dans l'industrie pétrochimique comme étant un catalyseur dans le procédé de craquage de pétrole [20]. Dans l'industrie pétrolière, elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau, utilisées en forage. L'argile a une grande importance dans la fabrication de certains produits cosmétiques [21]. Elle est largement utilisée dans les procédés catalytiques à titre d'exemple, dans la réaction de reformage à la vapeur d'éthanol [22]. Dans les matériaux hybrides à l'échelle nanométrique, les argiles jouent le rôle de renfort. C'est grâce aux argiles que les matériaux plastiques résistent mieux aux chocs, à la déformation et à la chaleur. Le pouvoir couvrant et opacifiant des peintures augmente en ajoutant ces minéraux phyllosilicates [23]. Dans le domaine du stockage, l'argile est utilisée dans les emballages alimentaires à cause de son imperméabilité. Dans le domaine de la sécurité, elle joue le rôle d'un inhibiteur ou du moins retardateur de flamme dans les bâtiments [23]. Dans le domaine pharmaceutique, l'argile est applicable comme excipient [24, 25], antiacides, antidiarrhéiques et protecteurs gastro-intestinaux [26]. Dans le domaine environnemental, elle est utilisée dans le cadre de piégeage des corps gras, où elle est additionnée à la lessive pour capter les odeurs urines [23], et comme adsorbant des métaux lourds [27] et des colorants [28].

I.1.2. Définition

Argile est un mot d'origine grecque argillos [18], qui a connu plusieurs prononciations depuis XIIe jusqu'à XVIe siècle, comme ardille, arzille, arsille [29]. Les argiles sont des nanoparticules rocheuses [30], composées d'une variété de minéraux argileux surtout des

silicates d'alumine, avec empilements de feuillets dans sa forme cristallographique. Les particules de minéraux argileux ont une taille inférieure à 2 micromètre [31]. Elle résulte de la dégradation physique, d'altération chimique et d'érosion de roches sédimentaires riches en silice. Les minéraux argileux obtenus dépendent de l'état du climat et de la nature des roches altérées. La formation de minéraux argileux peut être de différentes origines soit, à partir de la topographie et de la roche-mère qui s'appelle l'héritage soit à partir des ions transportés par l'eau de sol, c'est la néoformation ou à partir la transformation d'autres minéraux argileux. Dans les zones tropicales et subtropicales, où la température de l'air est élevée, la kaolinite est la plus dominante dans la composition de minéraux argileux. Alors que dans les régions où la température est modérée, la formation de famille d'argile de type 2:1 est la plus favorisée dans ces conditions climatiques [32].

I.1.3. Structure, minéralogie et cristalochimie des argiles

L'argile se caractérise par une structure cristalline, conçue de façon ordonnée à partir d'un empilement de feuillets élémentaires. La cohésion au niveau de chaque feuillet est assurée grâce aux liaisons iono-covalentes. L'empilement de ces feuillets donne naissance à un cristal d'argile (Figure I.1). Les cristaux argileux à leur tour ressemblent à des plaquettes minces. En effet, les argiles possèdent différents niveaux d'organisation structurale, en allant de la maille élémentaire et arrivant aux particules résultantes de l'empilement de plaquettes.

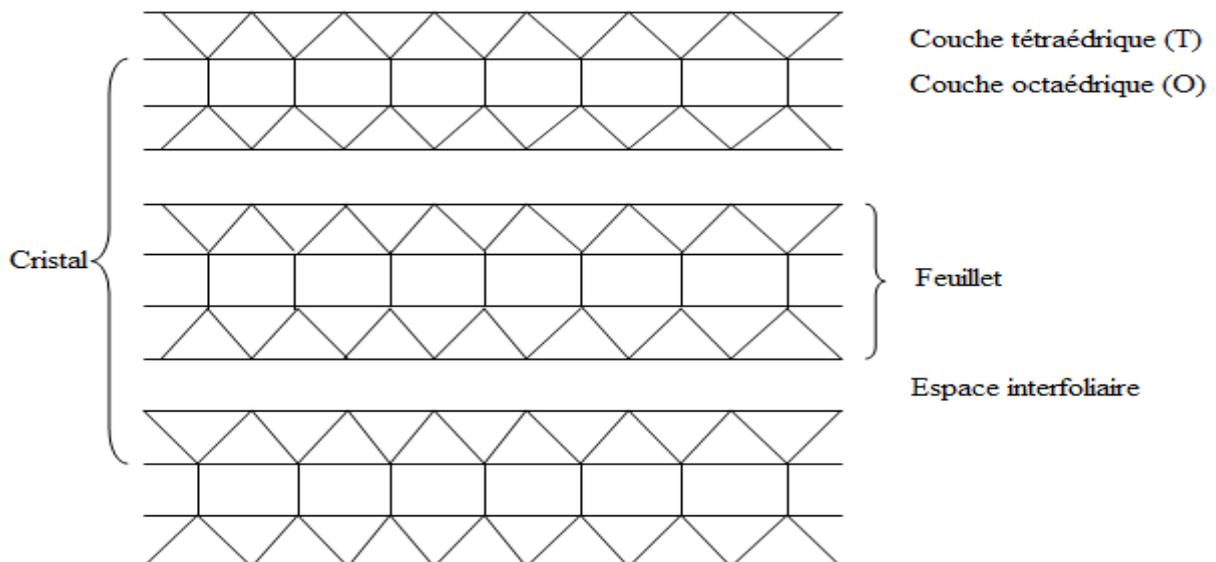


Figure I.1. Représentation schématique de la structure générale d'une argile.

L'espace interfoliaire est la zone qui sépare entre chaque deux feuillet élémentaire parallèle. Chacun de ces feuillets combine des couches tétraédriques et des couches octaédriques [33]. La couche tétraédrique résulte de la combinaison des tétraèdres qui se composent d'un atome de silicium (Si) entouré de 4 atomes d'oxygène. Au moment de la combinaison, un groupe de mailles hexagonales est formé en se partageant des oxygènes (Figure I.2). Dans la couche octaédrique, l'octaèdre contient un cation métallique (Mg^{2+} , Al^{3+} , ...) entouré de 6 atomes d'oxygène. Le résultat d'enchaînement de ces octaèdres donne la couche octaédrique.

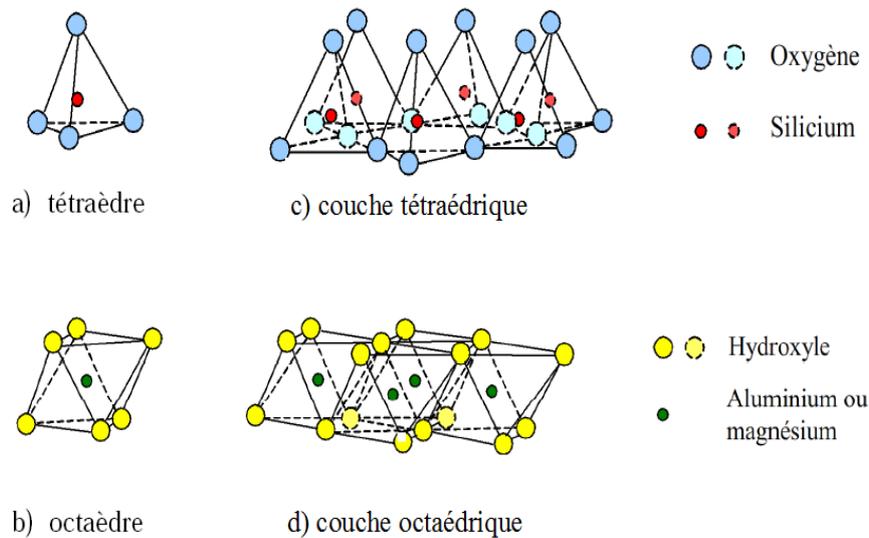


Figure I.2. Composition des couches octaédriques et tétraédriques [34].

Le silicium et l'aluminium sont les principaux éléments chimiques constituants de l'argile. Les ions du silicium occupent les centres de couches tétraédriques et les cations métalliques comme (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) occupent les centres de couches octaédriques. Lorsqu'un cation bivalent tel que, Mg^{2+} et Fe^{2+} occupe la totalité des cavités de ces dernières couches, l'argile est trioctaédrique. Lorsqu'un cation métallique tel que, Al^{3+} ou Fe^{3+} occupe deux des centres de la couche octaédrique sur trois, cette argile est appelée dioctaédrique [35]. Du point de vue chimique, ce sont des aluminosilicates hydriques ajoutés à d'autres ions métalliques. La montmorillonite est l'une des phyllosilicates les plus connues, elle a la formule chimique suivante [36] :



Avec

M : cation monovalent

x : degré de substitution isomorphe (entre 0.3 et 1.3)

I.1.4. Classification des minéraux argileux

En générale, la classification des argiles s'appuie sur deux critères essentiels qui sont, l'espacement basal et la structure chimique de feuillets élémentaires. Il existe d'autres paramètres qui donnent plus de clarification sur la classification de minéraux argileux en divers familles (figure I.3). Dans ce contexte, plusieurs travaux ont été déployés par l'Association Internationale pour l'Etude des argiles (AIPEA) et par plusieurs auteurs comme Brindley et Brown [37], et Grim [38]. Parmi ces paramètres, on trouve le contenu (cations, molécules d'eau) trouvé dans l'espace interfoliaire [30], le cation présent au centre de la maille octaédrique, la charge de la couche et le type de combinaison de feuillets [39].

I.1.4.1. Minéraux argileux de type 1:1 ou T/O

Ils ont une structure composée de feuillets élémentaires, constitués de deux couches, l'une est octaédrique et l'autre est tétraédrique avec une équidistance est d'environ de 7Å. Dans les minéraux de type T/O, les feuillets de cristallites s'empilent de façon que les atomes d'oxygène d'un feuillet se trouvent en face des groupements hydroxyles du feuillet voisin. La stabilité structurelle dans ce type de minéraux est due à la présence des liaisons hydrogène et la force de Van Der Waals.

I.1.4.2. Minéraux argileux de type 2:1 ou T/O/T

Ce type est le plus existant dans le sol [40]. Chaque feuillet est composé d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. L'équidistance est d'environ de 10Å. Les feuillets sont fortement liés par des ions de potassium (K^+), renforçant les liaisons interfeuillets. Ces ions jouent aussi le rôle des équilibrateurs de déficit de charge, due aux différentes opérations de substitution au niveau des couches de silice et des couches d'alumine. Le potentiel de gonflement des smectites est le plus important par rapport aux autres minéraux. Ceci indique qu'elles ont des liaisons de cohésion plus faibles.

I.1.4.3. Minéraux argileux de type 2:1:1 ou T/O/T/O

Leur structure est constituée de deux couches octaédriques combinées avec deux couches octaédriques. L'une des deux couches octaédriques constitue une couche interfoliaire. Ces minéraux possèdent une équidistance allant jusqu'à 14Å.

I.1.4.4. Minéraux interstratifiés

Ils sont obtenus lors d'un mélange de différentes familles d'argiles. Par exemple, l'Aliettite est un mélange de talc avec smectite et la Rectorite résulte de la l'alternance des feuillets de mica et de smectite [41]. Dans ces minéraux, les feuillets s'empilent d'une façon régulière ou

irrégulière, donnant une propriété de gonflage importante lorsque l'un des feuillets appartient au groupe des smectites.

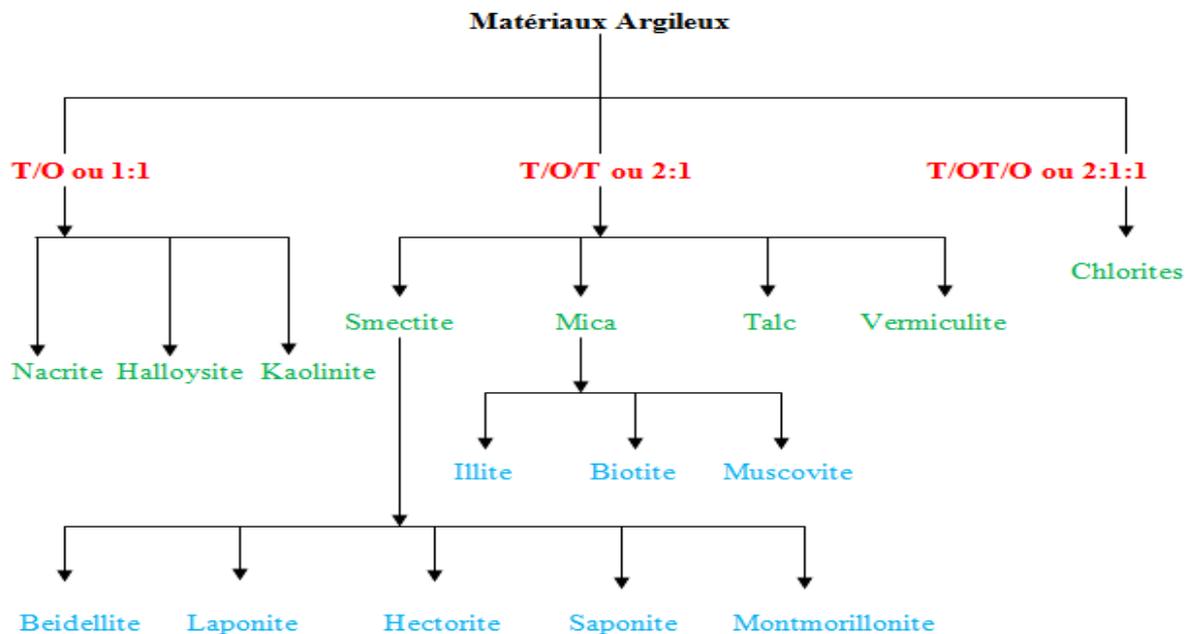
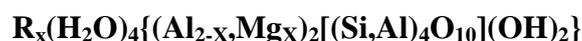


Figure I.3. Principales familles argileuses.

I.1.5. Bentonite et Montmorillonite

La bentonite représentée dans la figure I.4, est une argile minérale qui se trouve à l'état naturel dans des gisements hétérogènes dont, la montmorillonite est le minérale prépondérant. Cette dernière peut être mélangée ou interstratifiée avec la kaolinite et/ou l'illite et d'autres impuretés telles que, le feldspath et le quartz [42]. Du point de vue géologique, les bentonites sont formées lors de l'altération et la transformation hydrothermales de cendres des tufs volcaniques riches en verre [43]. La montmorillonite fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon dans la Vienne (France) [44]. Elle appartient à la famille des smectites. Les roches de la bentonite sont blanches, grises ou légèrement jaunes. Elles sont friables, tendres et onctueuses. Leur capacité élevée d'échange ionique, de gonflement et d'adsorption sont leurs principales caractéristiques. Sa formule chimique est donnée comme suit [45]:



Où

R_x : sont les cations échangeables

Elle est utilisée dans l'élimination des polluants néfastes pour l'environnement [46], dans le domaine de la cosmétique, la catalyse [47], et le domaine pharmaceutique [48]. Elle est également utilisée pour augmenter le rendement des cultures et réduire la perte d'eau [49], en fonderie pour lier le sable du moulage [50], comme étant une charge industrielle et elle entre dans la composition de la boue de forage afin d'assurer sa stabilité [51].

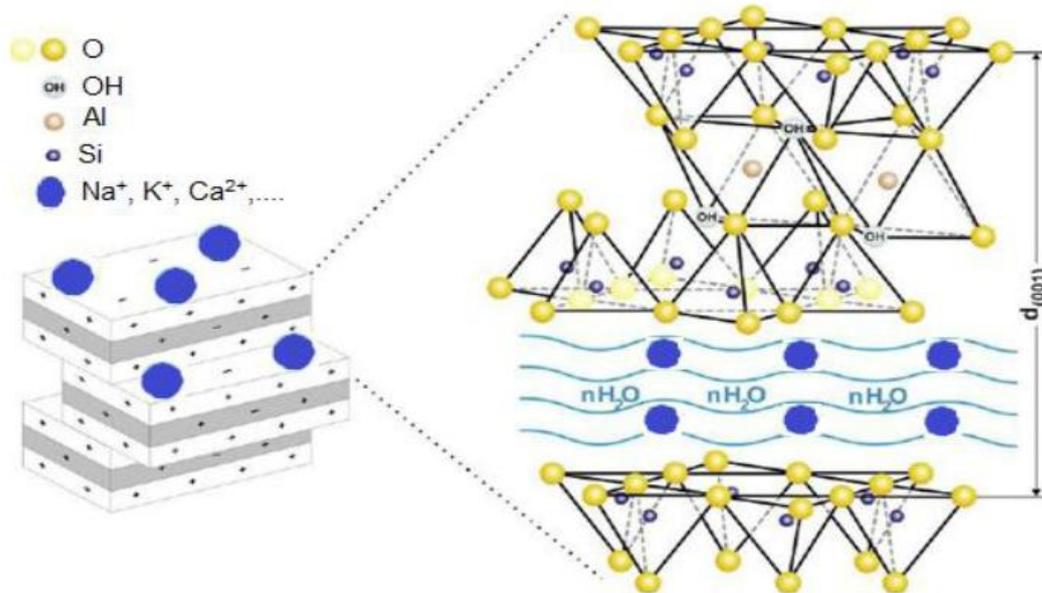


Figure I.4. Structure de la bentonite [47].

I.1.5.1. Microstructure de la montmorillonite :

Elle se caractérise par une structure multiéchelle (figure I.5):

➤ Le feuillet

Est assimilable à une plaquette ou un disque, ayant une épaisseur de l'ordre d'un nanomètre et des dimensions latérales de l'ordre du micron. Au niveau de la surface de ces feuillets se trouve des cations compensateurs (sodium, calcium) [52].

➤ La particule primaire

Elle résulte de l'empilement de cinq à dix feuillets d'épaisseur comprise entre 8 à 10 nm. Divers types d'empilements peuvent avoir lieu, comme l'empilement ordonné, semi-ordonné et désordonné. Sa cohésion est due à la présence des forces électrostatiques importantes dans le feuillet et moins importantes entre ces feuillets. Lors du gonflement de la montmorillonite, l'espace interfoliaire augmente et le nombre de feuillets diminue dans la particule c'est-à-dire, cette dernière va avoir une taille presque constante [53].

➤ **L'agrégat**

Sa taille varie de 0.1 à 10 micromètres. Elle a une structure multiéchelle possédant différents niveaux de porosité qui permet à la montmorillonite d'avoir une aptitude au gonflement. Elle regroupe plusieurs particules primaires associées par différents modes selon la théorie de Van Olphen : bord-bord, face-face, bord-face ou sous forme d'une dispersion.

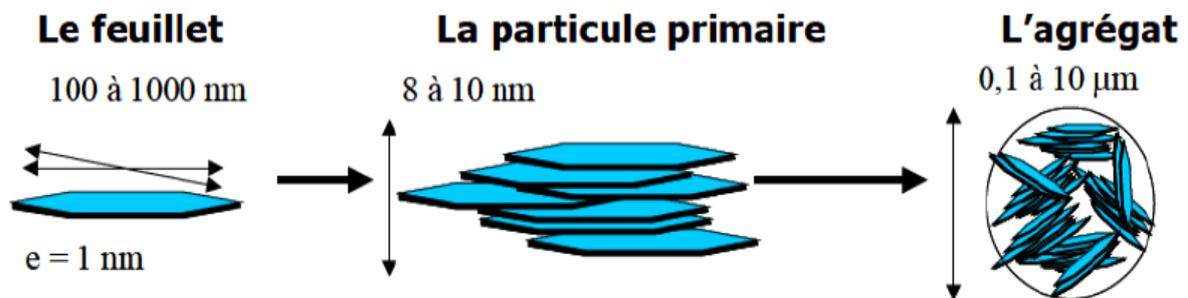


Figure I.5. Les différents niveaux d'organisation structurale de la montmorillonite [54].

I.1.5.2. Propriétés de la bentonite

Plusieurs facteurs contrôlent les propriétés de la bentonite, en particulier la taille de ses particules, sa composition chimique (nature de cations échangeables, niveau et nature de substitutions isomorphiques et taux des impuretés) et sa structure dont, la cohésion, l'épaisseur et la distance des feuillets élémentaires.

➤ **Capacité d'échange cationique (CEC)**

C'est la somme de nombre d'ions adsorbés sur la surface externe et ceux adsorbés entre les feuillets afin de compenser la charge négative d'argile [55]. Elle s'exprime généralement en meq/100 g ou en cmol(+)/kg. Les phénomènes de bordure de feuillets (CEC externe) engendrent des charges de nature et de nombre variables en fonction du pH [56]. Les atomes d'oxygène insaturés forment avec les protons de la solution aqueuse des groupes OH. Tout dépend du pH, ils peuvent libérer ou capter des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. La formation des groupes Si-OH, Al-OH aux bordures est faite afin de compenser les valences de Si, O et Al. La CEC interne est due principalement aux substitutions isomorphiques au niveau des couches octaédriques, elle peut avoir lieu dans les couches de silice. La capacité d'échange cationique de smectite, kaolinite, illite, vermiculite et chlorite est de 80-150, 5-15, 10-40, 100-150 et 10-40 méq/100 g d'argile calcinée respectivement [57].

➤ La surface spécifique

La surface importante des argiles est due à leur fine taille par rapport au volume de leurs particules. Communément, les matériaux argileux gonflants et microporeux possèdent une grande surface spécifique [58]. La surface totale des argiles exprimée en m^2/g comprend à la fois deux surfaces accessibles à différentes molécules et ions, l'une est interne et l'autre est externe. La première correspond à l'espace interfoliaire et la deuxième est la surface qui comprise entre les particules argileuses [59]. La surface spécifique varie d'une famille argileuse à une autre par exemple, elle est de 700-800, 10-30, 760 et 100-175 m^2/g pour smectite, kaolinite, vermiculite et illite respectivement [57].

➤ Degré d'hydratation et de gonflement

L'incorporation de l'eau dans la structure de certains minéraux argileux produit une modification de la dimension de la couche par son gonflement et un écartement de feuillets. Selon Velde [59], le degré d'hydratation dépend du type d'argile. Certaines familles argileuses sont très gonflantes, c'est le cas des phyllosilicates de type 2:1. Les vermiculites et les smectites ont une importante capacité d'expansion. Le phénomène de gonflement est lié à la contrainte effective appliquée à l'argile (gonflement mécanique), à la constitution minéralogique des argiles (présence des impuretés, type de couches, la concentration et la nature de cations échangeables). Cette propriété donne aux phyllosilicates la capacité d'incorporer des molécules d'eau ou des molécules organiques entre les feuillets [60]. Lorsque l'eau est incapable de pénétrer à l'intérieur de ces feuillets, le gonflement est dénommé interparticulaire. Au cours du gonflement de la bentonite, des liaisons d'hydrogène sont formées entre les groupements hydroxyles et les molécules d'eau (réaction exothermique), avec hydratation de cations échangeables [61].

➤ La charge de la surface argileuse

On distingue deux contributions différentes : la charge permanente, elle a lieu à la surface et elle est négative à cause des substitutions isomorphiques. Elle est due au remplacement de cations métalliques par d'autres de valence plus faible [62]. La présence de cations compensateurs tels que, Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} compense le déficit de charge en surface de feuillets. Grâce à cette charge, la montmorillonite procure la capacité de gonflement et d'échange des cations. La charge variable est dépendante du pH de la solution. Elle se situe aux bords de feuillets. La charge positive et la charge négative se développent pour un pH faible et élevé respectivement. Les capacités d'échange n'ont pas lieu au point de zéro charge [63].

➤ Colloïdalité

Elle résulte des charges négatives présentes à la surface des particules. L'assurance de la neutralisation du système est due aux cations échangeables et aux ions de charges opposées aux charges des particules en formant double couche, l'une est liée directement à la surface des particules, appelée la couche fixe et la deuxième dénommée la couche mobile et diffuse. La stabilité de la suspension est liée directement à la non formation des agrégats à partir de la réunion des particules qui sollicitent par leurs tours des forces répulsives entre les grains argileux [64]. La température, le pH, la charge des particules et la nature de l'atmosphère ionique sont d'autres facteurs influencent sur la stabilité de la suspension formée [65].

➤ Propriétés catalytique et adsorbante

La richesse de la porosité, la grande surface spécifique développée, la taille des particules de l'argile et la disponibilité des sites actifs accessibles aux différentes molécules, participent dans les mécanismes de la fixation des liquides et des gaz et de la réactivité de ces matériaux phyllosilicates. Ces propriétés peuvent être améliorées afin de garantir plus de capacité d'adsorption, de rentabilité, de stabilité, de réactivité et de sélectivité. La bentonite est largement employée dans l'élimination de plusieurs types de contaminants tels que, les colorants [66], les métaux lourds [67] et les pesticides [68]. Sa performance et sa réactivité ont été testées dans les procédés de craquage [69], d'oxydation [70] et dans d'autres processus catalytiques, où elle a montré une grande activité et stabilité.

I.1.6. Modification de l'argile

Généralement, les techniques de la modification améliorent les propriétés structurales, adsorptive et catalytique de l'argile. Dans les procédés d'élaboration de nanocomposites polymère/argile, sans la modification d'argile, l'insertion des chaînes polymères entre leur couche est irréalisable. A cause de deux raisons principales la modification est devenue une nécessité dans le but de préparer des nanostructures intercalées ou exfoliées. Premièrement, les argiles sont hydrophiles et le polymère possède un caractère hydrophobe, ceci conduit à l'incompatibilité entre ces deux matériaux, même la dispersion de l'argile non modifiée sera mauvaise dans la matrice polymérique. Deuxièmement, L'espace interfoliaire de l'argile est dans la majorité des cas faible et par conséquent, l'intercalation des chaînes polymères devient difficile, de plus la cohésion entre ces deux phases dans le nanocomposite résultant est faible [71]. Vue la richesse de propriétés de l'argile, il existe plusieurs techniques de la modification. Le choix de la technique à utiliser et du modifiant d'argile est lié aux propriétés visées [72]. Parmi ces techniques, on trouve le traitement thermique qui repose sur l'élimination de l'eau de la structure, de l'eau adsorbée et l'eau libre par un chauffage

progressif à des températures élevées. Ce processus affecte la forme, la taille et la porosité [73], et provoque des changements dans la constitution minéralogique et chimique de l'argile. La modification chimique se base sur des techniques d'échange cationique telles que, l'activation inorganique par un acide (HCl, H₂SO₄), le traitement par une base (NaOH) ou par un sel, où il y a des substitutions de cations échangeables. Pour la modification chimique, organique d'argile, deux approches sont les plus utilisées, les cations compensateurs sont substitués par des tensioactifs (surfactants) ou par des cations ayant des chaînes alkyles, créant la modification de la surface argileuse. La longueur de chaînes hydrocarbonées utilisées [74] et la concentration de tensioactif agissent sur la distance interlamellaire de manière proportionnelle. La deuxième approche est le greffage organosilane dans lequel, des liaisons fortes covalentes sont produites entre la charge argileuse et l'organosilane. Le greffage organosilane peut avoir lieu en présence de différents solvants (en solution) et en voie vapeur qui donne un espace interfoliaire plus important [75]. Le pontage d'argile est une autre méthode de modification, utilisé pour la première fois par Barrer et Macleod en 1955 [76]. Il est une technique ayant une importante application dans la catalyse hétérogène [77] et l'adsorption. Il consiste à intercaler entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes Zr-Al [78], Cu-Al [79], et Fe-Al [80] dans le but d'obtenir des matériaux microporeux par échange cationique des ions compensateurs. Un solide sous forme de piliers est obtenu après la calcination, résultant de la transformation de polycations intercalés entre les feuillets d'argile en grappes d'oxydes métalliques. Ils ont des propriétés intéressantes comme, la stabilité thermique [81]. Les intérêts de pontage sont l'augmentation de la surface spécifique ainsi que l'espace basal.

I.2. MATERIAUX POLYMERES

I.2.1. Généralités

L'origine du mot polymère est grec, poly et meros, signifiant plusieurs et parties respectivement [82]. Ils sont produits à partir de la répétition et l'assemblage des unités appelées motifs ou monomères, suivant deux types de réactions principales. L'une est dite polymérisation par étape ou polycondensation, L'autre est la polymérisation en chaîne ou polyaddition (polymérisation radicalaire et polymérisation ionique) en passant par des étapes successives de l'initiation, la propagation et la terminaison. La classification des polymères classiques est basée sur différents aspects [83]. Le premier est leurs origines, ils peuvent être naturels, artificiels ou synthétiques. Le deuxième aspect est leurs structures chimiques, ils

sont structurés sous forme d'homopolymères ou copolymères. Le troisième aspect est leurs architectures, la dimensionnalité des polymères permet de les classer en quatre grandes catégories : polymères linéaires, à une température bien déterminée ils peuvent passer de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, cette température est dénommée la température de transition vitreuse (T_g). Polymères ramifiés qui sont générées lorsqu'il ya un greffage de chaînes homopolymériques ou copolymériques sur d'autres chaînes. Polymères réticulés, entre leurs chaînes se trouve des liaisons chimiques covalentes, plus des interactions physiques conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel immense [84] et polymères dendritiques. Le quatrième aspect est leurs comportements thermiques, ils peuvent être thermodurcissables, thermoplastiques et élastomères.

I.2.2. Polymères conducteurs (PC)

Shirakawa, MacDiarmid et Heeger ont développé une nouvelle classe de matériaux polymères de conductivité électrique excellente. Ils ont dopé le polyacétylène en utilisant différents halogènes pour atteindre une conductivité de 10^5 S/cm [85]. Par la suite, d'autres polymères ont été synthétisés à titre d'exemple, le polypyrrole et la polyaniline. Ces polymères sont appelés aussi les métaux synthétiques car ils ont une conductivité proche à celle des métaux.

I.2.2.1. Définition et structure des polymères conducteurs

Ils sont des macromolécules conjuguées capables de conduire l'électricité. A l'état neutre, ils sont isolants. Toutefois le moment de la création d'un défaut électronique au niveau de système π conjugué par l'utilisation d'un agent oxydant ou réducteur [86], la conductivité électrique augmente. La structure de ces polymères comporte des liaisons simples et doubles.

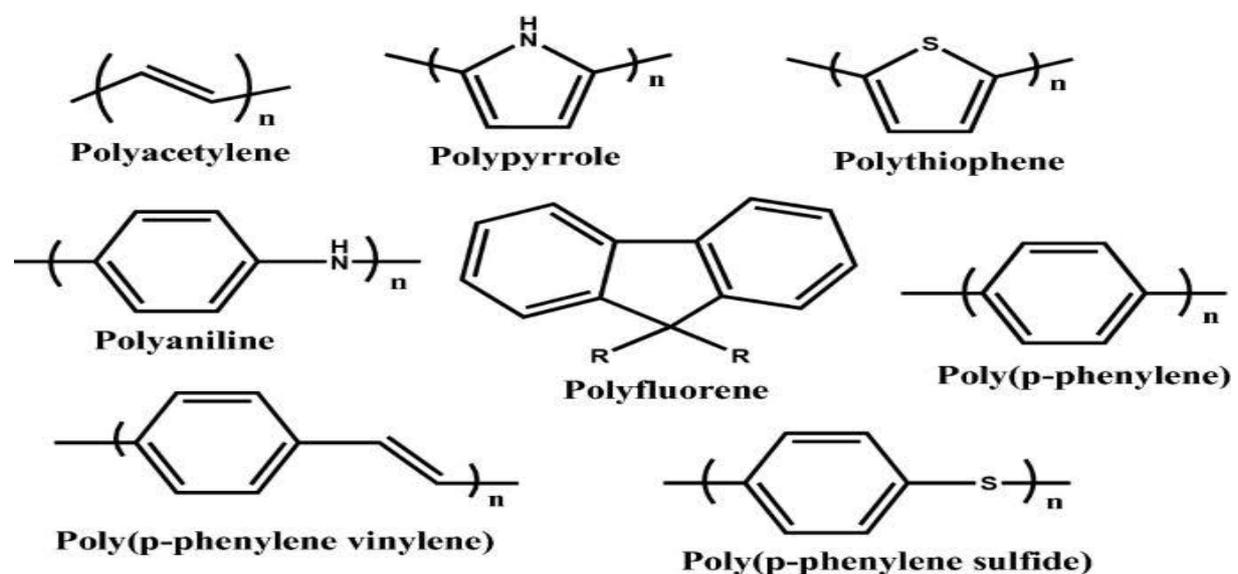


Figure I.6. Structure de quelques polymères conducteurs [87].

La liaison simple de type σ est responsable de la cohésion du squelette carboné. La rigidité du polymère est due à la présence de liaisons doubles de type π limitant sa solubilité. D'autres polymères contiennent des hétéroatomes tels que, poly (sulfure de phénylène) et polyaniline (figure I.6).

I.2.2.2. Classification des polymères conducteurs

Ils peuvent être classifiés selon leur mode de conduction de l'électricité en deux catégories : les polymères conducteurs ioniques et les polymères conducteurs électriques [88].

➤ Les polymères conducteurs ioniques

Leur conductivité est due à la mobilité d'ions dispersés dans une matrice polymère. Ils sont utilisés dans les batteries rechargeables, où ils jouent le rôle d'électrolytes [89] et dans les piles à combustible sous forme des membranes séparatrices [90].

➤ Les polymères conducteurs électriques

Ils englobent les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI). Les PCE sont obtenus lorsqu'une charge conductrice comme, noir de carbone ou poudre métallique est ajoutée à un polymère isolant. La conductivité de ces polymères est due au phénomène de percolation de ces charges. Les polymères conducteurs intrinsèques ne contiennent pas une charge conductrice ajoutée à leur structure, la plus part de ces polymères possèdent une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone. Leur conductivité résulte de la mobilité des électrons à l'intérieur et entre les chaînes de polymère [91]. Certains polymères conducteurs (polyaniline, polypyrrole,...) contiennent des hétéroatomes, qui aident dans la délocalisation des électrons, et donc d'avoir une conductivité électrique.

I.2.2.3. Domaines d'application des polymères conducteurs

Grâce à leurs bonnes propriétés mécanique, électrique, optique, légèreté et facilité de mises en œuvre, les polymères conducteurs sont applicables à l'état non dopé et à l'état dopé dans divers domaines. Dans le domaine de l'électronique, ils constituent une partie essentielle dans les transistors [92], ainsi que dans la fabrication des écrans flexibles, basée sur la technique d'affichage lumineux, diodes électroluminescentes organiques. Dans le domaine de l'optique, ils sont utilisés pour fabriquer des guides d'onde [93]. La production de batteries rechargeables plus performantes a été incarnée grâce à l'utilisation d'électrode de polymères conducteurs [94]. Chaque année, plusieurs infrastructures sont endommagées à cause de la corrosion. L'utilisation des polymères conducteurs a montré une propriété d'anticorrosion excellente [95]. Ils sont utilisés dans la fabrication de cellules photovoltaïques pour produire l'énergie électrique. Le recours à l'utilisation de polymères conducteurs pour la réalisation des

blindages de protection contre les interférences électromagnétiques a donné de bons résultats grâce à leur flexibilité et leur résistance à la corrosion. Ils sont moins denses et de bonnes conductivité et permittivité électrique [96]. Ils sont également utilisés comme capteur de gaz [97] et de composés organiques volatiles [98], dans les dispositifs de stockage d'énergie [99], dans les condensateurs et comme étant des membranes de séparation des solutions hétérogènes [100].

I.2.2.4. Dopage des polymères conducteurs

Il consiste à créer des défauts structuraux qui déforment localement les chaînes polymères. Par l'injection d'une charge positive pour laquelle le polymère est oxydé, on parle donc de p-dopage. Par l'injection d'une charge négative produite lors de la réduction de polymère, le dopage est dénommé n-dopage. Lors du dopage, il ya l'introduction au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées des espèces donneuses ou accepteuses d'électrons, appelées dopants ou contre ions. La conductivité de ces polymères est en étroite relation avec la quantité de dopant [101], le type de dopant, la longueur de la conjugaison et le taux de dopage. Il existe différentes méthodes de dopage :

➤ Dopage chimique

Consiste à extraire ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère. En plus, l'électroneutralité est assurée par la présence de contre-ions au voisinage de la chaîne polymère. Il est réalisable par réaction rédox ou par réaction acide-base.

➤ Dopage électrochimique

Il est applicable pour doper le polymère de façon homogène et partielle [102]. Par application d'une tension, les ions de la solution électrolytique et les électrons deviennent plus mobiles. Ces derniers peuvent être fixés ou échappés de polymère déposé sur une électrode et de cette façon, il est dopé de dopage n ou dopage p. Le taux de dopage peut être exprimé par des charges coulombiques Q_s et Q_r , correspondant à la charge de synthèse et à la charge redox respectivement [103].

$$\delta = \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r} \quad (I.1)$$

➤ Dopage photochimique

Pour un polymère semi-conducteur, le dopage peut être réalisé par photo-absorption et séparation de charges. Dans lequel, le polymère est localement réduit ou oxydé. Au cours de

ce processus, le polymère est exposé à un rayonnement d'énergie supérieur à son gap et par conséquent une recombinaison peut avoir lieu. Elle peut être radiative ou non [104].

➤ Dopage en phase vapeur

Cette méthode est plus convenable pour le polymère poreux et de perméabilité élevée à la vapeur. Il est réalisé en exposant le polymère à un gaz ou une vapeur contenant les molécules du dopant. L'adsorption et la diffusion de ces molécules dans le polymère assure son dopage.

I.2.2.5. Les porteurs de charges dans les PCI

Ils peuvent être classifiés en trois catégories : solitons, polarons et bipolarons. Ce sont des charges créées lors du dopage. Elles provoquent une déformation locale de la chaîne et créent des défauts chargés dans le squelette du polymère. Généralement, les solitons sont formés pour des polymères d'état fondamental dégénéré. Les solitons sont en deux types, des solitons neutres de spin $1/2$ et des solitons chargés de spin nul. Une bande de solitons assure le transport électronique [105]. Pour les polymères d'état fondamental non dégénéré, la localisation de porteurs de charges de type polarons/bipolarons a lieu [106]. Le polaron a un spin de $1/2$ et une charge [107]. Il crée des états d'énergie localisés dans le gap et donc, un passage des électrons vers la bande de conduction. Leur déplacement assure la conduction. Le bipolaron est formé par la dimérisation de deux polarons. Il a une charge et aucun spin. Les charges peuvent être localisées au centre de la chaîne ou aux terminaisons. Du point de vue thermodynamique, le bipolaron est plus stable que deux polarons [107].

I.2.2.6. Théorie des bandes et mécanismes de la conductivité électrique

La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique de différents matériaux et de les classer en isolant, semi conducteur ou conducteur (figure I.7). On distingue deux bandes principales, la bande de valence (BV) regroupe les niveaux d'énergie occupés HOMO (Orbitale moléculaire occupée la plus élevée) et la bande de conduction (BC) regroupe les niveaux d'énergie inoccupés LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse). L'énergie qui sépare ces deux bandes est appelée bande interdite ou gap (E_g) [108]. E_F est l'énergie de Fermi qui est le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons du système à $T = 0$ K [109]. Dans le cas d'un isolant, le passage des électrons est impossible car la bande interdite est très large. Les semiconducteurs possèdent une petite bande interdite. Les électrons peuvent la traverser sous excitation pour atteindre la bande de conduction avec création des trous. Dans les conducteurs, l'absence de la bande interdite rend leur conductivité électrique très élevée. Le comportement électronique des polymères conducteurs se trouve entre celui des semiconducteurs et des métaux. La compréhension du principe de la conductivité électrique de cette classe de polymères ne peut pas être limitée exclusivement à la théorie des bandes,

mais va au-delà pour inclure la propriété structurale de ces polymères qui contient un système des liaisons simples et doubles conjuguées où le transfert de la liaison π entre les paires de carbone assure le mouvement des électrons à travers les chaînes du polymère et par conséquent la conductivité. L'opération de dopage à son tour augmente la conductivité électronique à travers le flux des charges créé. La formation des porteurs de charge délocalisés sur la chaîne du polymère comme les polarons et les bipolarons positifs et négatifs est le résultat de l'utilisation des différents dopants responsables d'enlèvement ou d'ajout des électrons au polymère. Ces porteurs de charge contribuent principalement dans l'amélioration de la conductivité électrique en transportant les charges le long du squelette du polymère dopé [110, 111].

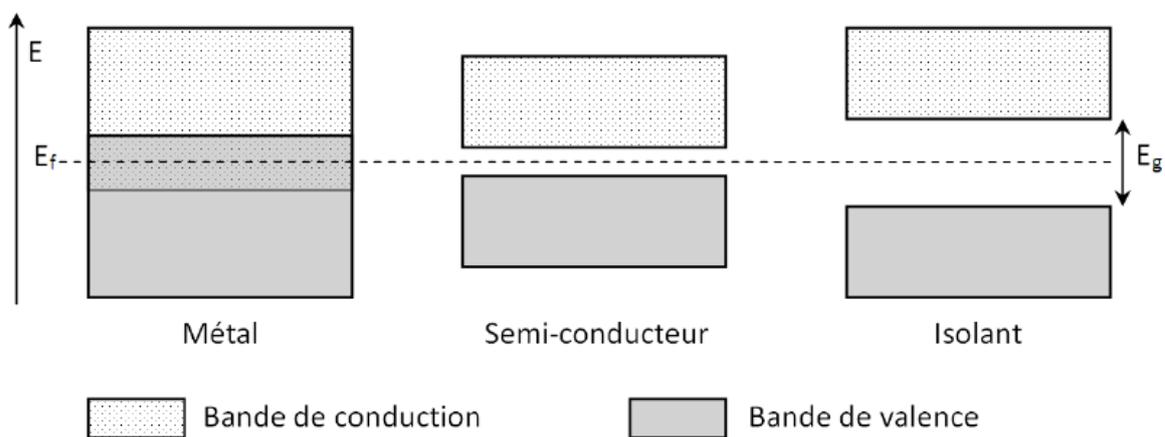


Figure I.7. Schéma de la théorie des bandes pour des matériaux conducteurs, semiconducteurs et isolants [112].

I.2.2.7. Synthèse des polymères conducteurs

Actuellement, les polymérisations chimique et électrochimique sont les principales méthodes de synthèse de polymères conducteurs intrinsèques. La voie électrochimique est plus favorisée pour des conditions douces. Néanmoins, certains polymères sont accessibles seulement par voie chimique [113]. La méthode de synthèse a une influence sur les propriétés, la quantité et même sur les domaines d'application. Dans ce contexte, les polymères conducteurs issus de la polymérisation électrochimique sont beaucoup plus préférés dans les applications de microtechnique, capteur à couche mince et comme électrode. La méthode chimique est préférée pour la production de grande quantité de polymère [114].

➤ Synthèse chimique

Elle est l'une des premières voies utilisées pour la synthèse de polymères conducteurs sous forme de poudre ou de film. Généralement, un agent oxydant tels que, le persulfate d'ammonium ou le chlorure ferrique, est mélangé avec la solution de monomère. D'autres oxydants sous forme de métaux de transition comme Cu (II) [115], et de métaux nobles comme Au (III) [116] sont utilisés plus récemment dans la polymérisation oxydative du monomère d'aniline. Cette méthode de synthèse nécessite une étape de purification afin d'enlever les monomères non polymérisables et les produits secondaires. Les polymères synthétisés ont dans la majorité des cas une conductivité plus faible que celle de leurs homologues obtenus par la voie électrochimique [117].

➤ Synthèse électrochimique

Un radical cation est produit lors de l'oxydation de monomère dans un solvant approprié par la suite, une réaction entre les radicaux forme le polymère à l'état dopé, sous forme de film déposé sur l'électrode et le contre ion est l'anion de l'électrolyte. L'élimination de dopant est possible par application d'un voltage inverse [118]. Cette méthode peut s'effectuer en différents modes : galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. Plusieurs facteurs affectent le déroulement de ce processus tels que, concentration de monomère, pH de milieu, dopage et mode de balayage initiale [119]. La méthode la plus utilisée est la polymérisation anodique [119], le polymère est à l'état dopé ou à l'état neutre. La polymérisation cathodique donne un faible taux de polymère, elle implique des processus électrosynthétiques réducteurs.

I.2.3. La Polyaniline (PAni)

Est l'un des polymères conducteurs intrinsèques les plus étudiés. Il y a plus de 188 ans que Runge a synthétisé pour la première fois la polyaniline sous forme d'un dépôt noire, connu sous le nom de l'aniline noire lors d'une électrolyse impliquant de l'aniline. En 1856, la mauvéine a été synthétisée grâce aux travaux de William Henery Perkin. L'oxydation de l'aniline en présence de toluidine a donné ce produit [120]. Six ans après, l'oxydation électrochimique de l'aniline dans un milieu aqueux acide conduit à la formation d'un pigment bleu-vert déposé sur électrode de platine [121]. D'après les travaux de MacDiarmid en 1985 [122], la polyaniline est connue comme polymère conducteur électronique présentant des propriétés de conductivité élevée et contrôlable, plus une grande facilité de synthèse.

I.2.3.1. Structure de la polyaniline

La polyaniline est constituée d'enchaînement de monomères d'aniline. Elle a des propriétés intrigantes telles que, sa facilité de synthèse [123], son dopage/dédopage chimique simple, sa stabilité vis-à-vis de l'environnement [124], et sa conductivité électrique élevée [125]. Elle

possède trois formes structurales principales, leucoéméraldine, éméraldine et pernigraniline obtenues suivant son état d'oxydation à partir de sa structure générale représentée dans la figure I.8. Ces formes structurales dépendent de la proportion de cycles benzoïdes et quinoïdes dans le squelette du polymère. Elle peut avoir une deuxième possibilité de transition isolant-conducteur en fonction de son état de protonation.

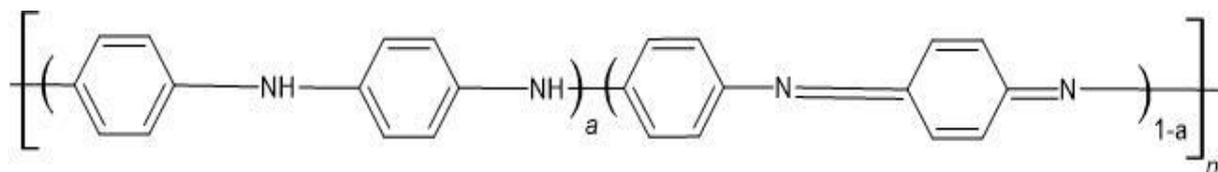


Figure I.8. Structure générale de la polyaniline (PAni).

Avec

a : degré d'oxydation, n : degré de la polymérisation. Si $a = 1$, la forme leucoéméraldine sous forme d'un solide blanc a lieu, elle est composée d'enchaînement à 100 % de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. Si $a = 0.5$, l'éméraldine base de couleur bleu se forme avec une stabilité en contact de l'oxygène de l'air. Elle correspond à la forme semi-oxydée de la polyaniline. Elle est constituée à 50 % de motifs réduits de type benzène diamine et 50 % de motifs oxydés de type quinone diimine. Si $a = 0$, un solide rouge est obtenu à un état totalement oxydé dénommé la pernigraniline base. Elle est composée d'enchaînement à 100% de motifs oxydés de type quinone diimine (figure I.9).

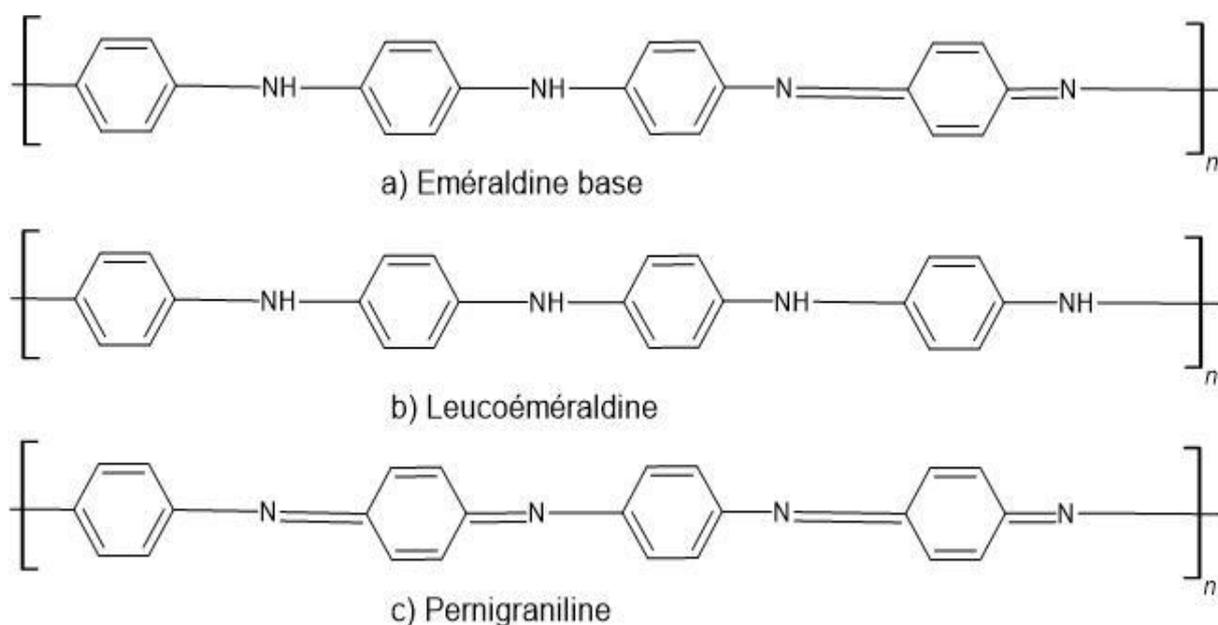


Figure I.9. Structures chimiques de différentes formes structurales de la polyaniline.

I.2.3.2. Dopage de la polyaniline

Son dopage se réalise dans la majorité des cas en s'appuyant sur une réaction d'oxydoréduction. Elle peut être également dopée par simple protonation par un acide et dédopée par une base [126]. Le sel d'émeraaldine est la forme conductrice de la polyaniline. Il est obtenu à partir de l'oxydation de la forme isolante leucoéméraldine base. Au cours de ce processus, il y a modification de nombre d'électrons π (figure I.10). A la différence du premier type de dopage, le dopage par protonation ne change pas le nombre d'électrons π , il s'effectue sur les sites imines et s'accompagne de l'insertion de contre ion afin de neutraliser la charge positive de la chaîne polymère. Avec un réarrangement redox interne, la polyaniline acquit des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. Les charges positives peuvent être réparties de façon uniforme en raison de leurs interactions avec les électrons [127]. Dans cette étape, le sel d'émeraaldine en forme de bipolaron est capable se transformer en forme de polaron. Dans le but d'augmenter la conductivité de film de la polyaniline, plusieurs procédures peuvent être appliquées tels que, l'utilisation d'un agent de réticulation comme triphénylamine [128] et l'utilisation d'un dopage thermique sans cisaillement [129].

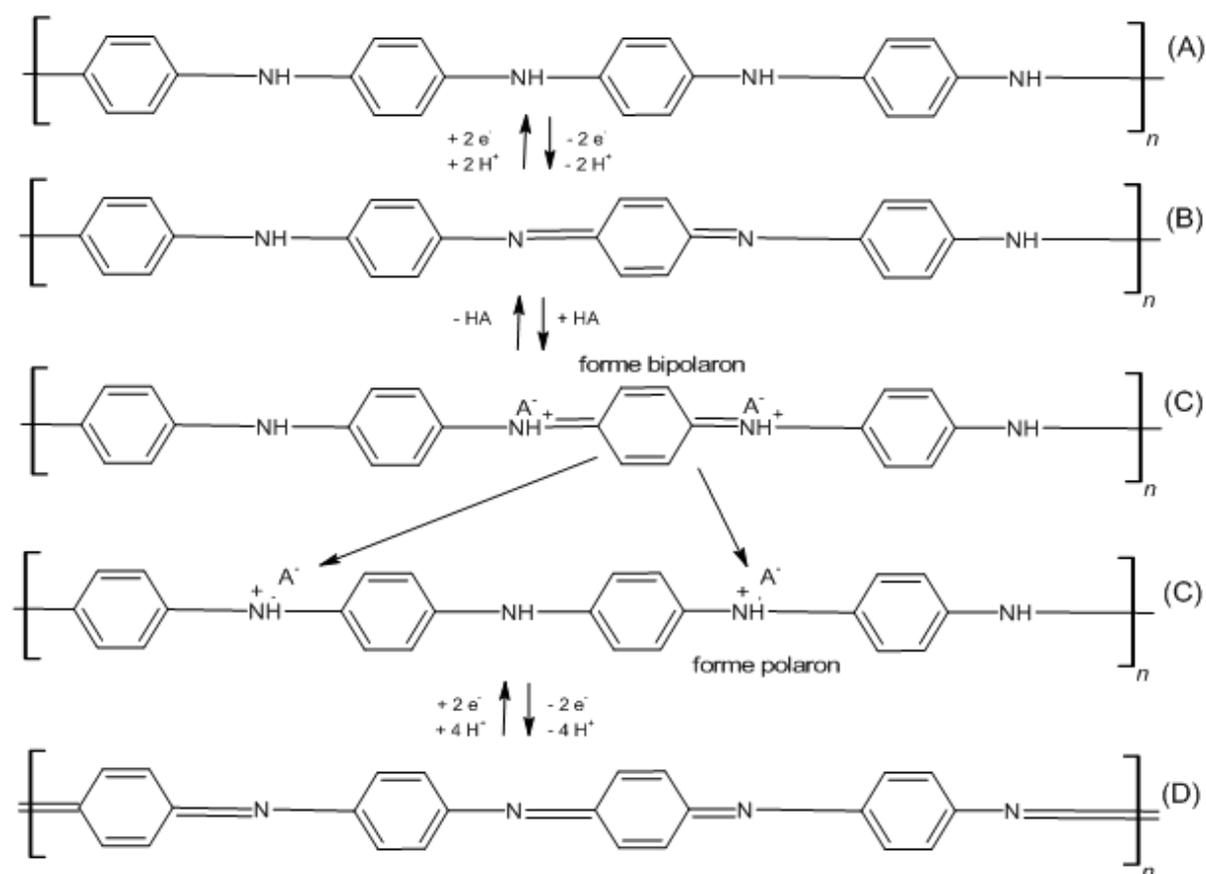


Figure I.10. Interconversion entre les structures électroniques de la polyaniline : (A) leucoéméraldine, (B) éméraldine base, (C) sel d'éméraldine, (D) pernigraniline.

I.2.3.3. Méthodes de synthèse de la polyaniline

Les techniques de synthèse de la polyaniline peuvent être classifiées en deux catégories principales, méthodes conventionnelles et méthodes non-conventionnelles.

I.2.3.3.1. Méthodes conventionnelles

L'oxydation chimique et l'oxydation électrochimique représentent cette catégorie. La voie chimique est la plus utilisée en raison de sa simplicité, sa rentabilité et son faible coût. Nombreux paramètres influencent sur les propriétés de la polyaniline notamment, le pH du milieu réactionnel, le temps, la température, la nature de l'oxydant, la nature de l'acide et le rapport oxydant/monomère [130]. L'oxydation chimique du monomère d'aniline s'opère fréquemment en présence d'acide chlorhydrique et d'oxydant de persulfate d'ammonium pour donner la polyaniline de couleur verte caractéristique de sa forme conductrice. Sa conversion en forme isolante se réalise en présence d'une solution aqueuse d'ammoniaque. Il existe d'autres acides qui peuvent être utilisés comme, l'acide sulfurique, l'acide perchlorique et l'acide nitrique. Son rôle est de doper la polyaniline, solubiliser le monomère et limiter les réactions secondaires. La nature de l'acide a un impact sur la conductivité électrique et le taux de dopage [131]. Même sa concentration affecte la morphologie et le taux de PANi [132]. Autres oxydants sont également utilisés tels que, peroxyde d'hydrogène, iodate de potassium, dichromate de potassium et vanadate de sodium [133]. Un pH plus acide ($\text{pH} < 2.5$) est plus favorisé car il donne une conductivité électrique plus grande et une masse molaire plus importante du fait de la régularité de chaînes avec un grand degré de conjugaison [134]. Ce pH est plus approprié pour stimuler l'initiation de la réaction de la polymérisation en présence du persulfate d'ammonium [135]. Il influence aussi sur la morphologie de PANi et le degré de protonation de groupes amines et imines. Pour un $\text{pH} < 2.5$, tous les groupes amines primaires et les groupes imines sont protonés [130]. Avec l'augmentation de la durée de la polymérisation et la diminution de la température, on augmente la quantité de PANi produite. En effet, la diminution de la température ajuste la température du milieu réactionnel (réaction exothermique) et prévient la dégradation de PANi et contribue dans l'augmentation de la conductivité qui est due à l'augmentation de la masse moléculaire, la cristallinité et la taille des particules de la polyaniline [136]. La fonction principale de l'oxydant est de retirer un électron d'une molécule d'aniline. Sa nature influence sur le rendement, la conductivité électrique et la viscosité de la polyaniline [137]. Son potentiel redox influence sur le diamètre des nanofibres de PANi [138]. Le contrôle du rapport molaire oxydant/monomère est nécessaire pour éviter la dégradation oxydative du polymère, c'est pourquoi le rapport molaire entre le persulfate d'ammonium et le monomère d'aniline devrait être inférieur ou égal à 1.2

[135]. La polymérisation électrochimique d'aniline est réalisée dans une cellule où, le monomère est solubilisé dans un milieu aqueux acidifié le plus souvent par HCl ou H₂SO₄. L'électropolymérisation assure la simplicité, la rapidité, l'efficacité et le contrôle de dépôt de la polyaniline sur l'électrode de travail [139].

I.2.3.3.2. Méthodes non-conventionnelles

Plusieurs techniques non-conventionnelles sont utilisées dans la synthèse de la polyaniline telles que, polymérisation enzymatique, polymérisation photochimique, polymérisation par plasma et polymérisation interfaciale. Bien que la polymérisation enzymatique soit moins économique en termes d'utilisation d'enzymes coûteuses, elle présente certains avantages par rapport à la polymérisation chimique dont les plus importants sont : qu'elle soit respectueuse de l'environnement et qu'elle se réalise dans des conditions douces [140]. Elle nécessite une enzyme pour oxyder les amines aromatiques en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'oxygène [141]. La Polymérisation photochimique conduit à la formation de PANi par irradiation de l'électrode d'or plongée dans une solution contenant les unités répétitives et sous une polarisation externe. La polymérisation plasma est utilisée récemment dans la synthèse de la polyaniline [142]. Au cours de ce processus, l'aniline en phase gazeuse est introduite et diluée dans un gaz vecteur. Généralement, l'azote où des fragments d'aniline vont se recombinaer et se déposer sur un support, donnant une couche mince de polyaniline plasma. Cette technique est propre car elle n'utilise ni solvant, ni oxydant. Dans la polymérisation interfaciale, l'aniline et l'agent oxydant sont dissous dans deux phases immiscibles par exemple, eau-xylène ou eau-chloroforme. La polymérisation se déroule à l'interface entre ces deux phases immiscibles. PANi peut être synthétisée à l'état réduit (leucoéméraldine) par la polycondensation de Buchwald-Hartwing à partir de 1,4-dibromobenzène et de 1,4-phénylènediamine [126], comme le montre la figure I.11.

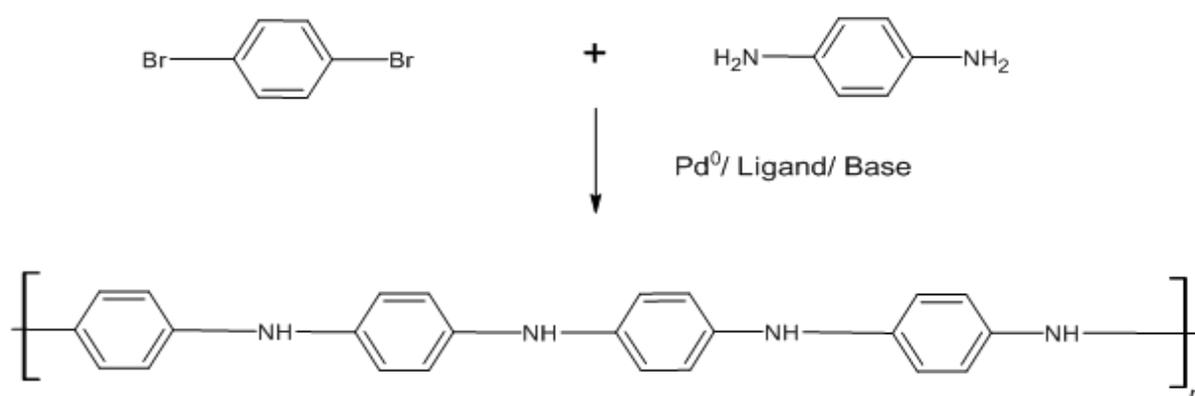


Figure I.11. Synthèse de la polyaniline par la polycondensation de Buchwald-Hartwing.

I.2.3.4. Solubilité de la polyaniline

La rigidité de la structure de la polyaniline est due au système π conjuguée et aux fortes interactions interchaînes [143]. La formation d'agrégats et la solubilité limitée de la polyaniline dans la plupart des solvants organiques résultent d'interactions importantes entre les chaînes polymères, qui deviennent plus importantes avec l'augmentation de la masse moléculaire et le degré de la polymérisation de PANi. Pour des raisons environnementales et malgré l'insolubilité de PANi dans l'eau, la nécessité de l'amélioration de sa solubilité dans l'eau comme solvant propre en comparaison avec les solvants organiques a donné des résultats remarquables en utilisant la méthode de greffe des groupes sulfoniques ou phosphoriques acides sur le cycle benzénique ou l'atome d'azote et la méthode de préparation de la polyaniline en présence des dopants fonctionnels acides tels que, les acides sulfoniques polymériques et phosphoriques polymériques [144]. Ce polymère a une solubilité partielle dans certains solvants tels que, diméthyl-formamide (DMF), diméthylsulfoxyde (DMSO) et N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [145]. Plusieurs travaux sont effectués afin d'améliorer la solubilité parmi eux, l'utilisation des dopants organiques comme, DBSA (acide dodécyle benzène sulfonique) qui a donné une amélioration de la solubilité même dans le toluène et le xylène [146]. D'autres moyens sont encore possibles tels que, l'utilisation d'un mélange de solvants, pH acide pour limiter les interactions interchaînes par l'introduction des sites de charges positive au cours de la protonation, la copolymérisation [147], synthèse des dérivés de la polyaniline [148]. Bien que la conductivité et la masse molaire aient diminué, la solubilité a été atteinte dans nombreux solvants organiques.

I.2.3.5. Applications de la polyaniline

Grâce à ses propriétés uniques, son prix modéré et sa stabilité dans l'environnement, la polyaniline est une source irremplaçable dans divers applications industrielles. Elle est utilisée dans les transistors et les cellules photovoltaïques [149], composante dans les dispositifs d'affichage [150]. Elle s'applique aussi dans le blindage électromagnétique [151], la peinture, l'adhésif et l'encre conducteur [152], les condensateurs [153], revêtement d'anticorrosion [154], revêtement d'antistatique [155], les électrodes et circuits en électronique plastique [156]. Elle est utilisée dans des applications nécessitant un processus de dopage/dédopage de PANi tels que, les capteurs chimiques et les capteurs biochimiques [157], les batteries rechargeables [158] et les matériaux électrochromes [159].

I.3. MATERIAUX HYBRIDES ET NANOCOMPOSITES

I.3.1. Définition et classification

Les matériaux hybrides résultent de l'assemblage de matériaux de propriétés différentes. Cette combinaison offre des propriétés nouvelles ou améliore au moins les propriétés originales de chaque matériau. La plus part des matériaux hybrides combinent un matériau organique et un matériau inorganique, donnant un système nanométrique dénommé matériau hybride organique-inorganique. Le choix de matériau organique revient à ses nombreux avantages tel que : moins cher, facile à traiter, recyclable [160], photoconductivité et potentiel des semiconducteurs [161]. Le matériau inorganique possède une grande mobilité de charge et une stabilité thermique [162]. Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), le matériau hybride est un matériau constitué d'un mélange de composants inorganiques, composants organiques ou la combinaison des deux. Tout dépend du niveau d'interaction entre la partie organique et inorganique [163], les matériaux hybrides organique-inorganique sont classifiés en deux groupes principaux. Classe I, les interactions sont faibles de type liaison hydrogène et de van der Waals. Classe II revient aux fortes interactions telles que, liaisons covalente, iono-covalente et ionique. Sanchez a décrit le matériau hybride comme nanocomposite comportant sa partie organique ou inorganique avec une longueur distinctive à l'échelle nanométrique [164]. Un nanocomposite est obtenu lorsqu'au moins l'un de ses composés est à l'échelle nanométrique. Il est composé généralement d'une matrice et un renfort ou charge pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques avec un coût de revient modéré. La classification de nanocomposites repose sur les éléments suivants :

➤ **Selon la matrice**

Suivant la nature de la matrice qui peut être utilisée dans une température bien déterminée, les composites sont classifiés en composite à matrice organique, utilisé à température ne dépassant pas 200 °C à 300 °C par exemple, matrice polymère. Composite à matrice métallique utilisé pour une température allant jusqu'à 600 °C. Un autre composite peut être utilisé aux alentours de 1000 °C, c'est le cas du composite à matrice céramique (matrice inorganique) [165].

➤ **Selon la géométrie de renfort**

Le facteur de forme est un élément efficace dans leur classification. Généralement, trois classes de nanocharges sont employées dans la synthèse de ces nanomatériaux (figure I.12). Nanocharges lamellaires (à une dimension nanométrique 1D) dont l'épaisseur est de l'ordre de 1 nm et les deux autres dimensions sont de l'ordre du micromètre, cependant elles

pourraient être de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres [166]. Les matériaux en couche (argile, silicates lamellaires) représentent cette catégorie. Nanocharges à deux dimensions nanométriques (2D) possédant deux dimensions nanométrique y compris le diamètre (< 100 nm) et la troisième dimension assez plus grande. Parmi ces matériaux, substance nanocellulose, fibres creuses et nanotubes de carbone [167]. Nanocharge à trois dimensions nanométriques (3D), sont sous forme de nanoparticules ayant une taille nanométrique de ces trois dimensions. Leur diamètre est compris entre 30 et 150 nm. Par exemple, nanoparticules de silice et d'oxyde de zinc [168].

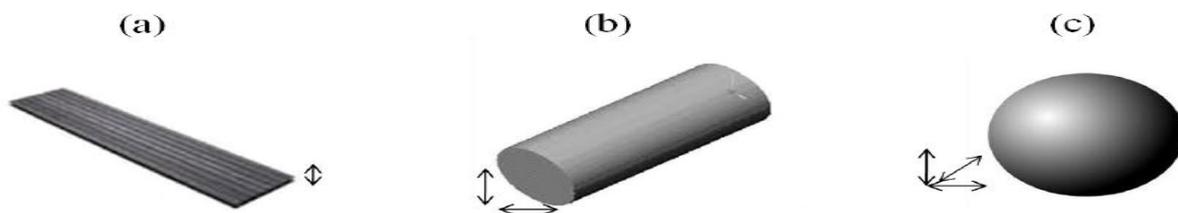


Figure I.12. Géométries de nanocharges [169].

I.3.2. Synthèse et Applications de matériaux hybrides organique-inorganique

Le champ d'applications des matériaux hybrides organique-inorganique est encore élargi avec le développement des technologies d'élaboration modernes. En effet, la méthode de synthèse peut affecter considérablement leurs applications. Elle détermine la composition, la structure et les propriétés du matériau hybride, ce qui à son tour, peut influencer son adéquation à des applications précises et ses performances. On les trouve presque dans tous les secteurs, y compris les revêtements protecteurs, électronique, automobile, catalyse, peinture, énergie, isolation des bâtiments, optique, médecine et biologie (figure I.13). Nombreuses techniques sont employées dans la synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique. La méthode Sol-Gel est prometteuse dans la fabrication de ces matériaux. Elle consiste à produire un solide à partir de la formation d'une solution de précurseur (alkoxyde métallique) généralement via des réactions d'hydrolyse et de condensation pour former le gel qui subit ensuite une opération d'évaporation pour enlever le solvant et finalement une calcination. Habituellement, les précurseurs d'alkoxyde de silicium sont les plus utilisés du fait de, la stabilité de la liaison Si-O et la disponibilité de la silice. La partie organique est introduite soit, par l'ajout de précurseur organique soluble dans le milieu réactionnel, sans intervenir dans la formation de gel. Dans cette méthode les liaisons sont faibles de type liaison hydrogène et de Van der Waals. Soit, l'utilisation d'alkoxyde organique pour lequel, les

interactions sont fortes de type covalent [170]. La méthode de mélange se réalise en solution, à l'état fond ou par mélange de poudre. La première technique en solution, sert à introduire un matériau inorganique dans une solution de matériau organique dissous dans un solvant approprié. Pour assurer de bonnes propriétés, la partie inorganique doit avoir une bonne dispersion dans la partie organique afin de limiter son agglomération. Celle à l'état fondu est respectueuse de l'environnement. Dans cette méthode, le matériau organique à l'état fondu est mélangé avec le matériau inorganique sans l'utilisation de solvant. La méthode de mélange de poudres permet de mélanger le matériau organique et inorganique grâce à une grande énergie de collisions de billes sans l'utilisation de solvant et de chauffage. Cette méthode assure l'homogénéité et même d'avoir des petites tailles de particules [171]. La polymérisation en émulsion est employée dans la synthèse de matériaux hybrides à matrice polymère. Deux approches sont largement utilisées, l'approche directe consiste à former la solution d'émulsion (monomère organique, partie inorganique, eau, émulsifiant) avec des petites gouttelettes, l'ajout d'un initiateur rédox ou l'initiation thermique est nécessaire pour produire le matériau hybride. La deuxième approche sert à produire la partie inorganique in situ au cours de la polymérisation pour former le matériau hybride. La polymérisation in situ se réalise en présence de particules inorganiques et de monomères organiques dès le début de la réaction initiée par des catalyseurs, initiateurs ou relance externe, pour avoir des interactions développées entre eux à l'échelle moléculaire.



Fig. I.13. Quelques applications commerciales de matériaux hybrides [172].

I.3.3. Applications de nanocomposites

Parmi les nanocomposites développés au début de la nanotechnologie on trouve les élastomères renforcés avec le noir de carbone. Ils sont utilisés par les manufacturiers de pneumatique. La taille nanométrique des matériaux constitue aujourd'hui une caractéristique très recherchée dans nombreux domaines, tels que le transport, le textile, la construction, l'industrie alimentaire et l'industrie agricole [173]. Les nanocomposites polymère, y compris les nanocomposites polymère/argile sont utilisés dans des nouvelles applications technologiques telles que, la dépollution, l'automobile, l'aérospatial, l'électronique, l'industrie optique, la biotechnologie, la médecine et le domaine énergétique [174]. Un nanocomposite de polymère conducteur/nanotube de carbone est développé pour les électrodes de cellules photovoltaïques [175]. Dans les isolateurs de câbles de haute tension, l'emploi des composites de polymères et de particules nanométriques a donné une performance remarquable [176].

I.3.4. Définition et Structure de nanocomposites polymère/argile

Les nanocomposites polymère/argile sont des nanomatériaux hybrides organique-inorganique. Dans ce système, le matériau inorganique argileux est intégré dans la matrice organique polymérique dans le but d'obtenir des propriétés uniques notamment, stabilité thermique, propriété barrière et résistance mécanique. Leur structure spécifique dépend de certains facteurs, les plus importants sont : type, morphologie et état de dispersion d'argile, la matrice polymère, les niveaux d'interaction et les paramètres opératoires de synthèse. La structure de nanocomposites de polymère/argile peut être l'une de ces trois types (figure I.14) :

➤ Microcomposite

Le polymère et l'argile sont séparés sans aucune intercalation de chaînes polymère entre les couches argileuses. L'hétérogénéité remarquable caractérise ce type de structure.

➤ Nanocomposite intercalé

L'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques est assurée dans ce type de structure. Dans cette structure, les chaînes polymères sont insérées entre les couches d'argile, ce qui entraîne un espacement basal élargi des galeries d'argile, surtout lors d'une intercalation complète.

➤ Nanocomposite exfolié

Dans la matrice polymère, les couches d'argile sont réparties de façon uniforme et complète. Elle est obtenue lorsque les chaînes de polymère dispersent et séparent les couches d'argile. Ceci donne des propriétés spéciales au nanocomposite exfolié.

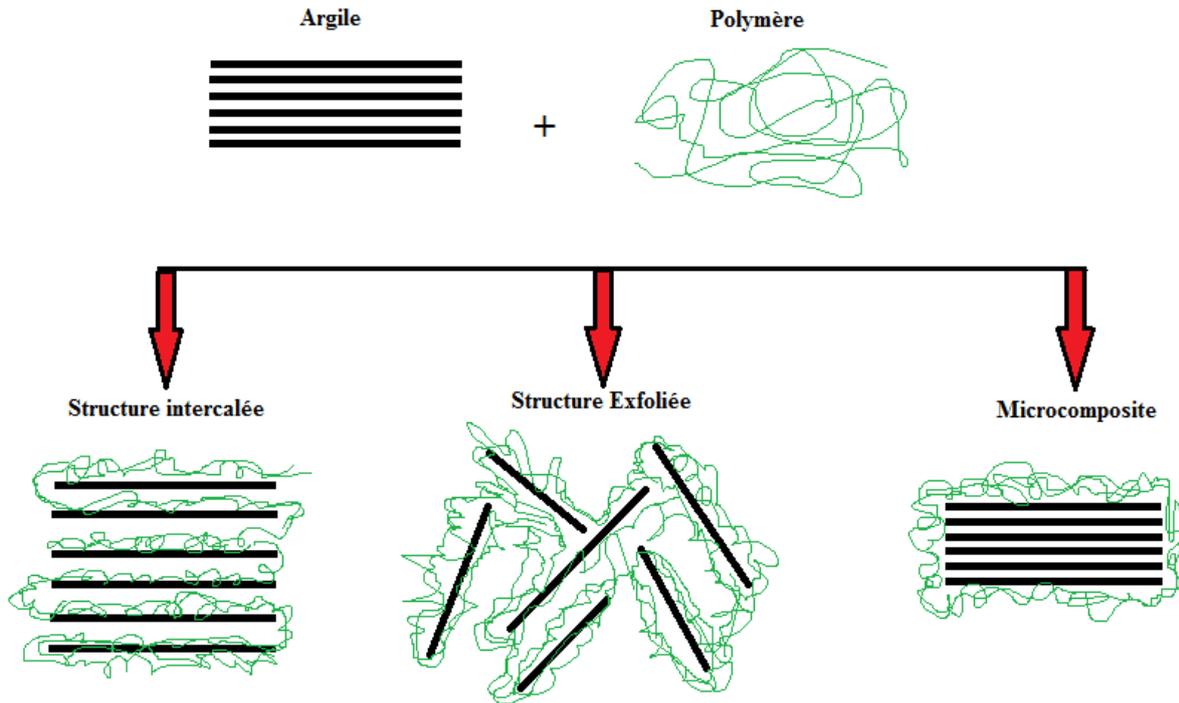


Figure I.14. Structures de nanocomposites polymère/argile.

I.3.5. Méthodes de préparation de nanocomposites polymère/argile

Il existe trois grandes voies pour la synthèse de nanocomposite contenant une matrice polymère et un renfort d'argile. Le tableau I.1 illustre les avantages et les inconvénients de ces méthodes.

➤ Mélange à l'état fondu

Son principe repose sur le mélange d'une matrice polymère à l'état fondu et de nanocharge d'argile. Durant ce processus, l'assurance d'une bonne interaction entre les chaînes polymère qui deviennent plus mobiles et les nanocharges d'argile est atteinte, produisant un nanocomposite de morphologie intercalée.

➤ Polymérisation in-situ

Cette méthode repose sur la capacité de gonflage de l'argile. Le monomère liquide ou en solution pénètre les couches d'argile et le polymère est formé soit, à l'aide d'un amorceur intercalé au sein de la charge argileuse soit, par une irradiation ou un chauffage [177]. La figure I.15 indique le principe de la méthode. Un nanocomposite de ϵ -caprolactame (monomère de nylon 6)/montmorillonite réalisé au niveau du centre de recherche de Toyota (Japon) est considéré comme l'un des premiers nanocomposites réalisés par cette voie.

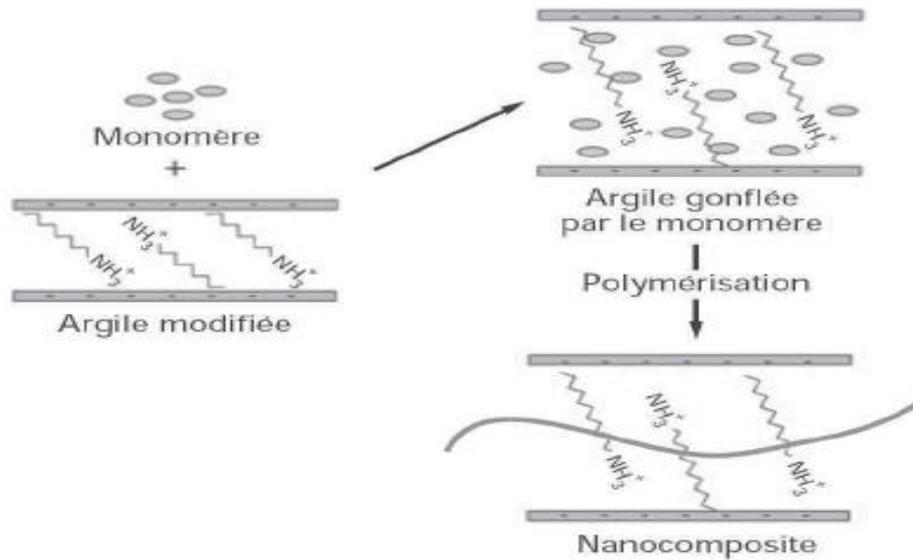


Figure I.15. Nanocomposite polymère/argile élaboré par polymérisation in-situ [178].

➤ **Mélange en solution**

L'utilisation de solvant dans cette méthode la distingue de la méthode précédente à condition que l'argile doit être gonflable et le polymère doit être soluble dans ce solvant. L'eau, le chloroforme et le toluène sont des solvants utilisés dans la préparation de nanocomposite polymère/argile par un mélange en solution. Le gonflage d'argile par le solvant est la première étape de cette voie. La deuxième étape est le mélange de la solution d'argile et le polymère. A ce stade, les chaînes polymère vont déplacer le solvant et s'intercaler entre les couches d'argile. Le nanocomposite est produit après évaporation du solvant (figure I.16).

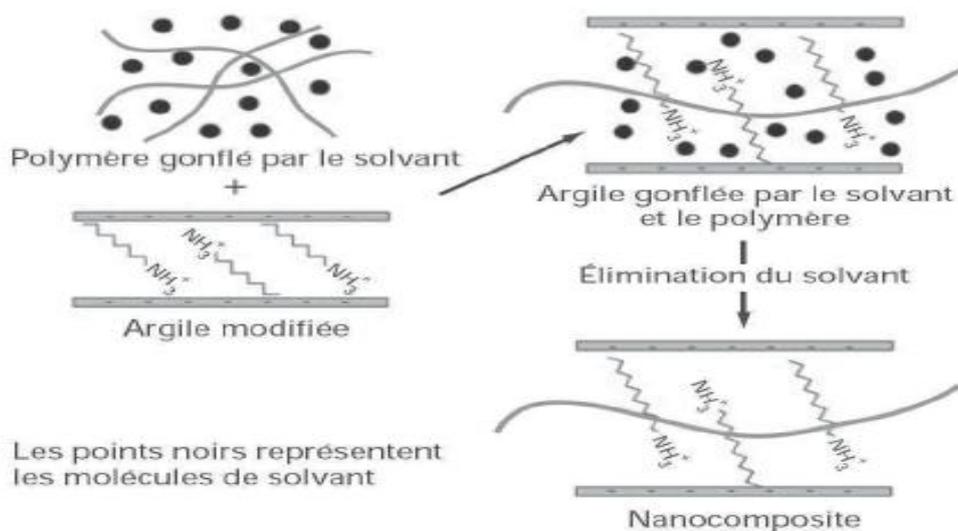


Figure I.16. Elaboration de nanocomposite polymère/argile par mélange en solution [178].

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des voies de synthèse de nanocomposite polymère/argile [179].

Méthodes d'élaboration	Avantages	Inconvénients
Mélange en solution	-Plus approprié à l'échelle de laboratoire -dispersion uniforme de particules d'argile dans la matrice polymère. -Préparation de nanocomposite intercalé est basée sur des polymères ayant de faible polarité.	-Non-respectueux de l'environnement en raison de l'utilisation de grandes quantités de solvants. -Limité à certaines paires de polymère/solvant, dans lequel le polymère est soluble et les couches silicate sont gonflées.
Polymérisation In-Situ	Méthode facile, basée sur la dispersion de renfort dans le monomère liquide.	-L'argile doit avoir une hydrophobicité comme le polymère pour être mélanger ensemble. -Applications limitées. -Le monomère approprié n'est pas toujours disponible.
Mélange à l'état fondu	-Respectueux de l'environnement -Utilisation de polymères non adaptés à d'autres méthodes.	-L'argile organomodifiée doit être thermiquement stable au point de ramollissement du polymère. -Applications limitées aux polyoléfines.

I.3.6. Propriétés de nanocomposites polymère/argile

Généralement, les propriétés de nanocomposites polymère/argile les plus recherchées sont les suivantes :

➤ Propriétés mécaniques

La rigidité (résistance à la déformation élastique) et la ténacité (résistance à la propagation de fissures) sont les principales améliorations recherchées. Toutefois, l'évolution de la résistance à la traction réalisé dans l'étude de Zhang et al [180], a montré que l'incorporation d'une petite fraction d'argile avec le polypropylène (PP) a une influence positive par rapport au PP seul, ils ont été de 49.6 et 42.3 MPa respectivement. D'autres facteurs sont importants pour avoir de bonnes propriétés mécaniques notamment, le taux de l'argile incorporée [181], et le niveau d'agglomération de ses particules [182]. La dispersion homogène d'argile dans la

matrice polymère, l'interaction et la compatibilité de ces deux parties participent dans l'amélioration des propriétés mécaniques de nanocomposite synthétisé [183].

➤ Propriétés thermiques

L'ajout de l'argile à une matrice polymère donne un nanocomposite de stabilité thermique plus grande que celle de la matrice seule [184]. Les feuillets d'argile jouent le rôle d'un isolant thermique. L'auto extinction et les propriétés de retard de feu sont aussi des propriétés améliorées lors de la combinaison de ces deux phases. En fonction du taux d'argile, la température de la dégradation du produit peut être améliorée ou non, même l'état de sa dispersion et son exfoliation donne plus d'amélioration des propriétés thermiques [185].

➤ Propriété barrière

Plusieurs facteurs se combinent pour qu'un nanocomposite polymère/argile résiste la perméabilité par des gaz et vapeur d'eau. Parmi eux, la présence de petite fraction d'argile prometteuse en matière de propriétés barrières grâce au phénomène de tortuosité de ses feuillets [186]. Le facteur de forme important d'argile et la morphologie de nanocomposite participent dans l'amélioration de cette propriété, surtout pour une structure exfoliée et pour une bonne orientation de feuillets argileux.

➤ Propriété optique

La propriété nanométrique de la charge argileuse est très petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière visible. Cet avantage permet d'avoir un progrès dans les propriétés optiques des nanocomposites et d'avoir un maintien de sa transparence [187]. Les propriétés optiques recherchées sont liées surtout aux propriétés de renfort choisi tels que, sa taille, sa composition et sa modification par des cations. Ces derniers affectent les caractéristiques d'absorption de nanomatériau synthétisé et le champ de son application.

➤ Propriété rhéologique

Le comportement rhéologique du nanocomposite polymère/argile dépend de certains paramètres, agissant sur son état de viscoélasticité parmi eux, la structure nanométrique et le taux de la charge d'argile, où il devient quasi-liquide à quasi-solide pour un taux très faible [188]. Les propriétés rhéologiques de nanocomposite donnent des informations précieuses sur l'état d'interactions entre la matrice polymérique et le renfort d'argile et sur la structure obtenue. L'effet de la modification de charge argileuse influence sur le comportement rhéologique du nanocomposite synthétisé. L'argile non modifiée, incorporée avec le polyéthylène de haute densité augmente le comportement élastique tandis que l'argile modifiée augmente le comportement visqueux du nanocomposite [189].

➤ **Autres propriétés**

La stabilité dimensionnelle, l'augmentation de la conductivité ionique, l'amélioration des propriétés électriques et la biodégradabilité [71], sont des propriétés qu'un nanocomposite polymère/argile acquit du fait de l'incorporation d'argile dans la matrice polymère.

Chapitre II

**Généralités sur les colorants,
la photocatalyse et les techniques
de caractérisations**

Ce chapitre est consacré aux colorants et leurs toxicités particulièrement, le méthyl orange. Les différents catalyseurs utilisés dans le processus de la photocatalyse de ce colorant sont également décrits dans cette partie de notre étude. Ce chapitre présente aussi la méthode de la catalyse comme un moyen largement utilisé dans l'élimination de plusieurs types de polluants. Les principales techniques de caractérisation de nos divers matériaux synthétisés sont décrites à la fin de cette partie.

II.1. Colorants

II.1.1. Définition

Un colorant est un composé organique, naturel comme l'indigo et l'alizarine ou synthétique comme la mauvéine qui est découverte grâce aux travaux du chimiste anglais William Henry Perkin en 1856. Aujourd'hui, la grande partie des colorants utilisés dans les industries de textile, peinture, encre, revêtement, papier, plastique, cosmétique et industrie alimentaire sont des colorants synthétiques. Le colorant possède la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible. Dans sa structure, il y'a certains atomes insaturés appelés groupements chromophores, qui sont responsables de l'absorption sélective d'énergie conduisant à l'apparition de la couleur. Parmi les exemples de chromophores les plus importants, on trouve : $N=N$, $-CH=N$, $C=O$, NO , NOH , $C=C$ [190, 191]. La caractéristique d'absorption de la lumière dans un domaine spécifique de longueur d'onde est en étroite relation avec la structure de ces groupes qui est constituée généralement d'un système de double liaison ou des groupes aromatiques. D'autres groupes d'atomes dénommés groupes auxochromes sont présents aussi dans la molécule du colorant où, ils jouent le rôle d'intensifiant et de changeur de la couleur. Leur présence altère les propriétés d'absorption de chromophores. Ils sont constitués de groupes des hétéroatomes (N, O, S) avec des paires d'électrons isolées. Quelques exemples d'auxochromes sont : NH_2 , OH , $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, SO_3H [190, 191]. En plus de ces groupements caractéristiques, la structure moléculaire de colorant est composée de structures aromatiques qui donnent le plus souvent des structures plus complexes.

II.1.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de deux modes, selon la structure chimique et selon les méthodes d'application aux différents substrats (plastique, cuir, textiles,...), plus précisément d'après la nature des groupes chromophores et des groupes auxochromes constituant le

colorant. Ils lui donnent une classification chimique (tableau II.1) et une autre tinctoriale (tableau II.2) respectivement.

II.1.2.1. Classification chimique

Les colorants peuvent être classés selon les groupes principaux suivants :

II.1.2.1.1. Les colorants azoïques

La fonction azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques caractérise ces colorants. La formation de diazoïques, triazoïques par la répétition de la fonction azoïque est possible. Ce type de colorant reste le plus productif au monde [192], avec des caractéristiques indésirables de toxicité, résistance à la biodégradation et cancérogénicité.

II.1.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Ils sont les plus répandus après les colorants azoïques. Leurs groupements chromophores sont des groupes carbonyles (=C=O) présents sur un noyau quinonique. Ce noyau peut être substitué par des groupements amino et hydroxyles comme le cas du rouge alizarine qui est obtenu en 1869 lors d'une substitution de deux atomes d'hydrogène par deux groupements OH.

II.1.2.1.3. Les colorants indigoïdes

L'indigo est l'origine de différents colorants indigoïdes dont, l'indole (composé bicyclique azoté) est l'élément actif. En majorité, ils sont utilisés dans la coloration des jeans et dans les diagnostics médicaux [193].

II.1.2.1.4. Les colorants nitrés et nitrosés

La simplicité de la structure moléculaire de ces colorants dont, le groupe (-NO₂) se trouve en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) les rend moins chers et encore utilisables.

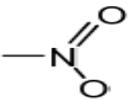
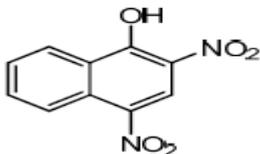
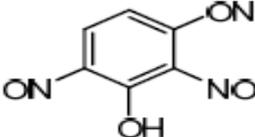
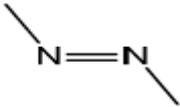
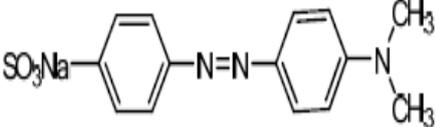
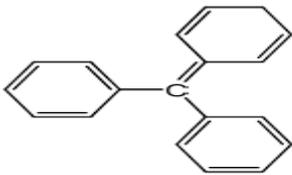
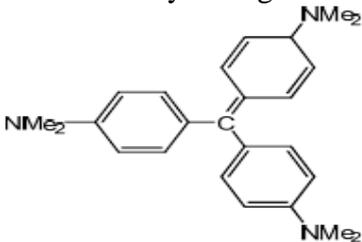
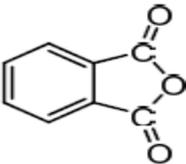
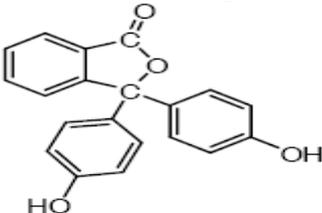
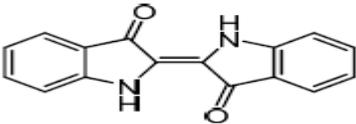
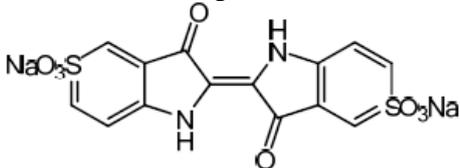
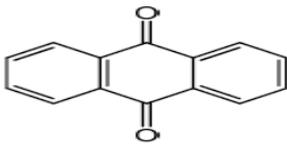
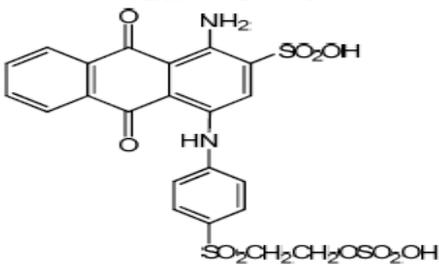
II.1.2.1.5. Les colorants xanthène

L'intense fluorescence est la caractéristique principale de ces colorants. Ils sont la base d'un groupe de colorants dont, la fluorescéine est la plus connue. Ils sont utilisés dans l'industrie cosmétique et alimentaire [194], et comme traceur de cours d'eau souterrains et marqueurs lors d'accident maritime.

II.1.2.1.6. Les colorants phtalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe macrocyclique avec la présence d'une cavité centrale qui peut contenir une variété d'ions métalliques (Cu, Co, Ni, Al, Zn...). Les phtalocyanines ont des propriétés très recherchés dans plusieurs domaines d'applications à cause de leur flexibilité et leur stabilité. Ils sont beaucoup plus applicables dans la coloration de textiles, plastique, encres et en photographie.

Tableau II.1. Classification chimique des colorants sur la base de groupes chromophores [195].

Classe	Chromophore	Exemple
Colorants nitrés		 Jaune acide 24
Colorants nitrosés		 Vert rapide O
Colorants azoïques		 Méthyl orange
Colorants triméthylméthane		 Violet basique
Colorants phtaléines		 Phénolphtaléine
Colorants indigoïdes		 Bleu acide 71
Colorants anthraquinoniques		 Blue réactif 19

II.1.2.2. Classification tinctoriale

On distingue les différentes catégories tinctoriales comme suit :

II.1.2.2.1. Les colorants acides

Ce sont des colorants anioniques, qui appartiennent aux classes de colorants azoïques et anthraquinoniques. Leur solubilité dans l'eau résulte de la présence des groupes sulfonates et carboxylates. Ces derniers forment des liaisons ioniques avec les groupes amines des fibres à teindre (polyamide, nylon, la laine,...) en bain acide [196].

II.1.2.2.2. Les colorants cationiques

Ce sont des colorants basiques. Leur utilisation a connu un grand essor en raison de deux facteurs : l'avènement des fibres acryliques et la haute affinité entre eux. Ces colorants sont des sels d'amines organiques, qui permettent d'obtenir des couleurs vives et solides sur ces fibres. La liaison ionique entre la partie anionique de la fibre et la partie cationique du colorant assure l'affinité fibre-colorant.

II.1.2.2.3. Les colorants directs

Ils sont également appelés colorants substantifs, et sont solubles dans l'eau. Leur structure plane offre une affinité remarquable pour les fibres cellulosiques sans l'utilisation de mordant. Les charges de fibre attirent électrostatiquement les charges positives ou négatives formées ou présentes dès le début dans la molécule du colorant direct.

II.1.2.2.4. Les colorants à mordant

Le recours à un traitement de mordantage pour les fibres textiles est obligatoire dans le cas d'un grand nombre de colorants naturels qui sont incapables de se fixer sur ces fibres. Généralement, des oxydes de certains métaux (Cr, Co, Fe, Al) sont fixés sur la fibre formant avec les colorants un complexe très solide fixé sur la fibre textile. Les colorants à mordant sont appelés aussi colorants chromatables à cause d'une large utilisation du chrome dans la formation du complexe (colorant/sel métallique).

II.1.2.2.5. Les colorants métallifères

Ils contiennent un atome métallique (Co, Cr, Ni) dans leur structure, ce qui permet de former le complexe métallifère sans la précipitation du métal dans la fibre, c'est-à-dire d'éviter le traitement de mordantage. Ces colorants teindraient la soie et le polyamide.

II.1.2.2.6. Les colorants réactifs

Ce sont des colorants solubles dans l'eau. Ils ont une fonction chimique réactive responsable de la formation de liaison covalente avec les fibres à teindre (laines, coton, polyamides). Ils contiennent des chromophores de la famille d'azoïques, d'anthraquinoniques et des phtalocyanines.

II.1.2.2.7. Les colorants au soufre

La fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures donne ce type de colorants non-ioniques. Ils sont appliqués à la teinture à l'état anionique réduit et solubilisé. A la fin, le colorant est rendu insoluble par l'utilisation d'un agent oxydant [197].

II.1.2.2.8. Les colorants de cuve

L'insolubilité de ces colorants est un obstacle devant leur application à la teinture. Il est nécessaire de les transformer en leucodérivés par une réduction en milieu fortement alcalin. Cette opération rend ces colorants solubles et ayant une bonne résistance aux agents de dégradation. Après teinture, le colorant revient à l'insolubilité par l'utilisation d'un agent oxydant comme dans le cas des colorants au soufre [197].

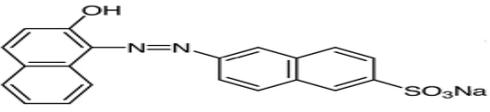
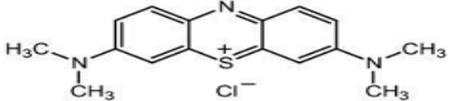
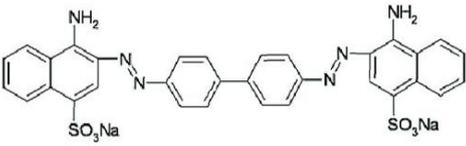
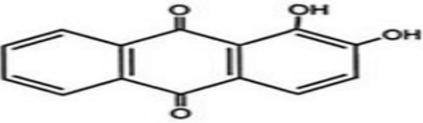
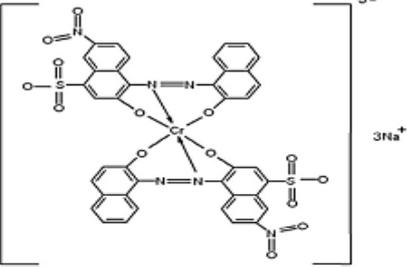
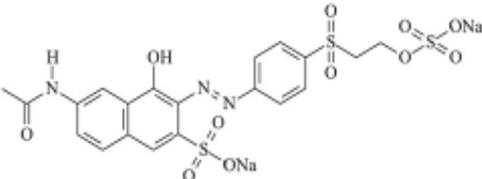
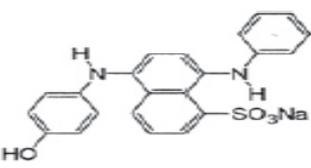
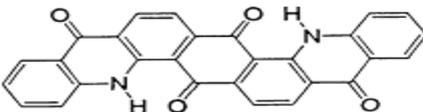
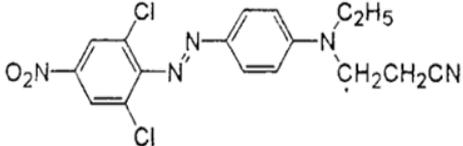
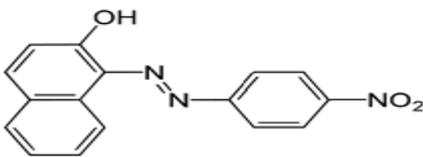
II.1.2.2.9. Les colorants dispersés

Appelés aussi colorants plastosolubles du fait de leur dispersion sous forme de fine poudre dans le bain de teinture sans leur solubilisation. Généralement, ces colorants sont utilisés dans la teinture de fibres thermoplastiques hydrophobiques telles que, le nylon et l'acrylique. Des agents de dispersion sont utilisés pour améliorer leur solubilité en milieu aqueux même à température plus supérieure à la température ambiante [198].

II.1.2.2.10. Les colorants développés ou azoïques insolubles

La formation de ces colorants est réalisable directement sur la fibre à teindre à titre d'exemple, les fibres cellulosiques. Elle se base sur des réactions de diazotation et de copulation. Premièrement, la fibre est immergée dans une solution de naphthol ou copulant et ensuite traitée par une réaction de copulation pour former le colorant en présence d'un sel de diazonium, qui est obtenu par une réaction de diazotation entre une base aromatique aminée et un nitrosant (comme l'acide nitrique) [196, 197].

Tableau II.2. Classification tinctoriale de colorants.

Type de colorants	Exemple
Acide (anionique)	 <p>Rouge acide 88</p>
Basique (cationique)	 <p>Blue de méthylène</p>
Direct	 <p>Rouge congo</p>
A Mordant	 <p>Alizarine</p>
Métallifères	 <p>Noir acide 172</p>
Réactif	 <p>Orange réactif 16</p>
Au soufre	 <p>Soufre vert brillant</p>
Cuve	 <p>Violet de cuve 13</p>
Dispersé	 <p>Disperse orange 37</p>
Développé	 <p>Rouge para</p>

II.1.3. Toxicité des colorants et leur impact sur l'environnement

II.1.3.1. Toxicité des colorants

Les colorants présentent de nombreux avantages, en particulier dans l'industrie textile, mais ils sont souvent caractérisés par une toxicité, qui augmente avec l'augmentation de leurs quantités jetées délibérément ou à la suite d'un accident dans le monde entier, posant ainsi un grand danger pour l'homme et son environnement.

La présence des groupements de cyanures, de sels de baryum et de plomb dans les molécules des colorants présentent une toxicité pour l'homme par une altération du code génétique situé au niveau de l'ADN et L'ARN. L'exposition prolongée aux colorants azoïques est considérée comme une source de cancer chez l'homme et l'animal à cause de leur faible dégradation oxydative dans les milieux riches en oxygène [199]. Parmi les colorants synthétiques organiques, les colorants cationiques et diazo sont les plus toxiques [200]. D'autres maladies proviennent du contact de l'homme avec les différentes classes de colorants, c'est le cas des colorants à base d'arsenic causant des troubles digestives. L'irritation de la peau résulte aussi en contact avec les colorants aminés [201]. Même des dermites eczématisques ont été remarquées chez les ouvriers des usines de la fabrication de colorants triphénylméthane. Les colorants indigoïdes peuvent provoqués une toxicité neuronale aigüe, des irritations de la peau et de l'œil à la fois [202]. La toxicité élevée des colorants métallifères cause des maladies graves pour l'homme (cancer, troubles neurologiques et respiratoires), elle engendre aussi des perturbations dans les stations d'épuration lors des traitements biologiques [203]. En effet, la toxicité aigüe des colorants textile résulte de leur inhalation et ingestion orale par l'homme. Ils causent des maladies très compliqués tels que, cancer, désordre de système nerveux et asthme [204].

II.1.3.2. Impact sur l'environnement

La quantité importante d'eau chargée en matières colorantes toxiques cause des problèmes environnementaux difficilement contrôlables. Généralement, l'industrie de textiles et de tanneries sont les principales sources de ces colorants rejetés sans traitement. Cet acte a des graves conséquences, notamment le changement du milieu récepteur, provoquant des pollutions très néfastes et une dégradation de l'environnement. Le problème de la faible biodégradabilité et la structure complexe des colorants utilisés dans l'industrie de la tannerie engendre la détérioration de la vie écologique et provoque des maladies cancérogènes [205]. Les dangers de ces colorants peuvent être évidents ou à long terme. Dans tous les cas, leurs dégâts sont immenses sur la santé humaine et l'environnement. La nécessité d'action de toutes

personnes par les différents moyens disponibles afin de limiter leurs risques est devenue une priorité absolue.

II.1.3.2.1. Dangers évidents

II.1.3.2.1.1. Sous oxygénation

Les rejets chargés en matières organiques colorés provoquent une diminution de la quantité d'oxygène consommée pour la dégradation de ces matières. L'existence de composés non biodégradables dans les eaux polluées peut être vérifiée à l'aide du rapport de la demande biologique en oxygène et la demande chimique en oxygène qui est de 1:4 [206].

II.1.3.2.1.2. Couleur, turbidité, odeur

Le blocage de la photosynthèse des plantes aquatiques est l'une des conséquences de la présence de colorants de différents types dans les eaux [207]. Ce phénomène résulte de l'existence de forte intensité de couleurs qui limite l'accès de la lumière nécessaire dans ce processus. Prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles, mauvais goûts et les colorations anormales résultent de l'entassement des matières organiques colorés dans les cours d'eau. Elles posent des problèmes sérieux de pollution de l'environnement et conduisent par la suite des difficultés de traitement par les différentes techniques.

II.1.3.2.1.3. Eutrophisation

La présence de colorants difficilement dégradables dans les eaux provoque l'altération de la vie aquatique, ceci est incarné par l'inhabitation de la photosynthèse de plantes aquatiques qui sont liées aussi à la libération de quantité importante des ions tels que, nitrates, nitrites et phosphates [208] produites lors d'un processus naturel de dégradation par les microorganismes.

II.1.3.2.2. Dangers à long terme

II.1.3.2.2.1. Persistance

La persistance des colorants organiques synthétiques est liée à leur grande stabilité dans les milieux aquatiques [209]. Elle est en étroite relation avec la complexité et la stabilité structurale des colorants. A titre d'exemple, les colorants aromatiques et hétérocycliques posent des problèmes de manque de dégradation plus que d'autres types [210].

II.1.3.2.2.2. Bioaccumulation

La concentration des substances toxiques augmente en remontant la chaîne alimentaire du fait du manque de leur biodégradabilité et de leur caractère accumulatif et persistant. A l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, l'homme est le plus exposé avec d'autres espèces à des fortes teneurs de ces substances, provoquant des effets néfastes, où elles

s'accumulent dans les organismes vivants et causent des maladies divers allant jusqu'à la mort aux fortes accumulations.

II.1.3.2.2.3. Sous produits de chloration

Généralement le chlore ou une substance le contenant, est utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes. La méthode conventionnelle de la chloration a donné une légère efficacité de décoloration des eaux contaminées en comparaison avec d'autres moyens. Lorsque le chlore réagit avec des matières organiques comme les colorants, des espèces toxiques sont produits dénommés sous produits de chloration (SPC) dont, le trihalométhane est le plus connu. Les SPC provoquent des maladies graves notamment, les cancers des poumons, de foie, de la peau et des reins [211]. Dans le but de réduire le caractère mutagène de ces sous produits résultant de la chloration de colorant organique existant dans l'eau, une méthode de chloration alternative appelée chloration photoélectrocatalytique a été utilisé plus récemment dans la dégradation efficace d'un colorant azoïque, elle permet d'obtenir des petites quantités de sous produits moins toxiques et mutagènes [212].

II.2. Méthyl Orange

II.2.1. Définition et structure chimique

C'est un colorant synthétique organique. Le méthyl orange est commercialisé le plus souvent sous forme de sels de sodium. Il a une autre dénomination moins utilisée dans la littérature, qui est acide orange 52. Il appartient au groupe des colorants azoïques, car il contient une fonction azoïque reliant deux noyaux de benzène (Figure II.1). Selon une classification tinctoriale, le méthyl orange est un colorant anionique (acide), comportant un groupe de sulfonate de charge négative, neutralisé électriquement grâce aux cations de sodium.

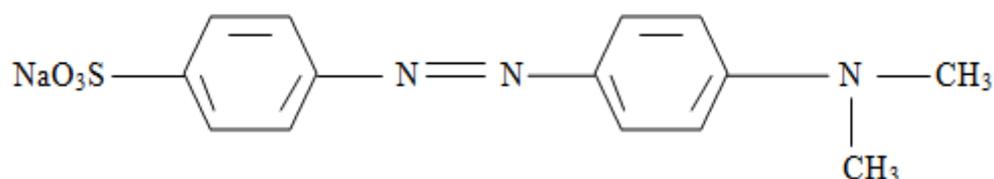


Figure II.1. Structure chimique du méthyl orange (acide orange 52).

Généralement, les colorants organiques, y compris le méthyl orange ont une structure aromatique complexe. Ceci rend ces colorants stables dans les milieux où ils existent et en même temps difficilement dégradables [213]. Leurs structures moléculaires sont basées sur un

système conjugué de doubles liaisons. Ils ont des structures semblables aux métaux synthétiques (polymères conducteurs) [214]. La présence de groupe sulfonate assure la solubilité de ce colorant dans les solutions aqueuses. Cette solubilité est dépendante aussi du pH du milieu aqueux, même le colorant peut avoir des formes différentes (figure II.2) suivant le pH comme suit [215] :

- Pour un $\text{pH} < 3.5$, le méthyl orange est sous forme d'acide hydrophobique rouge ayant une solubilité limitée dans l'eau.
- Pour un $\text{pH} > 3.5$, le sel de méthyl orange jaune se forme avec une bonne solubilité remarquée dans les milieux aqueux.

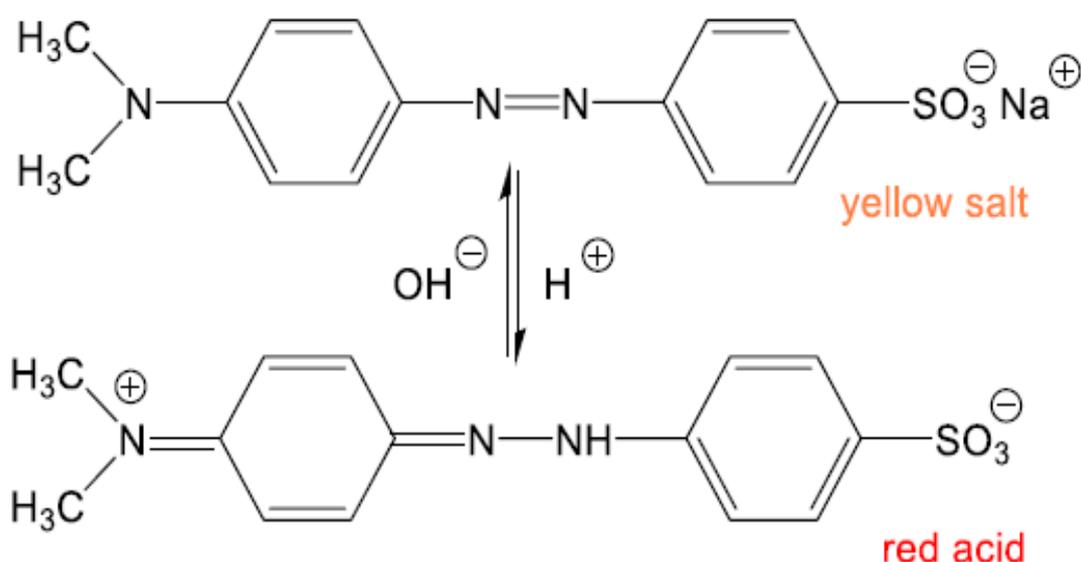


Figure II.2. Différentes formes du méthyl orange [216].

II.2.2. Propriétés physico-chimiques

Le tableau II.3 ci-dessous donne les principales propriétés physico-chimiques du méthyl orange. Il est connu aussi sous les noms de 4-[(4-diméthylamino) phényl diazényl] benzène sulfonate de sodium, hélianthine, gold orange et orange III.

Tableau II.3. Principales propriétés physico-chimiques du méthyl orange.

Nom	Méthyl orange	Nature de charge	charge anionique (-)
Type	colorant anionique (acide)	pKa	3.46 [217]
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	C.I	13025
Masse moléculaire	$327.33 \text{ g.mol}^{-1}$	Solubilité	soluble beaucoup plus dans l'eau chaude
Etat physique	poudre fine	Masse volumique	1.28 g/cm^3 [218]
Couleur de la poudre	Orange	Point de fusion	$> 300 \text{ }^\circ\text{C}$ [218]
Odeur	Inodore	λ_{max}	464 nm à pH > 4 506 nm à pH < 3.1 [219]

II.2.3. Utilisations, sources de rejet et risques du méthyl orange

Les colorants azoïques appartenant à la classe de colorants organiques synthétiques sont les plus utilisés dans les divers secteurs industriels avec de grandes quantités. Une estimation indique qu'il ya des pertes accidentelles de ces colorants, qui dépassent 15% de la production mondiale durant les étapes de leurs synthèses et des opérations de teintures [220]. Cette exploitation influence négativement sur l'environnement et la santé humaine lorsque ces colorants sont jetés directement, sans aucun traitement approprié dans les sources des eaux (océans, mers, rivières). Le méthyl orange est l'un des colorants azoïques (acides) présentant des risques majeurs pour l'environnement et la santé humaine, il est connu comme étant un colorant cancérigène [221], toxique et difficilement biodégradable. Le corps humain peut être exposé aux effets néfastes en contact de ce colorant à titre d'exemple, l'irritation de la peau et des yeux et l'irritation gastro-intestinale accompagnée de nausées, de vomissements et de diarrhée causés en cas d'inhalation du méthyl orange [222]. Il est nocif pour l'environnement, provoquant la contamination des eaux où des petites quantités de ce composé toxique sont capables de détruire la vie de la faune et la flore. Le méthyl orange cause l'empêchement de la dispersion de l'oxygène [223]. C'est un obstacle devant la pénétration de la lumière du soleil dans l'eau [224], par conséquent, l'efficacité de la photosynthèse se diminue, ce qui influence négativement sur la croissance des plantes et de façons indirecte sur la chaîne alimentaire.

Habituellement, le méthyl orange est utilisé comme un indicateur du pH. Il change de couleur, à partir d'une couleur rouge à une couleur orange dans l'intervalle de pH de 3.1 – 4.4 respectivement [225]. Sa stabilité dans les milieux aqueux le rend utilisable extensivement dans les industries chimiques, des textiles, de papier [226], des industries de cosmétique et de plastique [224]. Il est utilisé aussi dans les industries alimentaires, pharmaceutiques et l'impression [227].

II.3. Les procédés de traitements des colorants

Actuellement, plusieurs directives sont conçues pour résoudre le problème environnemental, y compris la pollution de l'eau, qui a nombreuses sources, dont les plus importants sont les rejets textiles, urbaine, de cuir et de papier. Le traitement de ces effluents chargés en matières colorantes avant leur évacuation dans la nature est devenu une priorité dans tout le monde. Ce processus a pour but de limiter le taux de la pollution. Une condition importante devrait être prise en considération est que la technique choisie dans l'élimination de contaminants ne génère pas des sous produits toxiques, cancérigènes, plus dangereux que le colorant à traité même. Plusieurs étapes sont regroupées ensemble pour assurer l'élimination de colorants existant dans les eaux usées. Premièrement, les polluants passent par une opération de prétraitement, permettant l'élimination de polluants insolubles. Elle est mise en œuvre en trois sous étapes successives ce sont, dégrillage, dessablage et déshuilage et/ou des techniques de séparation solide-liquide. A la fin de la première étape vient le tour de trois classes de techniques de traitements : traitement physique, traitement chimique et traitement biologique. L'ensemble de ces moyens de dépollution est la deuxième étape de traitements dans les industries textiles [228]. Le traitement physique comporte plusieurs techniques tels que, l'adsorption, méthode physico-chimique de coagulation-floculation et la filtration membranaire indiquées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Techniques physiques de dépollution des effluents textiles chargés de colorants synthétiques.

	Description	Avantages	Inconvénients
Adsorption	Phénomène de surface physique ou chimique, elle permet la récupération des colorants par leur transfert de la phase liquide à la phase solide (adsorbant). Plusieurs adsorbants (argile, oxydes, zéolithe) peuvent être utilisés à la place du charbon actif qui est l'adsorbant le plus utilisé industriellement, en plus il est chère et nécessite de la régénération à chaque fois.	-Technique simple. -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants. -Efficacité de réduction de la couleur.	-Nécessite des opérations postérieures onéreuses de régénération [229]. -Efficacité pour certains colorants (cationiques, dispersés, à mordant, de cuve, réactifs) [230].
Filtration Membranaire	Elle s'appuie sur quatre types de procédés : - L'osmose inverse (la plus répandue [231]) et la nanofiltration, servent à réduire la couleur et les petites molécules organiques efficacement grâce à la petite taille des pores des membranes utilisées, qui est de 0.5 à 2 nm et de 0.5 nm pour les deux techniques respectivement [232]. - La microfiltration est plus spécifique pour les colorants de cuve ou dispersés [233]. - L'ultrafiltration sert à réduire la couleur et la demande chimique en oxygène (DCO) [234]. Le pilotage de la filtration membranaire se base sur la pression hydraulique où la récupération de polluants se fait sur une membrane semi perméable.	-Traitement de grands volumes -Utilisation rapide et simple. - Consommation énergétique faible. -Réduction de la couleur.	-Problème de colmatage des membranes provoquant leur encrassement. -Investissement important -Nécessité de pré et post-traitements.
Coagulation-Floculation	Procédé physico-chimique qui consiste à décolorer les rejets chargés en colorants. C'est l'un des procédés largement utilisés dans l'élimination de polluants colorés dans les industries. Les flocculants chimiques utilisés forment des flocs plus visibles à partir de la transformation de particules colloïdales et sont séparables par décantation. Le rôle des coagulants est d'assurer la décoloration des eaux usées chargées en colorants.	-Décoloration relativement rapide -Equipement simple. -Il n'y a pas formation potentielle de sous-produits toxique et nocifs [235].	-Coagulants non réutilisables -Formation de boues

L'application du traitement chimique se base sur des techniques classiques d'oxydation chimique et des techniques d'oxydation avancée. Classiquement, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) et le chlore sont utilisés comme des oxydants pour le traitement des eaux usées chargés en colorants. H₂O₂ est le plus approprié néanmoins, les polluants de fortes concentrations et persistants affaiblissent son efficacité, ce qui est une limitation commune à

la plupart des agents oxydants. Le chlore génère des sous produits halogénés cancérigènes et nocifs pour l'homme. La formation de sous produits de chloration notamment, des trihalométhanes est observé malgré la détérioration des molécules colorantes lors de l'utilisation de l'hypochlorure de sodium (NaOCl). Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (POA) (réactif de fenton, l'ozonation, peroxonation, photocatalyse et photolyse de peroxyde d'hydrogène) sont les plus utilisés où, la formation du radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) ayant un potentiel d'oxydation élevé assure la réactivité vis-à-vis les polluants organiques. Une autre technologie de traitement chimique peut être employée dans la décoloration. C'est la réduction chimique dans laquelle des produits chimiques comme l'hydrosulfite de sodium et le chlorure d'étain aident rapidement et efficacement dans l'élimination des colorants comme les colorants azoïques.

Deux procédés biologiques sont utilisés dans la dégradation de colorants, impliquant des microorganismes dans deux milieux distingués suivant la quantité d'oxygène. Le procédé aérobie caractérisé par la présence de l'oxygène en forte quantité alors que l'absence d'oxygène caractérise le procédé anaérobie. Plusieurs facteurs liés au polluant lui-même agissent sur l'efficacité de la biodégradation notamment, faiblesse de la biodégradabilité de certains composés organiques existant dans les rejets industriels, leur toxicité qui tue les microorganismes, leur complexité de la structure chimique (présence de substituant) et de fortes poids moléculaires diminuent le taux de la décoloration. Par exemple des colorants azoïques réactifs et acides sont très persistants au traitement par voie aérobie [236]. Dans le procédé anaérobie, il ya d'une part l'avantage du traitement efficace des effluents chargés en matières polluantes organiques et d'autre part, l'investissement énergétique dans le méthane issue de la décomposition de ces polluants.

Parmi toutes ces techniques et afin de décolorer une solution aqueuse du méthyl orange, nous avons entrepris d'utiliser un type de processus catalytique hétérogène qui repose sur l'utilisation des catalyseurs en présence de rayonnement solaire. C'est un processus simple, économique et respectueux de l'environnement connu sous le nom de photocatalyse.

II.4. Catalyse

II.4.1. Catalyse et industrie

Le développement constaté dans les domaines industriels (industrie chimique, industrie pétrochimique, pharmaceutique, énergétique) est due à plusieurs facteurs tels que, les stratégies suivies, personnels, matériels et technologie. De plus, Le processus de la catalyse est l'un des facteurs les plus importants contribuant à ce progrès. La plus part des produits de

l'industrie chimique sont issus de réactions chimiques favorisées par l'utilisation de catalyseurs, où plus de 90 % des produits chimiques industriels sont synthétisés par des procédés catalytiques [237]. D'un point de vue énergétique, plusieurs procédés ne sont pas économiques sans le recours aux mécanismes catalytiques. L'industrie pétrochimique et de raffinage sont largement dépendants de l'utilisation de catalyseurs par exemple dans les procédés de craquage catalytique, vaporeformage et dans la décarbonatation du gaz naturel.

L'influence remarquable des catalyseurs sur le domaine industriel de façon générale est liée à leurs propriétés d'activité, de sélectivité et de stabilité dans les processus réactionnels. Leur désactivation qui provient principalement de l'encrassement en présence des impuretés, de la dégradation thermique et de l'empoisonnement qui dû à l'existence dans un fluide réactionnel de substances réagissant et résidant dans les sites actifs, plus leur régénération devient un problème à éviter. C'est pourquoi, plusieurs travaux scientifiques sont réalisés pour régler ces problèmes et en même temps chercher d'autres catalyseurs plus efficaces et performants.

II.4.2. Catalyse et catalyseur

La catalyse est un processus permettant à une substance chimique appelée catalyseur d'orienter et d'accélérer la vitesse d'une réaction chimique en commençant par un ou plusieurs réactif(s) pour conduire à un ou plusieurs produit(s). Juste une petite quantité du catalyseur solide, liquide ou gazeux est capable de donner les produits finaux à partir d'une grande quantité de réactifs. Le catalyseur présente un nombre d'avantages lorsqu'il est ajouté à une réaction chimique thermodynamiquement réalisable, pour laquelle il est spécifique car il ne peut pas être performant pour toutes les réactions chimiques sans qu'il soit consommable durant les différentes étapes de cette transformation. Il crée un nouveau chemin réactionnel plus simple à suivre, il économise de l'énergie consommée durant la réaction chimique puisqu'il favorise une quantité minimale d'énergie nécessaire au déroulement de la réaction appelée énergie d'activation et il augmente la vitesse de la réaction. Trois propriétés fondamentales du catalyseur sont considérées lorsqu'il est utilisé, son activité, sa stabilité qui indique la durée de vie du catalyseur avant sa régénération et sa sélectivité c'est-à-dire, il accélère préférentiellement une réaction parmi un groupe de réactions chimiques.

II.4.3. Les types de la catalyse

En fonction de l'état physique (liquide, solide, gazeux) étant le même ou non dans le système réactionnel qui regroupe les réactifs et le catalyseur, on distingue deux types de réactions catalytiques. Chaque type de catalyse a ses propres propriétés le distinguant de l'autre type.

II.4.3.1. Catalyse homogène

Dans un mélange le plus souvent liquide, la réaction chimique catalysée se déclenche en présence de tous les réactifs en même phase du catalyseur qui soluble dans le milieu réactionnel. Ceci permet d'avoir plus d'interaction avec le mélange réactionnel. La catalyse acido-basique, la catalyse redox et catalyse de coordination appartiennent à ce type de catalyse. A la fin de la réaction, la récupération du catalyseur est une opération très difficile à réaliser. Cependant, elle permet d'avoir une sélectivité et une efficacité très élevée.

II.4.3.2. Catalyse hétérogène

Elle se réalise dans un milieu réactionnel comportant un catalyseur dans la plus part des cas à l'état solide et des réactifs ayant un état physique différent à celui du catalyseur utilisé, ils sont à l'état liquide ou gazeux. Dans ce mécanisme catalytique, il ya l'interaction du réactif avec la surface du catalyseur par un processus d'adsorption (3). Au début, les réactifs s'approchent de la couche limite de la surface du catalyseur (1) puis, ils se diffusent à l'intérieur des pores catalytiques (2). Ceci donne naissance à une réaction entre les substances adsorbées (4). La désorption des substances formées a lieu (5), par la suite, ces substances produites sont transférées à l'intérieur des pores (6) et après elles sont évacuées à l'extérieur en traversant la couche limite jusqu'à ce qu'elles arrivent dans le mélange réactionnel (figure II.3). Dans cette figure, T_e et T_s sont les températures prépondérantes à l'extérieur et en surface du grain de catalyseur respectivement. De façon analogue, C_e et C_s sont les concentrations du réactif-clé à l'extérieur et en surface du grain de catalyseur.

A la différence de la catalyse homogène, la catalyse hétérogène permet la récupération du catalyseur à la fin de la réaction de façon très facile, elle peut être réalisée à des températures élevées quoique, cette technique soit très affectée par sa faiblesse de sélectivité.

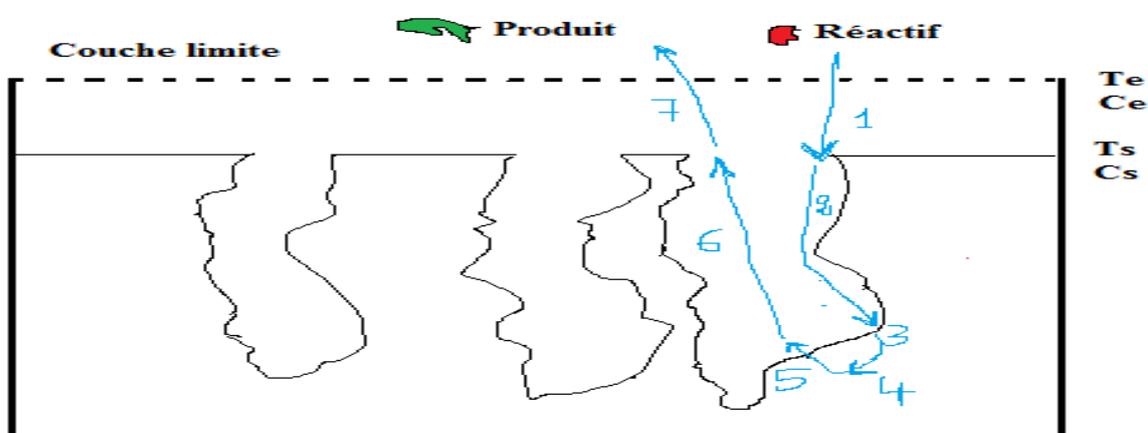


Figure II.3. Schéma des étapes de la catalyse hétérogène.

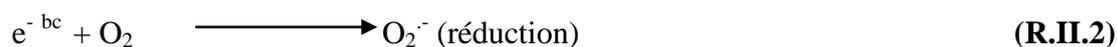
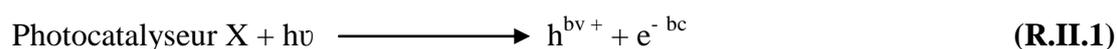
II.5. Photocatalyse

II.5.1. Définition

C'est un processus catalytique de dégradation des polluants de diverses natures sous l'action de la lumière dans le domaine visible ou ultraviolet. Cette lumière peut être d'origine artificielle ou naturelle. Dans la nature, la lumière visible est la plus dominante avec un taux de 43 % et la lumière UV ne représente que 3 % jusqu'à 5 % de la lumière solaire [238]. La photocatalyse prend naissance sur la surface d'un catalyseur ayant un gap inférieur ou proche à l'énergie des photons incidents. Cette différence d'énergie va former une paire électron-trou, dont l'électron va passer à partir de la bande de valence du semiconducteur vers la bande de conduction sous l'effet de l'excitation lumineuse et le trou va être formé au niveau de la bande de valence. Par la suite des espèces chimiques vont être générées et ils sont responsables de la dégradation des polluants présents dans le milieu pollué. Dans la pratique, cette technique de décontamination est utilisée dans le traitement des eaux (élimination de pesticides non-minéraux, colorants organiques) et dans le traitement d'air (élimination de composés organiques volatiles (COV)). Cette technique de dépollution présente plusieurs avantages, elle est économique, efficace et respectueuse de l'environnement [239, 240]. Plusieurs types de photocatalyseurs sont couramment employés dans les opérations de la photodégradation, ce sont des sulfures ou des oxydes tels que, ZnS, CdS, CuS, SnO₂, ZnO, WO₃, TiO₂. Entre ces semi-conducteurs qui ont une large bande interdite, TiO₂ est le plus exploité à cause de sa forte activité catalytique, sa grande stabilité photochimique et du fait qu'il est inerte chimiquement et biologiquement [241].

II.5.2. Principe

Elle repose sur l'activation d'un photocatalyseur par la lumière ultraviolet ou la lumière visible. La différence d'énergie entre celle des photons et le gap du semi-conducteur doit être suffisante pour générer une paire électron-trou. La réaction d'oxydoréduction nécessite ces porteurs de charges pour former les espèces actives comme suit :



Ces espèces actives réagissent avec les contaminants et les dégradent en suivant différentes étapes selon leurs types :

1. la photodécoloration permet la rupture du groupe chromophore qui donne la couleur à ce colorant.
2. la photodégradation consiste à dégrader les polluants et donner d'autres composés stables.
3. la photominéralisation est une dégradation totale qui produit l'eau et le dioxyde de carbone et des fois des espèces inorganiques de nitrate (NO_3^-) et de nitrite (NO_2^-).
4. la photodécomposition implique une décomposition directe des polluants conduisant à la minéralisation ou à la dégradation [242].

Pour améliorer l'activité photocatalytique du semi-conducteur, des points essentiels devraient être pris en considération : - la durée de vie du photocatalyseur doit être plus grande en empêchant la recombinaison électron-trou. -Plus des sites actifs sont accessibles aux molécules des polluants, plus la photodégradation est grande. -Elargir le domaine de la photoréponse c'est-à-dire, passer à une longueur d'onde d'excitation dans le domaine visible puisqu'il est le plus important dans la lumière solaire. -Prendre en considération les propriétés structurelles et texturale du photocatalyseur à savoir, la porosité, la surface spécifique, la taille et la morphologie. -L'adsorption du polluant en surface du photocatalyseur est obligatoire afin de déclencher la réaction photocatalytique de préférence en présence de l'eau et de l'oxygène. Dans le cas de la polyaniline à l'état dopé, plusieurs types d'interactions sont intervenues au cours du processus d'adsorption des colorants anioniques, plus spécialement le méthyl orange sur sa surface (figure II.4). L'interaction de type π - π est probablement la plus dominante à cause de la similitude de structures moléculaires de la polyaniline et le méthyl orange. Ce type d'interaction est le résultat du partage de π -électrons entre les cycles aromatiques de leurs structures. L'interaction ionique est très probable du fait de la réaction entre le groupe sulfonique du ce colorant anionique et les polycations de la polyaniline. La liaison hydrogène est un autre type d'interaction entre les atomes d'azote de la polyaniline et les atomes d'hydrogène. Elle-même peut se réaliser entre les atomes d'hydrogène et les atomes d'oxygène ou d'azote des groupes du colorant [214, 243]. Des interactions hydrophobiques peuvent avoir lieu entre la partie hydrophobique du colorant et les chaînes hydrophobiques de la polyaniline. Certains solides ont un pouvoir catalytique très fort néanmoins, leur capacité d'adsorption est limitée. L'utilisation de quelques supports s'avère nécessaire dans le but de remédier à cette limitation. Ces supports ont une grande capacité d'adsorption et une large surface spécifique tels que, la zéolithe, la silice, le carbone activé et l'argile. Le recours à l'utilisation de l'argile dans des nanocomposites destinés aux applications photocatalytiques revient à leur avantage à savoir, sa grande surface spécifique, sa porosité, sa capacité

d'adsorption, la taille de ses cristallites pour améliorer la propriété optique d'un matériau semi-conducteur incorporé avec elle, ce qui permet la séparation des porteurs de charge [244].

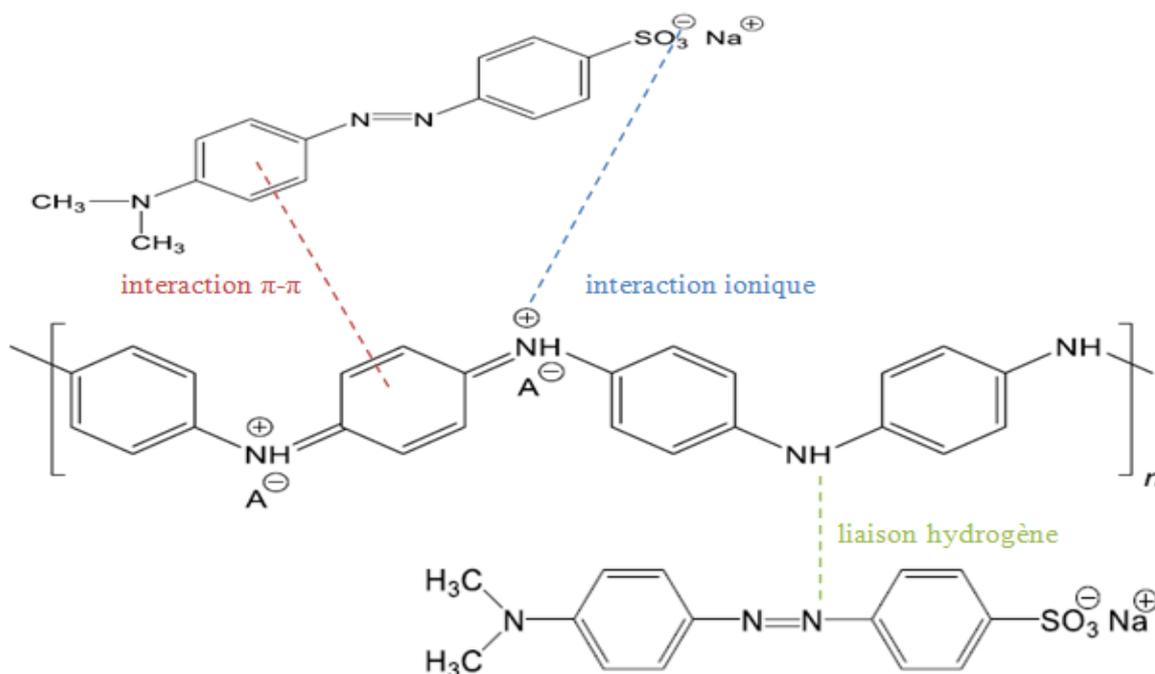


Figure II.4. Les interactions fondamentales entre la polyaniline conductrice et le méthyl orange.

II.5.3. Facteurs affectant le traitement des eaux polluées par la photocatalyse

Nombreux paramètres participent ensemble dans l'assurance d'un meilleur rendement lors de la dégradation photocatalytique de plusieurs types de contaminants existants dans les eaux. Chaque facteur doit faire l'objet d'une attention particulière et d'une étude complète avant d'entamer le processus de traitement dans le but de déterminer les bonnes conditions opératoires de son déroulement. L'efficacité de la photocatalyse est dépendante de ces facteurs. Il ya des facteurs en relation avec les propriétés du photocatalyseur utilisé et d'autres liés aux conditions opératoires de la photodégradation.

II.5.3.1. Masse du photocatalyseur

La quantité de photocatalyseur ajoutée dans le milieu réactionnel devrait être étudiée soigneusement du point de vue économique pour avoir une meilleure photodégradation du polluant. Cette quantité utilisée assure un nombre précis de sites actifs qui vont favoriser la génération de paire électron-trou. Généralement, l'augmentation du dosage de photocatalyseur jusqu'à une valeur optimale dégrade beaucoup plus de contaminants. L'accessibilité des photons à la surface du photocatalyseur est un critère important dans la réussite de la

photocatalyse. Lorsque le taux du catalyseur utilisé est supérieur à la valeur optimale, la photodégradation va diminuer à cause de deux raisons principales soit, le problème d'agglomération du catalyseur a lieu [245] soit, il y'a un blocage de passage des photons vers la totalité de la surface de ce photocatalyseur.

II.5.3.2. pH de la solution

Dans la plus part des réactions photocatalytiques, l'influence du pH de la solution polluée a un grand effet sur le taux de la photodégradation dépendamment du type de polluant. Pour les colorants cationiques, leur dégradation est favorable dans les milieux de pH alcalin [246]. Le pH acide est le plus adéquat pour dégrader les colorants acides. L'utilisation d'un photocatalyseur $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ dans la photodégradation du méthyl orange (colorant acide) a été efficace dans le milieu acide [247]. La réaction photocatalytique peut être efficace dans les deux milieux comme le cas du bleu de méthylène dégradé en présence du photocatalyseur $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ [248].

II.5.3.3. Concentration du polluant

Avec l'augmentation de la concentration du polluant exposé à une source de lumière visible ou ultraviolet, la photodégradation peut être améliorée jusqu'à une valeur optimale, et elle va diminuer typiquement à des concentrations très élevées car les molécules du colorant chargées vont faire une barrière devant le trajet de photons dirigés vers la surface du photocatalyseur. Même la formation des espèces actives surtout OH^\cdot va diminuer avec l'augmentation de la concentration du polluant [249]. Encore pour les colorants qui possèdent une partie hydrophobe et une partie hydrophilique comme le méthyl orange, ils ont le pouvoir de former des objets micellaires par un auto-assemblage surtout pour des fortes concentrations. Ceci diminue l'interaction entre eux et le photocatalyseur utilisé et par conséquent l'efficacité de la photocatalyse va diminuer.

II.5.3.4. Température de la réaction photocatalytique

Généralement, l'augmentation de la température jusqu'à une valeur bien étudiée permet d'avoir une grande efficacité photocatalytique. Gnanaprakasam et al [250] ont montré que l'augmentation de la température favorise plusieurs facteurs clé afin d'avoir une meilleur photodégradation à savoir, elle minimise la recombinaison électron-trou, elle pousse la formation des radicaux libres et elle augmente la vitesse de la réaction photocatalytique entre les molécules des colorants et les radicaux libres.

II.5.3.5. Temps d'irradiation

Pour atteindre des avantages maximaux lors de la photodégradation des divers polluants, il suffit de laisser beaucoup plus de temps de contact entre le photocatalyseur et les photons

incidents. Xu et al [251] ont rapporté que la photodégradation du méthyl orange à l'aide d'un photocatalyseur de nanocomposite de nanotube de carbone/TiO₂ a augmenté régulièrement avec la prolongation du temps de traitement.

II.5.3.6. Intensité et type de la lumière

L'énergie de la lumière doit être suffisante pour générer la paire électron-trou nécessaire aux réactions d'oxydation et de réduction productives des espèces actives. L'intensité de la lumière appropriée est un critère essentiel pour aboutir au taux de photodégradation souhaité. L'augmentation de l'intensité de la lumière de 2030 à 3950.4 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a conduit à une amélioration significative dans le taux de la photodégradation du bleu de méthylène à l'aide du photocatalyseur ZnO/SiO₂ [252] allant de 32 % jusqu'à 92.2 %. Le type de la lumière a d'ailleurs une influence sur l'efficacité de la photocatalyse. Lin et al [253] ont trouvé que le taux de la photodégradation du méthyl orange en présence de TiO₂ modifié par la polyaniline sous la lumière visible est de 21.5 % après 6 h, elle atteint 81.3 % après 125 min sous l'action de la lumière ultraviolette.

II.5.3.7. Méthode de synthèse du photocatalyseur

Les techniques utilisées dans la synthèse du photocatalyseur sous forme de nanocomposites sont très diverses par exemple, il y a le procédé sol-gel, méthode de la coprécipitation et la méthode hydrothermale. Ces méthodes ont des effets considérables sur les propriétés finales du photocatalyseur tels que, sa morphologie, sa taille et sa forme et donc sur son activité catalytique.

II.5.3.8. Caractéristiques du photocatalyseur

Les propriétés du photocatalyseur influencent largement sur l'efficacité de la photodégradation. La plus part des réactions photocatalytiques sont plus rentables lorsque la taille des particules est très petite. La morphologie et la taille contribuent au rapport surface/volume, ce qui se reflète dans la surface spécifique. L'augmentation de cette dernière agit positivement sur l'efficacité de la photocatalyse. ZnFe₂O₄ a été utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation du méthyl orange, il a montré une grande activité photocatalytique lorsque sa surface spécifique est plus grande [254]. Même la forme influence sur l'activité photocatalytique. La photodégradation du méthyl orange à l'aide d'Ag/TiO₂ de forme sphérique a donné un meilleur résultat photocatalytique que Ag/TiO₂ sous forme de nanotiges [255].

II.5.4. Méthodes de préparation des photocatalyseurs

Généralement, les nanomatériaux utilisés dans les réactions de la photodégradation de contaminants sont synthétisés par l'approche ascendante de bas en haut (bottom-up approach

en anglais). Le recours à cette voie de synthèse a pour but de contrôler la taille du photocatalyseur synthétisé, ainsi que sa morphologie et la formation de composite photocatalytique [256]. Nombreuses techniques peuvent être utilisées dans la synthèse de photocatalyseurs sous forme de poudres, fibres ou films selon la méthode employée. Les principales méthodes de préparation sont : La méthode Sol-Gel qui est l'une des techniques les plus utilisées et dans laquelle, le photocatalyseur se forme après la calcination du gel (aérogel ou xérogel) formé à partir de l'hydrolyse et la condensation d'une solution de précurseurs [257]. La méthode hydrothermale consiste à préparer des matériaux solides catalytiques à partir de plusieurs types de précurseurs qui subissent des réactions chimiques telles que, la condensation, l'hydrolyse, la précipitation et les réactions rédox dans un autoclave à hautes pression et température, où ils sont dissous ou dispersés habituellement dans l'eau. Pour avoir des photocatalyseurs de propriétés plus contrôlées en taille, en cristallinité, en agglomération et en forme, la synthèse solvothermique est la plus appropriée pour la préparation de ces matériaux en présence de solvant à haute pression et haute température [258]. Autre méthode largement utilisée dans la préparation de photocatalyseurs est la méthode de précipitation. Elle sert à précipiter un solide en utilisant un agent de précipitation approprié qui permet de convertir une solution de deux précurseurs ou plus en précipités après filtration ou centrifugation et lavage à plusieurs reprises pour éliminer les impuretés résiduelles. Les techniques d'oxydation directe sont aussi exploitées dans la synthèse de photocatalyseurs. La première méthode utilise un oxydant ajouté à la solution de précurseur pour contrôler son oxydation afin de produire le solide recherché. La deuxième voie est l'oxydation anodique qui est une méthode électrochimique employée pour déposer un film de photocatalyseur sur un substrat métallique immergée dans une solution électrolytique acide sous l'action d'un voltage appliqué. Plusieurs paramètres influencent sur les propriétés morphologiques (forme, taille) du produit déposé notamment, le pH, le type de l'électrolyte et de l'électrode, la densité de courant et le voltage appliqué [256]. La méthode récemment utilisée dans la synthèse rapide, assurant l'homogénéité et le contrôle de la morphologie et de la taille des particules du photocatalyseur s'appuie sur l'application d'ondes sonores à haute fréquence (ultrasons), elle est connue sous le nom de méthode sonochimique ou irradiation par ultrason. Dans cette technique, une solution de précurseurs est exposée aux ultrasons provoquant la formation et l'effondrement des microbulles [259]. Cette action va entraîner un échauffement localisé et un mélange intense dans la solution accompagné de haute pression générée. Dans ces conditions, plusieurs transformations physiques et réactions chimiques ont lieu, ceci conduit à la croissance et à la nucléation des particules formées. Afin de contrôler la

taille et la morphologie du photocatalyseur synthétisé, la méthode de microémulsion constitue une solution alternative, qui a eu beaucoup d'attention dans ces dernières années. Elle se base sur la stabilisation assurée par l'utilisation d'un surfactant ajouté à un système de microémulsion comportant deux phases immiscibles d'eau et d'huile [260]. Les précurseurs des photocatalyseurs sont dissous ou dispersés dans l'une de ces deux phases. La croissance et la nucléation des particules du photocatalyseur est assurée du fait de, la formation d'un environnement de réaction confiné dans la microémulsion. Les méthodes de déposition sont aussi utilisées dans la synthèse des films des photocatalyseurs. Il existe deux approches différentes, dont la première est appelée déposition chimique de vapeur (CVD), où le précurseur gazeux transporté par un flux de gaz vecteur est introduit dans la chambre de la réaction où il subit des réactions chimiques avec la surface du substrat (adsorption) et des réactions chimiques ultérieures déclenchées par l'énergie thermique ou l'excitation du plasma et ces molécules vont former le film sur le substrat. Dans la deuxième méthode dénommée déposition physique de vapeur (PVD), le transfert de molécules du précurseur en phase vapeur dans la chambre de dépôt se réalise à partir d'une source solide qui subit une vaporisation ou une sublimation, ensuite ces molécules se condensent sur la surface du substrat formant un film sans aucune réaction chimique [261]. Les photocatalyseurs sous forme de nanofibres peuvent être préparés par la méthode d'électrofilage. Dans cette technique l'application de haute tension entre la filière et le collecteur est nécessaire pour créer un champ électrique. La solution contenant les matériaux photocatalytiques subit des forces électrostatiques, ce qui lui fait former une gouttelette conique. L'éjection d'un jet de la solution est due à la surmonte de la tension superficielle de la gouttelette conique grâce aux forces électrostatiques répulsives. Le nanofibre solide se forme lorsque le jet subit des mouvements d'étirements et de fouet dus aux forces électriques et à l'évaporation du solvant [262].

II.5.5. Catalyseurs utilisés dans la photodégradation catalytique du méthyl orange

Plusieurs catalyseurs sont utilisés dans la réaction photocatalytique du colorant organique, acide de méthyl orange en utilisant l'énergie lumineuse dans le domaine visible ou ultraviolet. Le but principal de cette recherche est de trouver des catalyseurs les plus performants, stables, actifs, sélectifs et d'éviter au maximum les produits intermédiaires et leur désactivation.

Un catalyseur sous forme de nanocomposite de polyaniline-SnS [263] est utilisé récemment dans la réaction de photodégradation catalytique du méthyl orange, où ils ont étudié deux phénomènes, le premier est l'adsorption et le deuxième est la photocatalyse sous la lumière visible (lampe de Xe, 500 W, ($\lambda > 420$ nm)). La capacité d'adsorption est de 0.0026 mg/mg

pour SnS seul et elle a augmenté jusqu'à 0.0345 mg/mg pour le nanocomposite le plus performant dans la photocatalyse (PANI/SnS-2) en 1 h. Cette augmentation significative d'adsorption est due à la charge positive de la polyaniline dopée en réagissant avec la charge négative des molécules du méthyle orange. Les conditions opératoires de déroulement de l'adsorption en absence de la lumière sont les suivantes : température de 20°C, 50 mL du méthyl orange, masse du catalyseur est 30 mg, concentration initiale de 15 mg/L. Les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour le processus de la photocatalyse sauf pour la concentration, ils ont utilisé celle de l'équilibre d'adsorption comme concentration initiale pour la photocatalyse. Ils ont trouvé que l'efficacité de la photodégradation est de 81.4 % après 40 min d'illumination pour un rapport molaire d'aniline:SnS de 2.

Un autre photocatalyseur de polyaniline-nanotube de carbone a été utilisé pour dégrader le méthyl orange [264] sous illumination visible (lampe de tungstène (W), 200 W). Il a donné des résultats très intéressants. En 10 min et pour 2 % de nanotube de carbone dans le nanocomposite, 94.35 % du méthyl orange a été éliminé et 75.9 % a été éliminé pour la polyaniline seule. L'étude d'adsorption en absence de l'irradiation a été faite dans les conditions opératoires suivantes : la masse du catalyseur est 20 mg, 50 mL de méthyl orange ayant une concentration de 10^{-5} M. Pour l'étude de la photocatalyse, les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour la photodégradation mais, la concentration initiale est celle obtenue après l'équilibre d'adsorption.

L'évaluation de la propriété photocatalytique d'un nanocomposite de TiO_2 /polyaniline [265] a été réalisée en présence d'un colorant azoïque de méthyl orange de volume 50 mL et de concentration 10 ppm. 0.01 g de ce photocatalyseur a été ajouté au milieu réactionnel exposé à l'illumination visible pendant 120 min (lampe halogène linéaire, 50 W) dans un premier test, et exposé une autre fois à l'illumination ultraviolet (lampe à tube UV, 30 W) dans un deuxième test. Avant cette étude, l'équilibre d'adsorption a été étudié en absence de la lumière durant 30 min. Le taux de la dégradation après exposition à lumière visible et à la lumière UV est de 49.9 % et 92.9 % respectivement.

Jung et al [266] ont fabriqué un catalyseur hétérostructuré de $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -nanofibres de polyaniline et l'ont utilisé dans la photocatalyse du méthyl orange sous illumination visible (lampe LED, 10 W). Le taux de la photodégradation a atteint 91 % en 120 min. Les conditions opératoires conduisant à ce résultat sont : masse du catalyseur de 0.02 g, concentration du méthyl orange : 20 mg/L et avec un volume totale du mélange réactionnel de 100 mL. L'étude de l'adsorption avant a donné une capacité d'adsorption de 0.054 mg/mg en 20 min.

Un contact entre le méthyl orange et un photocatalyseur de chitosane-polyaniline-oxide de cuivre (II) [267], a été réalisé à $\text{pH} = 7$, concentration du catalyseur égale à 0.1 g/L et concentration de méthyl orange est 100 mg/L. Après 60 min la solution du méthyl orange a été dégradé majoritairement du fait de l'adsorption. Le taux d'adsorption est de 78.6 % et le processus de la photocatalyse assurée avec l'utilisation d'une lampe en tungstène l'a amélioré le taux de la dégradation de 16.5 %, ce qui aboutit à un total de 95.1 %.

Une autre étude a été faite dans le but d'étudier l'effet du taux de la polyaniline dans un photocatalyseur de polyaniline-BiOCl sur le taux de la photodégradation du MO [268]. Ils ont trouvé que le taux massique de 7 % de polyaniline dans le photocatalyseur donne de meilleurs résultats. Après 210 min et en absence de la lumière le taux d'adsorption de PANI-BiOCl est de 8.22 %. Après la même durée, la décoloration de la solution du MO sous l'effet d'illumination visible (lampe de xénon de haute pression) a montré un taux de photodégradation de 67 % pour les conditions opératoires suivantes : 50 mL de méthyl orange de concentration de 10 ppm et masse du catalyseur de 0.05 g. L'augmentation du taux de la polyaniline à 9 % dans le composite a provoqué une chute de la photodégradation de 7.69 %.

Un composite de nanotube de polyaniline-ZnO a été testé comme photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique du méthyl orange [269]. Dans ce travail, ils ont étudié l'influence de la lumière ultraviolette pendant 120 min (lampe de la lumière UV, 150 W) sur une solution de méthyl orange de volume 150 mL et de concentration 10×10^{-6} M. La masse du catalyseur utilisée est 0.15 g. Ils ont trouvé que la dégradation totale est de 84.5 %, elle comporte à la fois l'adsorption (32%) après 20 min de contact, la photolyse (proche de 3 %), et le reste est le taux de la photocatalyse qui est à peu près 49.5 %.

L'utilisation d'un composite ternaire de $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{PANI}$ dans la réaction photocatalytique de dégradation du méthyl orange a montré une efficacité plus grande lorsque le taux de la polyaniline dans le composite est de 2 % [270]. Le milieu réactionnel contenant 10 mg du catalyseur et 20 mL du méthyl orange de concentration 5 ppm, a été exposé à l'illumination visible (lampe de Xe, 500 W) durant 60 min. La dégradation totale (adsorption et photocatalyse) est de 71.9 % dont, la photocatalyse est de 61 %.

100 mL de méthyl orange de concentration 20 ppm a été mélangé avec 0.02 g du photocatalyseur $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-PANI}$ dans le but d'étudier son activité catalytique dans l'élimination de ce colorant [271]. L'étude de l'adsorption en absence de la lumière visible pendant 10 min a donné une capacité d'adsorption de 0.048 mg/mg. Après irradiation (lampe LED, 10 W) durant 120 min, la solution a été dégradée avec un taux de 85 %.

Sous la lumière visible (lampe de xénon, 300 W) et en présence de 0.1 g d'un photocatalyseur de CeO₂/PANI [272], 100 mL d'une solution de méthyl orange de concentration 10 ppm a été dégradée partiellement au bout de 4 h. Ils ont étudié l'influence du taux de la polyaniline sur la photodégradation. Pour un taux massique de 4 %, 45.1 % de méthyl orange a été dégradé, donnant le meilleur résultat. Ils ont trouvé aussi que la performance du CeO₂ dans cette réaction photocatalytique est pauvre, et la polyaniline seule participe dans la photodégradation de 14 % de ce colorant.

Un matériau hybride d'oxyde de zinc dopé par l'aluminium-polyaniline [273] a été appliqué comme photocatalyseur pour la photodégradation du méthyl orange dans les conditions opératoires suivantes : Sous irradiation visible (lampe de tungstène, 200 W), 50 mL de ce colorant de concentration molaire 10⁻⁵ M a été mélangé avec 0.02 g du catalyseur et à pH = 7. Après 150 min d'illumination, le photocatalyseur d'un taux de 22 % d'oxyde de zinc dopé par l'aluminium incorporé dans la polyaniline a donné la meilleure activité catalytique, avec une dégradation totale aux alentours de 92.5 %.

La décoloration d'une solution de méthyl orange (100 mL, 50 ppm) a été testé en sombre pendant 30 min, en présence d'une masse de 0.1 g du photocatalyseur SiO₂-BiOCl-PANI-Pd [274]. Le taux d'adsorption est de 68 % après cette durée. L'étude de la photodégradation a été réalisée pendant 230 min sous la lumière visible (lampe de xénon, 500 W) dans les mêmes conditions opératoires précédentes, où ils ont trouvé que la dégradation photocatalytique est très pauvre. Dans le but d'améliorer la propriété photocatalytique de ce photocatalyseur, ils l'ont préparé dans différentes températures : 120°C, 140°C, 160°C et 180°C. Le taux d'élimination correspondant à ces températures a été de 84 %, 97 %, 89 % et 88 % respectivement. Ils ont étudié l'effet du taux de Pd dans le photocatalyseur synthétisé à 140 °C sur la photodégradation. Ils ont trouvé que le taux massique de Pd de 7 % a donné la meilleure photodégradation après 230 min.

La photodégradation du méthyl orange a été effectuée en présence de plusieurs photocatalyseurs contenant de la polyaniline sous l'irradiation naturelle solaire. Un nanocomposite ternaire composé d'oxyde de zinc, polyaniline et oxyde de graphène réduit (RGO) a montré une haute activité photocatalytique [275], la dégradation photocatalytique de ce colorant a atteint 99 % après seulement 55 min pour une composition de ZnO 0.3, PANI 0.2, RGO 0.1.

Dans une autre étude, 10 mg d'un nanocomposite de graphène-polyaniline ajouté à 100 mL de méthyl orange de concentration 10 mg/L a dégradé complètement ce colorant après 40 min d'exposition au rayonnement solaire [276].

Un composite de TiO₂/polyaniline imprégné sur la surface du liège a donné une activité photocatalytique remarquable dans la photodégradation d'une solution de méthyl orange (100 mL, 15 mg/L) exposée au rayonnement solaire pendant 210 min avec une quantité optimale de photocatalyseur de 1 g/L [277]. Le taux de TiO₂/polyaniline de 50 % imprégné à la surface du support a montré la meilleure activité photocatalytique. Plus de 95 % de ce colorant a été dégradé au bout de 210 min.

Sous rayonnement solaire, un composite de PANI/TiO₂-Fe³⁺ (0,1 g) a été utilisé dans la photodégradation d'une solution de méthyl orange (100 mL, 20 mg/L). La dégradation a été de 70 % après 30 min d'illumination [278].

II.6. Techniques de caractérisation des matériaux

Généralement, les techniques de caractérisation servent à donner des informations importantes sur les propriétés des matériaux de structure et de texture (composition, morphologie, forme, taille, porosité, surface spécifique) et d'autres propriétés thermiques, optiques et mécaniques. Elles permettent de comprendre leurs comportements et donner une vision complète sur leur performance et fonctionnement dans les différents processus à l'échelle industrielle ou au niveau d'un laboratoire de recherche scientifique. Dans notre étude, nous avons utilisés des méthodes d'analyse de structure et de texture de nos matériaux élaborés, détaillées dans la partie ci-dessous.

II.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique de grande importance dans la caractérisation de matériaux argileux et de nanocomposites. Elle sert à identifier qualitativement les minéraux argileux en connaissant leur nature cristallographique et les dimensions caractéristiques de l'ensemble des réseaux cristallins. De plus elle est très utile dans la connaissance de degré de gonflage des phyllosilicates et la distance entre leurs couches. Elle sert aussi à préciser le type de la morphologie des nanocomposites et renseigne sur le degré de cristallinité et le degré de dispersion des plaquettes d'argile au cours du processus de la synthèse de ces matériaux hybrides organique-inorganique. Son principe repose sur l'irradiation d'un échantillon cristallin par un faisceau de rayons X, les atomes existant dans un cristal diffusent les rayons X dans les espaces. Le phénomène de la diffusion est le résultat de l'interaction entre l'échantillon et ces rayons X. L'interférence des ondes en phases issues des atomes donne lieu à la diffraction. Sous forme de pics, les faisceaux diffractés sont représentés après leur détection par un compteur et enregistrés en fonction de leurs positions angulaires. C'est la loi

de Bragg qui permet d'interpréter la diffraction. Elle est donnée par la formule suivante [279] :

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (II.1)$$

Avec

λ : longueur d'onde des rayons X

d : distance entre les plans réticulaires diffractionnels

θ : angle de Bragg

n : nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

La détermination de la taille moyenne des cristallites de nos échantillons est faite à l'aide d'une équation qui lie la largeur à mi-hauteur du pic de la diffraction à la taille des cristallites. C'est bien évidemment la formule célèbre de Scherrer exprimée ci-dessous [280].

$$D = \frac{N\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (II.2)$$

Avec

D : taille des cristallites

N : facteur de forme compris entre 0.8 et 1.2 [281], dépendant de la forme réelle de la cristallite. Généralement, ce facteur numérique non dimensionnel a une valeur typique d'environ 0.9 [282], il donne une bonne estimation approximative de la taille des cristallites

θ : angle de Bragg ou angle de diffraction en radian

λ : longueur d'onde de rayons X

β : largeur à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

II.6.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

C'est une technique spectrale, rapide et non destructive, elle fournit des informations précieuses qualitatives et quantitatives (mesure de radiation infrarouge absorbée par une substance) sur la matière qui entre en interaction avec un rayonnement infrarouge en précisant la nature de liaisons chimiques à partir de l'identification de certains groupements caractéristiques. Les vibrations de ces liaisons chimiques sont naturelles. Elles sont excitées quand l'échantillon est exposé aux ondes électromagnétiques dans le domaine fréquemment infrarouge moyen (fréquence comprise entre 4000 et 400 cm^{-1}) dont, la fréquence est proche à

celle d'une de leurs vibrations, produisant l'absorption d'une partie de l'énergie du rayonnement. Ceci est accompagné par des mouvements vibrationnels de déformation et d'élongation caractéristiques de fréquence bien déterminée. Un spectre d'absorption est obtenu en traçant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence (nombre d'onde). Il montre les bandes d'absorption caractéristiques du matériau analysé, correspondantes à chaque liaison chimique existante dans l'échantillon.

La quantification est très facile lorsque le composé analysé est pur. Elle suit la relation de Beer-Lambert [283], qui relie l'absorbance (A) de l'échantillon et sa concentration molaire C.

$$A = \epsilon b C \quad (II.3)$$

Avec

b: longueur du trajet optique

ϵ : coefficient d'extinction molaire

L'absorbance peut être aussi déterminée à partir de la détection de l'intensité du rayonnement à la sortie (I) d'un échantillon qui absorbe une partie du rayonnement incident (I_0) d'après la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (II.4)$$

Avec

I_0/I est l'inverse de la transmittance T

II.6.3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique donne une indication sur la performance catalytique et la capacité d'adsorption des matériaux. La surface totale développée par un matériau par unité de masse est la surface spécifique, exprimée en $m^2.g^{-1}$. Elle est tout simplement l'aire massique de ce matériau. Parmi les techniques les plus utilisées dans la détermination de la surface spécifique et pour déduire l'état de la porosité, on trouve la méthode BET. B, E et T sont les initiales des noms de développeurs de cette méthode, Brunauer, Emmett et Teller en 1938. Elle repose sur l'adsorption d'un gaz à une température donnée et pour un domaine de pression bien précis. Généralement, la pression relative (P/P_0) doit être comprise entre 0.05 et 0.35 afin que cette approche soit applicable [284]. L'azote (N_2) est le plus utilisé à basse température car il est inerte, il ne provoque aucune interaction durant le processus d'adsorption et il est capable d'accéder facilement aux pores du matériau grâce à sa petite taille. La théorie BET se

distingue beaucoup plus par le volume de la monocouche complète formée durant l'adsorption en fonction de la pression. Elle permet de mesurer la surface spécifique en se basant le plus souvent sur des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K. Ces isothermes peuvent être catégorisées en six types selon l'IUPAC (figure II.5) [285].

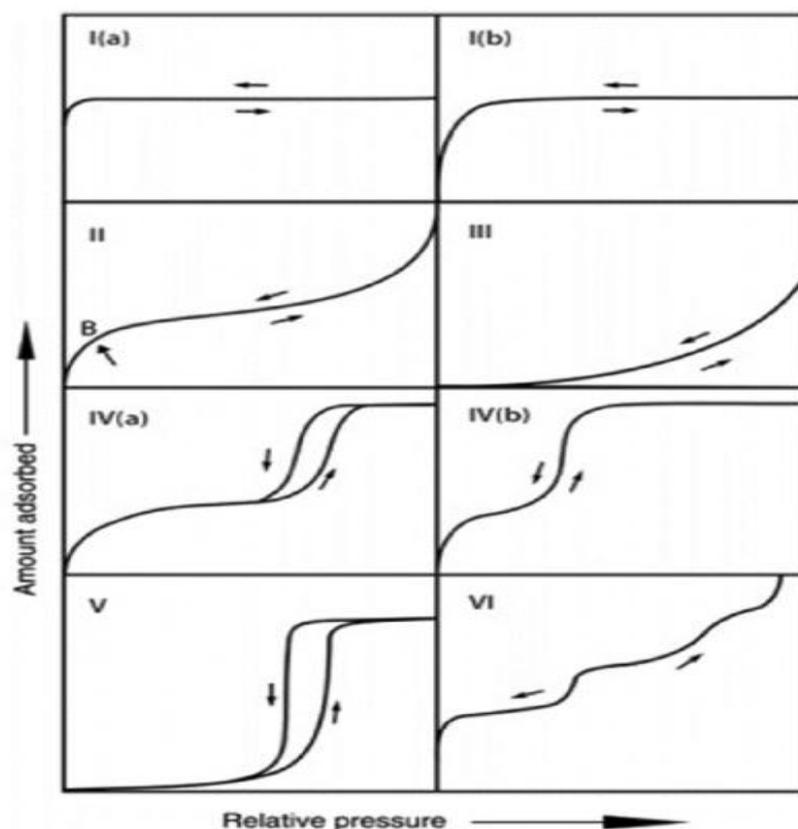


Figure II.5. Isothermes BET d'adsorption-désorption, selon l'IUPAC [286].

L'isotherme de type I est une isotherme réversible, qui correspond aux solides microporeux. Il existe deux sous groupes selon la largeur de ces micropores : type I(a) obtenue pour des matériaux de largeur de pores très petite de l'ordre de 1 nm. Le type I(b) résulte de la présence de micropores et mésopores étroits de largeur environ moins de 2.5 nm. Les pores sont remplis à une faible pression relative due aux interactions considérables adsorbant-adsorbat. L'autre isotherme réversible est de type II, elle caractérise les matériaux non poreux ou macroporeux dont, le diamètre des pores est supérieur à 50 nm. Avant le point B, le processus d'adsorption forme une monocouche à faible pression relative. Au delà de ce point, l'adsorption des molécules d'adsorbat se réalise en multicouche. L'isotherme de type III représente aussi les matériaux non poreux ou macroporeux (diamètre supérieur à 50 nm), elle est très rare et elle ne permet pas d'estimer la surface spécifique du solide et dans ce type

d'isotherme, les interactions adsorbant-adsorbat sont très faibles. C'est pourquoi il y'a une pente zéro à faible pression relative. Les isothermes de type IV et V caractérisent les solides mésoporeux (diamètre de pores situés entre 2 nm et 50 nm). Ces isothermes reflètent le phénomène de la condensation capillaire observée à haute pression après le remplissage de la mésoporosité. Dans ce phénomène, la partie de la désorption est différente de l'adsorption conduisant à une boucle d'hystérésis. Il y'a plusieurs types de boucle d'hystérésis selon la forme des pores (figure II.6). Les Types H1, H2, H3 et H4 correspondent respectivement aux mésopores étroits de forme sphérique et cylindrique, pores étroits sous forme d'une bouteille d'encre, solide constitué de particules agrégées non rigides ressemblant à des plaques, pores étroits en forme de fente caractéristique de matériaux microporeux. À faible pression relative, les points en pointillés de la courbe de la désorption se situent au-dessus de celle de l'adsorption pour les matériaux microporeux. Ce phénomène est dû probablement à plusieurs raisons telles que, le gonflement de leurs micropores non rigides, à l'interaction chimique, ou à une adsorption irréversible [284]. Deux sous-groupes d'isotherme de type IV peuvent être obtenus selon la largeur des pores, le type IV(a) résulte de la présence de pores ayant une largeur supérieure à la largeur critique et il est caractérisé par une condensation capillaire. Le type IV(b) a lieu lorsqu'il y'a des pores de largeur plus petite. La forme d'isotherme de type V est semblable à celle du type III à faible pression, ceci revient à la faible interaction adsorbant-adsorbat. Le dernier type d'isotherme (VI), est sous forme d'étapes successives d'adsorption en multicouche caractérisant les solides de surface uniforme et non poreuse.

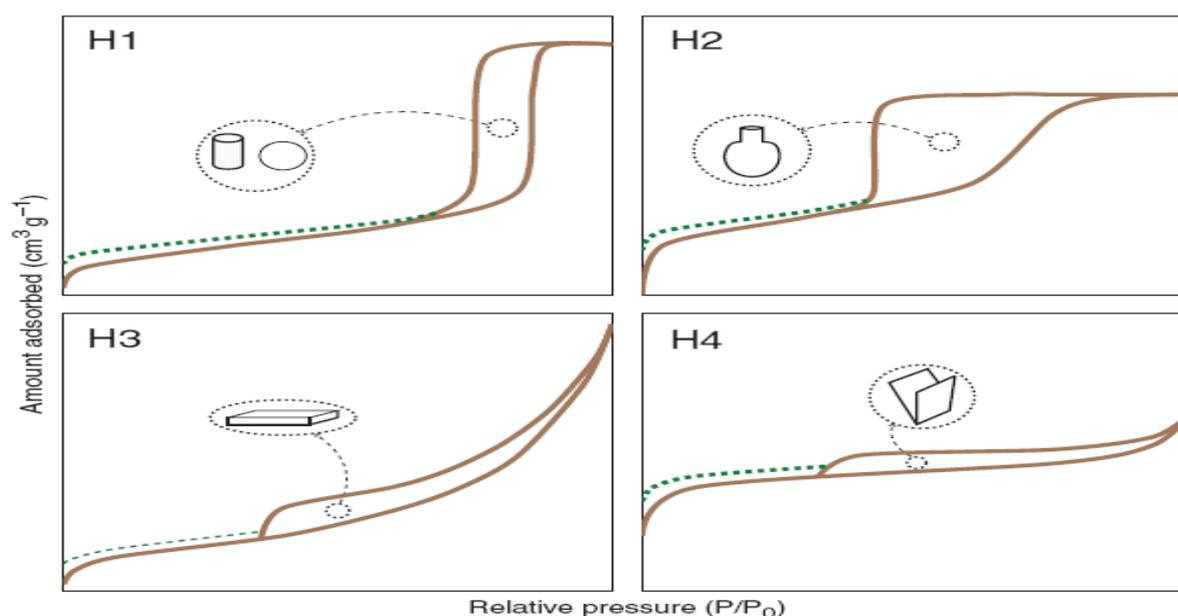


Figure II.6. Types de cycles d'hystérésis résultant de la condensation capillaire [287].

La méthode BET s'appuie sur les hypothèses suivantes : l'énergie d'adsorption est indépendante des sites d'adsorption, les interactions latérales entre les adsorbats sont négligeables, ils interagissent seulement dans la direction verticale [284], il y'a un équilibre entre les couches [285], le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante [288], elle s'applique pour une adsorption multicouche.

L'équation BET est donnée par la relation suivante [289] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \frac{P}{P_0} \quad (II.5)$$

Avec

V : quantité adsorbée de gas

V_m : capacité monocouche du gaz adsorbé

P₀ : pression de la vapeur saturante de l'adsorbant

P : pression de l'adsorbant

C : constante de BET caractéristique du système gaz-solide étudié, définit comme suit [284] :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (II.6)$$

Avec

E₁ : chaleur d'adsorption de la première couche

E_L : chaleur latente de la condensation

R : constante de gaz parfait

T : température

V_m et C sont déterminés en traçant P/ V(P₀ - P) en fonction de P/P₀. L'obtention d'une droite de forme y = Ax+B, de pente A = 1- C / V_mC et d'ordonnée à l'origine B = 1/V_mC permet de les déduire. V_m= 1/A+B et C= 1+ A/B. A partir de V_m déterminée précédemment, la surface spécifique S_{BET} est déterminée à l'aide de la formule suivante [290] :

$$S_{BET} = \frac{V_0 N_A S}{M_V} \quad (II.7)$$

Avec

S_{BET} : Surface spécifique BET

V_0 (V_m) : volume d'adsorbant adsorbé correspondant à une monocouche

s : Surface occupée par une molécule d'adsorbant

N_A : Nombre d'Avogadro

M_v : volume molaire de l'adsorbant

La détermination de la taille des pores à l'aide de la méthode BJH (Barrett, Joyner, Halenda) est possible en bénéficiant de la partie de la condensation capillaire de l'isotherme d'adsorption-désorption. Dans cette partie d'isotherme, les molécules du gaz se condensent formant la phase liquide lorsqu'elles sont confinées dans les pores étroits du matériau mésoporeux. Selon cette méthode, le rayon des pores est la somme du rayon de pore déterminé à l'aide de la relation de Kelvin ci-dessous [291], et de l'épaisseur de la multicouche formée.

$$r_p = \frac{2\delta V_v}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (II.8)$$

Avec

r_p : rayon de pore

δ : tension de surface

V_v : volume molaire

R : constante de gaz parfait

T : température

P/P_0 : pression relative

II.6.4. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

Elle sert à analyser un échantillon ayant des dimensions de micromètres et allant jusqu'à des dimensions très petites de l'ordre nanométrique en se basant sur l'interaction matière-électrons primaires. Cette interaction permet de générer des électrons secondaires et rétrodiffusés qui ont des énergies basses et élevées respectivement, qui aident dans l'obtention des images après leur détection spécifique pour chaque type d'électrons. Des photons X peuvent d'être émis lors de l'opération de l'analyse, leur étude offre des détails sur la nature

chimique de l'atome visé. Cette technique peut être couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) qui est une méthode chimique servant à identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. Elle est basée sur le principe que chaque élément chimique a une transition électronique spécifique et quantifiable. Elle détecte n'importe quel élément à condition qu'il ne soit pas léger. MEB/EDS donne des images plus nettes que MEB seule avec une très haute résolution de la surface de l'échantillon, plus de rapidité et plus de précision. Elle sert à analyser les rayons X générées par un échantillon installé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre l'échantillon et les rayons X est représenté sous forme d'un spectre dont, l'énergie caractérise chaque élément présent dans l'échantillon. C'est pourquoi MEB/EDS est une méthode efficace, permettant l'obtention de la composition élémentaire qualitative et quantitative de tout le matériau analysé et même les petites zones.

II.6.5. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Comme son nom l'indique, c'est une technique spectroscopique rapide et simple. Elle se base sur l'absorption d'un rayonnement lumineux dans le domaine ultraviolet (200 - 400 nm), visible (400 – 750 nm) ou proche de l'infrarouge (750 – 1400 nm) par un milieu contenant un composé chimique le plus souvent en solution. La variation de la concentration de cette solution permet de suivre les différents changements d'absorption de photons, c'est le principe de l'analyse UV-Visible. Cette technique est beaucoup plus quantitative car elle quantifie l'énergie d'absorption des radiations lumineuses et elle donne peu d'information sur la structure du composé analysé. Lorsque la matière entre en interaction avec le rayonnement lumineux, des transitions électroniques sont produites en raison du passage des électrons à partir de leur état fondamental (stable) vers un état excité. La diminution de l'intensité de la lumière incidente (I_0) sur un échantillon indique qu'il y a une absorbance d'une partie de la lumière c'est-à-dire, la partie restante de la lumière d'intensité (I_1) est capable de traverser la solution analysée. Le rapport entre I_1 et I_0 est la transmittance (T). Elles sont exprimées dans les relations suivantes [292] :

$$T = \frac{I_1}{I_0} \quad (II.9)$$

A partir de la transmittance, l'absorbance (A_λ), ou densité optique est exprimée comme suit :

$$A_{\lambda} = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I_1} \quad (II.10)$$

En effet, la loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance (A_{λ}), la concentration de l'échantillon analysé et l'épaisseur du milieu où se trouvent les espaces absorbantes comme il est indiqué dans la formule ci-dessous mais, à condition que la solution traversée soit homogène, de concentration faible et non fluorescente. En plus, le composé analysé en solution doit être inerte chimiquement, il est nécessaire qu'il ne provoque pas des transformations photochimiques et la lumière utilisée doit être monochromatique.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} C_X L \quad (II.11)$$

Avec

ϵ_{λ} : coefficient d'extinction molaire à longueur d'onde spécifique

L : Longueur de trajet optique (l'épaisseur de la cuve)

C_X : Concentration de l'espèce moléculaire X absorbante

En s'appuyant sur cette technique, la détermination de l'énergie de gap (bande interdite) caractéristique du photocatalyseur est possible, elle est obtenue à l'aide de la relation de Tauc suivante [293] :

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n \quad (II.12)$$

Avec

$h\nu$: énergie de la lumière incidente

h : constante de Planck

ν : fréquence de la lumière incidente

α_0 : constante de proportionnalité

E_g : énergie de la bande interdite

n : facteur qui désigne la nature de la transition électronique. Pour $n = 2$, la transition autorisée est indirecte et pour $n = 1/2$, la transition autorisée est directe

α : coefficient d'absorption, il est calculé en utilisant la relation de Beer-Lambert montrée ci-dessous tels que, A est la densité optique (absorbance) et l est le trajet optique [294].

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{l} \quad (II.13)$$

Le diagramme de Tauc consiste à représenter graphiquement de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ et $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) pour déterminer E_g , à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ ou pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Le choix entre ces deux courbes tracées est basé sur la meilleure linéarité de la partie extrapolée.

II.6.6. Analyses Thermogravimétrique (ATG) et Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Ce sont deux techniques d'analyse thermique largement utilisées pour étudier la stabilité thermique de nombreux matériaux à savoir, les matériaux argileux, polymères et les nanocomposites polymère/argile. Grâce à cette technique, la détermination du taux d'eau et de matière organique composés des argiles est possible à travers la détermination de la perte de masse lors de leur déshydroxylation. Le suivi quantitatif de la perte de masse de l'échantillon analysé par l'utilisation d'une thermobalance constitue la base de cette technique. En effet, les pertes de masse enregistrées sont dues au départ de constituants volatils (eau, solvants) par évaporation ou par la destruction des liaisons chimiques. Dans une atmosphère bien déterminée et avec une vitesse constante, le composé est chauffé progressivement dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur inerte pour éviter toute réaction potentielle du matériau avec l'atmosphère du four. La calorimétrie différentielle à balayage, notée DSC sert à suivre toutes les phénomènes endothermiques et exothermiques observés lors de la mesure des différences des échanges de chaleur entre le matériau à analyser et une référence (témoin). La détermination du flux thermique émis ou reçu est en réalité le résultat des transformations physiques et chimiques intervenant dans un échantillon. En pratique, DSC est utilisée largement dans l'analyse des polymères. Elle permet de les identifier, de déterminer les températures caractéristiques (température de transition vitreuse, température de fusion, température de cristallisation et leurs enthalpies associées) et de déterminer le taux de cristallinité.

II.6.7. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Elle est également connue sous le nom de diffusion de la lumière quasi-élastique. Elle permet de déterminer la taille des particules ou des macromolécules trouvées dans des émulsions ou dans des suspensions. Elle est très utilisée dans les domaines de la chimie, de la

pharmaceutique, de la nanotechnologie et de la biologie. Dans cette technique, les particules sont illuminées par une lumière monochromatique (laser) et la lumière diffusée par ces particules est enregistrée et puis dirigée vers un détecteur et ensuite vers un corrélateur (traitement de signal) pour donner le résultat recherché. La DLS repose sur l'utilisation de la relation de Stokes-Einstein [295] donnée ci-dessous pour la détermination de la taille des particules de forme sphérique. C'est une méthode simple, flexible, rapide, précise et moins chère.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D'} \quad (II.14)$$

Avec

D' : coefficient de diffusion

k_B : constante de Boltzmann

T : température

η : viscosité

R_H : rayon hydrodynamique de la particule

PARTIE II

Elaboration et caractérisation
des matériaux type

Mnt-X et PAni-Mnt-X
(X = Na, Ni et Co)

Chapitre III

Synthèse et analyses structurales

Ce chapitre décrit les principales techniques utilisées dans la préparation de nos échantillons, et présente les résultats des caractérisations de leur structure. Il comporte quatre parties, la première est consacrée aux protocoles de la purification des matériaux argileux. La deuxième présente les méthodes de la modification de ces matériaux inorganiques. La troisième évoque les procédés d'élaboration de la polyaniline pure et les matériaux hybrides, sous forme de nanocomposites polymère/argile. La dernière partie constitue les résultats d'analyses de structure avec interprétations.

III.1. Synthèse de matériaux inorganiques et de matériaux hybrides

III.1.1. Purification de bentonites

Les argiles naturelles utilisées dans notre étude appartiennent à la famille des smectites, de type 2:1. Ce sont des bentonites provenant de l'ouest de l'Algérie (figure III.1). La première est de couleur grise extraite du gisement de M'zila de la wilaya de Mostaganem. La deuxième bentonite est de couleur blanche, sa source est le gisement de Roussel situé à Maghnia (Hammam Boughrara) de la wilaya de Tlemcen. Ces deux gisements sont les plus productifs de cette matière en Algérie, commercialisée par l'entreprise ENOF. Ces matériaux sont composés d'une variété de minéraux argileux, surtout la montmorillonite et d'autres types d'impuretés notamment, le quartz, la calcite et le feldspath. L'élimination de ces impuretés passe par plusieurs étapes successives et se termine quand les bentonites sont devenues monoioniques. Ces opérations se réalisent en bénéficiant de leur capacité d'échange cationique et d'expansion. L'opération de la purification est essentielle dans le but d'améliorer les propriétés structurelles, adsorptive et catalytique de nos matériaux synthésés.

III.1.1.1. Produits utilisés

Dans la purification des bentonites de Maghnia et de Mostaganem, nous avons utilisés les produits suivants :

- bentonite de Maghnia et bentonite de Mostaganem brutes
- eau bidistillée d'elga lab water pure lab ultra system
- acide chlorhydrique (HCl), nitrate d'argent (AgNO_3), peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et chlorure de sodium (NaCl) du fabricant Sigma-Aldrich

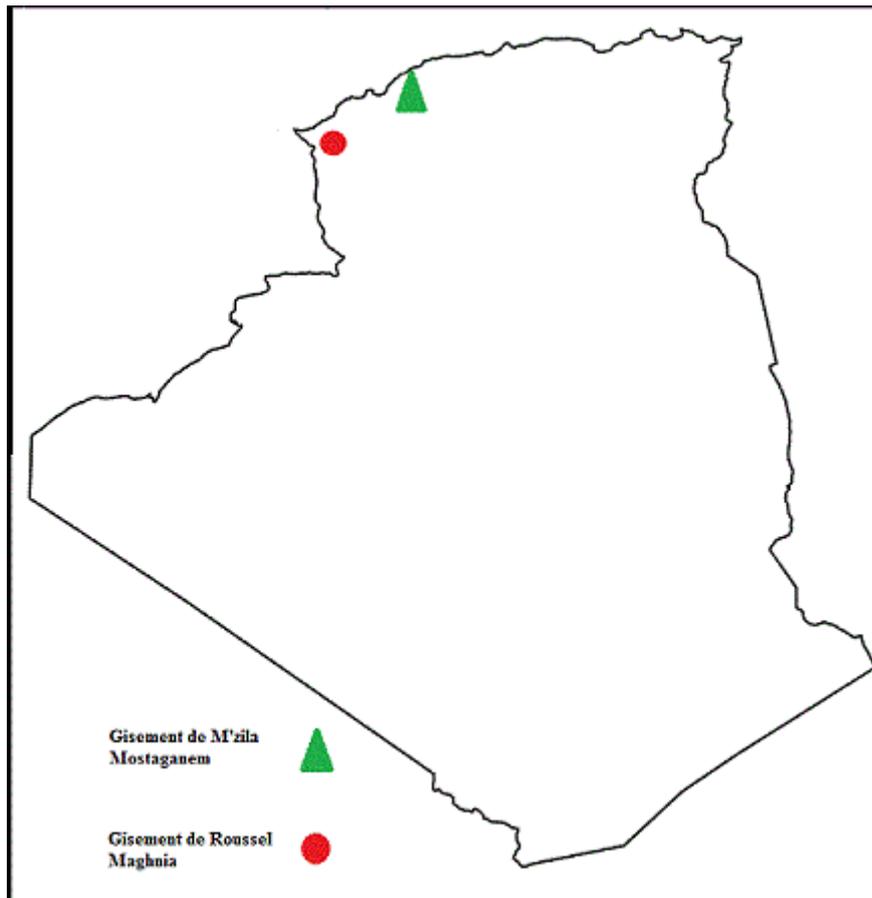


Figure III.1. Principales sources de bentonites en Algérie.

III.1.1.2. Procédures de purification de Bentonites

L'étape essentielle dans ce traitement comporte plusieurs sous étapes, elle consiste à éliminer toutes les impuretés minérales et organiques (quartz, carbonates, calcite, matières organiques). L'étape est l'homoionisation, qui se base sur la modification des bentonites par échange cationique de tous les cations échangeables (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ,...) présents dans l'espace interfoliaire, où les cations de sodium (Na^+) vont prendre la place de ces cations. Cette opération transforme les deux bentonites naturelles aux bentonites sodiques. L'obtention de fractions granulométriques bien définies avec des particules argileuses de taille très petite ($< 2 \mu m$) est possible dans cette opération de purification. Les différentes étapes de la purification des deux bentonites sont schématisées dans la figure III.2.

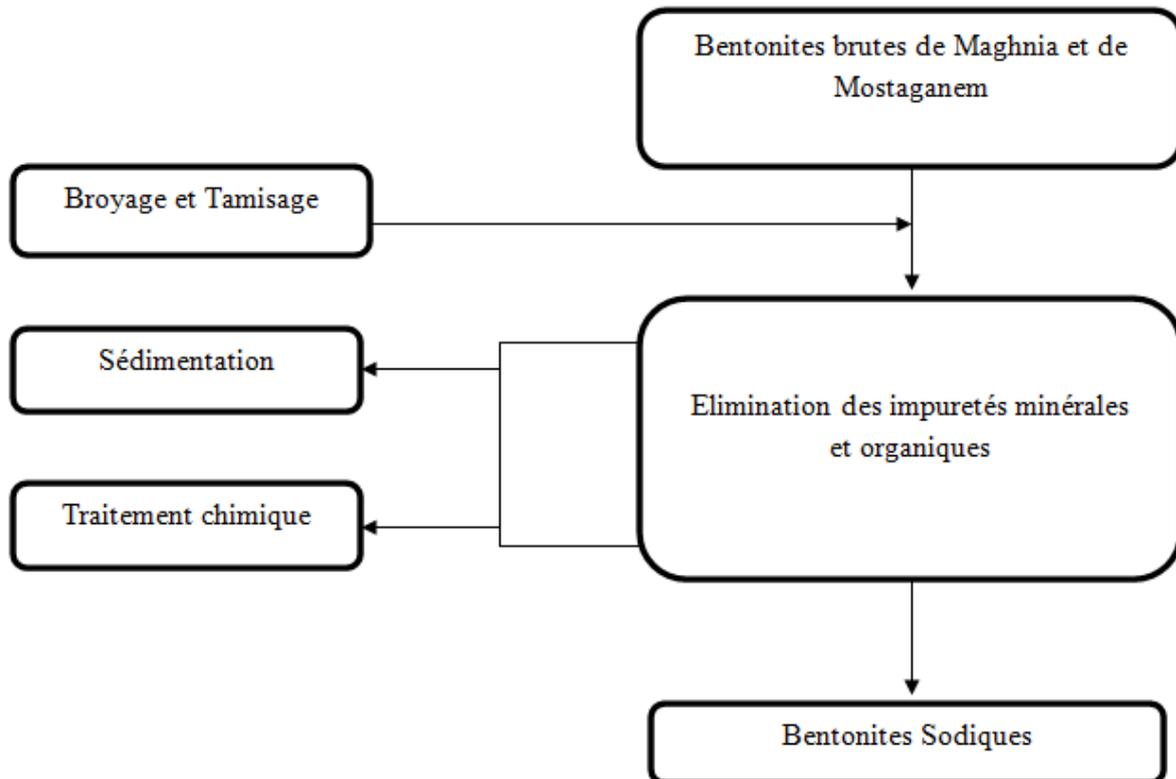


Figure III.2. Différentes étapes du protocole de purification de bentonites.

La méthode de la purification mise au point dans notre étude est constituée des opérations suivantes [296]:

III.1.1.2.1. Broyage et tamisage

Ce sont deux traitements physiques préliminaires, réalisés afin de faciliter les procédures de la purification. A l'aide d'un mortier en agate, les bentonites ont été broyées pour avoir des poudres de taille très fine. Les poudres obtenues ont été ensuite tamisées à l'aide d'un tamis de 20 μm de diamètre. L'opération de tamisage contribue dans l'élimination d'un taux important d'impuretés de grosse taille.

III.1.1.2.2. Sédimentation

Elle permet d'éliminer des matières solubles dans l'eau et de séparer les particules argileuses très fines, ayant une taille inférieure à 2 μm en se basant sur un processus physique simple de décantation dans lequel, la vitesse de sédimentation des particules argileuses est en relation avec leurs tailles selon la loi de Stokes [297].

$$V_s = \frac{1 g (\rho_s - \rho) D_p^2}{18 \mu} \quad (III.1)$$

Avec

V_s : vitesse de sédimentation

g : accélération gravitaire

D_p : diamètre de la particule sphérique

ρ_s : masse volumique de la particule

ρ : masse volumique de l'eau

μ : viscosité dynamique de l'eau

Dans un bécher de 2 L, on met en contact 1 L d'eau distillée avec 10 g de bentonite de Maghnia ou de Mostaganem et on maintient ce mélange sous agitation magnétique pendant 20 min à température ambiante. La solution dispersée est ensuite versée dans une éprouvette graduée et gardée à une température ambiante. Après 24 h de décantation, on récupère la partie surnageante qui contient les particules argileuses les plus fines par centrifugation (3500 tr/min), ensuite elle est séchée à 80 °C pendant 24 h dans une étuve. Le solide résultant est broyé au mortier, tamisé et stocké.

III.1.1.2.3. Traitement chimique

Son but est d'éliminer les différentes impuretés existantes dans la bentonite récupérée précédemment. Ce traitement permet d'éliminer les carbonates, les chlorures et les matières organiques. Pour chaque type d'impureté, on utilise un produit chimique approprié qui participe et facilite cette opération.

III.1.1.2.3.1. Elimination des carbonates

La bentonite obtenue après sédimentation, est immergée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) ayant une concentration de 0.1 M et un volume de 250 ml, ensuite, mise sous agitation magnétique pendant 2 h à une température ambiante. La récupération de la bentonite libre de carbonates (dolomite, calcite, ankérite) est faite par une centrifugation (3500 tr/min), avec un lavage à l'eau distillée plusieurs fois pour affirmer la disparition des chlorures testés au nitrate d'argent (AgNO_3). Par la suite, la masse argileuse récupérée est séchée dans l'étuve à 80 °C pendant 24 h, broyée au mortier, tamisée et stockée.

III.1.1.2.3.2. Elimination de matières organiques

10 g de bentonite décarbonatée issue du traitement précédent, sont immergés dans 500 ml de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 10 volumes, avec une agitation magnétique de 24 h. A une température de 70 °C, la solution est chauffée pendant une durée de 30 min pour assurer une bonne élimination de ces matières organiques. Par une centrifugation à 3500 tr/min, la

bentonite est récupérée et lavée à l'eau distillée. Le séchage de la bentonite obtenue se réalise dans une étuve à 80 °C, puis broyée au mortier, tamisée et stockée.

III.1.1.2.4. Préparation de la bentonite sodique (homoionisation)

Le choix du cation de sodium (Na^+) comme cation compensateur, utilisé dans la substitution de cations interfoliaires est en relation avec sa facilité d'hydratation, et en fait qu'il aide la montmorillonite de se disperser et de se gonfler dans la solution aqueuse. En présence des cations Na^+ l'échange cationique devient beaucoup plus facile, ceci est en relation avec leur petite taille, leur mobilité et leur charge. Plus le cation compensateur est moins chargé, plus il est facilement échangeable. Un classement décroissant de cations compensateurs existants dans la bentonite, aidant à l'échange cationique est le suivant : $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ [298]. Pour saturer la bentonite purifiée précédemment et la rendre monoionique sodique, on en disperse 10 g dans 500 ml d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (NaCl) de normalité 0.5 N pendant une durée de 4 h. Cette solution est mise sous agitation magnétique et portée à 70°C. Tout ce processus d'échange cationique est répété trois fois. La partie en suspension du mélange est récupérée à chaque fois par centrifugation à 3500 tr/min. La masse argileuse sodique récupérée à la fin est lavée plusieurs fois à l'eau distillée. L'utilisation du nitrate d'argent (AgNO_3) nous indique si les chlorures sont disparus ou non, si oui, cette masse est ensuite séchée dans une étuve à 80°C, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur. Les bentonites de Maghnia et de Mostaganem purifiées sont nommées Mnt-Na-Magh et Mnt-Na-Mosta respectivement.

III.1.2. Modification des Bentonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques

A l'état naturel, la bentonite comporte divers ions dans sa composition minéralogique tels que, Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} situés dans l'espace interfoliaire afin de contrebalancer la charge des feuilletts. Chaque ion a un effet sur les propriétés de l'argile, où il influence sur son gonflement [299], sa surface spécifique et sa capacité d'échange cationique [300]. C'est pour cette raison que nous avons procédé à la homoionisation sodique des bentonites dès le début avant de les modifier par les différents cations inorganiques choisis dans notre étude. De plus, cette famille de phyllosilicates possède la capacité réversible d'échange cationique, constituant un appui fort dans le processus de la modification de nos bentonites sodiques préparées précédemment.

Le choix de cette méthode de modification est dû au fait qu'elle soit simple, économique et facile à réaliser. Elle nécessite une bonne homogénéisation et dispersion de particules argileuses dans la solution modifiante. Le recours à la modification des bentonites est en étroite relation avec le problème de l'incompatibilité entre ces matériaux argileux et le

polymère. Sans cette modification, l'élaboration de différents matériaux hybrides organique-inorganique est impossible. Deux points essentiels sont pris en considération pour modifier les deux bentonites. La première raison est l'incompatibilité entre l'argile hydrophile et le polymère hydrophobe. La deuxième raison est d'avoir un espacement basal plus grand, favorisant la bonne réactivité et la pénétration de chaînes polymères entre les feuillets des bentonites.

III.1.2.1. Produits utilisés

Au cours de toutes les opérations menées dans cette partie de notre travail, nous avons utilisé les produits énumérés ci-dessous, dont la plupart étaient des sels utilisés dans la modification des bentonites sodiques (tableau III.1).

- bentonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques
- eau distillée d'elga lab water pure lab ultra system
- nitrate de nickel (II) hexahydraté
- nitrate de cobalt (II) hexahydraté

Tableau III.1. Quelques caractéristiques de sels utilisés dans la modification des bentonites.

Sel	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Couleur	Pureté (%)	Fabricant
Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.79	Vert à vert-bleu	≥ 97	
Nitrate de cobalt (II) hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291.03	Rouge à rouge très foncé	≥ 98	Sigma-Aldrich

III.1.2.2. Préparation des solutions modifiantes

Deux solutions ont été préparées pour modifier les bentonites sodiques. Les ions substituant dans chaque solution sont Ni^{2+} et Co^{2+} . La concentration molaire de chaque solution est 0.5 M. Pour les préparer, nous avons utilisé un bécher de 500 ml, rempli de 400 ml d'eau distillée, ensuite nous avons ajouté la masse correspondante de chaque sel, 58.158 g de nitrate de nickel (II) hexahydraté, 58.206 g de nitrate de Cobalt (II) hexahydraté pour avoir la concentration souhaitée. Le mélange est mis sous agitation magnétique pendant 15 min afin d'assurer une bonne dissolution de ces sels dans l'eau distillée. Une fois la solution est prête, elle est directement utilisée dans la modification des bentonites sodiques.

III.1.2.3. Modification des bentonites

Dans notre étude, nous avons utilisé un processus simple d'échange cationique dans lequel, les cations de solutions modifiantes préparées précédemment remplacent les cations de sodium (Na^+) situés dans l'espace interfoliaire des bentonites sodiques (figure III.3).

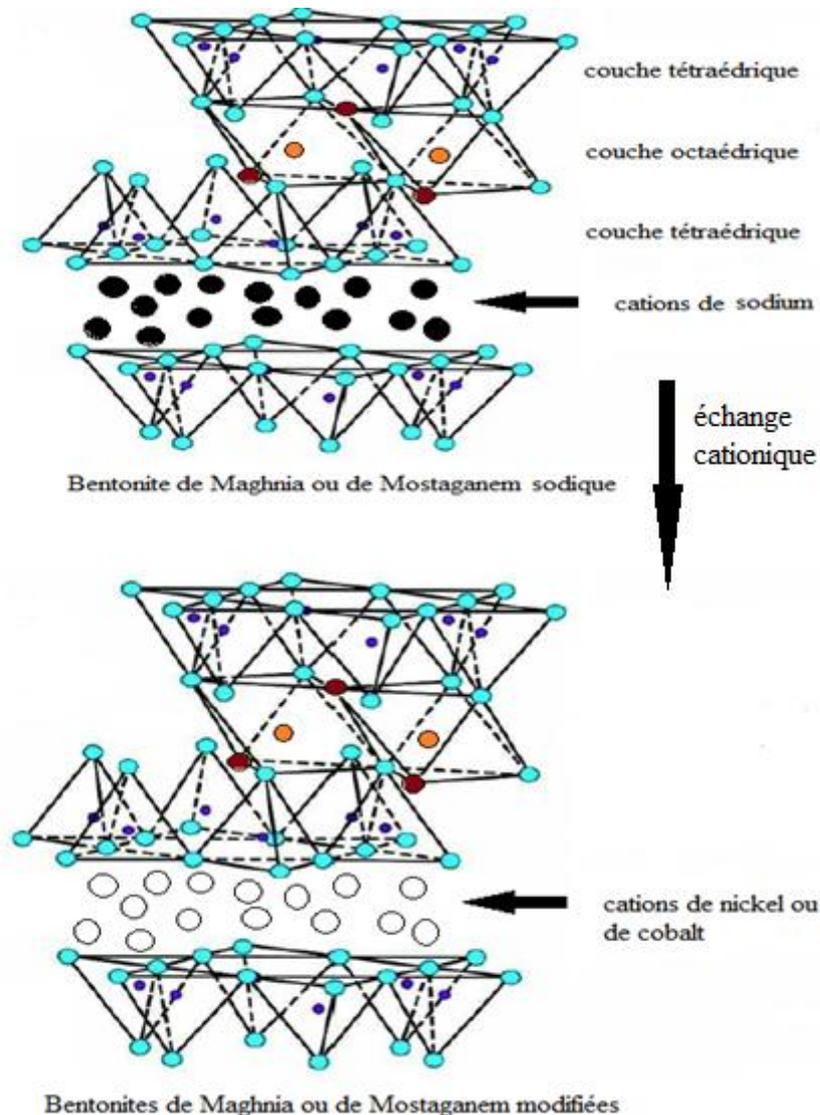


Figure III.3. Modification des bentonites par échange cationique.

Pour la préparation des bentonites modifiées, nous avons pratiqué le même protocole pour les deux bentonites quel que soit le cation modifiant intercalé dans l'espace interfoliaire. Dans un b cher de 500 ml, on verse 400 ml de la solution modifiante de concentration molaire 0.5 M, on ajoute 8 g de bentonite sodique de Maghnia ou de Mostaganem, ensuite on met l'ensemble sous agitation magnétique pendant 24 h à une température ambiante. La récupération de la bentonite modifi e est faite par une centrifugation à 3500 tr/min. Elle est lav e à l'eau

distillée plusieurs fois, séchée dans une étuve à 80°C, broyée, tamisée et stockée. Les bentonites de Maghnia obtenues après modification sont notées Mnt-Ni-Magh et Mnt-Co-Magh. Celles de Mostaganem sont notées Mnt-Ni-Mosta et Mnt-Co-Mosta. L'organigramme représenté dans la figure III.4 résume l'ensemble du protocole de la modification des bentonites sodiques.

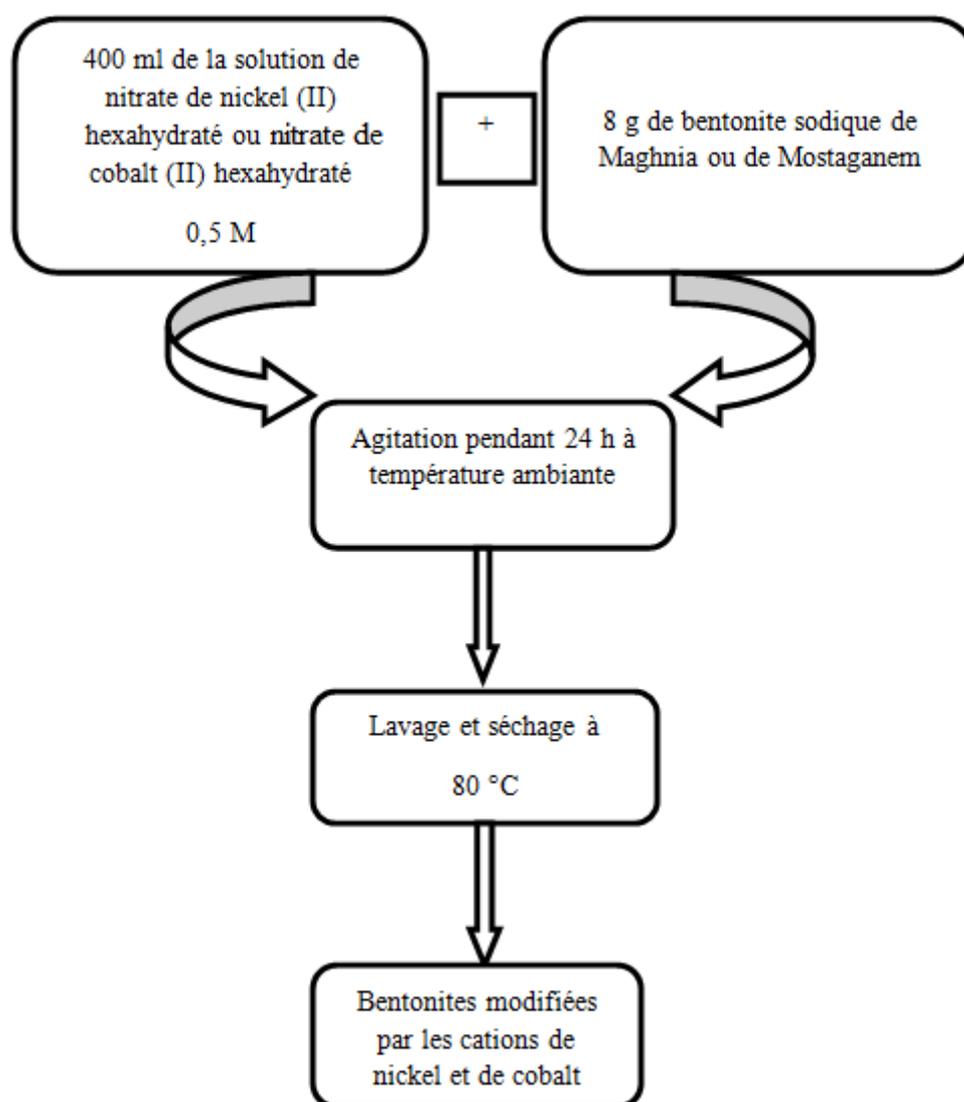


Figure III.4. Organigramme du protocole de la modification des bentonites sodiques.

III.1.3. Synthèse de la polyaniline dopée par HCl

III.1.3.1. Procédures de synthèse de la polyaniline

La polyaniline offre des propriétés très intéressantes : haute stabilité chimique, faible coût [301], bonne conductivité électrique à l'état dopé et bonne propriété redox. Dans notre étude, elle a été synthétisée en utilisant la méthode d'oxydation chimique du monomère d'aniline

[302], avec quelques petites modifications. Dans un ballon, nous avons dispersé le monomère d'aniline dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (HCl) 1M, qui a été mis sous agitation magnétique pendant 45 min. L'agent oxydant de persulfate d'ammonium (APS) a été dissous dans une solution de HCl 1M, puis ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel porté à 0 °C par l'ajout de glaçons entourant le ballon juste au début de la réaction de la polymérisation, qui poursuit son déroulement par la suite à une température ambiante pendant 24 h d'agitation magnétique. Notre échantillon a été préparé dans un milieu équimolaire où le rapport molaire entre l'agent oxydant d'APS et le monomère d'aniline était 1:1. La concentration molaire finale du monomère d'aniline dans le milieu réactionnel est 0.22 M. Par filtration, la polyaniline conductrice a été récupérée, lavée à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone plusieurs fois pour éliminer les oligomères et les monomères d'aniline non réagissant, ensuite séchée à l'air libre et stockée. La polyaniline produite est désignée par PANi.

III.1.3.2. Mécanismes de la polymérisation oxydative chimique de l'aniline

La polymérisation oxydative chimique est une réaction exothermique. Elle permet la synthèse de la polyaniline dans la majorité des cas par un couplage de type tête-queue de monomères d'aniline [303]. Ceci peut être expliqué du fait de la supériorité de la densité électronique sur l'atome de carbone situé en position para du radical cation formé [304]. Plusieurs facteurs contribuent dans la favorisation du couplage para parmi eux, l'utilisation de certains type d'oxydant comme l'APS qui favorise la stabilité du radical central formé et l'entrave stérique. La basse température entre 0 °C et 5 °C assure la stabilité du radical formé, diminue les réactions secondaires, favorise la réaction radicalaire avec des niveaux d'énergie inférieurs. Le prolongement du temps de la réaction de la polymérisation permet aux réactions secondaires de se terminer et de déplacer l'équilibre vers ce couplage. Une forte concentration d'aniline conduit à une collision plus élevée entre les monomères, minimise les réactions secondaires et incomplètes, et assure la disponibilité des réactifs. Ce type de couplage est le plus favorisé car il donne un degré élevé de conjugaison [305] donc, une conductivité électrique améliorée du polymère résultant et assure également la stabilité structurelle du PANi. En plus, dans le cas de couplage du groupe amino avec le radical cation en position ortho, il provoque la distorsion de chaînes polymères [306], forme une structure réticulée et favorise les réactions secondaires indésirables. L'oxydation de l'aniline donne ses différents formes de mésomères y compris les mésomères les plus réactifs. Ces mésomères (a, b, c, d) (figure III.5) sont des radicaux cations générés en présence d'un agent oxydant et stabilisés par résonance [307]. La formation du dimère dication a lieu selon les étapes suivantes :

- a. le couplage de radicaux-cations;

b. opérations de déprotonation et réaromatisation prennent naissance

Dans la propagation, un dimère formé précédemment va être oxydé et réagit avec un cation radical stable. Par la suite, la déprotonation et le réarrangement favorisent la formation du trimère qui va subir à son tour les mêmes étapes que le dimère jusqu'à l'obtention de la polyaniline comme le montrent les figures III.5-III.7.

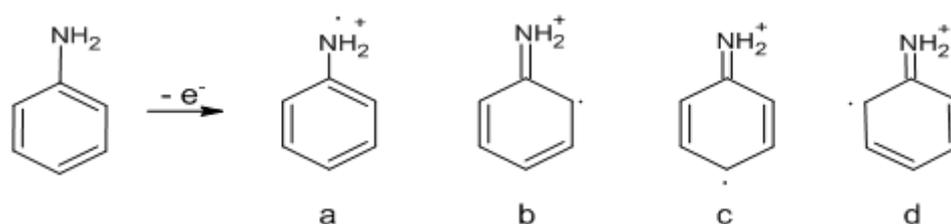


Figure III.5. Oxydation de l'aniline (étape 1).

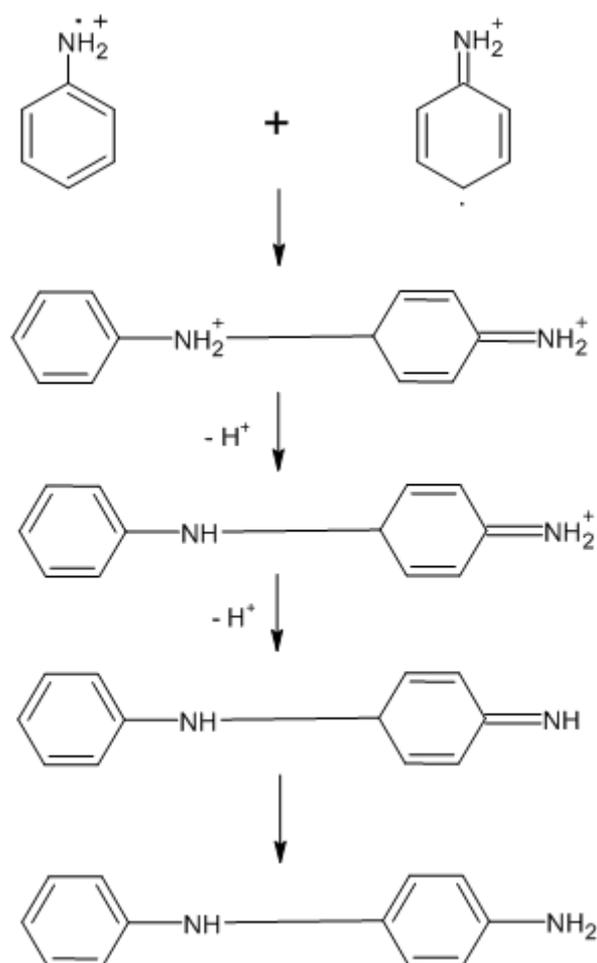


Figure III.6. Formation de dimère (étape 2).

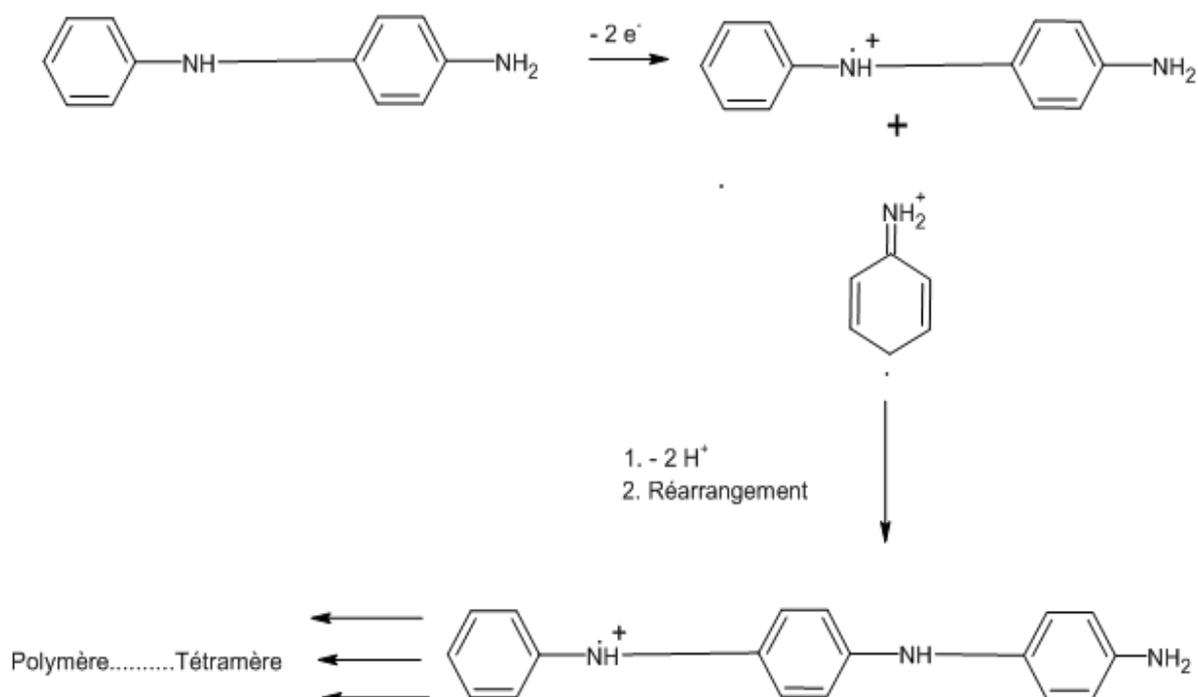


Figure III.7. Propagation de chaîne polymère (étape 3).

III.1.4. Synthèse de nanocomposites polyaniline/montmorillonite modifiée

III.1.4.1. Choix de paramètres de synthèse

Avant d'entamer les procédures de synthèse de nos matériaux hybrides organique-inorganique, nous avons pris en compte plusieurs paramètres pour assurer la formation du nanocomposite polymère/argile souhaité. En effet, sa morphologie peut être exfoliée, intercalée, ou en phases séparées, en fonction de certains paramètres parmi eux, l'état de dispersion de la charge d'argile, sa compatibilité avec la matrice polymère et le niveau d'interaction entre eux. La méthode de la préparation qui peut être réalisée à l'état fondu, par polymérisation in-situ ou par mélange en solution, et les conditions opératoires (pH, température, nature de l'oxydant et du dopant et leur concentration) influencent aussi sur la structure. Les critères de la bonne dispersion et exfoliation de la charge argileuse dans la matrice polymère sont essentiels pour améliorer plusieurs propriétés du nanocomposite, en particulier les propriétés barrières, mécaniques, thermiques et retard au feu [308], ils affectent également les propriétés optiques, morphologiques et la conductivité du nanocomposite. Sa quantité ajoutée a un effet considérable sur la stabilité thermique [279], et sur la conductivité électrique du nanocomposite. En effet, l'augmentation du taux d'argile au-dessus d'une certaine limite provoque la diminution de la conductivité électrique, ceci est lié à la propriété barrière de l'argile, formant un obstacle devant la mobilité interchaînes des électrons. La

nature du polymère incorporé dans l'argile (masse molaire, comportement thermomécanique) et l'agent modifiant de l'argile (quantité, structure, masse molaire) ont des effets sur l'état de dispersion de l'argile, sa structure et beaucoup plus sur la morphologie du nanocomposite. Les interactions suffisantes entre le polymère et l'argile est un critère essentiel dans la réussite de la synthèse du nanocomposite. Juste une petite immiscibilité entre les deux phases organique et inorganique conduit à une dégradation de la qualité du nanocomposite synthétisé, il va avoir de mauvaises propriétés thermiques et mécaniques [309].

III.1.4.2. Produits utilisés

Pour l'élaboration de nanocomposites polyaniline/montmorillonite modifiée, nous avons utilisé les produits suivants :

- montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem modifiées
- eau distillée d'elga lab water pure lab ultra system
- acide chlorhydrique (HCl) (37%) du fabricant Sigma-Aldrich
- monomère d'aniline (C_6H_7N) du fabricant Sigma-Aldrich de propriétés physico-chimiques suivantes : masse molaire : 93.13 g/mol, température de fusion : - 6 °C, température d'ébullition : 184 °C, point d'éclair : 70 °C, masse volumique : 1.022 g/ml, solubilité : soluble dans l'eau, pureté : $\geq 99,5$ %
- persulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) du fabricant Biochem (Chemopharma) de propriétés physico-chimiques suivantes : masse molaire : 228.19 g/mol, masse volumique à 20°C : 1.98 g/cm³, solubilité : soluble dans l'eau, pureté : minimum 98 %
- éthanol, acétone du fabricant Sigma-Aldrich pour le lavage des produits finaux.

III.1.4.3. Protocole de synthèse de nanocomposites

Les nanocomposites naturels existent dans la nature avec une large variété de nanostructures comme, les os, les épines d'oursins, les toiles d'araignée, les coquillages et les nanostructures fabriquées par des bactéries. Les chercheurs dans la nanotechnologie ont développé des nouveaux nanomatériaux hybrides synthétisés. L'un des premiers nanocomposites utilisé est le nylon-argile dans l'industrie de l'automobile en 1990 [310]. Cette synthèse a encouragé les chercheurs et les industriels à la fabrication d'autres nanocomposites, en utilisant différentes méthodes de synthèse et leur application dans divers domaines selon leurs propriétés. Une étude a été faite dans ce contexte, elle a montré que 75 à 80 % des nanocomposites polymère/argile synthétisés sont appliqués en raison de leur faible coût, leur légèreté et leurs propriétés physiques améliorées dans les industries modernes des matériaux [311].

Dans notre travail, la nanocharge est la montmorillonite modifiée de Maghnia ou de Mostaganem et la matrice c'est la polyaniline. Après la pénétration de chaînes du PANi entre

les feuillets d'argile, le nanocomposite peut acquérir des propriétés mécaniques, barrières plus renforcées et stabilité thermique. Les différents nanocomposites ont été préparés par une technique simple de polymérisation in situ (figure III.8).

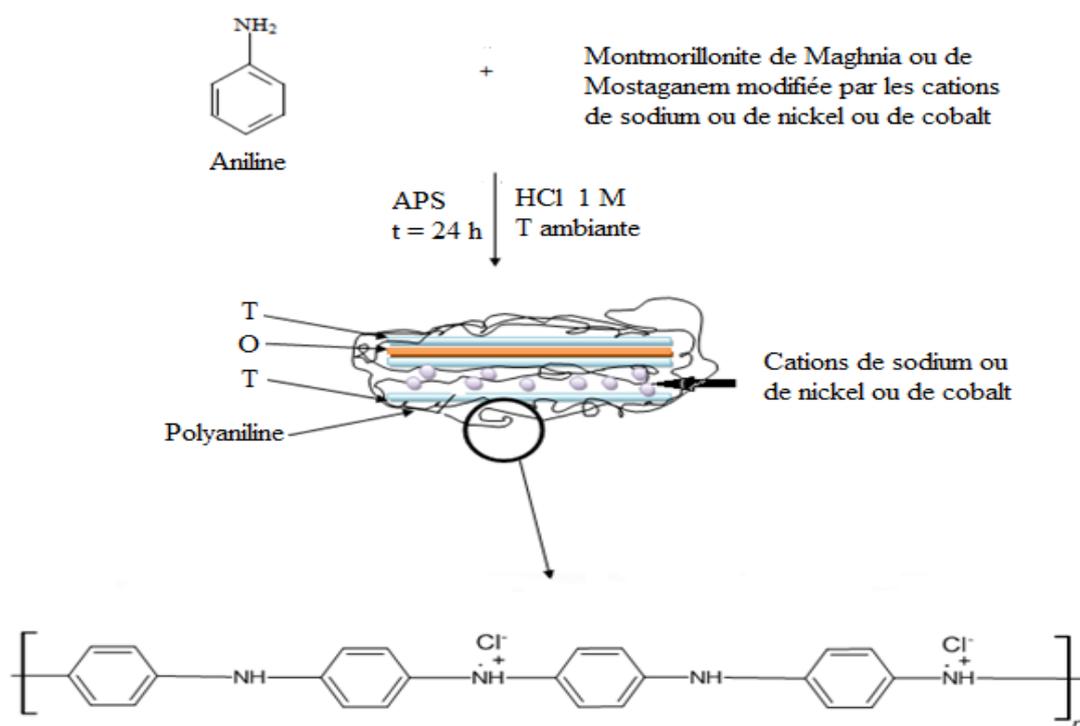


Figure III.8. Protocole de la Polymérisation In situ utilisée dans la synthèse de nanocomposites polyaniline/montmorillonite modifiée.

Ils sont synthétisés selon la méthode décrite dans la littérature [312], avec quelques modifications. Dans tous les échantillons préparés, la masse de la montmorillonite modifiée par l'un des cations Na^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} représente 10 % de la masse totale constituée de la montmorillonite et du monomère d'aniline.

Dans un ballon, nous avons dispersé la masse correspondante de la montmorillonite modifiée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1M, que nous avons mis sous agitation magnétique pendant 30 min. Ensuite, le monomère d'aniline a été ajouté à la solution précédente, et mis une autre fois sous une agitation magnétique pendant 30 min pour assurer sa bonne pénétration entre les feuillets de la montmorillonite. L'agent oxydant de persulfate d'ammonium (APS) dissous dans une solution de HCl 1M a été ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel qui a été porté à 0°C par l'ajout de glaçons entourant le ballon. Le mélange a été agité par la suite pendant 24 h à température ambiante. Nos échantillons ont été préparés dans un milieu réactionnel équimolaire, le rapport molaire entre l'APS et le

monomère d'aniline était 1:1, avec une concentration molaire finale du monomère d'aniline dans le milieu de 0.22 M. les nanocomposites sont récupérés par filtration et lavés à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone pour éliminer les oligomères et les monomères d'aniline non réagissent, ensuite séchés à l'air libre et stockés. Les nanocomposites de polyaniline-montmorillonite de Maghnia sont dénommées PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Ni-Magh, PANi-Mnt-Na-Magh, et les nanocomposites de polyaniline-montmorillonite de Mostaganem sont dénommés PANi-Mnt-Na-Mosta, PANi-Mnt-Ni-Mosta, PANi-Mnt-Co-Mosta.

III.2. Caractérisation des Matériaux synthétisés

Dans cette partie, nous présentons les résultats des caractérisations de nos matériaux inorganiques et des matériaux hybrides synthétisés, avec interprétation des résultats des analyses acquises.

III.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisés cette technique pour évaluer l'acquisition de la polyaniline, déterminer son état d'oxydation et de cristallinité. Cette méthode nous a permis de déterminer la taille des cristallites de nos échantillons et de vérifier l'état de la purification des montmorillonites. Elle nous permet également d'évaluer les nombreux changements structuraux subis par les montmorillonites lors de la homoionisation et de la modification. Pour les nanocomposites, la DRX nous permet d'étudier si la polyaniline et la montmorillonite modifiée sont présentes ensemble dans les nanocomposites élaborés et s'il y a exfoliation et/ou intercalation de polymère entre les couches d'argile. Nos matériaux ont été broyés et déposés dans les portes échantillons en couches minces. La collection des diagrammes de diffraction a été réalisée sur un diffractomètre PANalytical EMPYREAN. Une anode en cuivre (Cu) est la source des rayons X, avec $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de longueur d'onde $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ et $\lambda = 1.54443 \text{ \AA}$ respectivement et les paramètres du générateur sont 40 mA et 45 KV. Les diffractogrammes sont obtenus par un balayage en continu sur une gamme angulaire de $2\theta = 3^\circ$ à $2\theta = 85^\circ$ avec un pas de 0.0070° et pour une durée de 13.77 s. L'identification des phases a été réalisée en comparant nos diffractogrammes (figures III.9, III.10) avec des diffractogrammes de référence de bases de données JCPDS (centre international pour les données sur la diffraction).

➤ Polyaniline (PANi)

Nous avons confirmé que la polyaniline synthétisée est à l'état conducteur tel que, les pics caractéristiques sont situés dans $2\theta = 9.05^\circ$, $2\theta = 14.82^\circ$, $2\theta = 20.40^\circ$ et $2\theta = 25.51^\circ$, correspondant respectivement aux plans de crystal (001), (010), (100), et (110) du sel d'émeraldine. La structure du crystal de la polyaniline synthétisée est identique à celle trouvée

par Banerjee et ses collaborateurs [313]. Elle est orthorhombique et les paramètres cristallins sont $a = 4.3000 \text{ \AA}$, $b = 5.9000 \text{ \AA}$, $c = 9.6000 \text{ \AA}$ et les angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Le pic situé à $2\theta = 9.05^\circ$ a été détecté également par d'autres chercheurs dans la synthèse du sel d'émeraldine [314]. Le degré de cristallinité (X_c) de la polyaniline a été évalué en utilisant l'équation suivante [315] :

$$X_c = \frac{\text{Surface des pics cristallins}}{\text{Surface de tous les pics (cristallins + amorphes)}} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

PAni synthétisée est amorphe et elle contient une petite fraction de la phase cristalline. Selon J. Prokeš et ses collaborateurs [316], la partie cristalline est détectée à $2\theta = 25^\circ$. Dans notre étude, elle est située à $2\theta = 25.51^\circ$. Le diffractogramme confirme l'état amorphe de PAni, car la plus part des pics sont larges. Le degré de cristallinité évalué ne dépasse pas 23 %. En effet, plus la température de la réaction est basse plus la cristallinité est grande du fait de la formation d'une structure plus ordonnée et de la diminution de la mobilité des chaînes polymères. Avec un effet similaire, l'utilisation de solvant moins polaire augmente la cristallinité. Elle est en relation avec l'étape de l'évaporation de la solution, qui influence sur l'orientation des chaînes polymères [317]. Un autre facteur qui influence négativement sur le degré de cristallinité est la perte du dopant au cours du temps [318]. A l'aide de l'équation de Scherrer, nous avons trouvé que la taille des cristallites est nanométrique. Elle est estimée à 14.883 nm. On note que notre PAni synthétisée à 5°C au début de la réaction et son séchage réalisé à l'air libre ont influencé d'influence sur la cristallinité et la taille des cristallites. Cet effet est évident si nous comparons la taille des cristallites de notre nanomatériau avec celle de la polyaniline synthétisée de Supriya et ses collaborateurs [319]. Ils ont obtenu des cristallites de taille 62 nm pour une température de synthèse de 0°C et pour une température de séchage de 80°C . Ceci revient à l'effet de la température sur la structure compact de la polyaniline préparée à basse température. La perte du dopant avec l'augmentation de la température va réduire la force de Coulomb entre les chaînes polymères, ce qui affecte la cristallinité, la rigidité du polymère et provoque l'augmentation de la distance entre les chaînes polymères et leurs orientations.

➤ Montmorillonites sodiques et modifiées

Les diffractogrammes des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées sont représentés dans les figures III.9 et III.10, respectivement. Nous remarquons que les pics sont plus fins, ce qui reflète la cristallinité de ces matériaux argileux. Dans cette

partie nous nous intéressons beaucoup plus à la détermination de la distance basale d_{001} de chaque échantillon après les opérations de purification et de modification et à la vérification de l'absence des impuretés après ces opérations. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Les distances basales d_{001} des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem purifiées et modifiées.

Argile	Echantillons	Distance basale d_{001} (Å)
Montmorillonite de Maghnia	Mnt-Na	12.50
	Mnt-Ni	14.10
	Mnt-Co	14.20
Montmorillonite de Mostaganem	Mnt-Na	12.25
	Mnt-Ni	14.22
	Mnt-Co	14.26

La montmorillonite demeure la plus prépondérante dans nos échantillons, ayant un pic caractéristique le plus intense situé à $2\theta = 7.08^\circ$ et $2\theta = 7.21^\circ$ pour Mnt-Na-Magh et Mnt-Na-Mosta, avec une distance basale de 12.50 Å et 12.25 Å respectivement, correspondant à la périodicité dans la direction du plan (001) des montmorillonites. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs théoriques citées dans la littérature [320]. On note que les montmorillonites sodiques de Maghnia et de Mostaganem sont les minérales majoritaires dans la composition chimique de ces matériaux où, elles sont détectés avec des intensités élevées dans plusieurs positions ($2\theta = 7.08^\circ, 19.84^\circ, 27.64^\circ, 35.04^\circ, 54.33^\circ, 62.08^\circ$) et ($2\theta = 7.21^\circ, 19.87^\circ, 29.78^\circ, 54.84^\circ, 73.44^\circ$) respectivement. La détection des impuretés comme le quartz est minimale vu leur faible intensité sur le diffractogrammes de Mnt-Na-Magh ($2\theta = 20.87^\circ, 23.66^\circ, 26.64^\circ, 27.77^\circ, 73.2^\circ$). Sa présence avec l'apatite en intensité faible est détectable également dans Mnt-Na-Mosta sur plusieurs positions ($2\theta = 8.81^\circ, 12.38^\circ, 20.86^\circ, 23.48^\circ, 24.90^\circ, 36.51^\circ, 45.77^\circ, 50.09^\circ, 59.92^\circ, 68.13^\circ$) et individuellement dans les positions ($2\theta = 25.30^\circ, 39.43^\circ, 75.57^\circ$). On le trouve aussi dans les montmorillonites modifiées dans quelques positions, légèrement différentes de celles mentionnées précédemment. Il faut noter que l'efficacité de la purification est démontrée par la faible intensité des impuretés, la disparition de certaines raies caractéristiques d'impuretés (quartz, apatite) et l'apparition des nouvelles raies de la montmorillonite qu'ont été probablement masquées par les phases cristallines non argileuses. L'effet de la modification des montmorillonites par les cations du nickel et du cobalt sur la

structure ne peut pas être ignoré, car des changements sont enregistrés dans les positions des pics caractéristiques de la montmorillonite ainsi que leurs intensités. Le succès de l'échange cationique des cations Na^+ par les cations de Ni^{2+} et Co^{2+} intercalés dans l'espace interfoliaire a augmenté l'espace basale de Mnt-Ni-Magh, Mnt-Co-Magh, Mnt-Ni-Mosta, Mnt-Co-Mosta à des valeurs de 14.10 Å, 14.20 Å, 14.22 Å et 14.26 Å, respectivement. Concernant la taille des cristallites, les deux opérations de purification et de modification ont affecté largement les valeurs obtenues, où des tailles nanométriques ont été enregistrées dans tous les échantillons. Les plus petites tailles sont notées auprès des montmorillonites modifiées, indiquant d'une part l'efficacité de l'élimination de ces impuretés de grosse taille par ces procédés et l'étendue de leur pureté d'autre part. Le rayon ionique théorique de ces ions selon Pauling ($\text{Na}^+ = 0.95$ Å > $\text{Co}^{2+} = 0.72$ Å > $\text{Ni}^{2+} = 0.69$ Å) [321], il a contribué dans ces différences de taille de cristallites où, les montmorillonites sodiques ($D_{\text{Mnt-Na-Magh}} = 55.869$ nm, $D_{\text{Mnt-Na-Mosta}} = 84.687$ nm) ont des tailles plus grande que celles des montmorillonites modifiées par les cations de cobalt ($D_{\text{Mnt-Co-Magh}} = 41.627$ nm, $D_{\text{Mnt-Co-Mosta}} = 66.952$ nm) et de nickel ($D_{\text{Mnt-Ni-Magh}} = 52.076$ nm, $D_{\text{Mnt-Ni-Mosta}} = 81.727$ nm).

➤ **Nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline/montmorillonite de Mostaganem**

D'après les diffractogrammes (figures III.9, III.10), la présence de deux phases (montmorillonite et polyaniline) a été vérifiée dans les nanocomposite synthétisés. On note que les diffractogrammes RX sont très similaires à ceux de la polyaniline pure. Ils révèlent la proportion prédominante du monomère d'aniline utilisée dans la préparation des ces nanomatériaux. Des petits changements sont enregistrés dans les positions de quelques pics caractéristiques du PANi, en présence de pics caractéristiques de la montmorillonite et disparition presque totale de pics caractéristiques des impuretés. Plusieurs signes montrent que les nanocomposites contenant les montmorillonites de Maghnia sodique et modifiées ont une structure intercalée. Le premier signe est l'augmentation de la distance basale de Mnt-Na-Magh de $d = 12.50$ Å à $d = 13.81$ Å ($2\theta = 6.40^\circ$), caractérisant la périodicité dans la direction du plan (100) et de $d = 14.10$ Å à $d = 14.25$ Å ($2\theta = 6.20^\circ$) dans Mnt-Ni-Magh. Le deuxième signe est la diminution de l'intensité des pics et le passage vers des angles de diffraction plus petits. Pour la polyaniline, ces pics caractéristiques se trouvent dans les positions $2\theta = 15^\circ$, $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 25.6^\circ$, dévoilant qu'elle est à l'état conducteur, sous forme de sel d'émeraldine. Pour les nanocomposites de PANi-Mnt de Mostaganem sodique et modifiées et nanocomposite de PANi-Mnt-Co-Magh, la présence de ces deux parties ensemble est vérifiée. Par exemple, la montmorillonite est localisée dans les positions de $2\theta = 12.40^\circ$ et 20.85° et la

polyaniline dans les positions de $2\theta = 9.08^\circ$, 15.20° , 20.85° et 25.51° dans le nanocomposite de PAni-Mnt-Na-Mosta. Les autres nanocomposites ont montré des petits changements dans ces positions caractéristiques. Leur combinaison a donné une structure exfoliée, ce qui peut être expliqué par le taux élevé de la polyaniline formée, la faible teneur en nanocharge argileuse, la bonne dispersion d'argile en couches individuelles dans la matrice de PAni. La force motrice de la polymérisation est importante pour surmonter la force électrostatique entre les cations intercalés et les couches d'argile de charge négative qui provoquent l'exfoliation pour un faible taux d'argile. D'après les différents diffractogrammes correspondant, l'intensité du pic caractéristique d_{001} est presque indétectable, où elle a diminué par rapport à la montmorillonite modifiée, montrant l'exfoliation complète de ces nanocharges par les chaînes du PAni. Des résultats similaires sont obtenus dans plusieurs autres travaux [322, 323].

Nos matériaux hybrides synthétisés sont à l'échelle nanométrique. C'est ce qu'on a déduit à partir de la détermination de la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. La taille moyenne des cristallites de PAni-Mnt-Na-Magh, PAni-Mnt-Na-Mosta, PAni-Mnt-Ni-Magh, PAni-Mnt-Ni-Mosta, PAni-Mnt-Co-Magh et PAni-Mnt-Co-Mosta sont de 36.538, 31.129, 28.585, 47.353, 28.53 et 35.160 nm, respectivement.

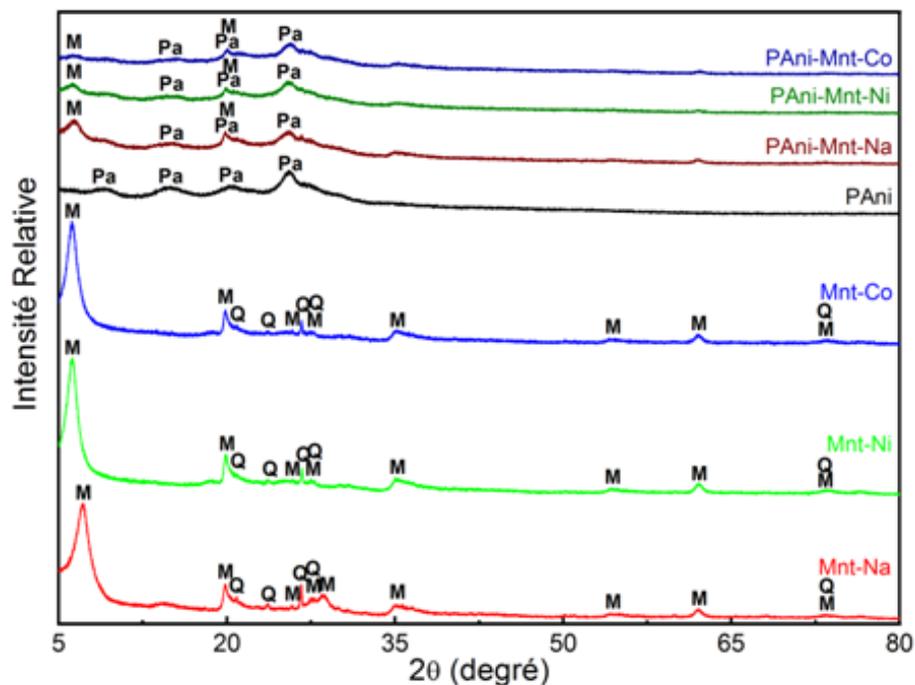


Figure III.9. Diffractogrammes des rayons X de la polyaniline, des montmorillonites de Magnesia sodique, modifiées et nanocomposites de leur combinaison (M : Montmorillonite, Q : Quartz, Pa : Polyaniline).

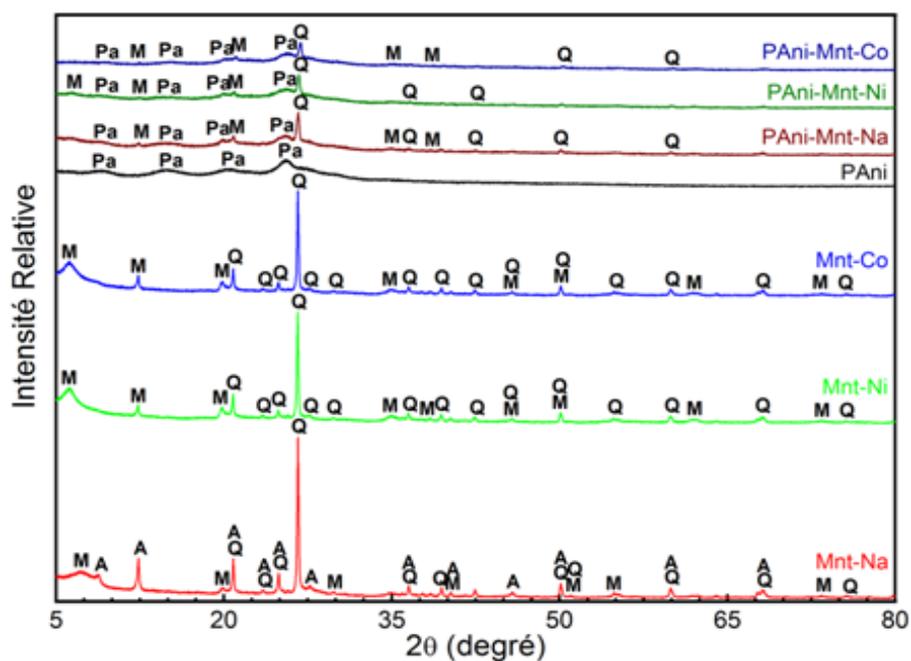


Figure III.10. Diffractogrammes des rayons X de la polyaniline, des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées et nanocomposites de leur combinaison (M : Montmorillonite, Q : Quartz, A : Apatite, Pa : Polyaniline).

III.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF)

Nous avons procédé à l'utilisation de cette technique spectrale pour étudier les structures chimiques de différents matériaux synthétisés. Les analyses infra rouge à transformé de Fourier ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre de type TA Instruments, avec une résolution de 2 cm^{-1} et 16 balayages sur la gamme spectrale $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ pour les montmorillonites sodiques et modifiées. Pour tous les nanocomposites et la polyaniline pure, la gamme spectrale utilisée se situe entre 4000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} . Les différents spectres d'absorption sont représentés sur les figures III.11-14.

➤ Polyaniline

A partir de la figure III.11 et/ou la figure III.12, les bandes caractéristiques observées sur le spectre montrent l'existence de la polyaniline pure à l'état dopé. Principalement, les deux bandes situées à 1564 cm^{-1} et 1495 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons (C=C) des cycles quinoïdes et (C=C) des cycles benzoïdes [324] respectivement. La forte bande à 1112 cm^{-1} est associée au mode vibrationnel de la structure polarons $^+\text{HN}=\text{Q}=\text{NH}^+$ formée durant l'opération de la protonation de la polyaniline. La bande à 1243 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison (C-N-H) de PANi [325]. L'existence d'humidité dans l'échantillon a été détectée du fait de, la présence de sa bande caractéristique de vibration à 1622 cm^{-1} . Une autre bande moins intense située à 800 cm^{-1} confirme également que PANi est sous forme de

sel d'émeraldine [326]. Les bandes 1288 cm^{-1} , 2360 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} correspondent à la vibration de la liaison C-N, élongations de la liaison (C-H) et la liaison (N-H) respectivement [327].

➤ Montmorillonites sodiques et modifiées

Les spectres IR des montmorillonites sodiques et modifiées de Maghnia et de Mostaganem sont représentés sur les figures III.11 et III.12, respectivement. Les principales bandes d'absorption caractéristiques sont décrites comme suit :

Pour Mnt-Na-Magh, Mnt-Na-Mosta, la forte bande située à 3620 cm^{-1} , 3619 cm^{-1} est attribuée à l'étirement (ν O-H) de vibration du groupement O-H constituant de la montmorillonite, et plus précisément de la composition de la couche octaédrique. Généralement, Cette bande caractérise les matériaux argileux de type 2:1. Nos résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature [328]. La bande très faible à 3421 cm^{-1} , 3416 cm^{-1} correspond à la vibration du même groupement de l'eau physisorbé [329]. D'autres chercheurs attribuent cette bande à la vibration de la liaison Mg-O [322]. La bande moyenne située à 1636 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et la vibration de déformation angulaire des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. La vibration d'allongement de la liaison Si-O est détectée dans l'intervalle spectral $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, elle est intense et centrée vers 978 cm^{-1} , 1002 cm^{-1} . Il existe une autre bande d'absorption à 1112 cm^{-1} , 1113 cm^{-1} attribuée aussi à la liaison Si-O [330]. Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande à 914 cm^{-1} , 912 cm^{-1} dont, l'aluminium est en position octaédrique. Cette valeur montre le partage du groupement O-H entre le fer et l'aluminium en position octaédrique et en plus justifie la présence du fer dans la composition de notre échantillon. D'autres auteurs ont trouvé que le partage des groupements hydroxyles entre le fer et l'aluminium peut déplacer cette bande aux alentours de 875 cm^{-1} [331]. La bande d'absorption à 524 cm^{-1} , 526 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al. Selon Bouras [332], toutes les liaisons de forme Si-O-M^{VI} (M^{VI}: désigne les métaux Al, Mg, Fe) ont des bandes caractéristiques situées dans l'intervalle $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. Les bandes de faibles intensités, situées à 777 cm^{-1} et 796 cm^{-1} sont caractéristiques des impuretés cristallines, particulièrement le quartz [333]. Leur intensité faible reflète la bonne purification de nos matériaux. La silice libre cristallisée (quartz) demeure observable à la bande située à 1026 cm^{-1} dans Mnt-Na-Mosta. Parfois, cette bande est difficilement mesurable où, elle est masquée par la bande de la liaison Si-O.

Les bandes d'absorption caractéristiques de montmorillonites modifiées sont résumées dans le tableau III.3. Elles sont presque les mêmes obtenues pour les montmorillonites sodiques sauf

qu'il ya des petites variations dans leurs intensités. D'autres bandes d'absorption d'intensité faible sont observées dans le domaine spectral 1200-1600 cm^{-1} . La présence des cations de nickel et de cobalt peut provoquer des changements dans les modes vibratoires des groupes fonctionnels de surface montmorillonite et entraîner la formation de nouvelles liaisons chimiques entre ces cations et les groupes fonctionnels de surface. Les bandes d'absorption caractéristiques des impuretés sont inobservables sur les différents spectres, ceci indique qu'après la modification ces impuretés sont éliminées donc les matériaux synthétisés ont une bonne pureté.

Tableau III.3. Bandes d'absorption caractéristiques des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem modifiées par les cations de nickel et de cobalt.

Bandes caractéristiques (cm^{-1})	Montmorillonite de Maghnia		Montmorillonite de Mostaganem	
	Mnt-Ni	Mnt-Co	Mnt-Ni	Mnt-Co
vibration de la liaison O-H de constitution	3619	3619	3619	3620
vibration de la liaison O-H d'eau physisorbée et vibration de la liaison Mg-O	3367	3365	3385	3365
vibration de déformation de la liaison O-H d'eau	1625	1626	1635	1625
Si-O	985 – 1112	984 - 1114	994 - 1112	988 – 1112
vibrations angulaires du groupement Al-O-H	915	914	911	913
vibrations de déformation de la liaison Si-O-Al.	532	531	524	524

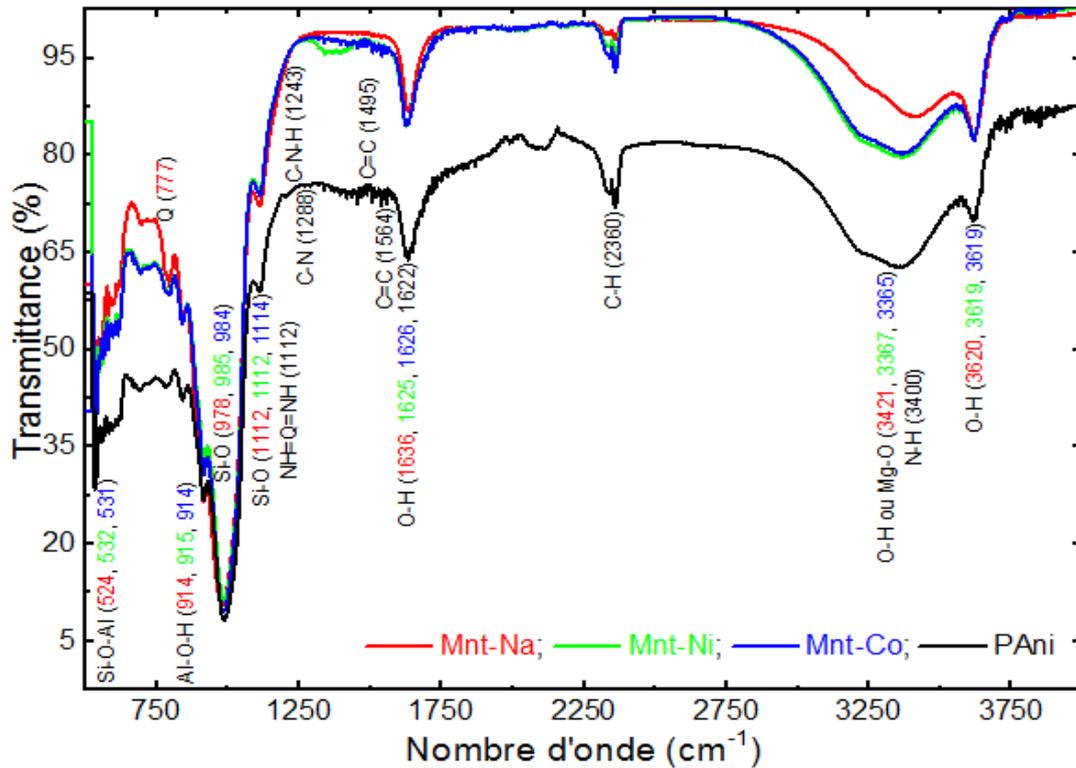


Figure III.11. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des montmorillonites de Maghnia sodique, modifiées et de la polyaniline.

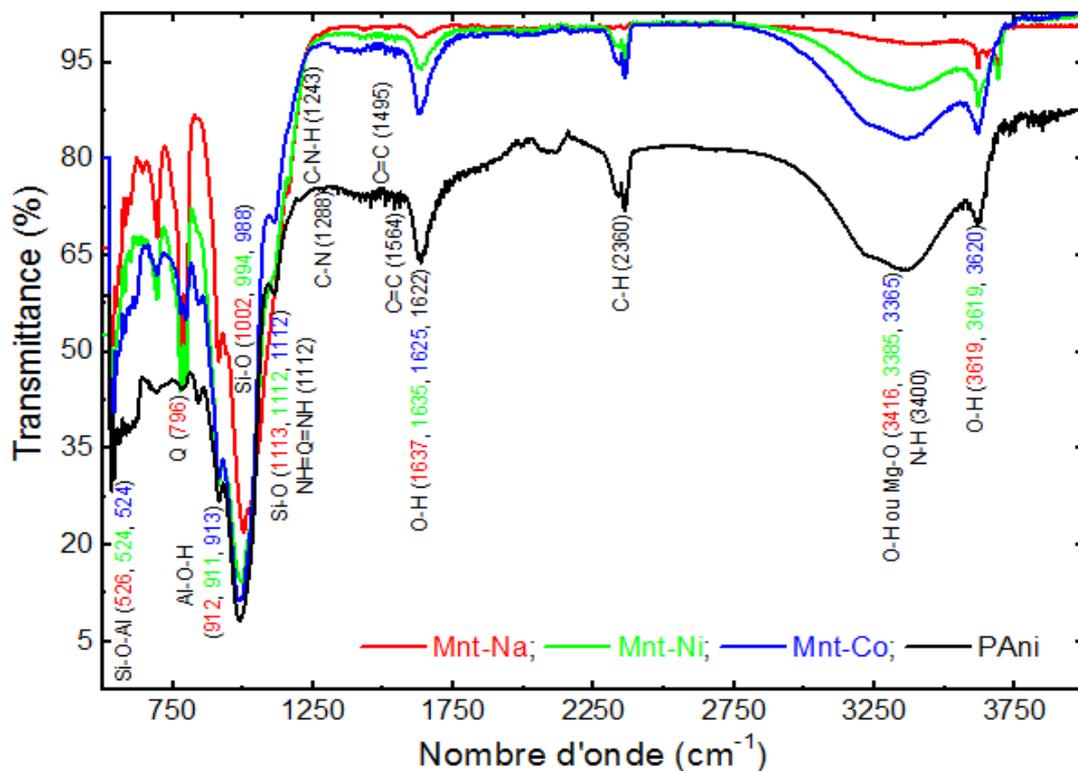


Figure III.12. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées et de la polyaniline.

➤ Nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline/montmorillonite de Mostaganem

Nous utilisons cette technique spectroscopique pour tirer trois informations principales notamment, la composition et la structure des nanocomposites synthétisés, l'état d'interaction entre la polyaniline et les nanocharges argileuses et pour vérifier l'état d'intercalation de chaînes polymères entre les couches d'argile, surtout dans le domaine spectral situé entre 1000 et 1100 cm^{-1} caractérisant le mode vibrationnel de la liaison Si-O. Tout changement dans la position de cette liaison est un indice sur l'intercalation de PANi entre les couches d'argile. Une autre étude a montré que l'argile est sensible à l'opération de l'intercalation dans le domaine 750-1350 cm^{-1} , essentiellement dans le domaine correspondant au mode de vibration hors plan de la liaison Si-O entre 1070 et 1080 cm^{-1} [334].

Les différents spectres de nanocomposites sont indiqués sur les figures III.13 et III.14. Ils sont similaires à ceux obtenus par Narayanan et ses collaborateurs dans les mêmes conditions opératoires sauf qu'ils ont utilisé un rapport aniline:oxydant de 1:1,25 au lieu de 1:1 [335]. Cette ressemblance est observée beaucoup plus dans le domaine spectral 600-2500 cm^{-1} où les bandes caractéristiques des montmorillonites sodiques et de la polyaniline sont détectés sur les spectres, dévoilant leurs présences dans la composition de nanocomposites élaborés. Sur les spectres acquis, il y a des changements dans les positions des bandes caractéristiques de la polyaniline dans les nanocomposites par rapport à la polyaniline pure, ce qui peut être dû à l'interaction entre la montmorillonite et les chaînes du PANi. Les bandes caractéristiques sont les suivants : Dans PANi-Mnt-Na-Magh et PANi-Mnt-Na-Mosta, les bandes d'absorption caractéristiques des groupes hydroxyle (liaison O-H de constitution et d'eau physisorbée) sont trouvées à 3619 cm^{-1} , 3433 cm^{-1} et à 3625 cm^{-1} , 3427 cm^{-1} respectivement. Elles sont moins intenses dans les nanocomposites en comparaison avec les montmorillonites sodiques seules, présentant la forte interaction entre ces groupes hydroxyle et la polyaniline, où ils forment des liaisons hydrogène entre eux. L'augmentation de l'intensité des bandes dans l'intervalle spectral de 3000-3500 cm^{-1} reconferme l'observation précédente. La même observation a été signalée dans autre étude [336], mais dans l'intervalle 3200-3500 cm^{-1} . Les autres bandes correspondent à la vibration de déformation de la liaison O-H d'eau des montmorillonites sodiques de Maghnia et de Mostaganem qui sont moins intenses et qui se situent à 1618 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} , respectivement. Pour les deux nanocomposites, la liaison Si-O est visible sur tous les spectres, toutefois elle est moins intense par rapport aux montmorillonites sodiques seules. D'une part, la diminution d'intensité résulte de la formation des liaisons d'hydrogène entre les protons des ions d'anilinium et l'oxygène de la liaison Si-O [336], et d'une autre

part, c'est un indice de la forte interaction entre la matrice PANi et les montmorillonites sodiques, et elle confirme l'intercalation des chaînes de la polyaniline entre les couches d'argile. Ces bandes caractéristiques ont les valeurs suivantes : Dans PANi-Mnt-Na-Magh, on trouve plusieurs bandes de vibration notamment, à 1107 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} (vibration hors plan), à 1071 cm^{-1} et 1002 cm^{-1} . Dans PANi-Mnt-Na-Mosta, on trouve ces bandes à 1105 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} (vibration hors plan), 1014 cm^{-1} et à 1006 cm^{-1} . La liaison Al-O-H est présente avec des intensités plus petites à 915 cm^{-1} , 916 cm^{-1} dans les deux nanocomposites. Les bandes caractéristiques de la polyaniline confirment qu'elle est conductrice dans PANi-Mnt-Na-Magh et PANi-Mnt-Na-Mosta, elles se situent respectivement à 1569 cm^{-1} et 1567 cm^{-1} pour les vibrations des liaisons (C=C) des cycles quinoïdes, à 1498 cm^{-1} et 1494 cm^{-1} pour les vibrations des liaisons (C=C) des cycles benzoïdes, la présence d'humidité à 1618 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} , la bande caractéristique du sel d'éméraldine à 810 cm^{-1} et 813 cm^{-1} , l'élongation de la liaison (C-N-H) à 1226 cm^{-1} et 1227 cm^{-1} , la vibration de la liaison C-N à 1280 cm^{-1} et 1282 cm^{-1} , les élongations de la liaison (C-H) à 2366 cm^{-1} et 2364 cm^{-1} et de la liaison (N-H) à 3409 cm^{-1} et 3407 cm^{-1} et le mode vibrationnel de la structure polarons ($^+\text{HN}=\text{Q}=\text{NH}^+$) formée durant l'opération de la protonation à 1116 cm^{-1} pour les deux nanocomposites.

Les mêmes remarques sont enregistrées dans les nanocomposites contenant les montmorillonites modifiées par les cations de nickel et de cobalt. Quelque soit le type de nanocomposite synthétisé, les résultats obtenus indiquent que les deux parties essentielles de PANi et de montmorillonite modifiée sont présentes du fait de, la visibilité de leurs bandes d'absorption caractéristiques (tableau III.4). Elles ont des interactions fortes entre eux en raison de la diminution de l'intensité des groupes hydroxyles, de l'augmentation de l'intensité des pics dans le domaine spectral situé entre 2800 cm^{-1} et 3500 cm^{-1} et de la diminution de l'intensité de la bande caractéristique de la liaison Si-O. Cette dernière reflète encore le succès de l'intercalation de PANi entre les couches des montmorillonites modifiées. Les bandes d'absorption caractéristiques de chaque partie sont légèrement différentes dans leurs positions et leurs intensités par rapport aux nanocomposites composés de PANi et de montmorillonites sodiques.

Tableau III.4. Bandes d'absorption caractéristiques des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia ou de Mostaganem modifiée par les cations de nickel et de cobalt.

Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)	Montmorillonite de Maghnia		Montmorillonite de Mostaganem	
	PAni-Mnt-Ni	PAni-Mnt-Co	PAni-Mnt-Ni	PAni-Mnt-Co
Vibration de la liaison O-H de constitution	3618	3619	3620	3619
Vibration de la liaison O-H d'eau physisorbée et vibration de la liaison Mg-O	3426	3421	3421	3421
Vibration de déformation de la liaison O-H d'eau	1616	1617	1617	1618
Si-O	1110, 1056, 1034 et 1070 (hors de plan)	1111, 1002, 1050 et 1069 (hors de plan)	1105, 1058, 1021 et 1069 (hors de plan)	1126, 1068, 1041 et 1083 (hors de plan)
Vibrations angulaires du groupement Al-O-H	914	910	908	908
Vibration de la liaison (C=C) des cycles quinoïdes	1570	1569	1569	1565
Vibration des liaisons (C=C) des cycles benzoïdes	1496	1498	1498	1498
Mode vibrationnel de la structure (⁺ HN=Q=NH ⁺)	1117	1113	1111	1117
Sel d'éméraldine	810	813	813	811
Elongation de la liaison (C-N-H)	1228	1232	1232	1233
Vibration de la liaison (C-N)	1282	1282	1280	1284
Elongation de la liaison (C-H)	2364	2361	2363	2364
Elongation de la liaison (N-H)	3407	3407	3404	3407

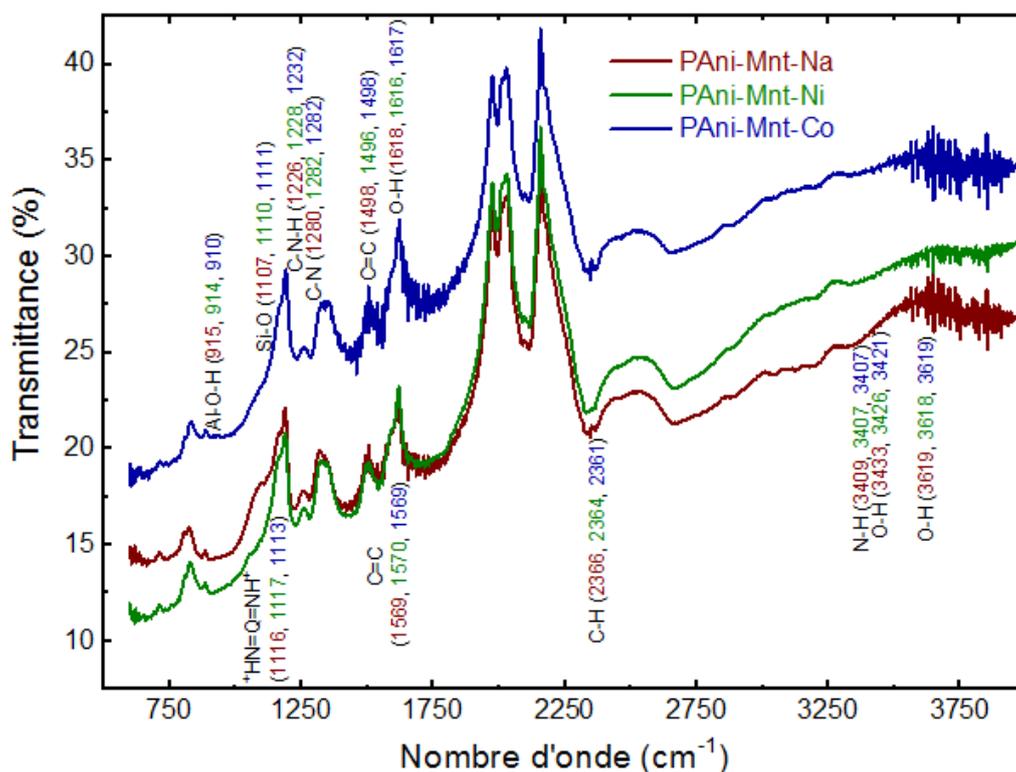


Figure III.13. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée.

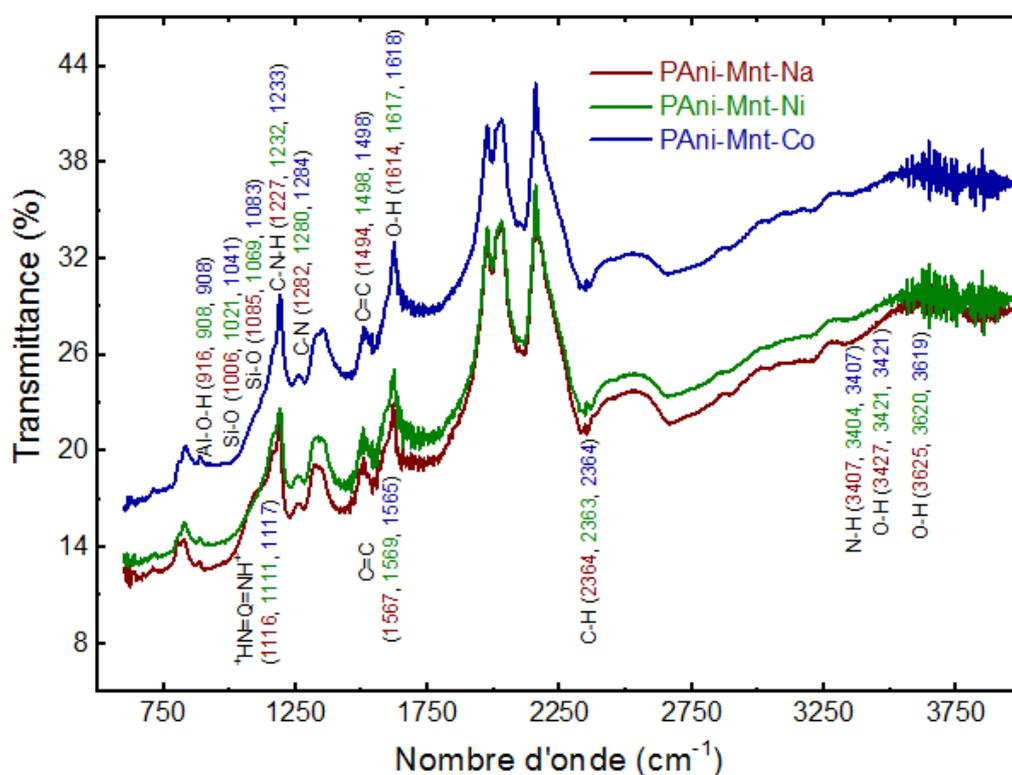


Figure III.14. Spectres infrarouge à transformé de Fourier des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée.

III.2.3. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Grâce à cette technique de caractérisation, nous avons obtenu plus de détails sur les propriétés structurales et optiques de nos nanocomposites synthétisés. En effet, nous avons utilisé cette technique car elle offre des informations précieuses telles que, l'étendue de la conjugaison de la polyaniline pure synthétisée, les interactions entre PANi et la montmorillonite, conclure son état de protonation/déprotonation et déduire l'énergie de gap (E_g) de nos échantillons. Cette dernière donne des indications sur la variation de la conductivité électrique et nous permet de suivre les propriétés d'absorption optique de ces nanomatériaux hybrides. La figure III.15 représente les différents spectres UV-Visible des nanocomposites et de la polyaniline pure dissous dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), et la figure III.16 indique les spectres UV-Vis des montmorillonites analysées à l'état solide sans dissolution. Les données sont collectées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Specord 210 plus Analytik jena. Le balayage spectral a été fait à partir d'une longueur d'onde de 250 nm à 800 nm pour la polyaniline et les nanocomposites et dans l'intervalle de 190-800 nm pour les argiles.

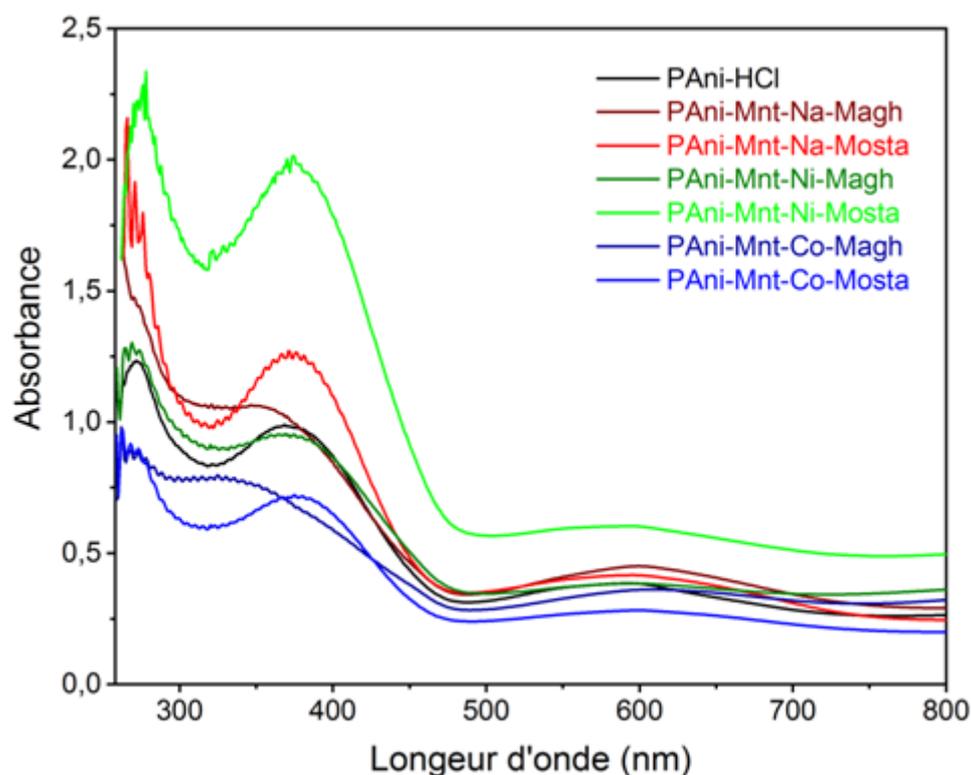


Figure III.15. Spectres UV-Visible de la polyaniline et de nanocomposites dissous dans DMSO.

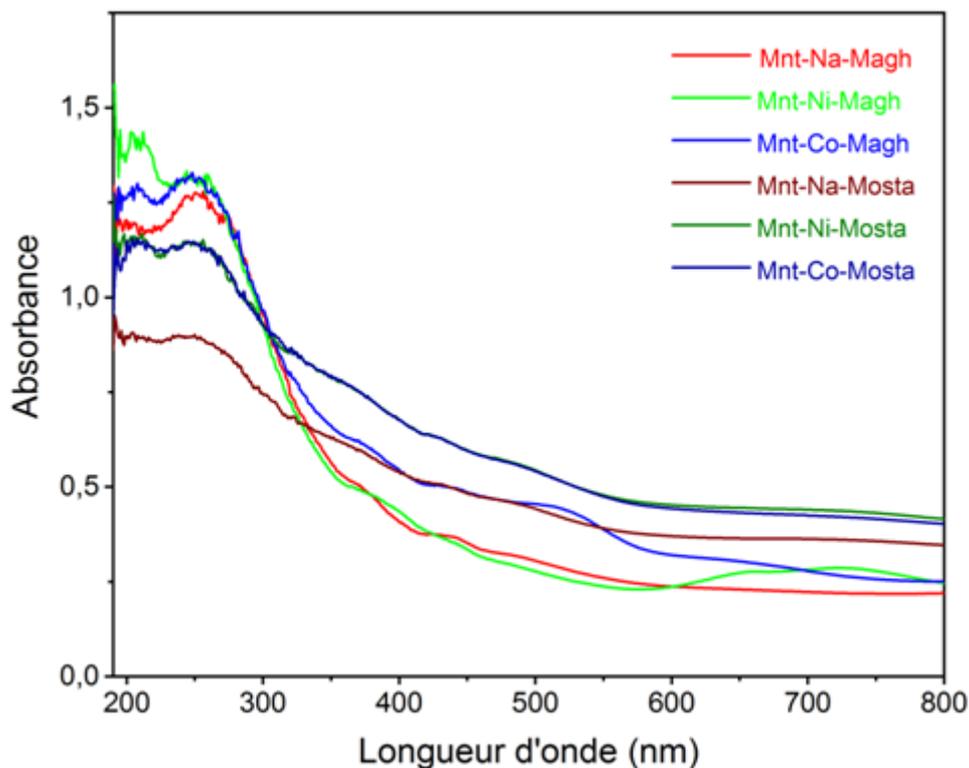


Figure III.16. Spectres UV-Visible des montmorillonites sodiques et modifiées.

Tous les spectres exposent trois bandes d'absorption, caractérisant la matrice PANi avec des changements mineurs dans les positions de ces bandes dans les nanocomposites. Ces changements distinguent un échantillon de l'autre et indiquent qu'il y a des interactions entre la polyaniline et la montmorillonite modifiée. Les pics caractéristiques de chaque échantillon sont indiqués dans le tableau III.5. Le pic caractéristique situé entre 260 nm et 280 nm est attribué à la transition $\pi-\pi^*$ qui est due à l'excitation de l'azote de cycles benzénoïdes [337]. Le pic entre 320 nm et 375 nm est attribué à la transition de cycles benzénoïdes dans la chaîne principale [338]. En outre, il correspond à la transition de la bande de polarons et aux excitations polarons/bipolarons [339, 340]. Le pic situé entre 570 nm et 650 nm est attribué à la transition $\pi-\pi^*$ de cycles quinoïdes de la chaîne principale [341], tous ces pics détectés indiquent que la polyaniline est à l'état dopé [337]. L'excitation de cycles benzénoïdes aux cycles quinoïdes est attribuée aux bandes d'absorption situées entre 570 nm et 650 nm [342]. D'après ces valeurs, on déduit que la matrice polymère de la polyaniline est sous forme de sel d'émeraldine c'est-à-dire, elle est conductrice et protonnée. Les spectres des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées présentent des bandes fortes dans l'intervalle spectrale 245-250 nm (tableau III.5). Elles sont attribuées aux transitions de transfert de charge pour le fer (Fe^{3+}) présent dans la couche octaédrique de ces matériaux

[343]. Autres bandes sont clairement visibles sur les spectres des montmorillonites modifiés par les cations de nickel et de cobalt à des bandes d'absorption entre 204 nm et 210 nm, représentant les transitions électroniques des cations de nickel et de cobalt qui sont incorporés dans la structure de montmorillonites par la formation des liaisons de coordination.

Tableau III.5. Pics caractéristiques de la polyaniline, des montmorillonites et des nanocomposites synthétisés.

Phases	Echantillon	Longueur d'onde (nm)
Polymère	PAni-HCl	272 - 368 – 593
Montmorillonite de Maghnia	Mnt-Na	250
	Mnt-Ni	247 – 204
	Mnt-Co	248 – 207
	PAni-Mnt-Na	270 - 347 – 599
	PAni-Mnt-Ni	268 - 368 – 594
	PAni-Mnt-Co	267 - 324 – 610
Montmorillonite de Mostaganem	Mnt-Na	249
	Mnt-Ni	246 – 210
	Mnt-Co	247 – 209
	PAni-Mnt-Na	271 - 371 – 596
	PAni-Mnt-Ni	275 - 374 – 591
	PAni-Mnt-Co	268 - 375 – 599

La détermination de l'énergie de gap (bande interdite) a été effectuée à l'aide de la relation de Tauc. La représentation graphique de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie ($h\nu$) (figures III.17-19), et à partir de l'extrapolation de la partie linéaire, la courbe pour $(\alpha h\nu)^2 = 0$ a donné une meilleure linéarité en comparaison avec la partie linéaire de la courbe pour $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. Les valeurs de l'énergie de gap de la polyaniline dopée, des nanocomposites et des montmorillonites sont indiquées dans le tableau III.6, elles correspondent à la transition $\pi-\pi^*$.

Tableau III.6. Energie de gap des nanocomposites, polyaniline et montmorillonites.

Phases	Echantillon	Eg (eV)
Polymère	PAni-HCl	2.75
	Mnt-Na	3.60
Montmorillonite de Maghnia	Mnt-Ni	3.70
	Mnt-Co	3.70
	PAni-Mnt-Na	2.74
	PAni-Mnt-Ni	2.66
	PAni-Mnt-Co	2.72
Montmorillonite de Mostaganem	Mnt-Na	3.45
	Mnt-Ni	3.60
	Mnt-Co	3.53
	PAni-Mnt-Na	2.79
	PAni-Mnt-Ni	2.73
	PAni-Mnt-Co	2.74

Une fois que la polyaniline est intercalée entre les couches des montmorillonites modifiées, deux phénomènes distincts sont observés. Le premier est une diminution de la conductivité électrique qui correspond à une énergie de gap plus grande, et le deuxième phénomène le plus surprenant est l'augmentation de la conductivité de certains nanocomposites par rapport à la polyaniline seule. Les cations situés dans l'espace interfoliaire ayant différentes tailles et densités de charge sont capables de provoquer un changement de la structure électronique du PAni de manière différente d'un type de cation à un autre et par conséquent, influencer les propriétés électroniques du nanocomposite synthétisé et donc la valeur de l'énergie de gap. L'augmentation de la conductivité électrique de PAni-Mnt-Na-Magh, PAni-Mnt-Ni-Magh, PAni-Mnt-Co-Magh et PAni-Mnt-Ni-Mosta, PAni-Mnt-Co-Mosta est due à certains facteurs dont, la distribution uniforme du PAni dans les couches d'argile, la structure ordonnée de la polyaniline (bien confinée entre les couches d'argile) [344], la conjugaison intensive présente dans la chaîne de la polyaniline [345], le taux de la polyaniline intercalée (pas trop important). Ceci permet d'éviter la déformation des chaînes polymères et la formation des agglomérations. Bien que la conductivité ionique exprimée dans la formule ci-dessous [346], soit petite par rapport à la conductivité électrique du polymère, elle peut affecter les valeurs

de la conductivité globale du nanocomposite synthétisé grâce à la charge, la concentration et la mobilité importante des cations modifiants.

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (III.3)$$

Avec

σ : conductivité ionique

n_i : Concentration de porteurs de charge

q_i : charge électrique

μ_i : mobilité

La possibilité de la formation d'une voie ionique de cations à travers les espaces intercalaires des nanocharges argileuses avec la bonne mobilité de ces cations et leur concentration convenable, ont contribué dans l'augmentation de la conductivité électrique globale du nanocomposite.

La diminution de la conductivité électrique globale du nanocomposite PANi-Mnt-Na-Mosta peut être expliquée par les fortes interactions de Coulomb entre la polyaniline et la montmorillonite [347]. La formation de plus de liaisons Si-O de la montmorillonite pourrait affecter la délocalisation sur les chaînes de la polyaniline. D'autres facteurs peuvent conduire à ce phénomène dont, la formation des petites fractions possibles agglomérées et plus de désordre de chaînes PANi. L'exfoliation de la montmorillonite dans la matrice de la polyaniline peut introduire des niveaux d'énergie supplémentaire dans la bande interdite, conduisant à l'augmentation de l'énergie de gap effective.

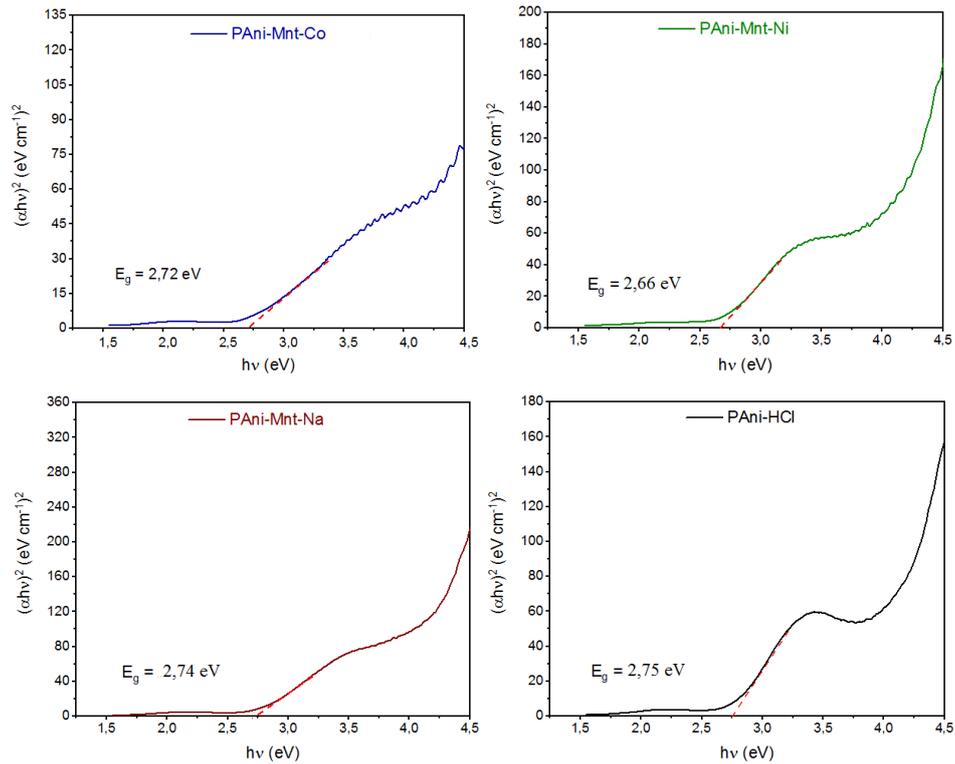


Figure III.17. Energie de gap de la polyaniline et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée déterminée à l'aide du tracé de Tauc.

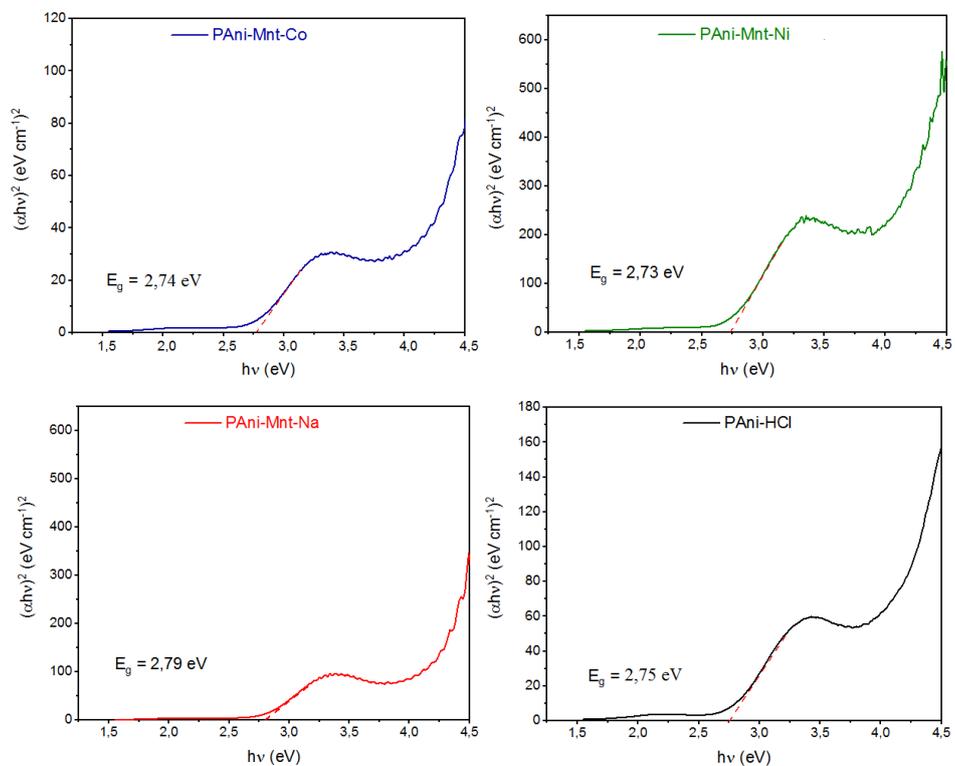


Figure III.18. Energie de gap de la polyaniline et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée déterminée à l'aide du tracé de Tauc.

correspondant à l'élimination d'eau physisorbée. La masse des groupes hydroxyles décomposés thermiquement (déshydroxylation) a été de 4.25 %, 4.4 % respectivement. Des pertes de masse d'eau plus importantes ont été détectées sur les thermogrammes des montmorillonites modifiées, elles sont dues au processus d'échange cationique. Sur les thermogrammes de Mnt-Ni-Magh, Mnt-Ni-Mosta, Mnt-Co-Magh, Mnt-Co-Mosta, le premier évènement thermique a une perte de masse de 9.11 %, 4.65 %, 9.14 %, 3.86 % respectivement. La décomposition thermique des groupes hydroxyles correspondante au deuxième évènement thermique a été traduite par une perte de masse de 5.79 %, 2.01 %, 5.39 %, 5.07 %, respectivement. A l'exception des autres échantillons, Mnt-Ni-Mosta présente un petit gain de masse de 0.52 % à haute température due probablement à la réaction entre les molécules d'eau restantes et la structure minérale de la montmorillonite. Ces résultats ont montré la stabilité thermique de ces matériaux argileux, et cela est démontré par le pourcentage de la décomposition thermique, qui n'a pas dépassé 15 % pour l'échantillon le plus dégradé parmi tous les échantillons. L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage confirme ces résultats où, plusieurs endothermes sont observés sur les thermogrammes DSC dans des températures conformes aux intervalles de températures de l'analyse ATG. Ces observations affirment que l'élimination de l'eau a été faite en plusieurs étapes, elle revient à la structure multicouche d'hydratation de la montmorillonite. Dans Mnt-Na-Magh et Mnt-Na-Mosta, les températures correspondant à la perte d'eau physisorbée observée sont 67 °C, 130 °C et à 62 °C, 106 °C, respectivement. Les températures correspondant à la déshydroxylation sont 743 °C et à 590 °C, respectivement. Les montmorillonites modifiées ont des pertes de masses représentés par des endothermes, correspondant à la perte d'eau physisorbée et à la déshydroxylation aux températures de 55 °C, 138 °C et 699 °C dans Mnt-Ni-Mosta, dans Mnt-Ni-Magh à 53 °C, 158 °C et 707 °C, dans Mnt-Co-Mosta à 59 °C, 126 °C, 209 °C et 586 °C et dans Mnt-Co-Magh à 53 °C, 150 °C, 203 °C et 714 °C. La polyaniline pure et tous les nanocomposites présentent trois stades de perte de masse. Ils ont des thermogrammes ATG de forme similaire qui reflète la prédominance de PANi dans les nanocomposites. Le premier, le deuxième et le troisième évènement thermique sont observés selon de matériau dans l'intervalle des températures de 50-150 °C, 150-350 °C et au-delà de 350 °C, respectivement. Ils correspondent respectivement aux pertes de masse d'eau, du dopant et à la dégradation de chaînes de la polyaniline [349]. Les pertes de masse enregistrées pour PANi pure, correspondant aux évènements thermiques précédents ont été de 20.30 %, 12 %, 20.98 % avec un totale de 53.28 %. Tous les nanocomposites dévoilent une bonne amélioration des propriétés thermiques par rapport à la polyaniline pure du fait de l'ajout de petite fraction de

montmorillonite. Le totale de perte de masse dans PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Ni-Magh, PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Na-Mosta, PANi-Mnt-Ni-Mosta, PANi-Mnt-Co-Mosta a été de 39.7 %, 41.93 %, 42.81 %, 39.35 %, 39.92 %, 41.11 %, respectivement. Les thermogrammes DSC illustrent les différents processus endothermiques et exothermiques produits au cours de l'augmentation de la température des nanocomposites synthétisés. La perte de masse d'eau physisorbée et la déshydroxylation de la structure de nanocharge de la montmorillonite sont détectés aux alentours de 100 °C et à haute température à partir de 450 °C. Ces endothermes sont observés à 57 °C pour PANi pure, à 52 °C et 477 °C pour PANi-Mnt-Na-Mosta, à 54 °C et 483 °C pour PANi-Mnt-Na-Magh, à 53 °C et 527 °C pour PANi-Mnt-Ni-Mosta, à 52 °C et 492 °C pour PANi-Mnt-Ni-Magh, à 54 °C et 493 °C pour PANi-Mnt-Co-Mosta, à 54 °C et 501 °C pour PANi-Mnt-Co-Magh. L'endotherme observé dans l'intervalle de température 150 °C et 180 °C est attribuée à l'évaporation du HCl dopant. La même remarque a été signalée dans une autre étude [350]. Ce processus a lieu dans les échantillons précédents aux températures 177 °C, 162 °C, 165°C, 154 °C, 155 °C, 156 °C, 161 °C, respectivement. Dans l'intervalle de température 200 °C jusqu'à 265 °C un exotherme de large pic est clairement visible sur tous les thermogrammes DCS des nanocomposites et de PANi pure, il est associé aux processus de la dégradation et/ou la réticulation de la polyaniline aux températures 262 °C, 268 °C, 264 °C, 256 °C, 254 °C, 253°C, 263 °C, respectivement. Cet exotherme reflète également les interactions interchaînes entre la polyaniline et les montmorillonites. La perte de masse observée entre 325 °C et 345 °C dans tous les échantillons est attribuée aux pertes du dopant et à la dégradation des oligomères PANi. A partir de ces dernières températures une grande perte de masse a été enregistrée et due probablement à la décomposition du squelette de la polyaniline à des températures supérieures à 600 °C où, des endothermes sont observés. Nos résultats sont en accord avec une autre étude dans laquelle, la décomposition thermique de PANi a été observée à partir d'une température proche de 400 °C [351]. La température de la transition vitreuse (T_g) de la polyaniline déterminée à partir de la courbe DSC est de 115 °C. Le renforcement de la matrice PANi en présence de nanocharge de montmorillonite a donné plus de stabilité thermique aux nanocomposites synthétisés où, leur température de transition vitreuse a augmenté significativement tels que, T_g de PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Na-Mosta, PANi-Mnt-Ni-Magh, PANi-Mnt-Ni-Mosta, PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Co-Mosta ont été de 128 °C, 133°C, 125 °C, 126 °C, 126 °C, 128 °C respectivement. Ces résultats indiquent que les nanocharges des montmorillonites ont apporté plus de rigidité à la structure de la polyaniline et moins de mobilité aux chaînes de ce polymère.

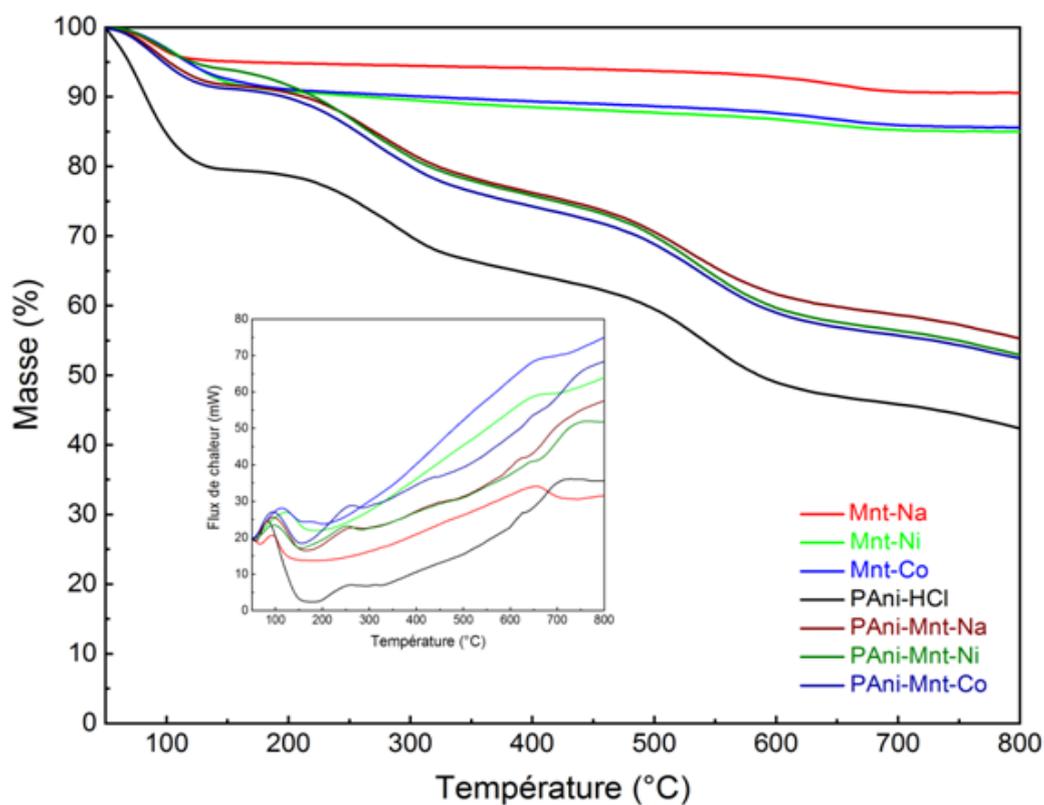


Figure III.20. Courbes ATG et DSC des montmorillonites de Maghnia sodique, modifiées, de la polyaniline et nanocomposites de leur combinaison.

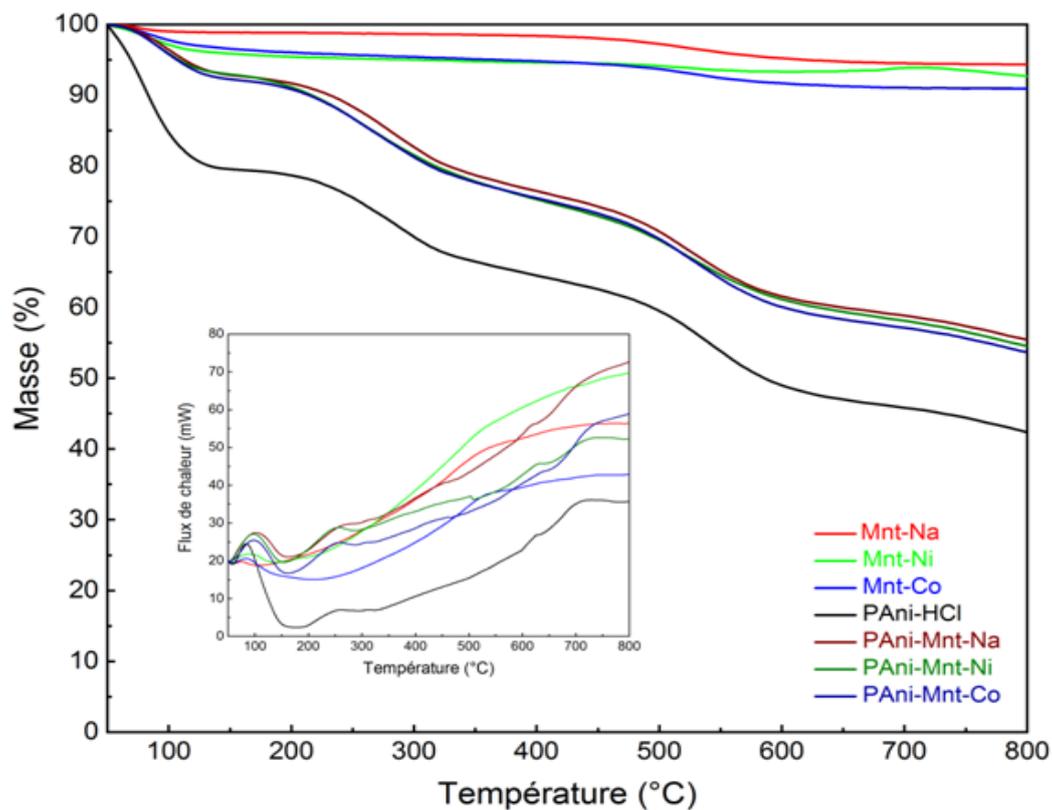


Figure III.21. Courbes ATG et DSC des montmorillonites de Mostaganem sodique, modifiées, de la polyaniline et nanocomposites de leur combinaison.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons illustré la préparation subdivisée en deux procédures de purification et de modification par échange cationique de deux types d'argile de la famille des smectites qui sont des bentonites de Maghnia et de Mostaganem. Nous avons décrit également l'élaboration du polymère de polyaniline et les matériaux hybrides organique-inorganique, sous forme de nanocomposites de polyaniline/montmorillonite préparés par méthode chimique de polymérisation in situ.

Les techniques de caractérisations de ces matériaux ont conduit aux résultats suivants :

- Les bentonites de Maghnia et de Mostaganem sont bien purifiées et modifiées, ce qui a été déduit à partir d'analyses DRX et IRTF. Les particules argileuses ont des cristallites de taille nanométrique, les changements constatés dans les intensités de bandes IRTF, les intensités de pics DRX, la disparition et l'apparition de quelques nouvelles raies, confirment le succès de l'opération de la purification et la modification de ces matériaux en présence de nickel et de cobalt.
- Les techniques de caractérisations DRX, IRTF et UV-Vis montrent le succès de la préparation des nanocomposites et de la polyaniline pure par oxydation chimique du monomère d'aniline. PANi est à l'état amorphe, conducteur et sa taille est à l'échelle nanométrique.
- L'ajout de petite fraction de montmorillonite à la matrice de la polyaniline a donné plusieurs améliorations structurelles et une stabilité thermique variée d'un nanocomposite à un autre. Ces résultats sont déduits à partir des analyses DRX, IRTF, UV-Vis, ATG, DSC, où plusieurs changements ont été détectés dans l'intensité des pics DRX, dans l'intensité et la position de quelques bandes d'absorption caractéristiques sur les spectres IRTF. L'effet des nanocharges argileuses sur la propriété barrière des nanocomposites est traduit par la variation de leur conductivité et l'énergie de gap.

Chapitre IV

Etude texturale

Ce chapitre est la suite des techniques de caractérisation. Il présente les résultats de caractérisation de texture de nos échantillons synthétisés y compris, la détermination de la surface spécifique, l'état de la porosité, la taille de particules argileuses, la morphologie et la quantification élémentaire de chaque matériau.

IV.1. Introduction

L'analyse texturale de différents matériaux synthétisés est cruciale dans le but d'évaluer leur performance photocatalytique dans la réaction de la photodécoloration de la solution de méthyl orange. Elle permet d'optimiser l'efficacité des matériaux adsorbants, catalytiques et photocatalytiques dans la dégradation de nombreux polluants.

IV.2. Caractérisation de texture de matériaux inorganiques et hybrides synthétisés

Dans cette partie de notre travail, nous présentons et discutons les résultats des analyses texturales des différents matériaux synthétisés qui nous ont permis d'évaluer et de comprendre l'effet du processus de la modification sur la texture de la surface de matériaux argileux, de la polyaniline pure et des nanocomposites après la combinaison de l'argile et PANi à l'échelle moléculaire.

IV.2.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Avec le développement constaté dans le domaine de la nanotechnologie, les matériaux argileux de taille nanométrique sont largement exploités dans la dernière décennie pour synthétiser des nanomatériaux, surtout dans l'élaboration de nanocomposites polymère/argile. La taille des particules argileuses et leurs distributions ont été mesurées à l'aide d'un instrument de la gamme Zetasizer de type Malvern Panalytical. Il se base sur une technique analytique, appelée diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les figures IV.1 et IV.2 représentent la distribution de taille (rayon hydrodynamique) des particules des montmorillonites sodiques et modifiées de Maghnia et de Mostaganem, respectivement. Toutes les montmorillonites ont une taille nanométrique clairement visible sur les figures correspondantes qui montrent le pourcentage d'intensité de la lumière diffusée par la contribution de différentes tailles de particules dans l'échantillon analysé. Il faut noter que ces matériaux sont issus de la purification de bentonites brutes comportant plusieurs types d'impuretés. Après l'opération de l'homoionisation sodique, il existe encore de petites fractions d'impuretés du fait du large pic détecté pour les deux échantillons de Mnt-Na-Magh et Mnt-Na-Mosta. En effet, tous nos échantillons sont à l'échelle submicronique (1-2 μm), suggérant qu'ils ont une forme de particules primaires. La plus part de nos échantillons montrent une distribution monomodale (figures IV.1 et IV.2). Mnt-Na-Magh a une taille nanométrique, vu qu'un seul pic de grande intensité a été observé, correspondant aux

nanoparticules de rayon moyen de 130.8 nm. La taille moyenne des particules de Mnt-Ni-Magh et Mnt-Co-Magh est également à l'échelle nanométrique quoiqu'elles aient un rayon hydrodynamique plus grand de valeurs 1112 nm et 1370 nm respectivement. Cette augmentation dans la taille des particules en comparaison avec Mnt-Na-Magh est attribuée à l'augmentation de l'espace intercalaire. D'autre part, c'est un indicateur de succès de la modification d'argiles réalisée en bénéficiant de la propriété d'échange cationique de ces matériaux. La même observation a été enregistrée dans Mnt-Ni-Mosta et Mnt-Co-Mosta qui ont une taille moyenne de particules de 339 nm et 765 nm, respectivement tandis que, Mnt-Na-Mosta comporte des particules de rayon hydrodynamique moyen de 657.7 nm. Ces différences de tailles des particules d'argiles sont liées à la composition chimique de différents échantillons [352], leur degré de gonflement influencé par la nature des cations échangeables (monovalent ou divalent) [353], et le niveau d'interaction d'argile avec l'eau utilisée dans la dispersion de ces matériaux argileux. Généralement, la bentonite et la montmorillonite ont un diamètre hydrodynamique de 3040 ± 660 nm et 1600 ± 60 nm respectivement [354]. Nos échantillons ont un diamètre hydrodynamique situé entre ceux de la bentonite et de la montmorillonite, indiquant que nos échantillons sont riches en montmorillonite. Ce minéral est le plus dominant dans la composition minéralogique des bentonites utilisées dans notre étude. Dans un autre travail, la taille des particules de la montmorillonite sodique est aux alentours de 500 nm de diamètre médian [355]. Cela réaffirme que la taille des nanoparticules d'argile est variable en fonction de la composition chimique, du niveau de gonflement et de l'agrégation et de la floculation.

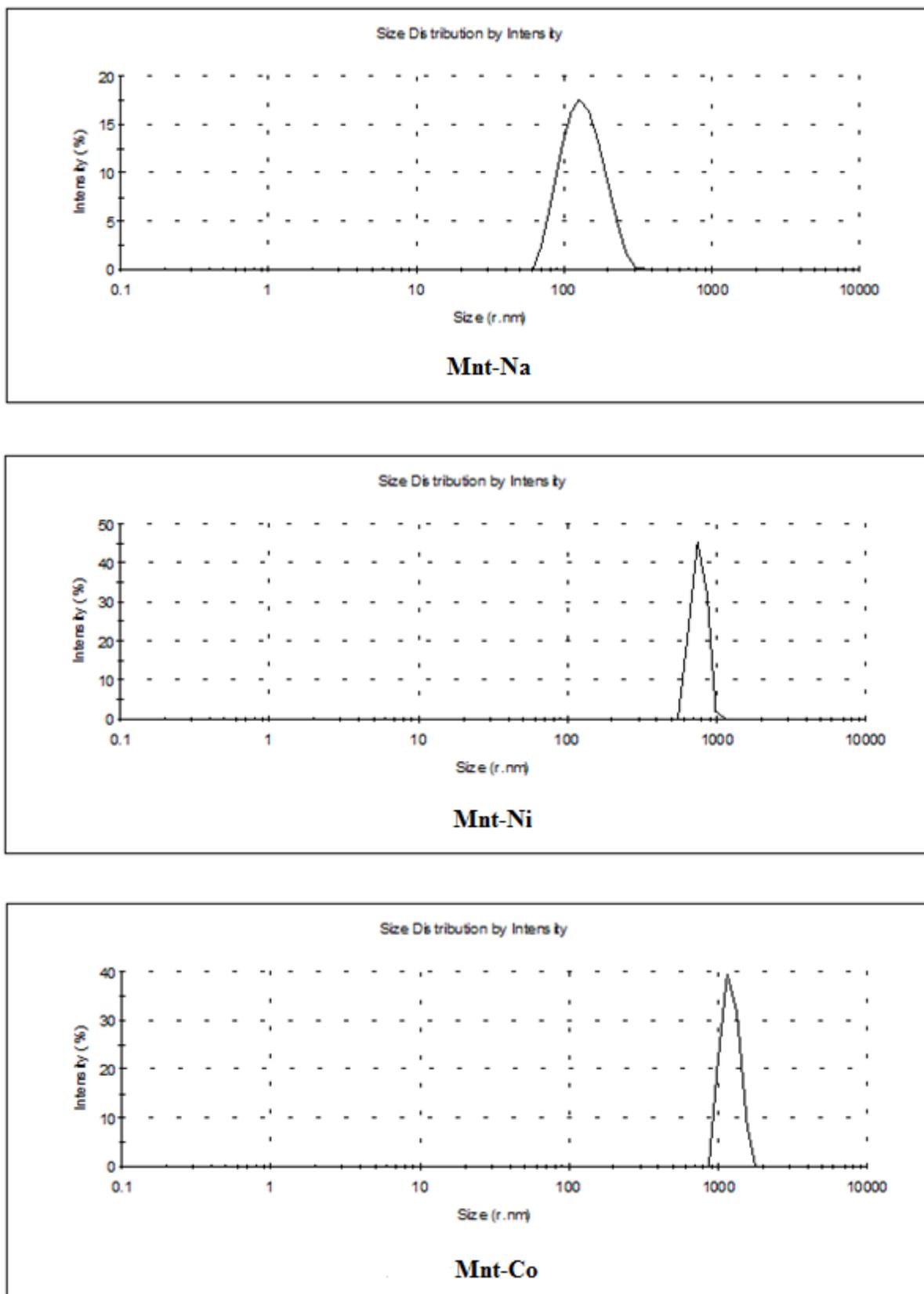


Figure IV.1. Distribution de taille des particules des montmorillonites de Magnesia sodique et modifiées déterminée selon la méthode DLS.

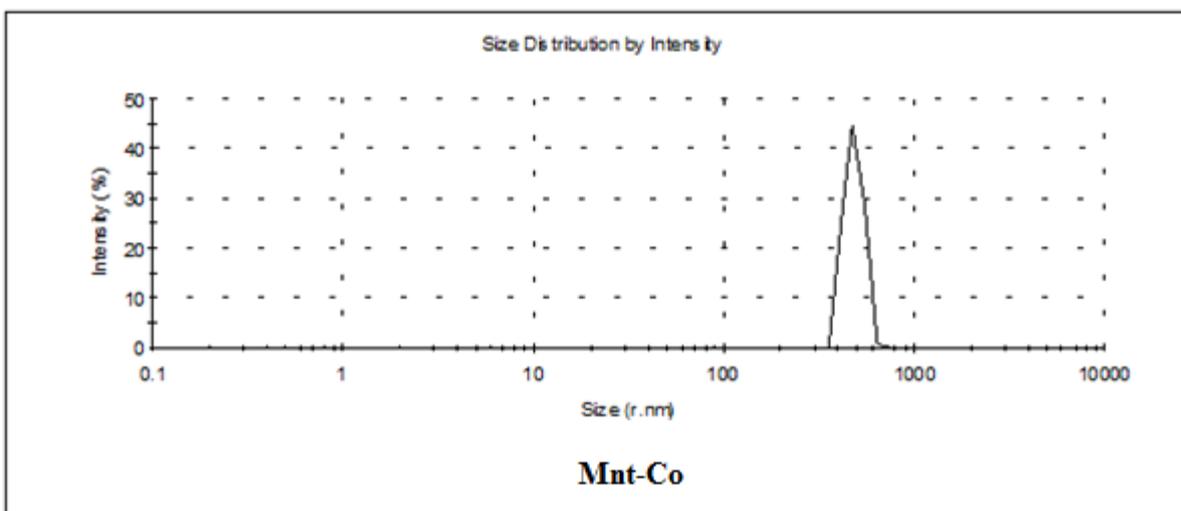
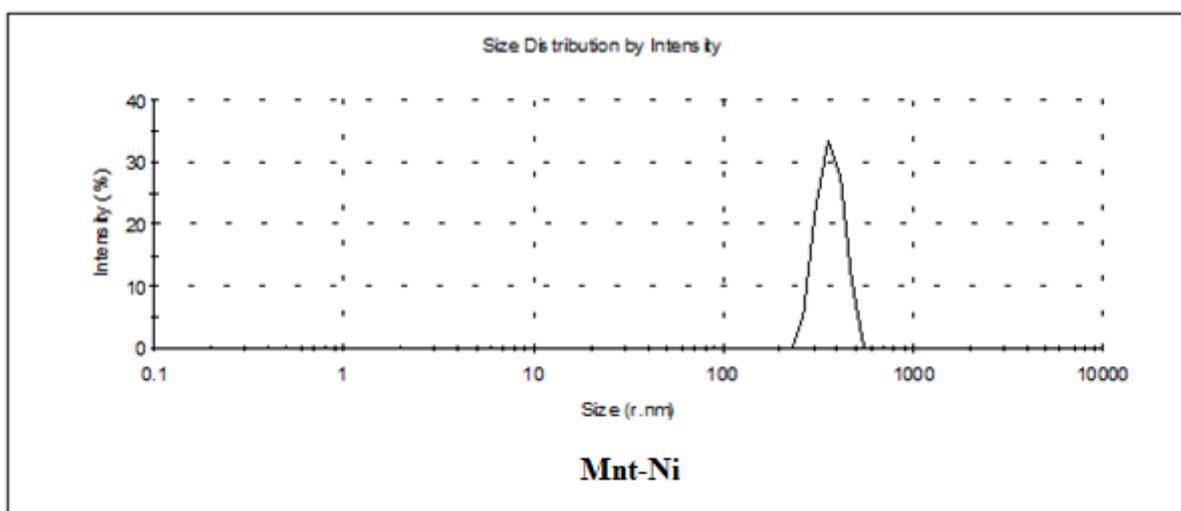
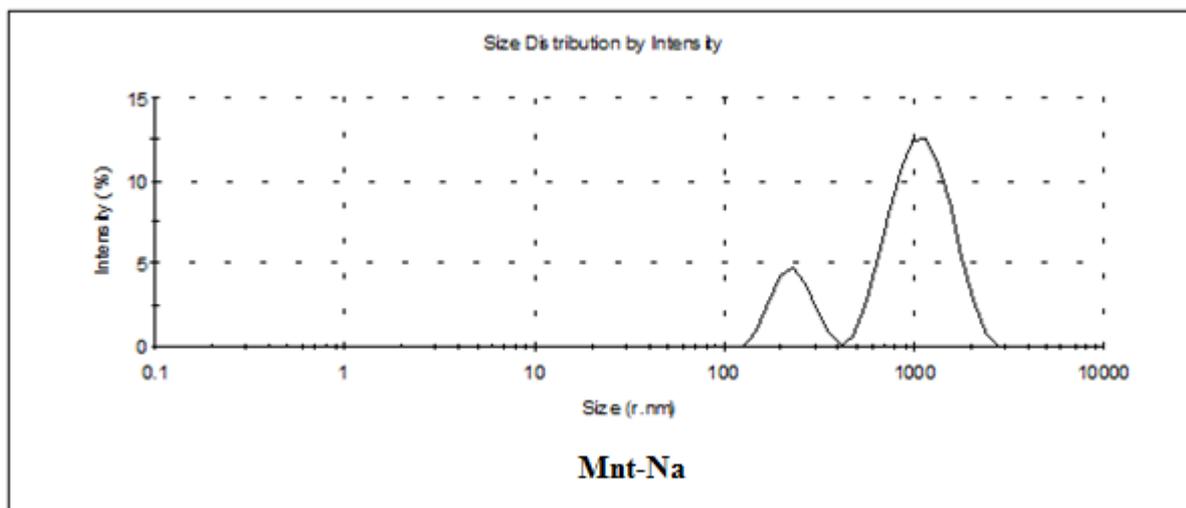


Figure IV.2. Distribution de taille des particules des montmorillonites de Mostaganem sodique et modifiées déterminée selon la méthode DLS.

IV.2.2. Microscopie Electronique à Balayage couplée à la Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS)

La technique de caractérisation de microscopie électronique à balayage a été utilisée dans notre étude afin d'observer l'état de la surface de nos divers échantillons notamment, la morphologie, l'homogénéité ou l'hétérogénéité et aussi pour vérifier la présence de la nanocharge argileuse de montmorillonite en combinaison avec la matrice polyaniline dans les nanocomposites. Les analyses ont été effectuées sur un microscope de grande résolution de type Thermo scientific Quattro. Il nous a donné des images de haute résolution avec différents agrandissements des surfaces des échantillons préparés ($\times 6500$, $\times 8000$ et $\times 15000$). L'identification des éléments chimiques présents dans nos échantillons a été réalisée à travers l'utilisation de la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS). Cette technique est incapable de détecter et de quantifier les éléments légers tels que l'hydrogène et le lithium. Les résultats obtenus sont mesurés en utilisant le même appareil de type Thermo scientific Quattro de grande résolution, et sont collectés à l'aide d'un système numérique de haute performance de la marque EDAX APEX et du détecteur de la gamme Octane Elect Plus. Un bombardement des différents échantillons a été fait par un faisceau d'électrons d'énergie comprise entre 3 eV et 30 eV pour l'émission de rayons X caractéristique des éléments constituant de chaque matériau.

➤ **Polyaniline**

D'après le micrographe de la polyaniline (Figure IV.3), il apparaît que PANi pure montre une structure spongieuse, reflétant la grande porosité de ce polymère conducteur synthétisé. Il présente une texture homogène et lisse. Sa structure est granulaire et sa morphologie comporte plusieurs parties agglomérées de granules non uniformes. Sur le micrographe de plus grand agrandissement, une formation grumeleuse est clairement visible, elle est due probablement à la forte agglomération des granules de la polyaniline.

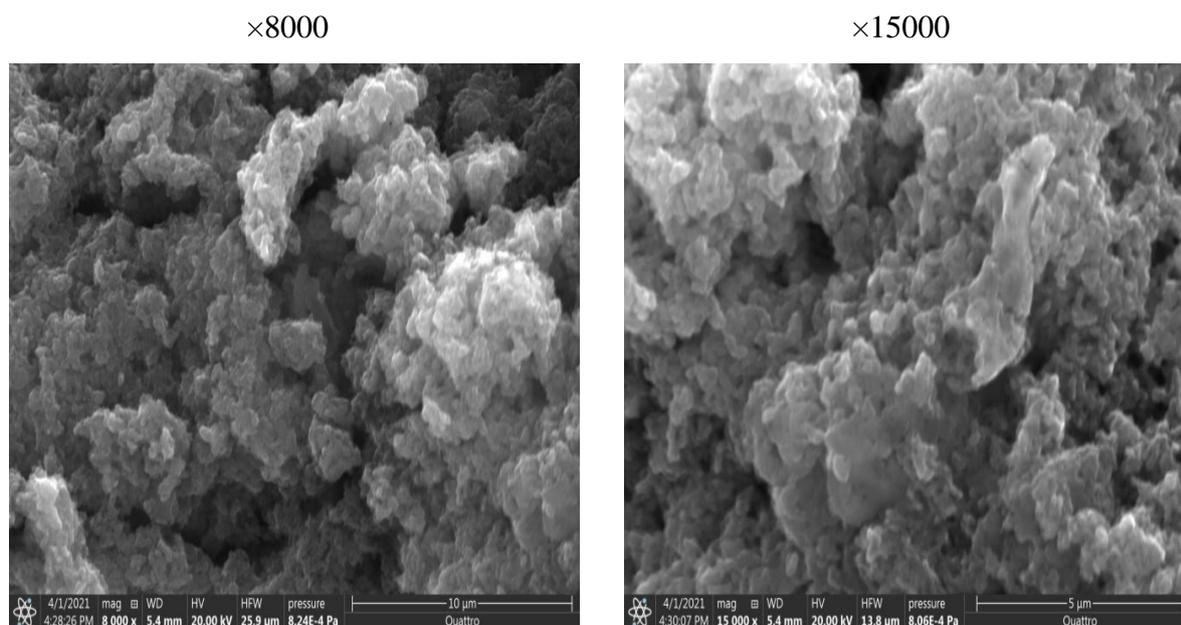


Figure IV.3. Micrographes MEB de la polyaniline dopée par 1 M HCl avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$.

Le spectre EDS de la polyaniline est représenté sur la figure IV.4. Il indique qu'elle est sous forme de sel d'émeraldine (conducteur) vu la présence d'un pic intense de contre ion (Cl^-) ayant un pourcentage massique de 2.46 %. Les éléments chimiques constituant de la polyaniline tels que, le carbone et l'azote sont présents avec des taux majoritaires de 68.79 % et 12.41 % respectivement, ce qui montre le succès de la synthèse de la polyaniline (tableau IV.1). A cause de la légèreté de l'hydrogène, sa détection est impossible par cette méthode de caractérisation. La détection du soufre (2.62 %) peut provenir de plusieurs sources notamment, qu'il soit un sous produit de la réaction redox entre l'agent oxydant de persulfate d'ammonium et les monomères d'aniline ou qu'il existe sous forme d'impuretés de soufre ou de sulfate d'ammonium dans la composition de l'agent oxydant de persulfate d'ammonium. Ces impuretés peuvent se mélanger avec la polyaniline synthétisée. La détection de l'oxygène revient probablement à la présence de groupes hydroxyle (OH) en raison de la présence de traces d'eau sous forme d'humidité, ou également à sa libération à partir de persulfate d'ammonium lors de l'opération d'oxydation, où certains atomes d'oxygène peuvent être incorporés dans PANi-HCl synthétisée.

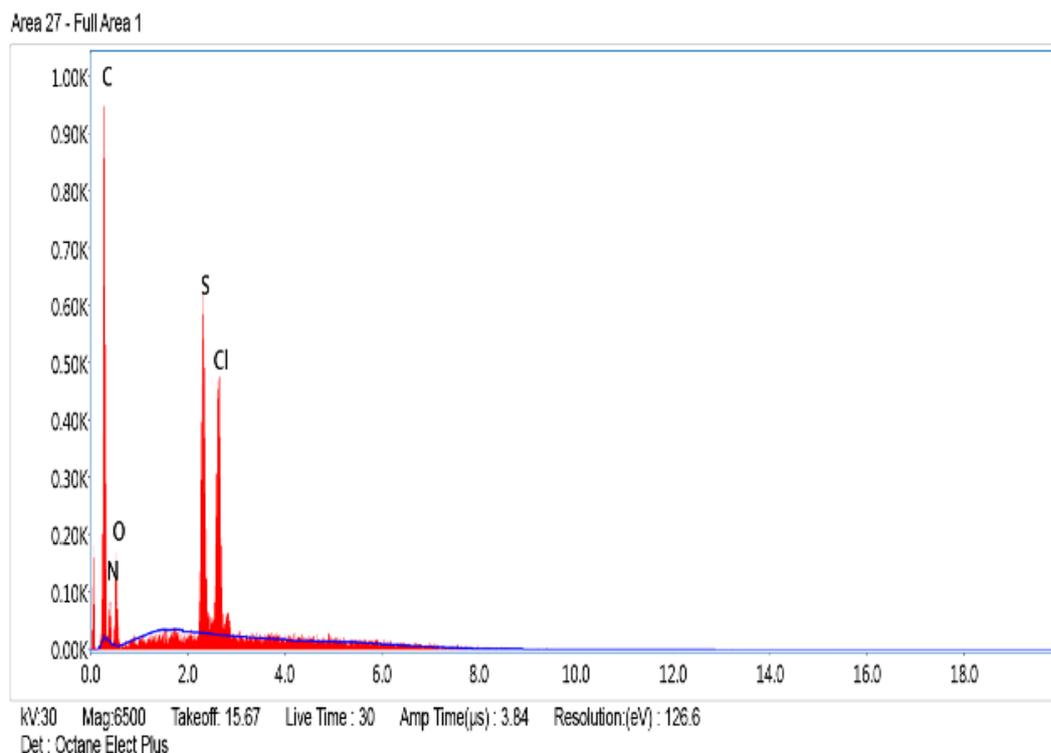


Figure IV.4. Spectre de dispersion en énergie de la polyaniline.

Tableau IV.1. Analyse chimique élémentaire de la polyaniline.

Élément	Pourcentage massique
H	0
C	68.79
N	12.41
O	13.72
S	2.62
Cl	2.46
Total	100

➤ **Montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées par les cations de nickel et de cobalt**

Les figures IV.5-7 correspondent aux micrographes des montmorillonites sodiques, montmorillonites modifiées par les cations de nickel et montmorillonites modifiées par les cations de cobalt, respectivement. Tous ces échantillons montrent des structures constituées d'un empilement de feuillets et dévoilent la structure multicouche caractérisant ces matériaux inorganiques. En plus, il y a eu des changements dans leurs structures après l'opération de la modification indiquant que les cations de cobalt et de nickel jouent un rôle important dans

cette amélioration structurale. Sur les clichés, des traces lumineuses sont visibles, et qui peuvent être attribuées à la présence de silice libre formé au cours de l'opération de l'homoionisation sodique, et/ou à la localisation de cations de sodium dans les espaces interfoliaires des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem. La distribution dense de ces taches est une affirmation de la propriété d'expansion de ces matériaux en présence de cations de sodium, où ils interagissent avec les minéraux environnant de surface produisant des liaisons entre les couches adjacentes. Les mêmes taches ont été détectées sur les micrographes des montmorillonites modifiées avec une intensité plus faible.

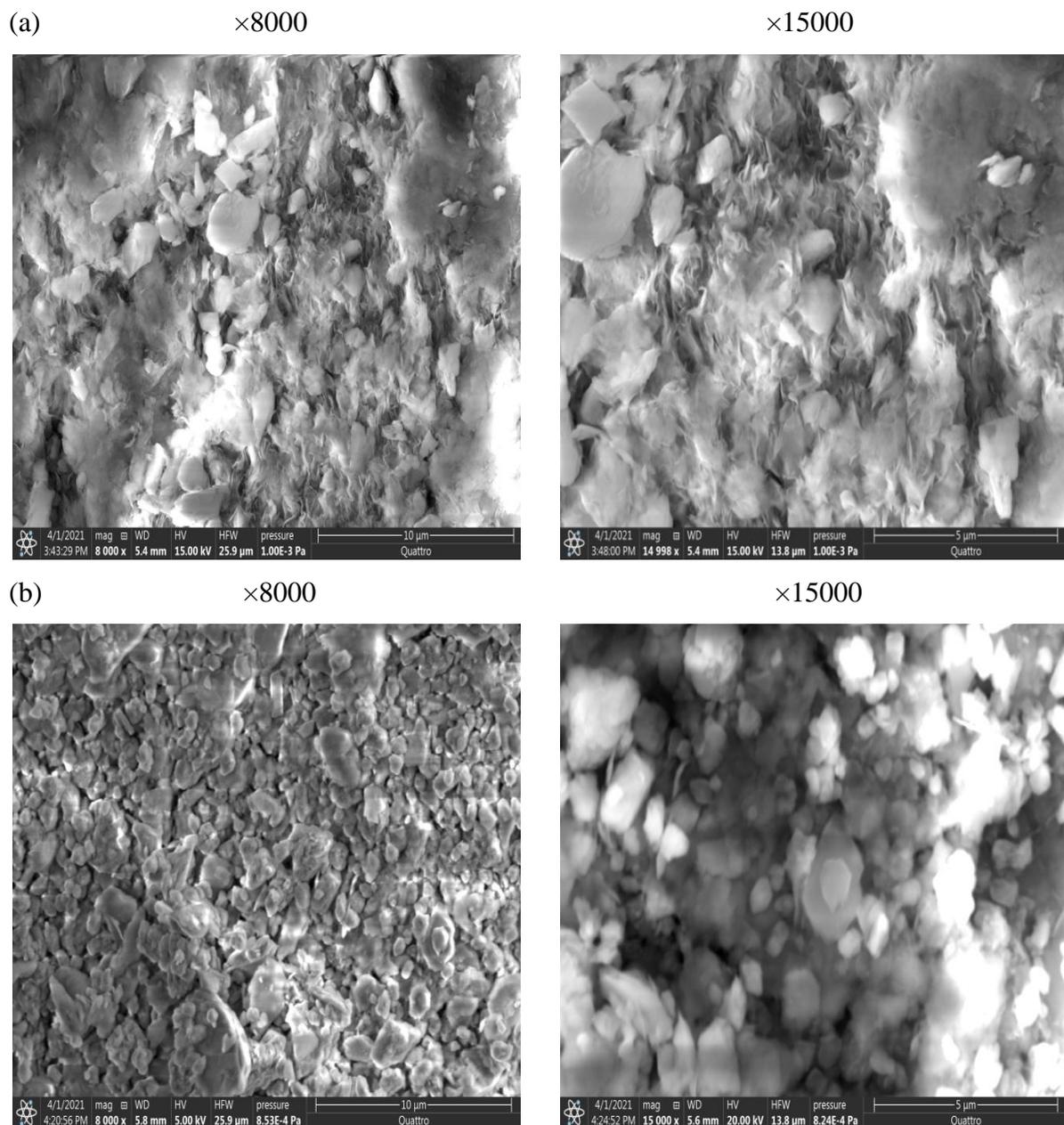


Figure IV.5. Micrographes MEB des montmorillonites sodiques; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$.

D'une part, ils illustrent encore l'élimination de petites fractions d'impuretés de silice libre après la modification et d'autre part elles reviennent à la présence de cations de cobalt et de nickel. Cela indique que la modification chimique a permis l'incorporation de Ni et de Co dans la structure de la montmorillonite. En effet, ces taches sont un indicateur de succès de l'opération de la modification qui cause des changements dans la structure cristalline et électrique des montmorillonites, créant ainsi des sites actifs de surface qui peuvent être visualisés sous un microscope électronique à balayage. L'apparition de ces taches revient au nombre important d'électrons rétrodiffusés générés en raison de la collision des électrons de haute énergie du faisceau d'électrons avec ces atomes métalliques.

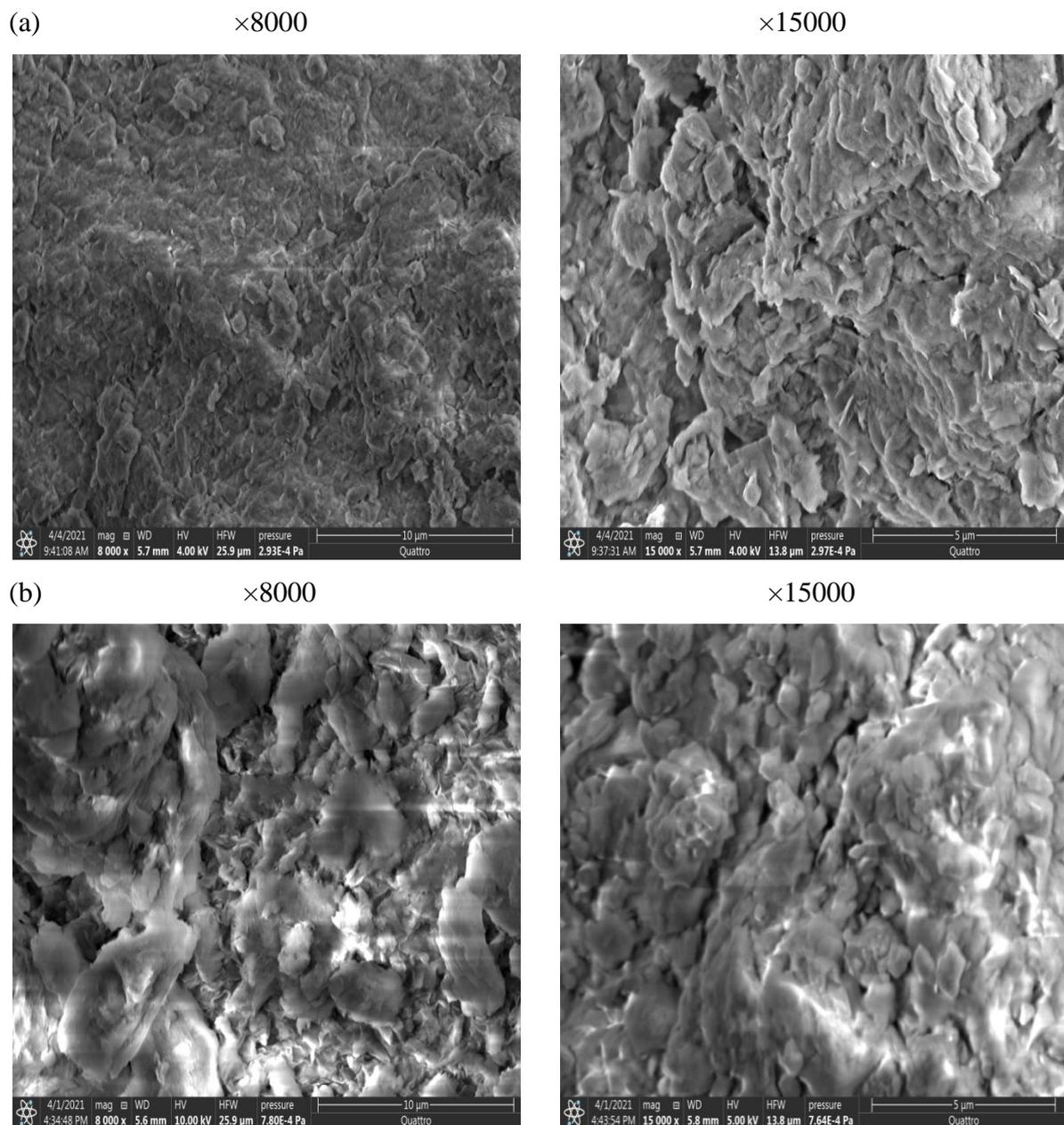


Figure IV.6. Micrographes MEB des montmorillonites modifiées par le nickel; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$.

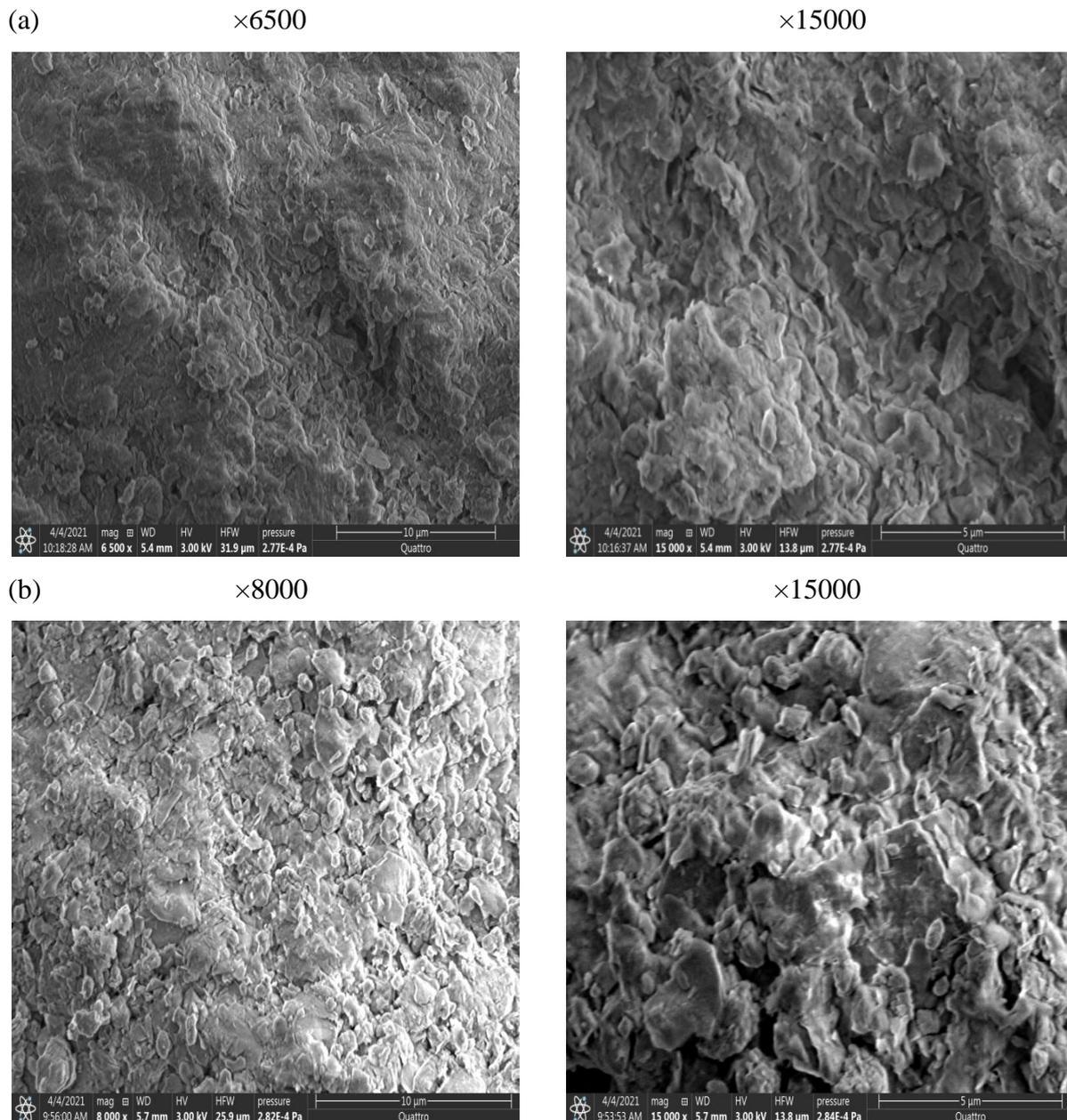


Figure IV.7. Micrographes MEB des montmorillonites modifiées par le cobalt; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$, $\times 8000$ et $\times 15000$.

Dans le but de vérifier la présence des éléments chimiques essentiels dans la composition des montmorillonites sodiques et modifiées, nous avons procédé à l'utilisation de l'EDS dans la détermination de leur composition chimique élémentaire. Comme il est illustré sur les figures IV.8-13 ci-dessous, le spectre EDS des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques montre qu'elles contiennent le silicium, l'oxygène, l'aluminium et le sodium comme des éléments essentiels ayant des intensités fortes.

Area 29 - Full Area 1

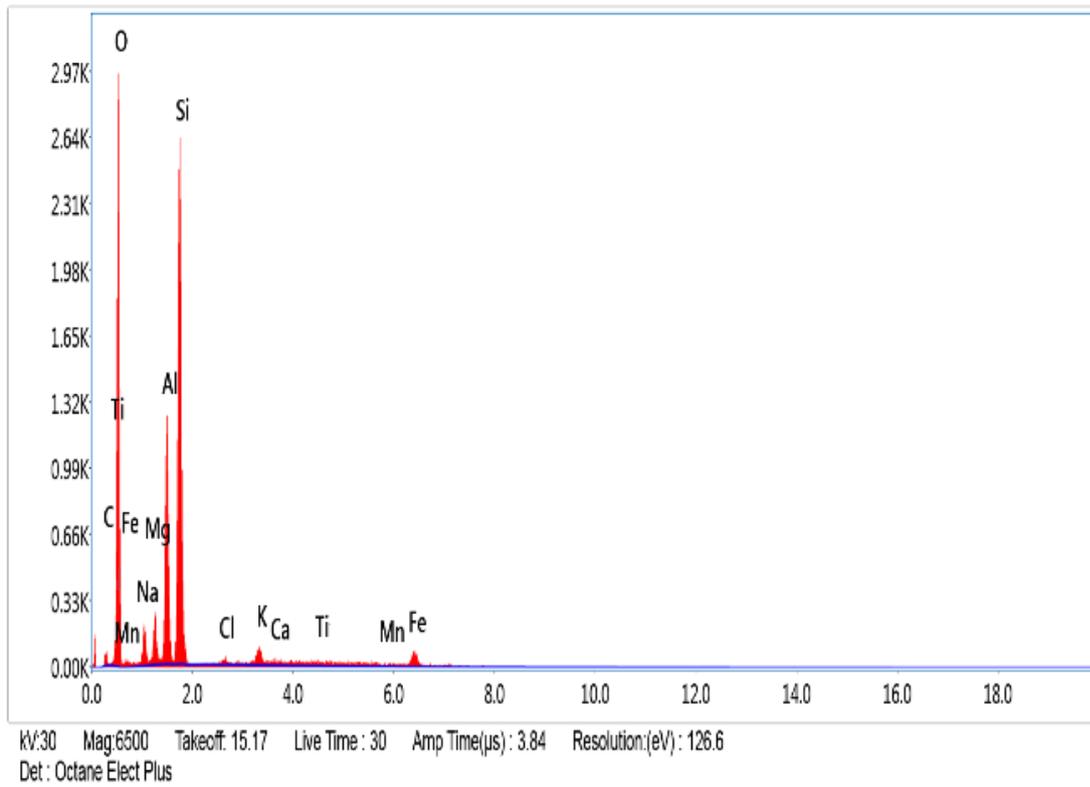


Figure IV.8. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Na-Magh.

Area 28 - Full Area 1

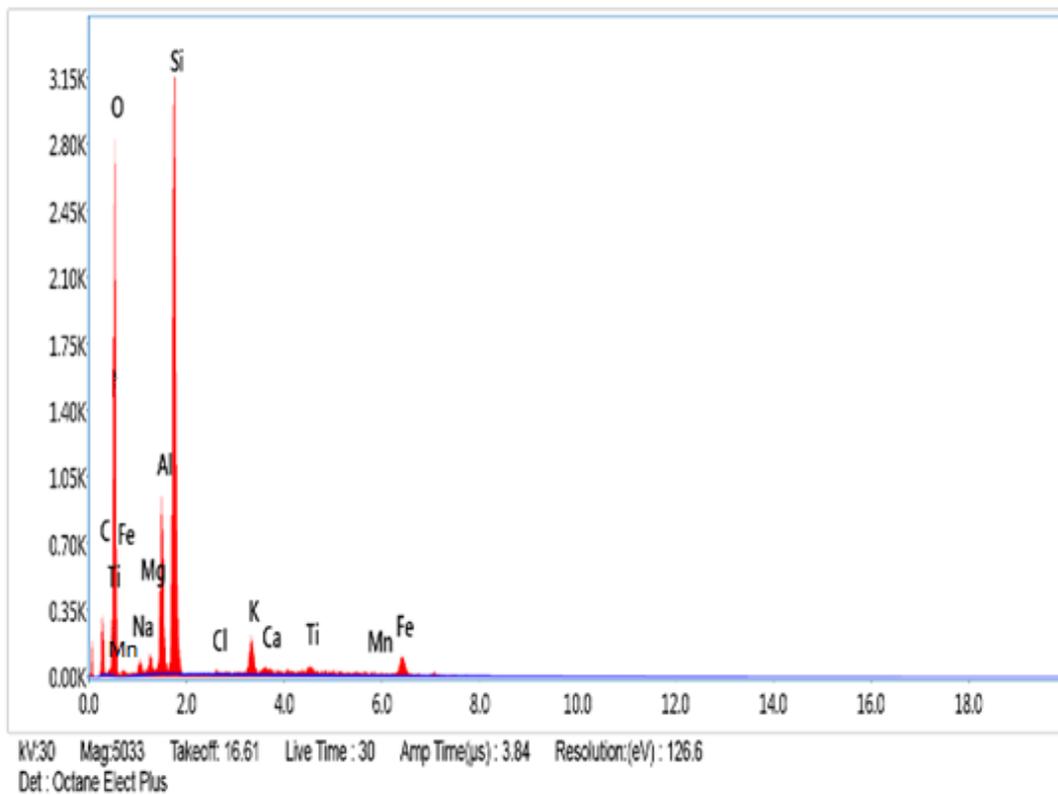


Figure IV.9. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Na-Mosta.

Dans Mnt-Na-Magh, leurs pourcentages massiques sont 11.45 %, 58.98 %, 6.50 % et 3.16 %, respectivement. Dans Mnt-Na-Mosta, leurs pourcentages massiques sont 9.14 %, 55.48 %, 3.60 % et 0.95 %, respectivement (tableau IV.2). La présence du Si et Al réside dans leur occupation des centres de couches tétraédriques. Les cations de fer et de magnésium ont un pourcentage massique de 1.04 % et 2.14 % dans Mnt-Na-Magh et de 1.02 % et 0.78 % dans Mnt-Na-Mosta. Ces deux éléments sont les cations communs susceptibles d'occuper les centres de couches octaédriques. La présence du sodium a été détectée avec un taux acceptable dans les deux montmorillonites, il est dû à l'opération d'homoionisation sodique. Dans L'EDS des montmorillonites modifiées, les mêmes éléments essentiels dans les montmorillonites sodiques sont trouvés avec une grande intensité. Leur présence reflète la composition minéralogique de la montmorillonite (tableau IV.2). Des changements évidents dans la composition chimique ont été observés, et sont liés à l'opération de la modification par échange cationique des cations de sodium par les cations de nickel et de cobalt. Des diminutions dans la fraction de Na ont été enregistrées, elle passe de 3.16 % à 0.51 % dans Mnt-Ni-Magh et à 0.67 % dans Mnt-Co-Magh. Dans Mnt-Ni-Mosta et Mnt-Co-Mosta, elle passe de 0.95 % à 0.69 % et à 0.47 %, respectivement. Sur les spectres EDS de Mnt-Ni-Magh et Mnt-Ni-Mosta, le nickel est non quantifiable (n.d) malgré qu'il y a une diminution de fraction de sodium. Plusieurs facteurs ont contribué à ce résultat à savoir que la couverture de la surface de la montmorillonite peut être non uniforme et donc, quelques zones peuvent avoir de pauvres concentrations en nickel. La présence d'autres éléments comme le titane (Ti) et la silice libre peut interférer avec la détection et la quantification du nickel (phénomène de chevauchement) parce qu'ils peuvent avoir des propriétés spectrales similaires au nickel, ce qui rend difficile la distinction entre eux.

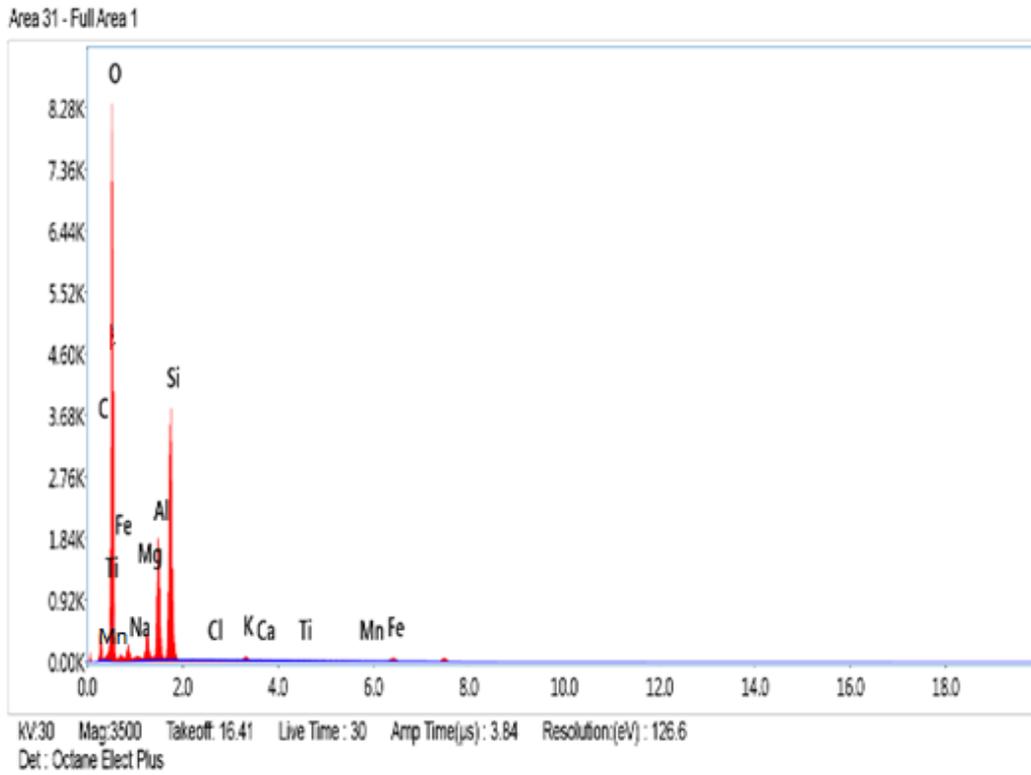


Figure IV.10. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Ni-Magh.

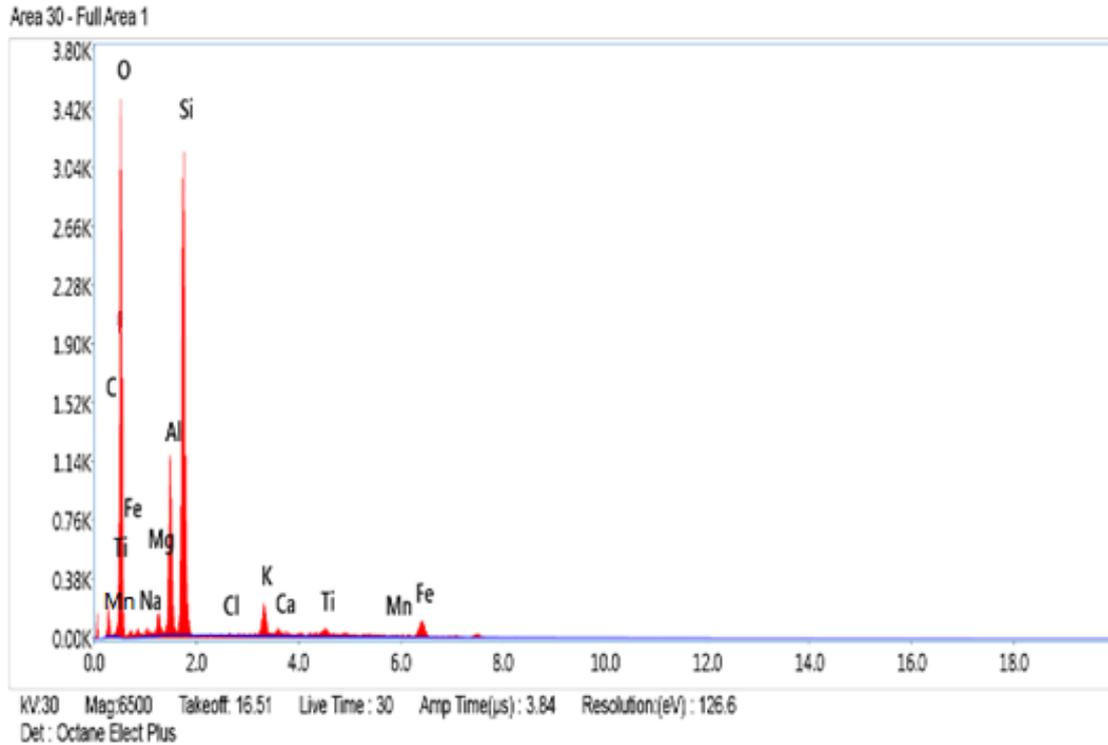


Figure IV.11. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Ni-Mosta.

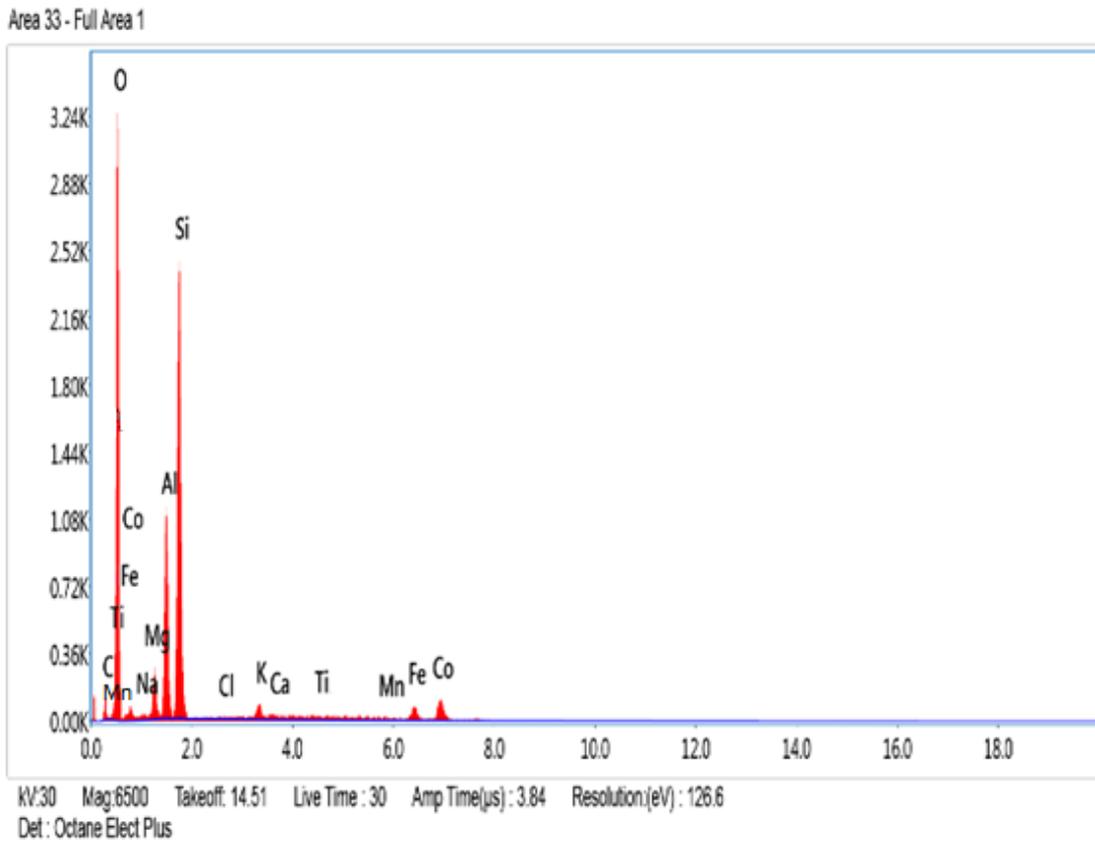


Figure IV.12. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Co-Magh.

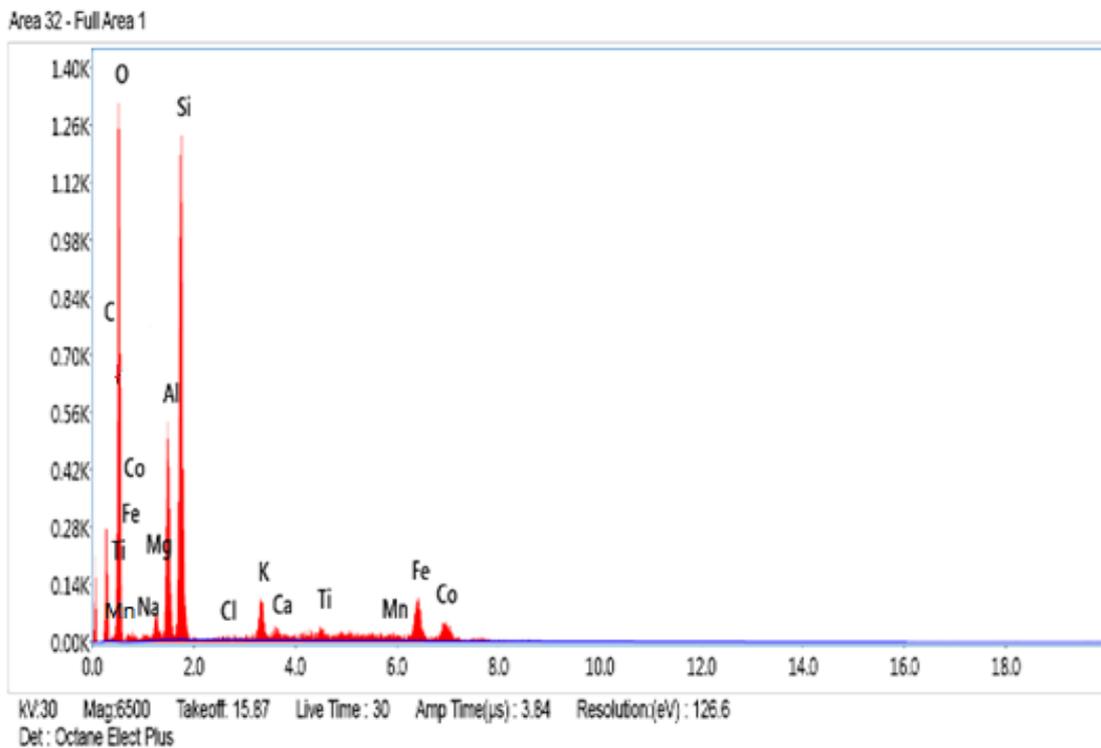


Figure IV.13. Spectre de dispersion en énergie de Mnt-Co-Mosta.

Tableau IV.2. Analyse chimique élémentaire des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées.

Elément	Pourcentage massique					
	Montmorillonite de Maghnia			Montmorillonite de Mostaganem		
	Mnt-Na	Mnt-Ni	Mnt-Co	Mnt-Na	Mnt-Ni	Mnt-Co
H	0	0	0	0	0	0
C	5.78	8.25	7.20	16.86	10.47	23.05
O	58.98	65.5	60.24	55.48	60.83	51.73
Na	3.16	0.51	0.67	0.95	0.69	0.47
Mg	2.14	1.50	1.91	0.78	1.11	0.86
Al	6.50	3.63	5.36	3.60	4.66	3.45
Si	11.45	5.73	8.87	9.14	10.03	6.17
Cl	0.19	0.01	0.07	0.08	0.06	0.06
K	0.55	0.11	0.40	0.70	0.77	0.64
Ca	1.27	2.49	1.62	2.29	1.27	3.69
Fe	1.04	1.22	1.14	1.02	1.34	0.98
Ti	8.17	10.46	9.49	8.89	8.75	8.00
Mn	0.77	0.59	0.49	0.21	0.02	0.01
Ni	-	n.d	-	-	n.d	-
Co	-	-	2.54	-	-	0.89
Total	100	100	100	100	100	100

➤ **Nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodiques et modifiées**

Pour tous les nanocomposites synthétisés, la MEB nous a fournit des informations riches sur leurs morphologies. Elle nous permet d'examiner la présence des deux phases inorganique de la montmorillonite et organique de la polyaniline. Les Micrographes présentés dans la figure IV.14-16 correspondent aux nanocomposites contenant les montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques, modifiées par les cations de nickel et par les cations de cobalt, respectivement. Quelque soit le type de la montmorillonite utilisée, on remarque que la matrice polyaniline est la plus dominante dans tous les nanocomposites. L'existence de différentes nanocharges de montmorillonites dans les nanocomposites a été confirmée par leur structure multicouche. Tous les nanocomposites synthétisés ont des textures plus rugueuses et plus irrégulières, ils ont des structures complexes et différentes de celle de la polyaniline pure.

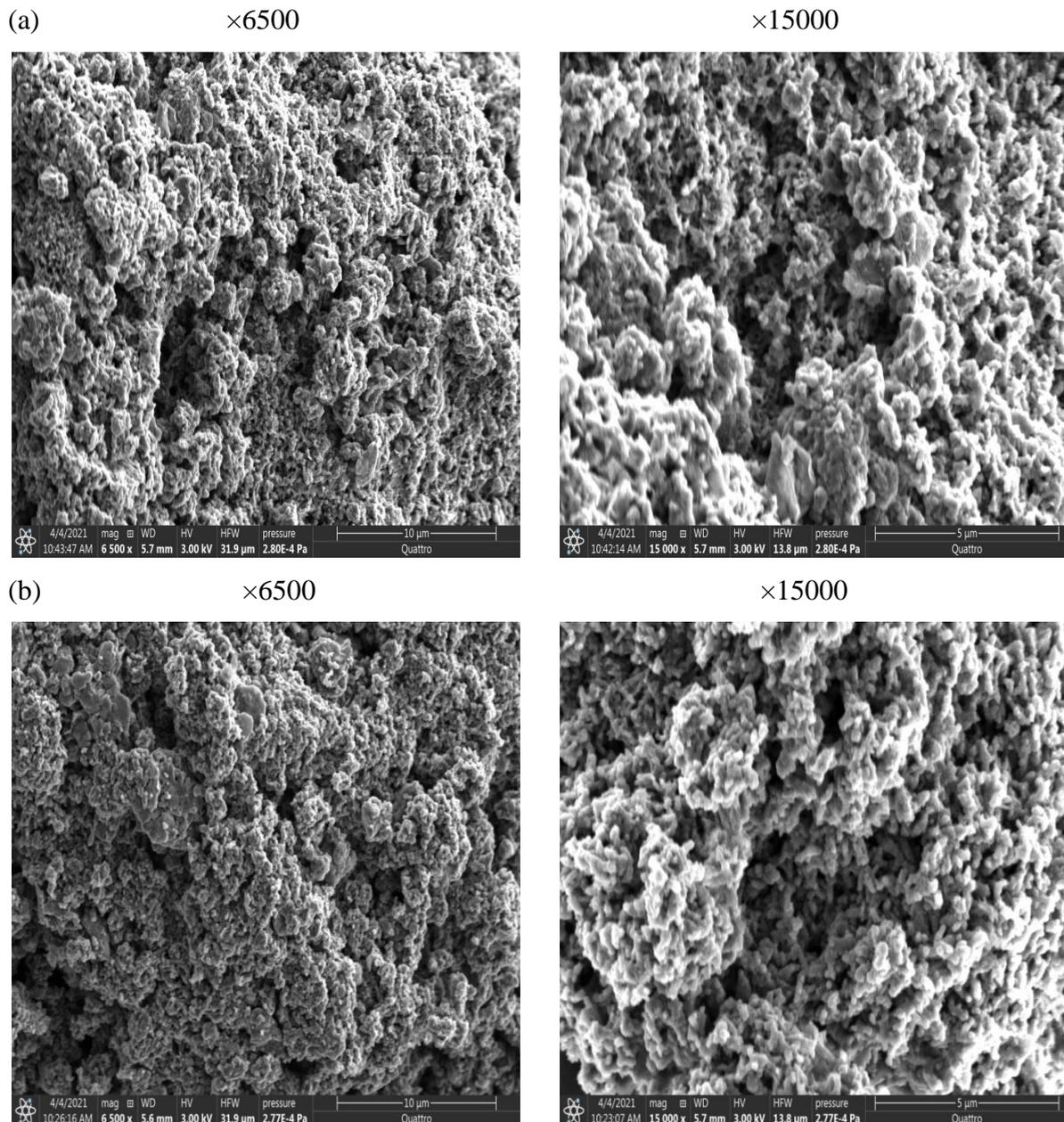


Figure IV.14. Micrographes MEB des nanocomposites PANi-Mnt-Na; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$ et $\times 15000$

L'incorporation de la montmorillonite a affecté la distribution de chaînes de la polyaniline et a influencé sur sa morphologie. Ce changement structurel est dû à l'interaction PANi-montmorillonite et la combinaison de ces deux phases est clairement visible sur les images. Il y a un changement de la structure originale de l'ensemble des montmorillonites due probablement à l'intercalation des chaînes de PANi sous forme de globules qui couvrent partiellement la surface de ces nanocharges, à l'exception de PANi-Mnt-Co-Mosta dans lequel, des couches individuelles de montmorillonite sont dispersés uniformément dans toute

la matrice PANi, sous forme de grappes due à l'exfoliation de ces nanocharges. Des taches lumineuses légères sont observées, spécialement dans les nanomatériaux hybrides composés de montmorillonites modifiées par le nickel et le cobalt, montrant l'existence de ces éléments chimiques dans leurs compositions.

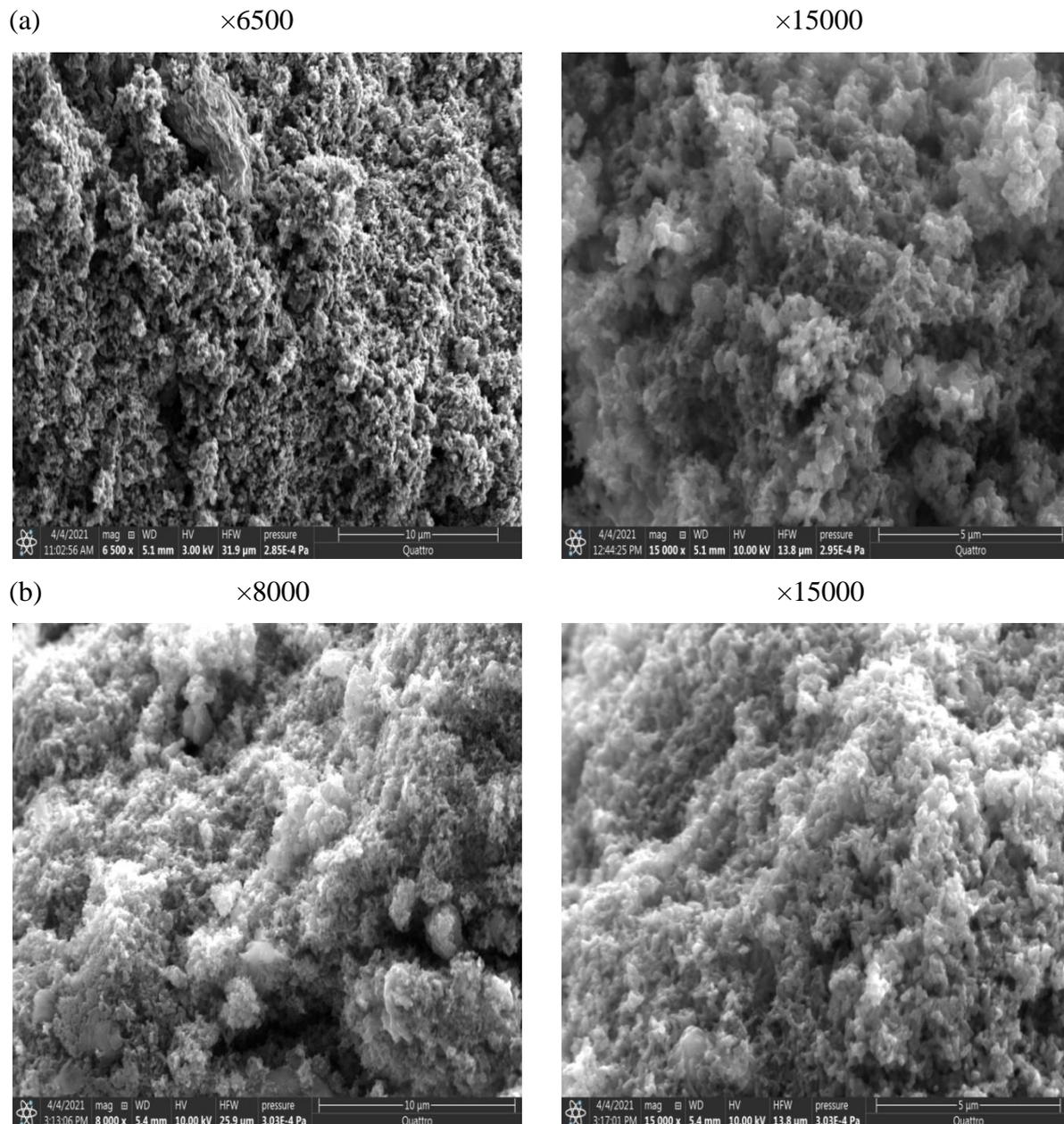


Figure IV.15. Micrographes MEB des nanocomposites PANi-Mnt-Ni; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 6500$, $\times 8000$ et $\times 15000$.

Le taux élevé de la polyaniline formée influence directement sur la structure finale du nanocomposite élaboré. Dans notre cas, les structures sont granulaires sous forme de globules

ou de grappins. Cette structure est en relation avec le rapport de monomère d'aniline:montmorillonite, le niveau d'interaction entre le polymère et l'argile, la concentration et la composition de la nanocharge argileuse. En effet, la présence de cations de cobalt et de nickel peut altérer la morphologie notamment, la taille, la forme et la distribution des particules de la polyaniline. Ils peuvent même jouer le rôle de catalyseur dans la réaction de la polymérisation.

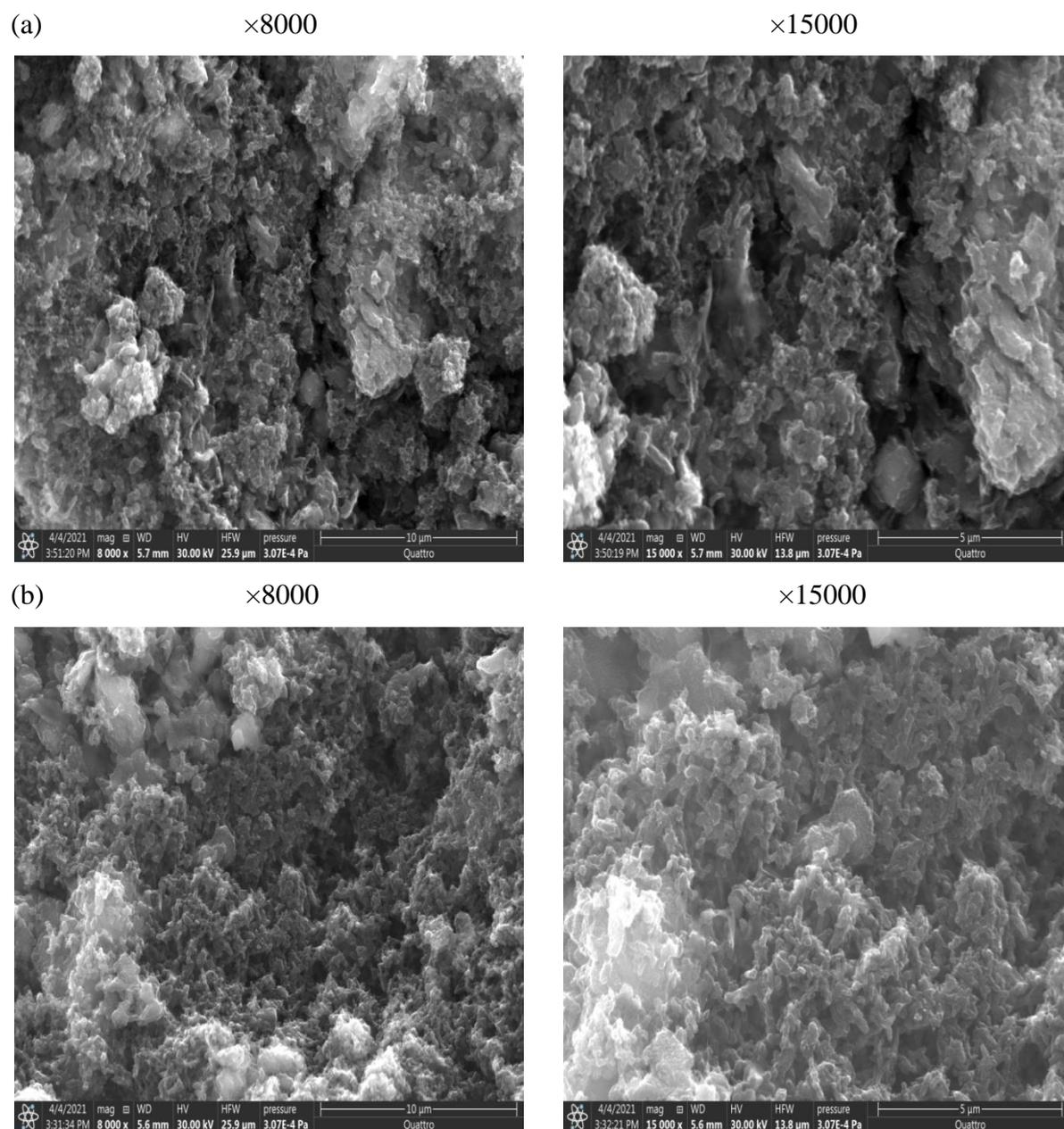


Figure IV.16. Micrographes MEB des nanocomposites PANi-Mnt-Co; de Maghnia (a) et de Mostaganem (b) avec agrandissement $\times 8000$ et $\times 15000$.

Les structures finales des nanocomposites sont différentes de PANi pure. Cela montre que ces nanomatériaux hybrides ont des propriétés nouvelles intéressantes qui peuvent être exploitées dans plusieurs domaines. Une autre remarque importante, est la grande porosité observée de ces nanomatériaux, qui est due à l'incorporation de montmorillonites de structure multicouche dans la structure de la polyaniline. De plus, la structure inhérente de la montmorillonite offre une grande surface qui peut améliorer la porosité du nanocomposite.

L'analyse EDS a été effectuée dans le but de détecter et de quantifier les éléments caractéristiques de chaque phase de nanocomposite synthétisé comme il est illustré dans les figures IV.17-22. Dans tous les nanocomposites, le taux d'argile utilisé est faible en comparaison avec la quantité importante du monomère d'aniline polymérisée. Cela se voit à travers la composition chimique élémentaire regroupée dans le tableau IV.3. La présence des éléments caractérisant de la montmorillonite a été vérifiée sur tous les spectres tels que, le silicium et l'aluminium qui occupent les centres de couches tétraédriques, le fer et le magnésium qui occupent les centres de couches octaédriques. De plus, les éléments situés dans l'espace interfoliaire (Na, Ni, Co) ne sont pas complètement remplacés le moment de l'insertion du monomère d'aniline entre les couches de ces matériaux. La présence de cations de sodium a été traduite par un pourcentage massique estimé de 0.08 % dans PANi-Mnt-Na-Magh et de 0.20 % dans PANi-Mnt-Na-Mosta.

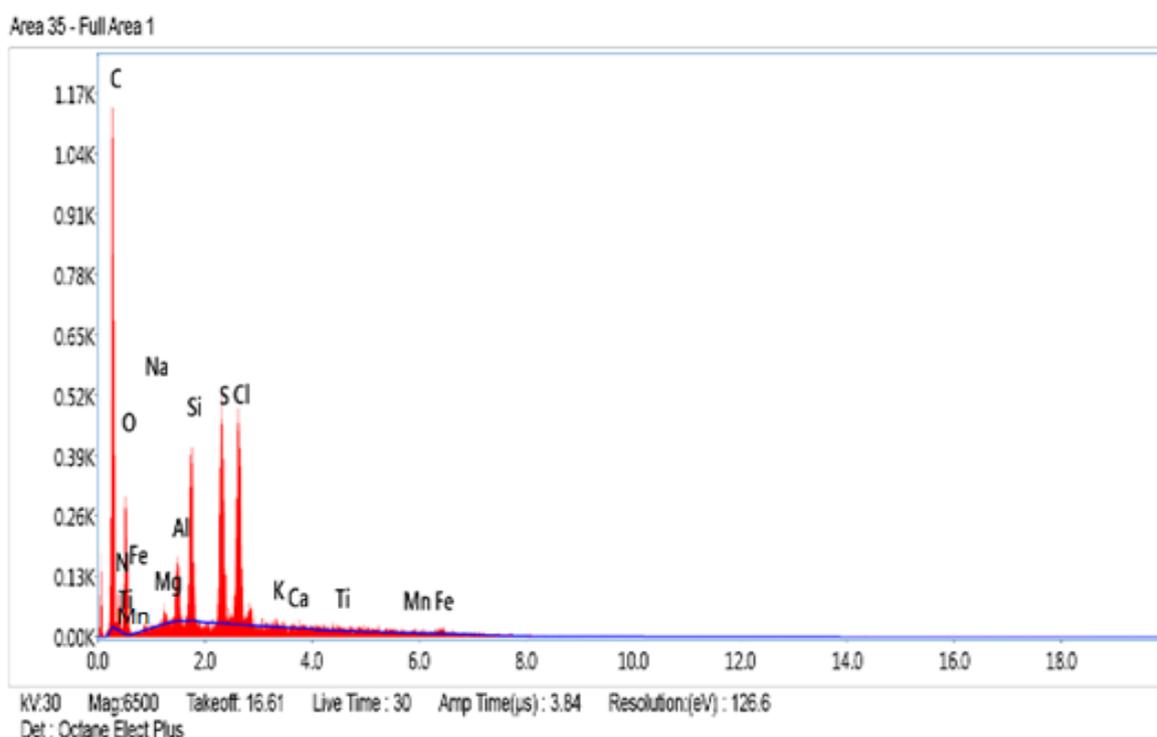


Figure IV.17. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Na-Magh.

Area 34 - Full Area 1

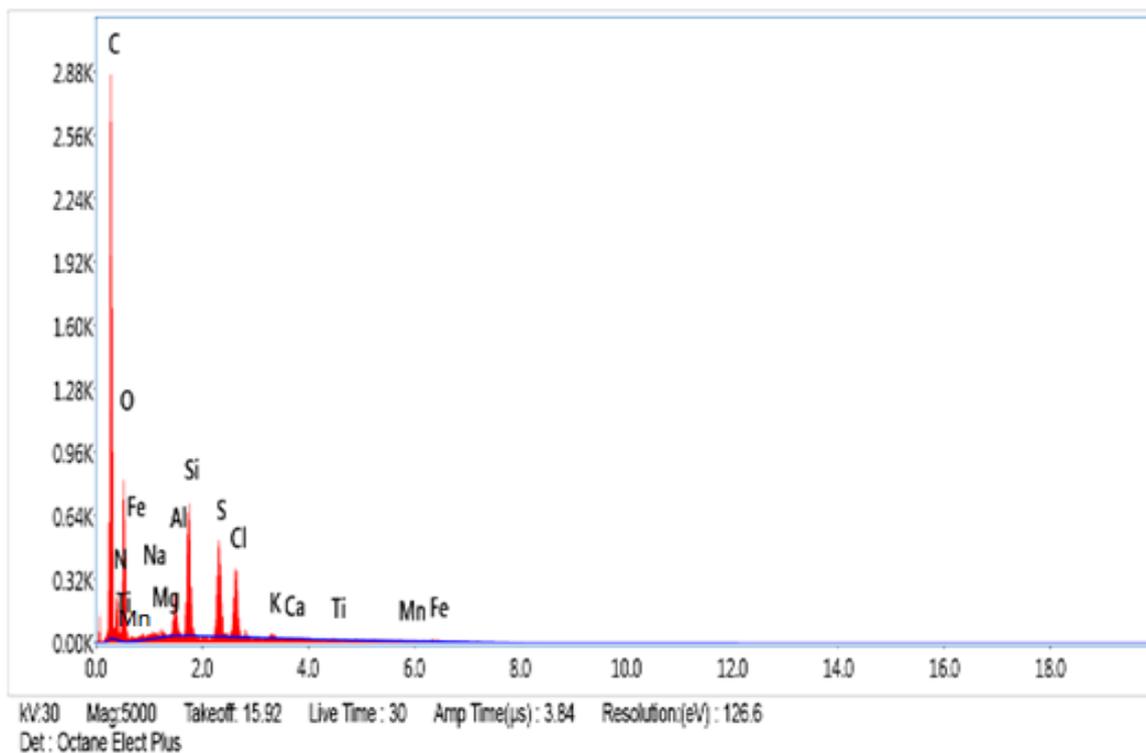


Figure IV.18. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Na-Mosta.

Area 37 - Full Area 4

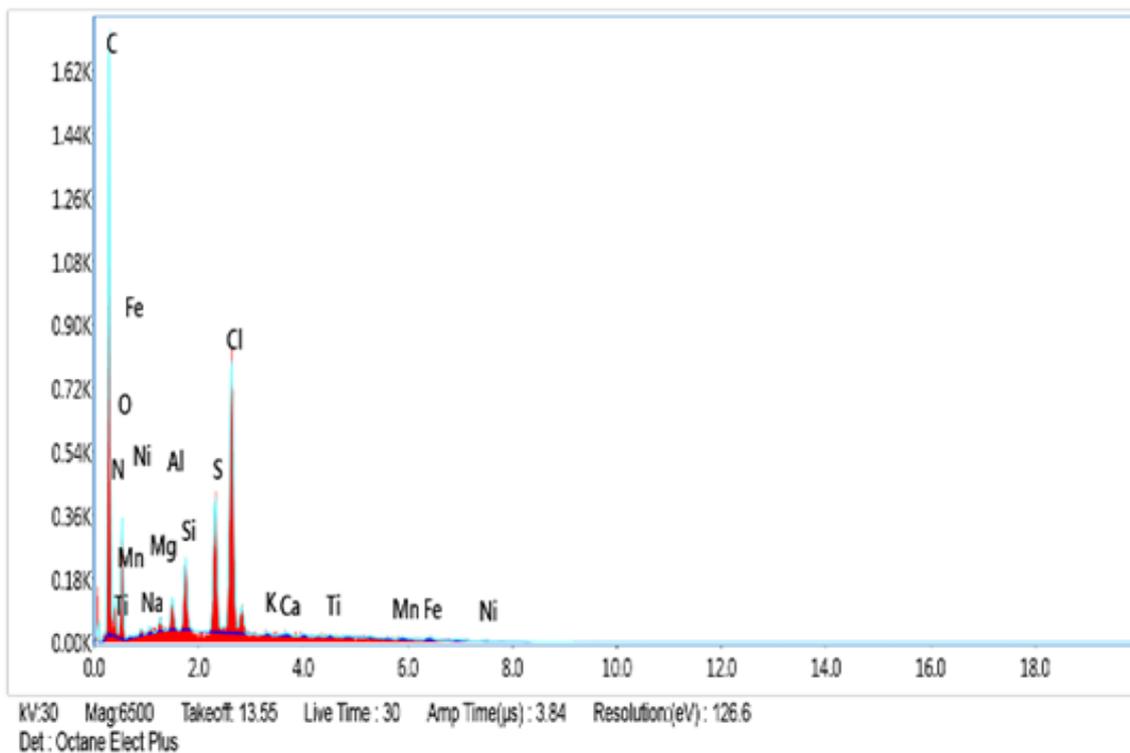


Figure IV.19. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Ni-Magh.

Le pourcentage massique de nickel dans PANi-Mnt-Ni-Magh et PANi-Mnt-Ni-Mosta a été aux alentours de 0.02 % et 0.06 %, respectivement et celui du cobalt a été quantifié dans PANi-Mnt-Co-Mosta avec une fraction de 0.29 %. Pour le nanocomposite de PANi-Mnt-Co-Magh, il y a la présence du cobalt, mais sans quantification indiquant qu'il a chevauché avec un autre élément de propriété spectrale similaire comme le titane. La polyaniline est prédominante dans tous les nanocomposites synthétisés du fait de, la détection de forte fraction de leurs éléments caractéristiques comme le carbone, l'azote et l'oxygène. Elle est présente sous forme de sel d'éméraldine (conducteur) vu la présence d'un pic très intense du contre ion (Cl^-). Ces résultats confirment bien le rapport molaire élevé du monomère d'aniline/montmorillonite utilisé dans les conditions de synthèse. L'effet de cations de cobalt, de nickel et de sodium localisés dans les espaces interfoliaires ne peut pas être ignoré dans l'amélioration du taux de la polyaniline formée. Ils participent à côté du persulfate d'ammonium dans l'oxydation des monomères d'aniline. Ces éléments agissent comme des sites catalytiques pour la polymérisation et augmentent le taux de la polymérisation conduisant à un rendement plus élevée de la polyaniline.

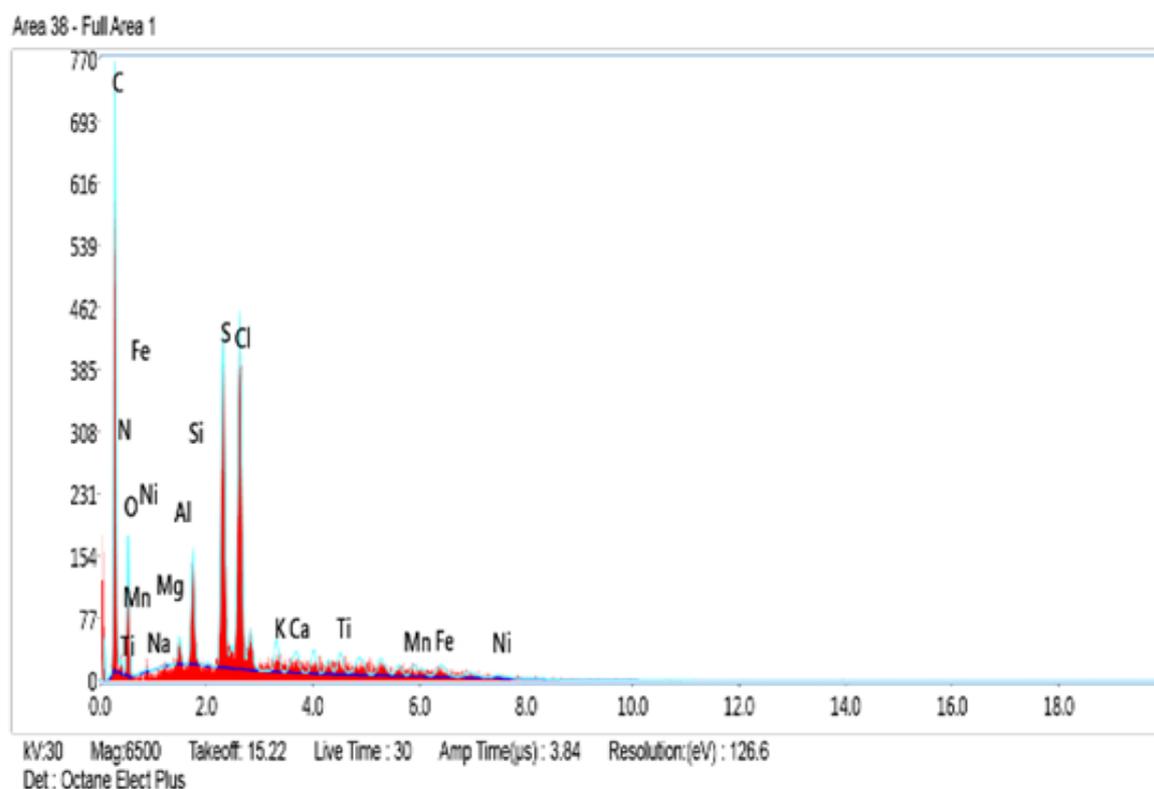


Figure IV.20. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Ni-Mosta.

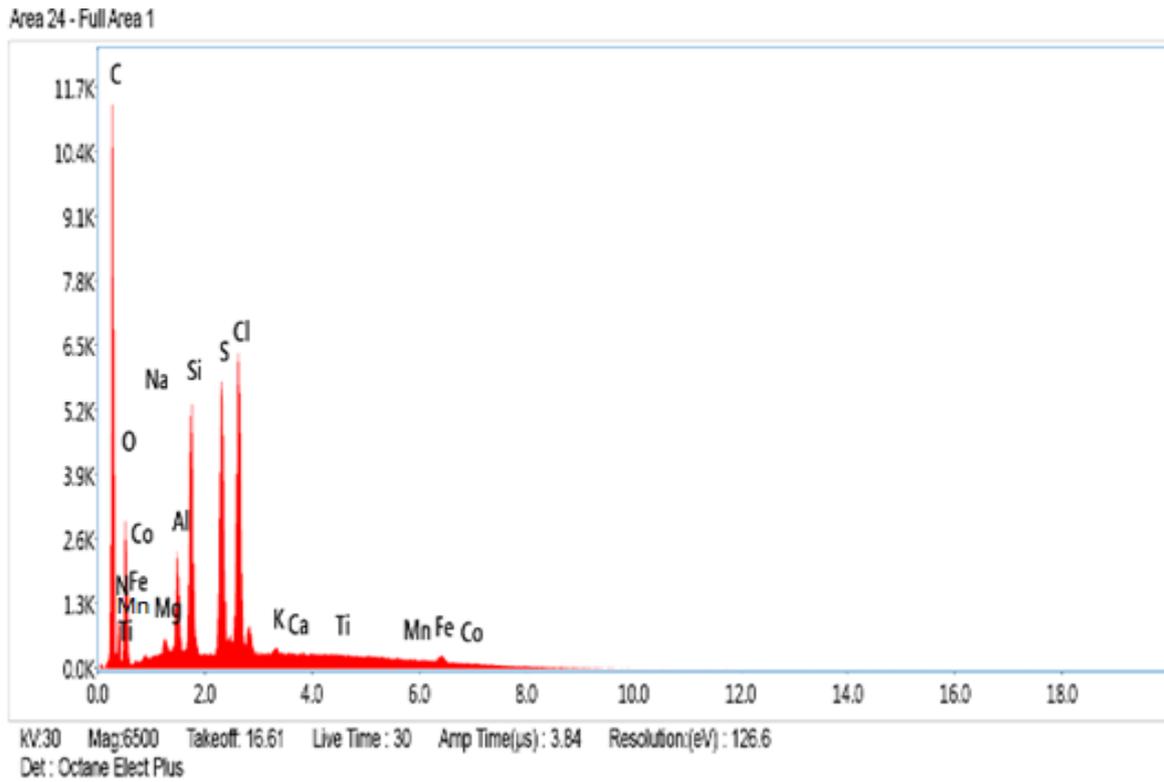


Figure IV.21. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Co-Magh.

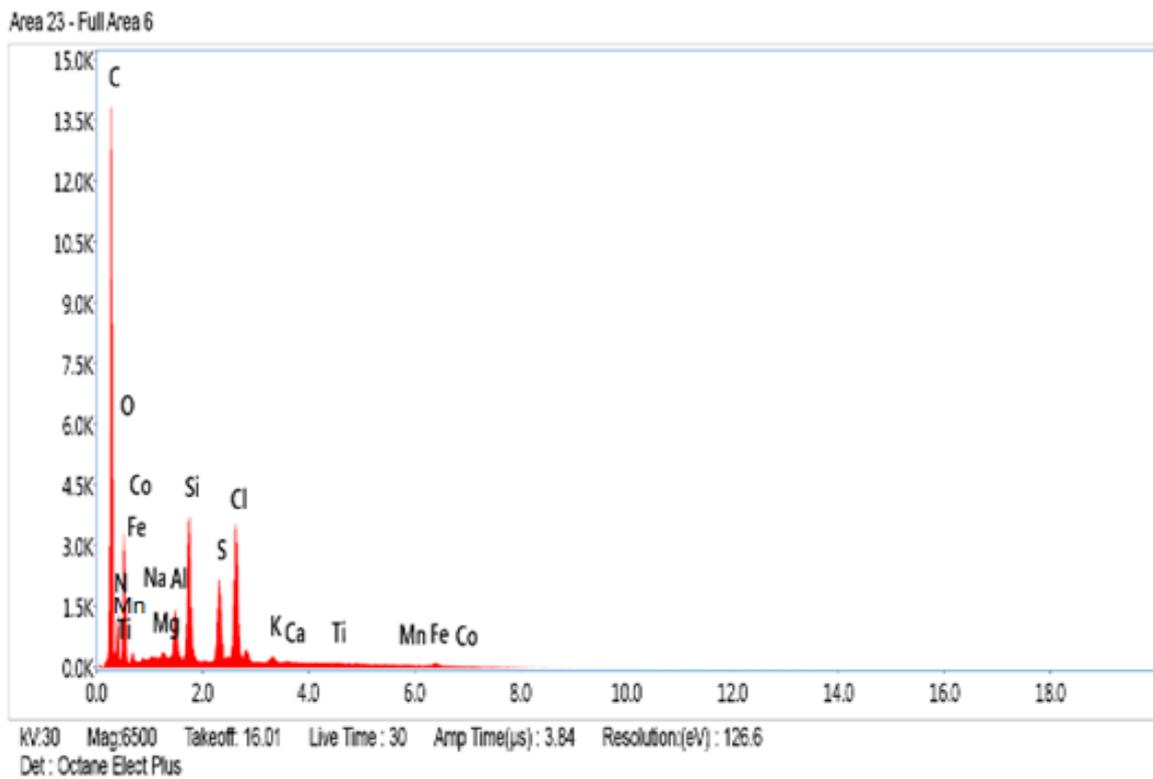


Figure IV.22. Spectre de dispersion en énergie du nanocomposite de PANi-Mnt-Co-Mosta.

D'après le tableau récapitulatif ci-dessous, les nanocomposites de nanocharges comportant des cations Ni et Co ont un pourcentage massique de PANi très élevé par rapport aux nanocharges comportant le sodium. Ceci est en relation avec l'homogénéité de la réaction de la polymérisation qui résulte de la bonne dispersion des nanoparticules argileuses contenant ces ions. L'ordre décroissant de taux de PANi dans ces nanocomposites est le suivant : PANi-Mnt-Ni-Magh, PANi-Mnt-Ni-Mosta, PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Co-Mosta et PANi-Mnt-Na-Mosta.

Tableau IV.3. Analyse chimique élémentaire des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia ou de Mostaganem sodique ou modifiée.

Elément	Pourcentage massique					
	Montmorillonite de Maghnia			Montmorillonite de Mostaganem		
	PAni-Mnt-Na	PAni-Mnt-Ni	PAni-Mnt-Co	PAni-Mnt-Na	PAni-Mnt-Ni	PAni-Mnt-Co
H	0	0	0	0	0	0
C	51.06	68.62	54.60	43.17	73.50	45.67
N	6.74	10.29	8.98	8.13	3.53	9.00
O	16.70	16.30	16.33	18.85	15.61	15.45
Na	0.08	0.11	0	0.20	0	0.24
Mg	0.17	0.17	0.10	0.13	0.03	0.20
Al	0.54	0.30	0.63	0.36	0.22	0.48
Si	1.13	0.53	1.41	0.86	0.74	0.95
S	1.39	1.06	1.62	0.58	2.35	0.51
Cl	1.46	2.41	1.97	0.44	2.81	0.90
K	0.06	0.03	0.05	0.03	0.30	0.05
Ca	15.78	0.03	13.31	20.39	0.22	19.97
Fe	0.03	0.06	0.01	0.23	0.18	0.44
Ti	4.67	0.03	0.99	6.28	0.26	5.32
Mn	0.19	0.04	0	0.35	0.19	0.53
Ni	-	0.02		-	0.06	
Co	-	-	n.d	-	-	0.29
Total	100	100	100	100	100	100

IV.2.3. Mesure de la surface spécifique

Cette mesure constitue un paramètre nécessaire pour estimer la performance des matériaux dans les processus d'adsorption et de la catalyse. La surface spécifique de nos matériaux synthétisés a été déterminée selon la méthode BET et la méthode BJH a été utilisée dans la détermination de la taille des pores et sa distribution. Préalablement, les montmorillonites sodiques et modifiées de Maghnia et de Mostaganem ont été dégazées sous vide pendant une nuit à 120 °C, et les nanocomposites et la polyaniline ont été dégazés également sous vide pendant une nuit à 70 °C. Les isothermes d'adsorption-désorption sont collectées à l'aide de l'utilisation de l'azote moléculaire (N₂) à 77 K comme adsorbat avec une masse du solide variant de 0.21 à 0.38 g. Les mesures sont réalisés sur un appareil de type Micromeritics. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4. Surface spécifique, volume poreux et diamètre moyen des pores des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées, de la polyaniline et nanocomposites de leur combinaison.

Echantillons	Surface Spécifique BET (m ² /g)	BJH	
		Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
PAni	21.82	0.085	14.9
Montmorillonite de Maghnia	Mnt-Na	105.95	0.099
	Mnt-Ni	79.36	0.105
	Mnt-Co	91.21	0.102
	PAni-Mnt-Na	23.57	0.070
	PAni-Mnt-Ni	26.35	0.073
	PAni-Mnt-Co	28.17	0.076
	Montmorillonite de Mostaganem	Mnt-Na	46.82
Mnt-Ni		48.18	0.066
Mnt-Co		51.31	0.069
PAni-Mnt-Na		21.35	0.059
PAni-Mnt-Ni		26.46	0.071
PAni-Mnt-Co		24.58	0.070

D'après ces résultats, les matériaux préparés montrent une nette variation de porosité. Le diamètre moyen de leurs pores se situe dans l'intervalle de 5 à 15 nm, suggérant qu'ils sont composés majoritairement de mésopores. Tous les matériaux argileux présentent une grande

surface spécifique liée probablement à la présence de plus de microporosité et de mésoporosité. La surface spécifique de Mnt-Na-Magh et de Mnt-Na-Mosta déterminée par la méthode BET a été de 105.95 et 46.81 m²/g, respectivement. Plusieurs chercheurs ont obtenus des valeurs proches de celles qu'on a trouvées [356, 357]. La diminution légère enregistrée dans la valeur de la surface spécifique de la montmorillonite de Maghnia modifiée par le nickel à 79.35 m²/g et de la montmorillonite de maghnia modifiée par le cobalt à 91.21 m²/g est en relation avec l'opération de l'intercalation des cations de nickel et de cobalt qui a affecté la structure poreuse de ces matériaux. L'agglomération d'une fraction de ces cations dans les pores est une raison conduit à la diminution de la surface spécifique. La modification de la montmorillonite de mostaganem par les cations de nickel et de cobalt a donné une augmentation légère dans la surface spécifique due éventuellement à la création de plus de mésopores. Le volume et le diamètre des pores de toutes les montmorillonites modifiés par Ni et Co ont augmenté légèrement à cause de l'expansion de la structure poreuse, créant des pores plus larges en raison de plus l'élargissement de l'espace interfoliaire due à l'intercalation de ces cations. La polyaniline pure révèle une surface spécifique de 21.81 m²/g. En comparaison avec les résultats obtenus par d'autres chercheurs [358-360], la polyaniline synthétisée dans notre étude a une grande surface spécifique. La majorité des nanocomposites ont des surfaces spécifiques supérieures à celle de PANi due à l'amélioration de la mésoporosité grâce au bon gonflement et à la dispersion homogène des nanocharges des montmorillonites de grande surface spécifique dans la matrice PANi. Le diamètre et le volume des pores de ces nanomatériaux sont plus petits que ceux de la polyaniline seule à cause de la formation d'une structure plus serrée des chaînes du polymère entre les couches d'argile. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des différents matériaux sont représentées dans les figures IV.23-26. L'ensemble des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées présentent des isothermes de type IV avec présence de boucle d'hystérésis de type H3 (figures IV.23-24). D'une part, elle reflète la mésoporosité de ces matériaux et d'autre part, elle dévoile la nature non rigide des particules argileuses agrégées en forme de plaques. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres travaux [361, 362]. Tous ces matériaux argileux comportent une partie de micropores du fait de, la détection de la courbe de désorption au dessus de la courbe de l'adsorption à la pression relative comprise entre 0.1 et 0.46, où il y a la terminaison de la boucle d'hystérésis.

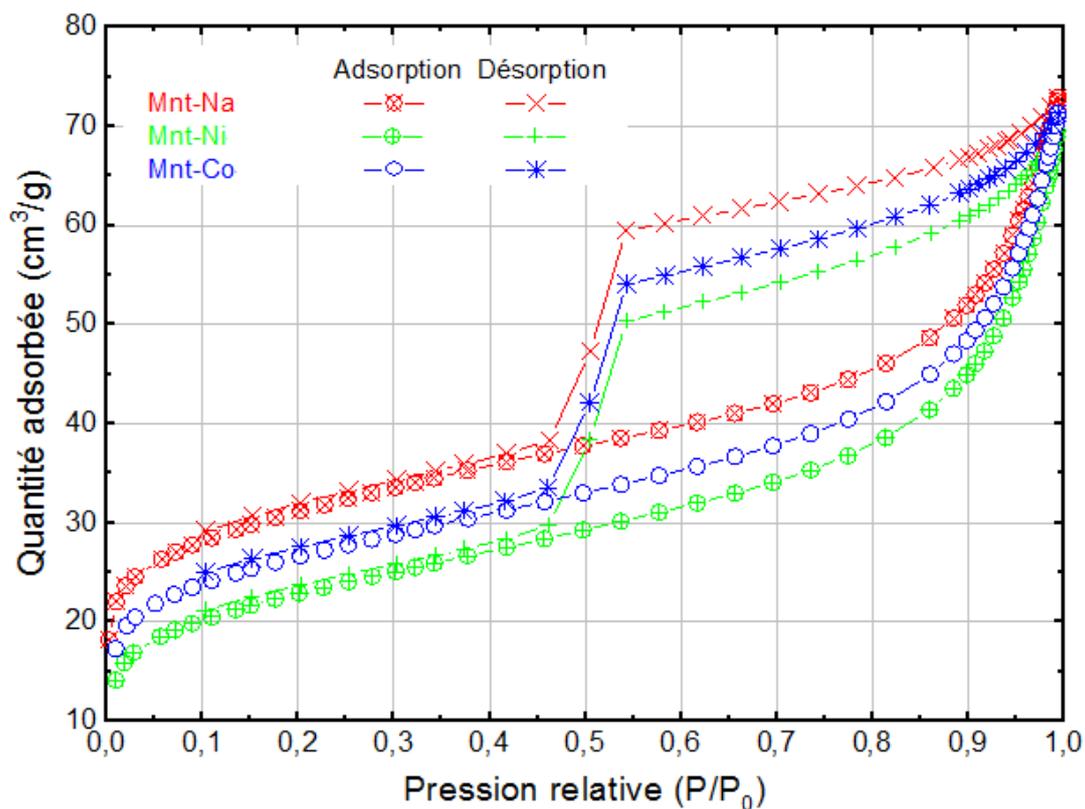


Figure IV.23. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites de Maghnia sodique et modifiées.

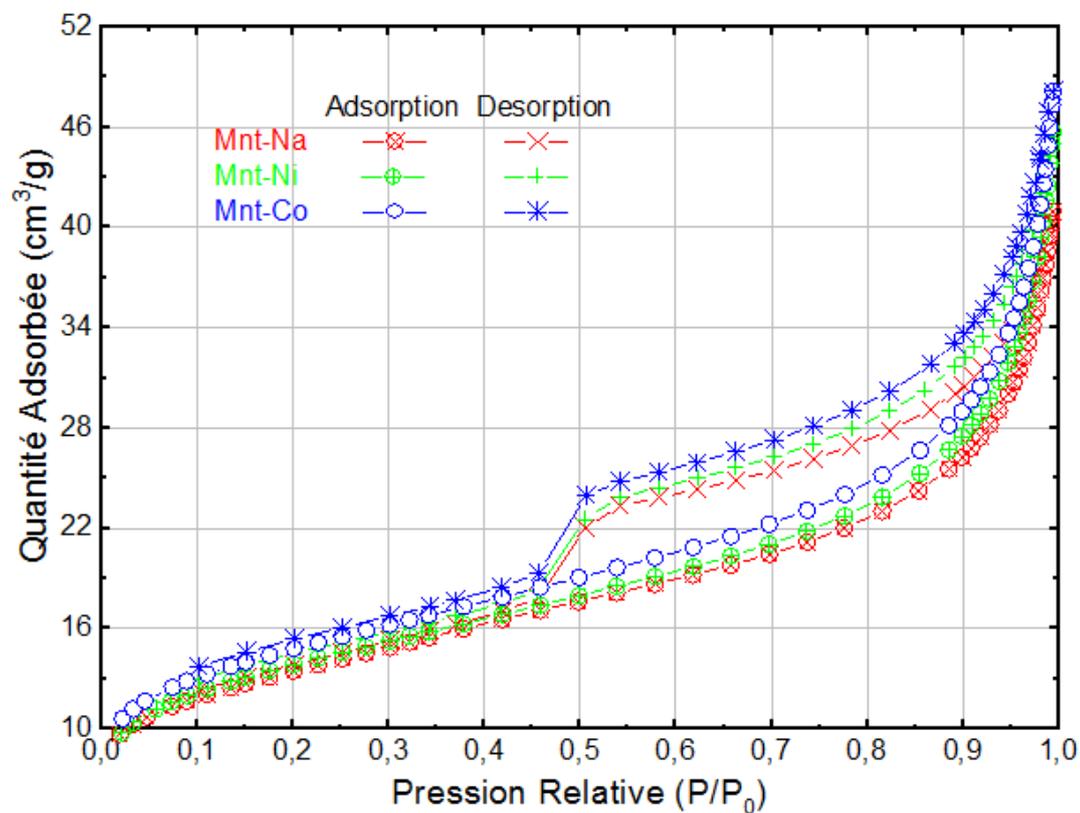


Figure IV.24. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des montmorillonites de Mostaganem sodique et modifiées.

Le profil des isothermes de la polyaniline et des nanocomposites montrent que la présence d'une partie des macropores a influencé sur la porosité globale des matériaux préparés. La boucle d'hystérésis observée à haute pression relative est plus large dans les nanocomposites contenant les nanocharges de montmorillonites de Maghnia, suggérant la présence de pores de volume plus large. Il s'agit d'une reconfirmation des résultats obtenus dans la méthode BJH (tableau IV.4).

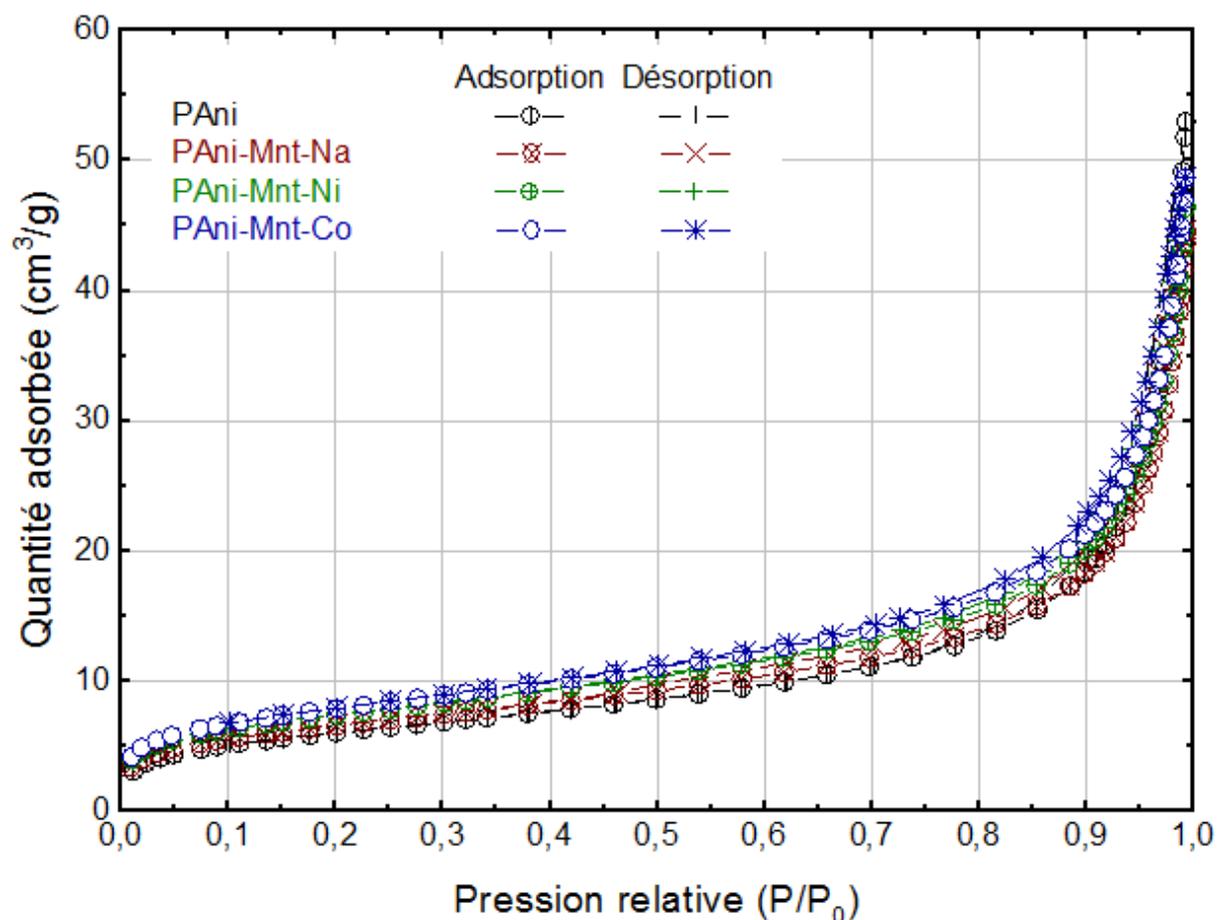


Figure IV.25. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Maghnia sodique ou modifiée.

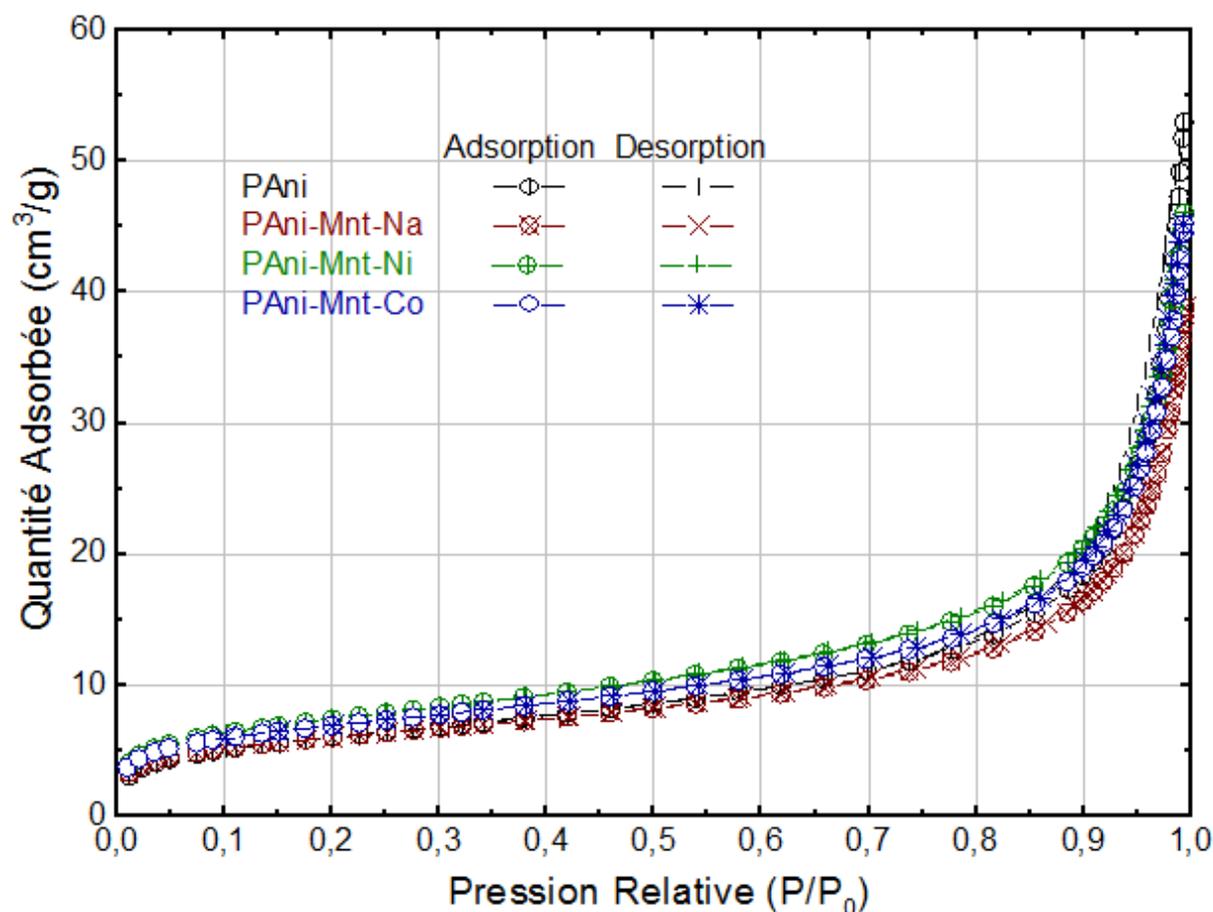


Figure IV.26. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite de Mostaganem sodique ou modifiée.

La distribution de taille des pores calculée à partir de la méthode BJH des différents échantillons est représentée sur les figures IV.27-28. La distribution de taille des pores des montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées est très homogène, elle indique la prédominance des mésopores dans leur structure poreuse. Pour la polyaniline et les nanocomposites, la distribution de taille des pores est hétérogène regroupant des mésopores, micropores et macropores.

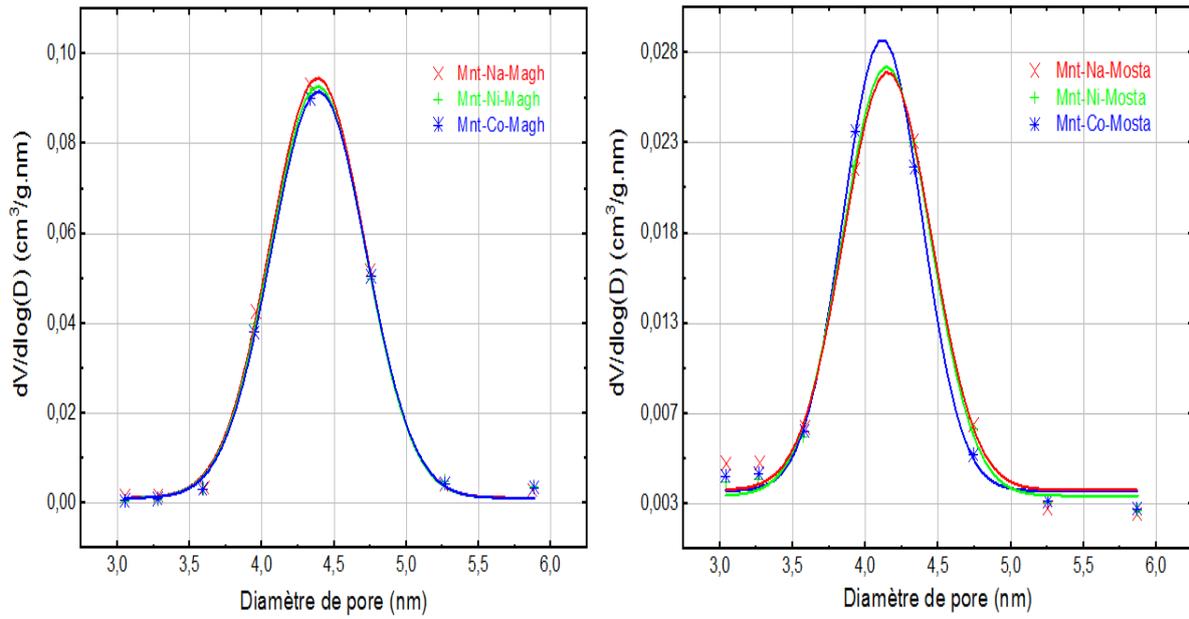


Figure IV.27. Distribution BJH de la taille des pores des montmorillonites.

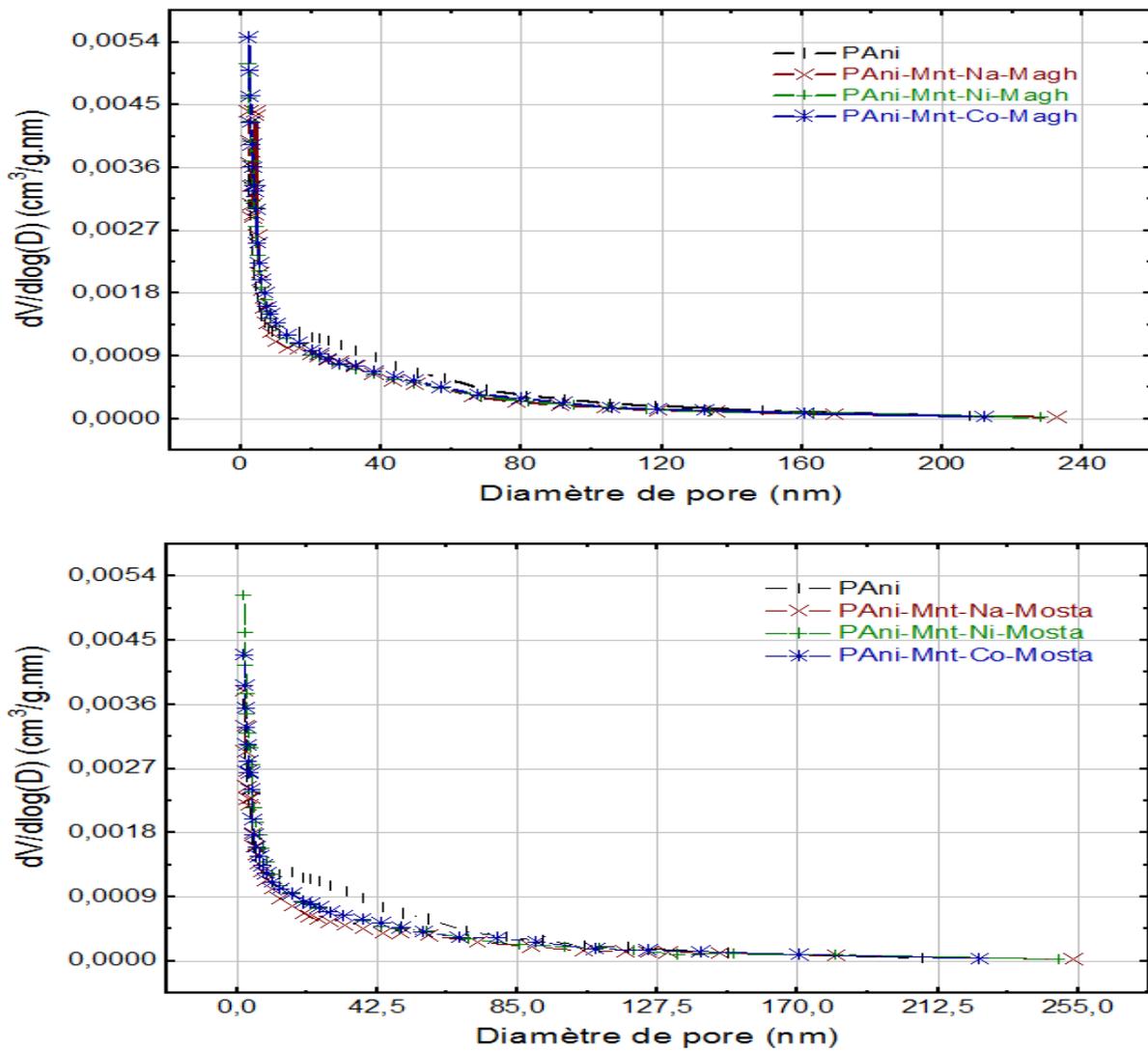


Figure IV.28. Distribution BJH de la taille des pores des nanocomposites et de la polyaniline.

IV.3. Conclusion

Nous avons analysé nos matériaux synthétisés par les différentes techniques de caractérisation de texture dans le but d'évaluer la contribution des propriétés texturales dans la performance et l'efficacité adsorptive et catalytique de différents catalyseurs préparés. Elles nous ont aidé dans la confirmation de certains points déduits à partir des techniques de caractérisation de structure. Ces techniques de caractérisation ont conduit aux résultats suivant :

- Les techniques MEB/EDS et BET ont indiqué également qu'il y a des changements de l'état de surface, de texture, des propriétés structurelle et minéralogique des matériaux argileux après leur modification, suggérant l'effet de la présence des éléments modificateurs sur leurs propriétés physico-chimiques.
- La technique MEB a montré que toutes les nanocharges argileuses ont gardé leur structure caractéristique de feuillets.
- Les techniques BET et MEB/EDS ont indiqué que tous les échantillons ont une structure poreuse et que les nanocomposites ont des structures granulaires.
- La présence des principaux constituants de nos échantillons a été confirmée à l'aide de la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDS).
- La taille des particules des montmorillonites a été estimée par la méthode de diffusion dynamique de la lumière. Elle montre également la nature des matériaux argileux utilisés dans nos études, leur état de purification et le type de distribution des particules argileuses qui sont à l'échelle nanométrique.
- La combinaison de la montmorillonite et de la matrice de polyaniline a donné plusieurs améliorations structurelles et texturales par rapport à la polyaniline seule. Ces résultats ont été tirés à partir des analyses BET, MEB/EDS, où plusieurs changements ont été détectés dans les valeurs de la surface spécifique, l'état de la porosité et des changements dans la morphologie, indiquant le niveau d'interaction polyaniline-montmorillonite.

PARTIE III

Application à la photodécoloration

d'une solution du colorant

Méthyl Orange

Chapitre V

Activité photocatalytique et mécanisme réactionnel

Ce chapitre est consacré à l'étude de la performance de nos matériaux synthétisés dans le processus de la photodécoloration de la solution du méthyl orange sous rayonnement solaire. Leur activité photocatalytique a été évaluée dans plusieurs conditions dans le but d'estimer les meilleurs taux de photodécoloration.

V.1. Introduction

Afin de déterminer les conditions optimales de la photodécoloration de la solution du méthyl orange et les généraliser par la suite sur tous les photocatalyseurs, nous avons choisi le nanocomposite du polyaniline/montmorillonite de Maghnia modifiée par le cobalt comme photocatalyseur test dans notre étude. Le teste de l'influence des caractéristiques structurales, texturales et optiques de ces catalyseurs est très important puisqu'il est l'élément clé dans l'anticipation de leur activité photocatalytique et donc leur rentabilité et leur effet sur le taux de la photodécoloration. Ces études ne peuvent pas se limiter à l'aspet économique, mais aussi inclure d'autres aspects ou domaines de grande importance, y compris le développement des méthodes et des conditions opératoires de dépollution des eaux plus respectuses de l'environnement et l'estimation de la vitesse de la formation dans certains cas des sous produits de dégradation de colorant qui peuvent être plus toxiques à cause des réactions secondaires indésirables. Les différents matériaux synthétisés sont testés premièrement sur l'étude de leur capacité adsorptive de fixation du polluant choisi sur leur surface, et en tant que des photocatalyseurs dans la réaction photocatalytique de décoloration d'une solution aqueuse d'un colorant azoïque du méthyl orange (MO) sous l'effet du rayonnement solaire. Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir, l'effet de la masse du photocatalyseur, l'effet du pH de la solution et la concentration du colorant sur la capacité d'adsorption de ces matériaux et sur leur activité photocatalytique. Les résultats obtenus ont été analysés pour déterminer la constante de vitesse et le modèle cinétique qui gouverne cette réaction photocatalytique, entre le modèle cinétique de pseudo premier ordre et le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre. Finalement, une comparaison des taux de photodécoloration a été faite entre nos photocatalyseurs synthétisés pour préciser la meilleure efficacité et activité autour de la photocatalyse du méthyl orange dans les conditions optimales acquises.

V.2. Détermination de la courbe d'étalonnage et de la longueur d'onde maximale

Lambda max (λ_{\max}) correspondante à l'absorbance maximale à été déterminée par un balayage spectral dans le domaine de 200 jusqu'à 640 nm à des pH différents de la solution du méthyl orange, car ce colorant est un composé halochromique, il possède plusieurs formes variantes tout dépend du changement du pH. Il peut être sous forme d'acide rouge de méthyl orange, également sous forme de méthyl orange sel de couleur jaune et même de couleur orange du

fait de, la délocalisation de la double liaison de sa structure. En variant les valeurs du pH, on enregistre les longueurs d'ondes max comme suit : pH = 3 $\lambda_{\max} = 504$ nm, pour pH = 4 $\lambda_{\max} = 472$ nm et pour pH = 6.5, 7.5 et 8.5 $\lambda_{\max} = 464$ nm (figure V.1).

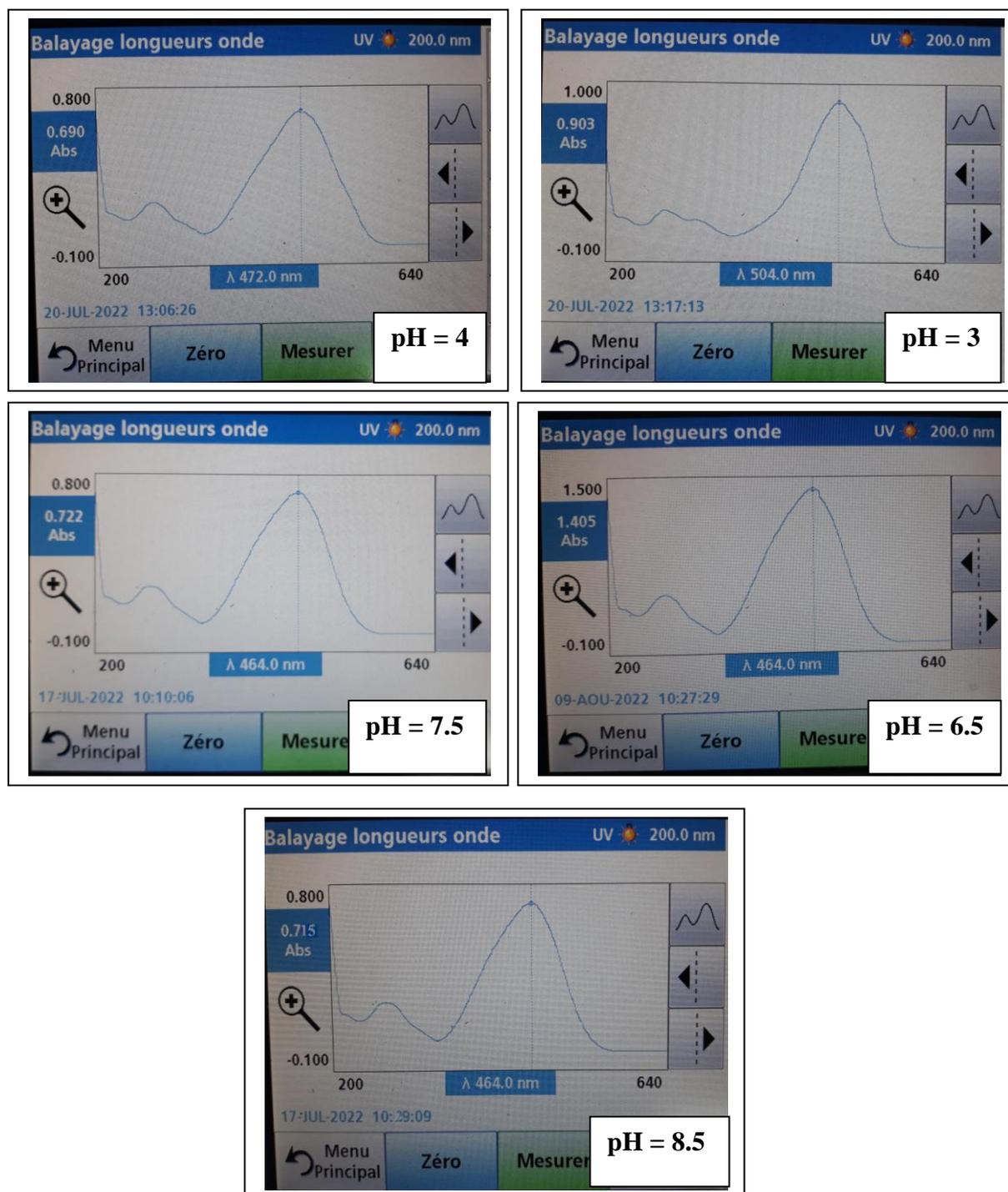


Figure V.1. Spectres d'absorption du méthyl orange aux différents pH.

La mesure de l'absorbance des solutions diluées du méthyl orange de pH naturel = 6.5 avec des concentrations allant de 10 à 50 ppm à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 464$ nm a conduit à

l'obtention de la courbe d'étalonnage en couleur orange et la mesure de l'absorbance des solutions du méthyl orange de pH = 3 et des concentrations variant de 10 à 30 ppm à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 504 \text{ nm}$ a donné la courbe d'étalonnage en couleur rouge, représentées toutes les deux sur la figure V.2. La loi de Beer Lambert est vérifiée parce que le graph résultant est linéaire avec un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0.99984$) pour le pH naturel et ($R^2 = 0.99253$) pour le pH = 3. Sur la base de ces résultats, la détermination de la concentration résiduelle à chaque instant est possible à partir du remplacement de la valeur de l'absorbance dans l'équation ($A = 0.07284 * C$) et dans l'équation ($A = 0.07711 * C$) pour un pH naturel = 6.5 et pH = 3 respectivement.

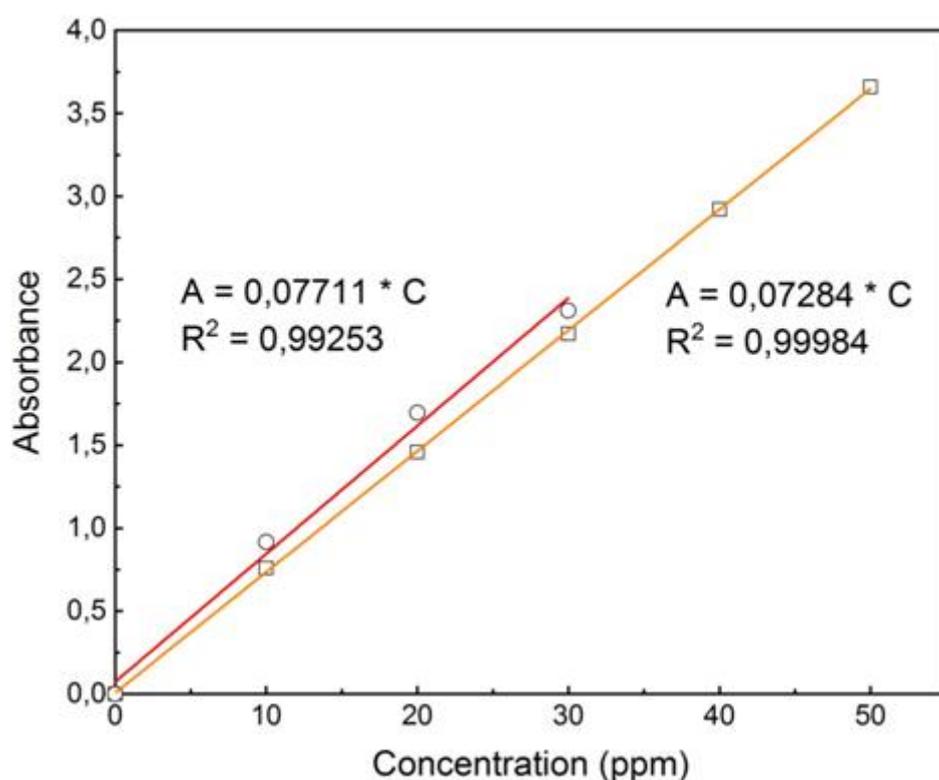


Figure V.2. Courbe d'étalonnage du méthyl orange.

V.3. Etude de la photolyse du méthyl orange

L'effet du rayonnement solaire sur la dégradation du méthyl orange en absence du photocatalyseur a été testé pendant 240 min pour différentes concentrations, 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm à pH naturel. Ce processus repose sur l'interaction entre les molécules du colorant et la lumière choisie dans l'étude. Il est crucial dans le but d'évaluer la photostabilité de ce colorant au cours des réactions photocatalytiques et l'estimation de son pouvoir de se décomposer avant l'introduction d'un photocatalyseur. D'après l'évolution de l'absorbance au

cours de temps, ce colorant a montré une faible dégradation sous l'effet des photons solaires et une bonne photostabilité, comme il est illustré sur la figure V.3. Avec l'augmentation de la concentration, la photolyse du méthyl orange a diminué, ce qui peut être attribué aux nombre important des molécules du colorant qui limitent l'accès de ces photons dans la solution. Avec l'augmentation de la concentration, ces molécules de colorant sont capables d'absorber une grande partie de la lumière incidente, ceci limite la lumière nécessaire pour les réactions de la photolyse. Le phénomène de la diffusion de la lumière à l'intérieur de la solution peut augmenter à des concentrations plus élevées, ce qui provoque la réduction de l'efficacité de la photolyse à cause de la lumière diffusée qui n'atteint pas les molécules cibles du méthyl orange pour la photolyse. Le taux de décoloration du méthyl orange était de 0.94 %, 0.13 % et 0.09 % pour une concentration de 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm, respectivement.

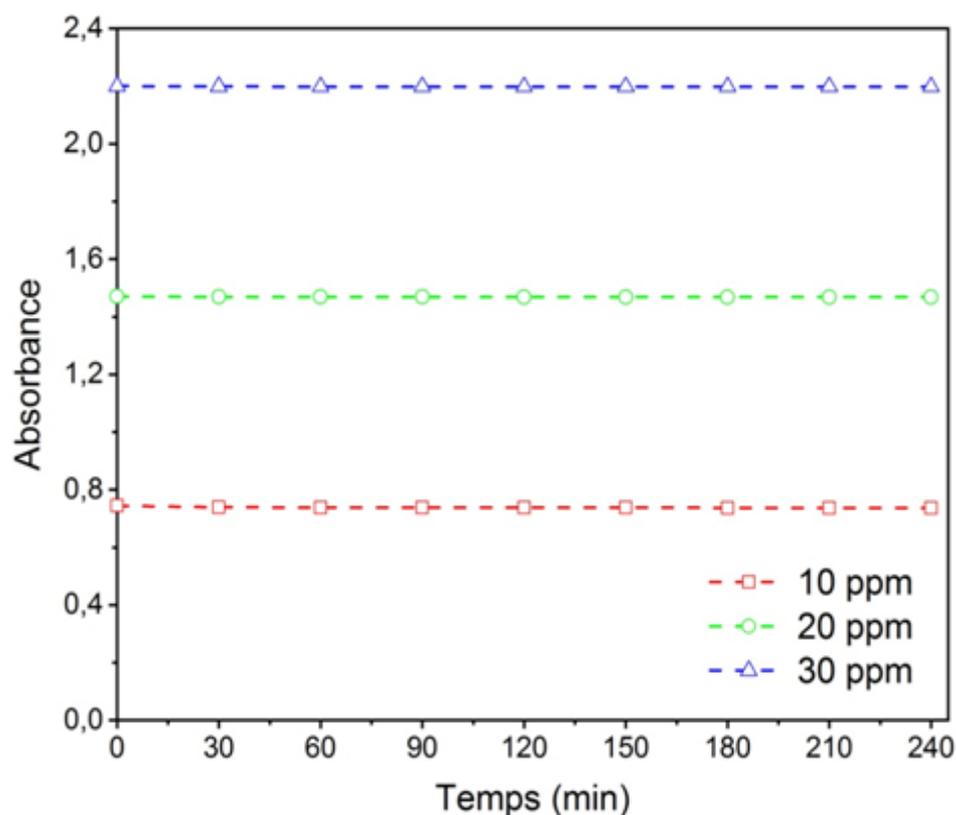


Figure V.3. Variation de l'absorbance au cours de la photolyse du méthyl orange.

V.4. Rayonnement solaire et Indice ultraviolet

Afin de réaliser la réaction photocatalytique de décoloration de la solution aqueuse du méthyl orange sous le rayonnement solaire et pour avoir une bonne activité photocatalytique de nos matériaux et un taux de dégradation suffisant, l'intensité de ces rayonnements devrait être la

plus grande possible. En effet, L'augmentation de l'intensité du rayonnement solaire fournit un nombre important de photons, favorisant plus d'absorption et augmentant le potentiel de la photodécoloration. Lorsque ces paramètres sont largement grands, le taux d'énergie nécessaire aux réactions photocatalytiques sera suffisant pour promouvoir l'excitation des photocatalyseurs, et donc la génération des paires électron-trou nécessaires pour des réactions d'oxydation et de réduction et pour la génération des espèces actives. En outre, lorsque le méthyl orange absorbe la lumière particulièrement dans le domaine visible d'après son spectre UV-Vis, il devient dans un état excité ce qui facilite sa dégradation. Cela mène à la déstabilisation de la liaison azoïque et à l'initiation de réactions chimiques susceptibles de dégrader et/ou de décolorer la solution de méthyl orange. L'indice ultraviolet représente l'intensité de rayonnement UV. Communément, lorsqu'il est grand, ceci indique que l'intensité du rayonnement solaire est grande bien qu'il soit composé aussi de lumière visible et lumière infrarouge. L'indice ultraviolet devrait être le plus grand possible pour bénéficier le maximum de rayonnement ultraviolet solaire. La polyaniline dopée par HCl est connue pour sa sensibilité à la lumière visible à cause de ces niveaux d'énergie et de sa structure électronique. Malgré cela, elle possède la capacité d'absorption de la lumière ultraviolette, ce qui contribue d'une manière ou d'une autre à l'élimination de ce colorant, même si c'est de façon très limitée liée à son gap d'énergie. Durant nos expériences, l'indice ultraviolet a été obtenu chaque jour d'étude à partir du site web [363] de la wilaya d'Oran (tableau V.1). Il nous a permis de préciser le temps de lancement de la réaction de photodécoloration et le temps d'arrêt des expériences. L'indice ultraviolet est considéré faible s'il est entre 0 et 2, modéré entre 3 et 5, élevé entre 6 et 7, très haut entre 8 et 10 et extrême s'il est supérieur ou égal à 11. C'est pour cette raison, qu'on a choisi de lancer les tests photocatalytiques entre 11:00 h du matin et 15:00 h.

Tableau V.1. Indice ultraviolet à Oran durant la période du 29/06/2022 à 11/08/2022.

Date	Indice Ultraviolet							
	Horaire	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
29/06/2022		4	7	9	10	9	8	5
30/06/2022		4	8	8	10	9	7	6
03/07/2022		5	7	9	10	9	7	5
04/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
05/07/2022		5	8	10	10	10	8	5
12/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
13/07/2022		5	7	9	10	9	8	5
14/07/2022		5	7	9	10	9	8	5
17/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
18/07/2022		5	7	9	10	9	8	5
19/07/2022		5	7	9	10	9	8	5
20/07/2022		5	7	9	10	9	7	5
21/07/2022		5	7	9	10	9	8	5
24/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
25/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
28/07/2022		5	7	9	10	10	8	5
31/07/2022		5	7	9	10	9	7	5
03/08/2022		4	7	9	10	9	7	5
07/08/2022		4	7	9	10	9	7	5
09/08/2022		4	7	9	10	9	7	5
10/08/2022		4	7	9	10	9	7	5
11/08/2022		4	7	9	10	9	7	5

V.5. Effet de masse du photocatalyseur

La concentration du photocatalyseur influence largement sur le taux de dégradation de plusieurs polluants [364]. Son dosage dans le milieu réactionnel précise le niveau d'interaction du fait de la disponibilité d'un nombre de sites actifs précis accessibles aux molécules du polluant et il influence sur le taux d'adsorption à la surface du photocatalyseur qui améliore l'efficacité de la photodécoloration. Les molécules du colorant sont amenées à proximité des sites actifs du photocatalyseur, ce qui peut augmenter les chances de réactions photocatalytiques et donner plus de contact entre le polluant et le photocatalyseur et cela

contribue à une photodécoloration plus efficace. Dans cette situation et sans cette fixation, les photogénérés sont incapables de réagir avec l'oxygène et l'eau du milieu réactionnel, donc les radicaux hydroxyles et les radicaux oxygénés responsables de la dégradation du polluant ne sont pas produits et le problème de la pollution persiste encore et encore. Une série d'expériences a été effectuée pour évaluer le dosage optimal du catalyseur de polyaniline/montmorillonite de Maghnia modifiée par le cobalt (PAni-Mnt-Co-Magh), variant sa masse de 0.005 à 0.015 g dans la solution aqueuse du méthyl orange de 100 mL de volume et pour différentes concentrations à pH naturel. Le phénomène d'adsorption du méthyl orange à la surface du catalyseur a été étudié dans les mêmes conditions opératoires précédentes et à l'obscurité pendant 90 min pour éviter toute compétition entre la photocatalyse et l'adsorption et pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Les figures V.4-6 représentent les taux de décoloration du méthyl orange, exprimé dans les deux relations [365, 366] ci-dessous pour une concentration de 10, 20 et 30 ppm, respectivement.

$$D (\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (V. 1)$$

$$D (\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (V. 2)$$

Avec

D (%) : taux de la décoloration

A : absorbance à l'instant t

A₀ : absorbance initiale

C : concentration à l'instant t

C₀ : concentration initiale.

On note que le taux de la décoloration a augmenté avec l'augmentation de la masse du catalyseur quelle que soit la concentration de la solution. Une partie est due au phénomène de surface d'adsorption des molécules du méthyl orange et l'autre partie revient aux processus de la photocatalyse sous rayonnement solaire. D'après la figure (V.4), on enregistre les résultats suivants : le taux de décoloration pour une masse de 0.005 g est de 47.31 %, pour une masse de 0.01 g il est de 86.42 % et pour une masse de 0.015 g il est de 92.74 %.

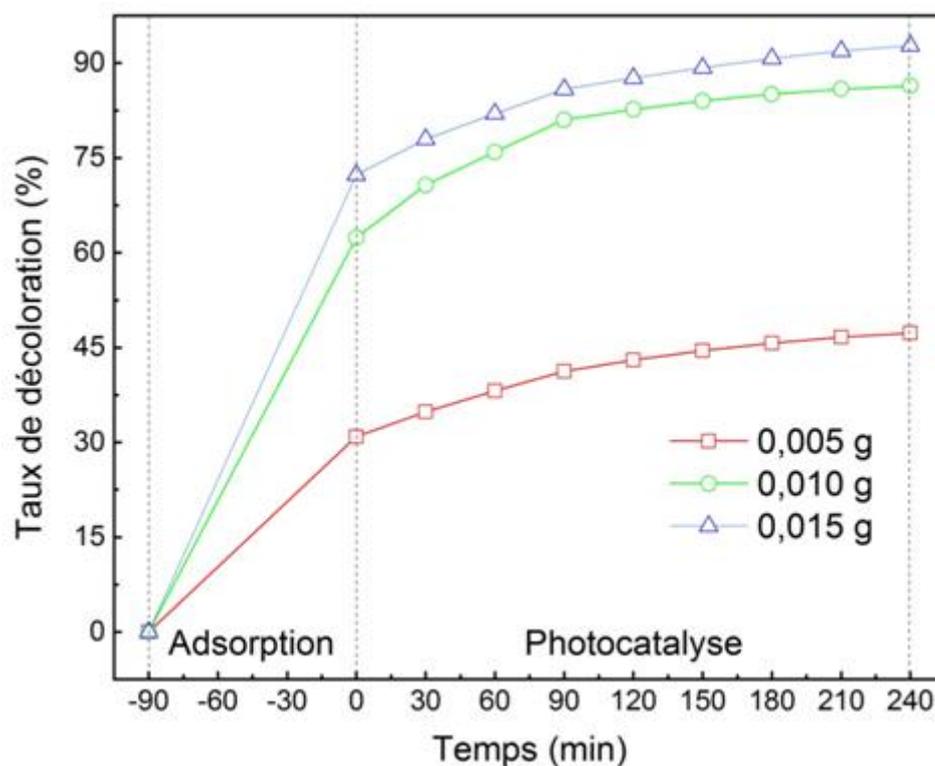


Figure V.4. Influence de la masse du catalyseur de PANi-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 10 \text{ ppm}$, $\text{pH naturel} = 6.5$, T ambiante).

La même remarque a été tirée à partir de la figure (V.5) où les taux de décoloration sont de 37.27 %, 73.60 % et 87.75 % pour les masses de 0.005 g, 0.01 g et 0.015 g, respectivement. La figure V.6 indique la proportionnalité directe entre la masse du catalyseur et le taux de décoloration où, les masses de 0.005 g, 0.01 g, 0.015 g ont donné les taux de décoloration de 19.55 %, 55.81 % et 67.5 %, respectivement. L'élimination du méthyl orange dans ces conditions opératoires, principalement est due à l'efficacité de l'adsorption. La supériorité de la photocatalyse par rapport à l'adsorption a été enregistrée une fois en utilisant une masse de 0.005 g et une concentration de 20 ppm. La contribution de ces deux phénomènes aux résultats obtenus peut s'expliquer comme suit :

Le taux d'adsorption a augmenté proportionnellement avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur quelle que soit la concentration du méthyl orange en solution. Ceci est dû à l'augmentation de la surface spécifique développée et à la disponibilité de plus de sites actifs d'adsorption accessibles aux molécules de ce colorant, permettant plus d'interactions entre eux. Pour une concentration de 10 ppm, le taux d'adsorption correspondant aux masses de 0.005 g, 0.010 g et 0.015 g est de 20.91 %, 62.36 % et 72.31 % respectivement.

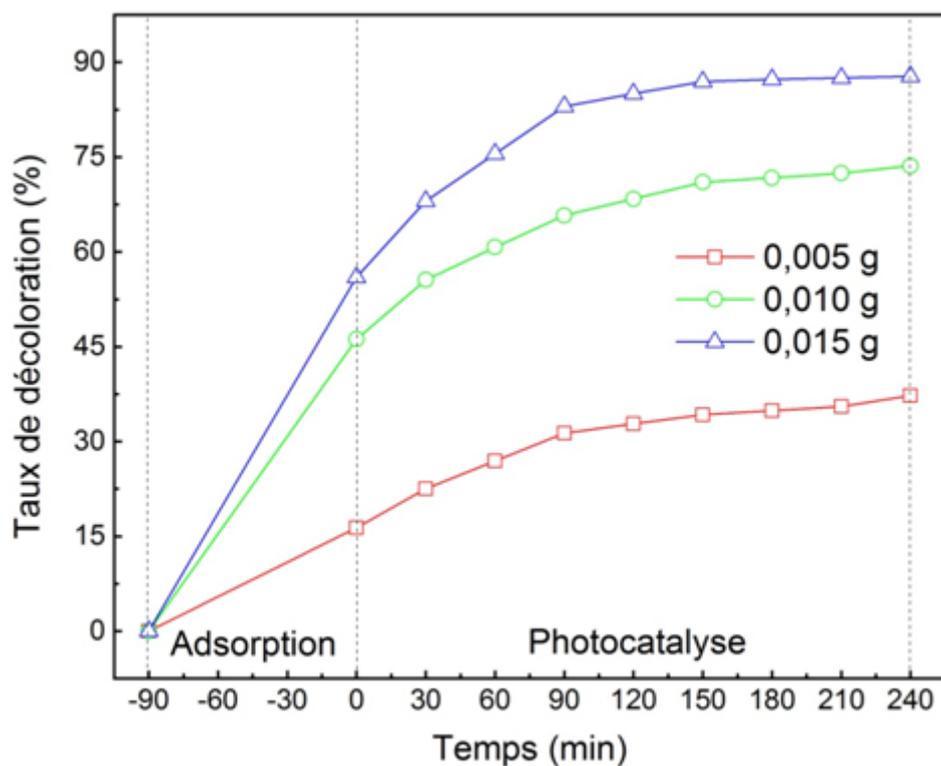


Figure V.5. Influence de la masse du catalyseur de PANi-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, pH naturel = 6.5, T ambiante).

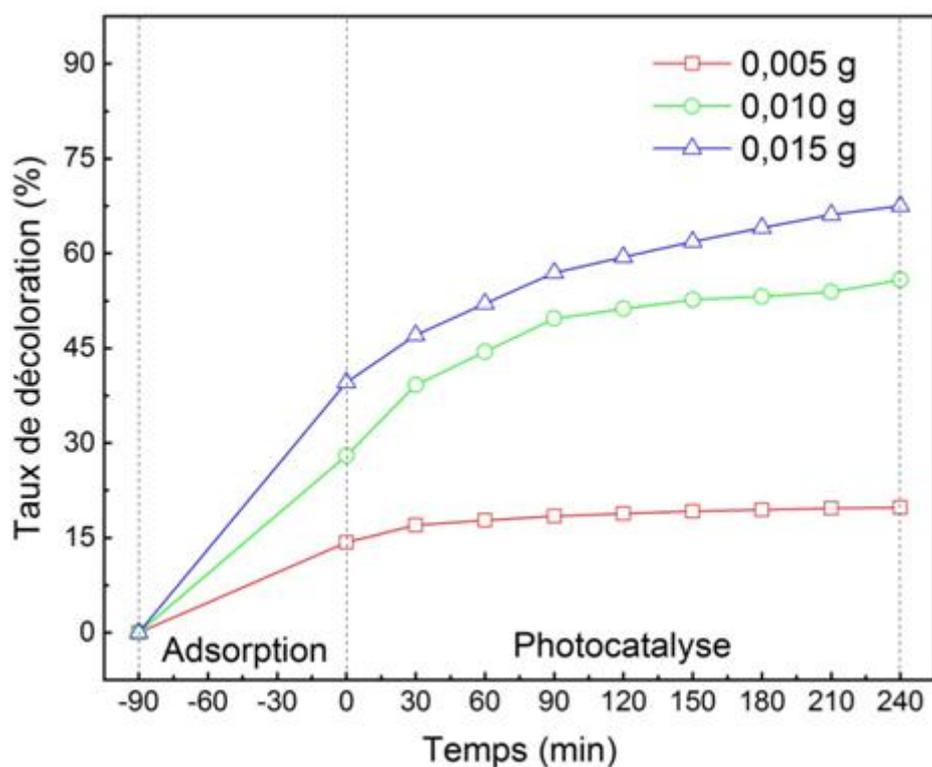


Figure V.6. Influence de la masse du catalyseur de PANi-Mnt-Co-Magh sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100$ mL, $C_0 = 30$ ppm, pH naturel = 6.5, T ambiante).

Pour la concentration de 20 ppm, il est de 16.32 %, 46.19 %, 55.98 % et pour une concentration de 30 ppm, il est de 14.27 %, 28 % et 39.59 % pour les masses précédentes, respectivement. Ce colorant anionique s'adsorbe beaucoup plus sur la surface du photocatalyseur de charge positive [367]. Avec l'augmentation de la masse du catalyseur, on a la possibilité de former de plus de charges positives à la surface du catalyseur qui vont réagir avec les anions du méthyl orange de charge négative, ce qui permet plus d'élimination du colorant grâce au processus d'adsorption. Des résultats semblables à ceux qu'on a obtenus sont rapportés par Wu et al [368] pour l'adsorption du méthyl orange sur un nanomatériau de $\text{TiO}_2/\text{MIL-101}(\text{Cr})$, indiquant l'importance du nombre de sites d'adsorption disponibles au début de la réaction sur l'augmentation du taux d'élimination du colorant. Chaukura et al [369] ont indiqué dans leur étude basée sur l'adsorption du méthyl orange sur un nanocomposite de Fe_2O_3 -biochar, que la diminution de la surface spécifique a affecté le taux d'adsorption.

Le taux de la photodécoloration a augmenté avec l'augmentation de la quantité adsorbée des molécules du méthyl orange pour toutes les masses et pour toutes les concentrations. Ceci est lié à l'augmentation de leur concentration locale à proximité des sites actifs, favorisant plus de collisions et de réaction entre le catalyseur et ces molécules. À l'exception du cas de la masse de 0.015 g et avec une concentration de 10 ppm, où on a enregistré une légère diminution du taux de la photodécoloration. Ceci est dû à la saturation de la surface par les molécules du colorant et le blocage des sites actifs, empêchant l'interaction directe avec les photons. Dans ce cas, l'adsorption excessive peut entraver le processus de la photocatalyse. L'augmentation de la masse du catalyseur est le principal facteur menant à l'augmentation du taux de la photodécoloration. Ces résultats illustrent l'effet de l'abondance des sites actifs du photocatalyseur avec l'augmentation de la masse sur la décoloration photocatalytique du méthyl orange. Une autre raison favorisant l'augmentation de la photodécoloration avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur, est la disponibilité de plus de surface effective accessible aux photons, qui permet plus d'interaction entre les photons et les molécules du méthyl orange, plus de contact entre le catalyseur et ces photons favorisant ensemble plus de génération des espèces actives responsables de la dégradation de ce colorant azoïque. Pour la concentration de 10 ppm et pour les masses du photocatalyseur de 0.005 g, 0.01 g et 0.015 g, le taux de la photodécoloration est de 16.41 %, 24.06 %, 20.43 %, respectivement. Pour la concentration de 20 ppm, il est de 20.95 %, 27.41 % et 31.77 %. Pour la concentration de 30 ppm, il est de 5.50 %, 27.81 % et 27.91 %. Plusieurs chercheurs ont confirmé l'influence du

nombre des sites actifs et de la grande surface spécifique développée avec l'augmentation de la masse de leurs photocatalyseurs sur le taux de la photodégradation [370, 371].

V.6. Effet de la concentration initiale du méthyl orange

L'étude de l'influence de la concentration du polluant sur le taux de la photodécoloration est un facteur très important [372]. Elle précise les limitations de la propagation des photons dans la solution et par conséquent la génération de porteurs de charges nécessaires pour la réaction photocatalytique de dégradation des différents contaminants. Pour étudier l'activité photocatalytique de la polyaniline/montmorillonite de Maghnia modifiée par le cobalt dans la photodécoloration du méthyl orange, une masse de 0.015 g du photocatalyseur a été ajoutée à une solution aqueuse de volume de 100 mL et de différentes concentrations de 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm à pH naturel = 6.5. Les mêmes conditions opératoires sont utilisées pour étudier l'effet de la concentration initiale du méthyl orange sur le taux d'adsorption à l'obscurité pendant 90 min. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures V.7-8.

Le taux de la décoloration a diminué avec l'augmentation de la concentration. Ceci revient à la contribution des deux processus d'adsorption et de photocatalyse où, le taux d'adsorption a été affecté par la variation de la concentration. Il a diminué avec l'augmentation de la concentration quelque soit la masse ajoutée (figure V.7). Ceci est lié à la saturation de la surface du photocatalyseur, provoquant un manque de sites d'adsorption libres disponibles aux molécules du méthyl orange. La même observation a été indiquée dans l'étude d'adsorption du méthyl orange sur le chitosane [373], et celle de son adsorption sur des nanoparticules d'une zéolithe synthétique NaA/CuO [374]. Le transfert de masse des molécules du méthyl orange vers la surface peut être empêché à cause de l'excès des molécules présents dans le milieu et le blocage de la surface qui limite la fixation de ces molécules et leur interaction avec les sites actifs d'adsorption.

L'efficacité de la photodécoloration s'est améliorée lorsque la concentration du méthyl orange a augmentée de 10 ppm à 20 ppm pour toutes les masses, voir même pour la masse de 0.01 g avec une concentration de 30 ppm. Avec l'augmentation de la concentration, plus de molécules du méthyl orange sont présents dans la solution. L'excitation de plus des molécules du colorant en absorbant plus de photons favorise plus de photodécoloration. La collision suffisante entre les molécules du méthyl orange et les photogénérés peut être assurée avec l'augmentation de la concentration de ce colorant. Elle est nécessaire pour garantir plus de formation d'espèces réactives et pour augmenter l'interaction entre le photocatalyseur et le polluant, menant à plus d'efficacité de la photodécoloration.

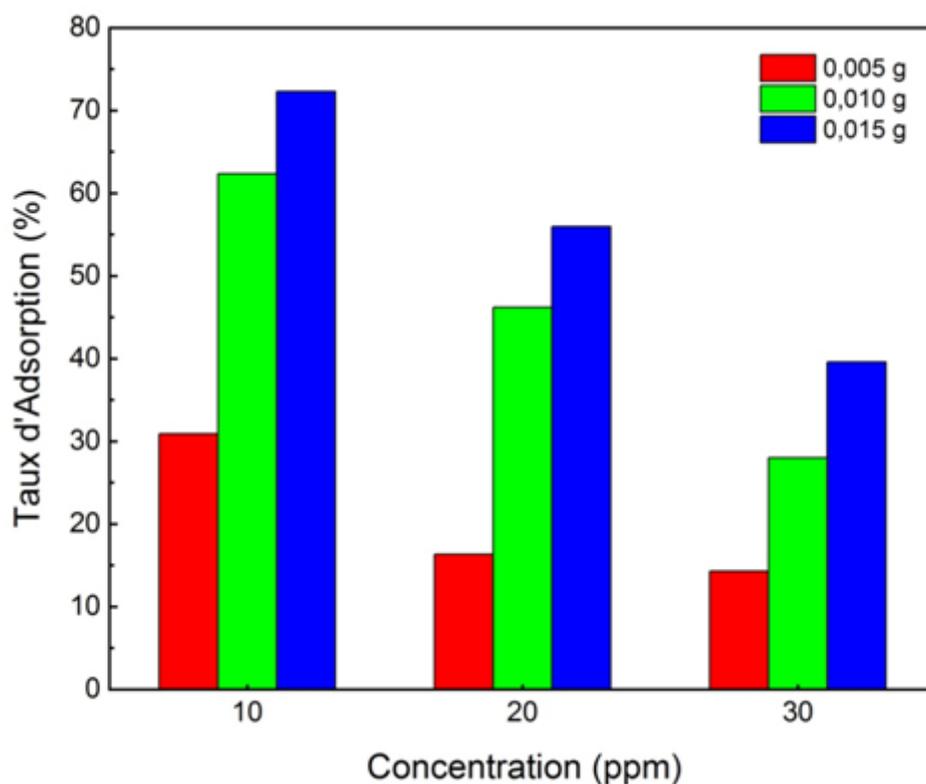


Figure V.7. Influence de la concentration initiale sur le taux d'adsorption du méthyl orange ($V = 100$ mL, $\text{pH naturel} = 6.5$, $m = 0.015$ g, 0.01 g et 0.005 g, T ambiante, $t = 90$ min).

Lorsque la concentration du colorant a augmentée à 30 ppm, elle a montré une chute significative dans le taux de photodécoloration pour une masse de 0.005 g. Plusieurs raisons possibles peuvent expliquer ce qui a été trouvé, notamment : le nombre limité de sites actifs catalytiques accessibles au nombre important de molécules du colorant, le problème de transfert de masse a causé l'insuffisance du taux d'adsorption préliminaire (14.27 %), ce qui a affecté le nombre des sites actifs fournis et le transfert d'électron entre les molécules de méthyl orange excités et le photocatalyseur, par conséquent le taux de la photocatalyse. Une légère diminution de taux de la photodécoloration a été également observée pour une masse de 0.015 g. Ce phénomène peut être attribué à la saturation des sites actifs de surface du photocatalyseur qui seront inaccessibles à la totalité des molécules du méthyl orange. Le nombre important des molécules du colorant peut conduire à leur agrégation, provoquant la réduction de l'accessibilité des photons à la surface du photocatalyseur et leur interaction avec ces molécules. L'importance de l'abondance des photons dans le processus photocatalytique a été indiquée également dans une autre étude [375]. Même les molécules du polluant peuvent absorber la majorité des photons au lieu du photocatalyseur, causant la réduction de son

excitation, la réduction de la génération des espèces active responsables de la dégradation du colorant et par conséquent la diminution du taux d'élimination de ce colorant azoïque. Des résultats similaires sont également indiqués dans les travaux de plusieurs chercheurs, Certains d'entre eux ont eu tendance à expliquer ce phénomène comme nous l'avons abordé dans notre recherche, où Kumar et ces collaborateurs [376], qui ont étudié la réaction photocatalytique de la dégradation du méthyl orange en présence du ZnO-nano champignons, ont dévoilé que l'activité photocatalytique a été diminuée avec l'augmentation de la concentration en raison de la baisse de l'absorption des photons sur la surface du catalyseur. Certains chercheurs l'ont expliqué par d'autres facteurs qui ont une relation étroite avec notre raisonnement, où une étude a montré que la cause de ce phénomène est due au recouvrement de la surface du catalyseur par les molécules du colorant qui va réduire la formation du radical $\cdot\text{OH}$, et à la formation de produits intermédiaires qui entrent en compétition avec les molécules du colorant dans l'occupation des sites actifs d'adsorption et des sites catalytiques [377]. Ces résultats sont également en bonne conformité avec d'autres études [378, 379].

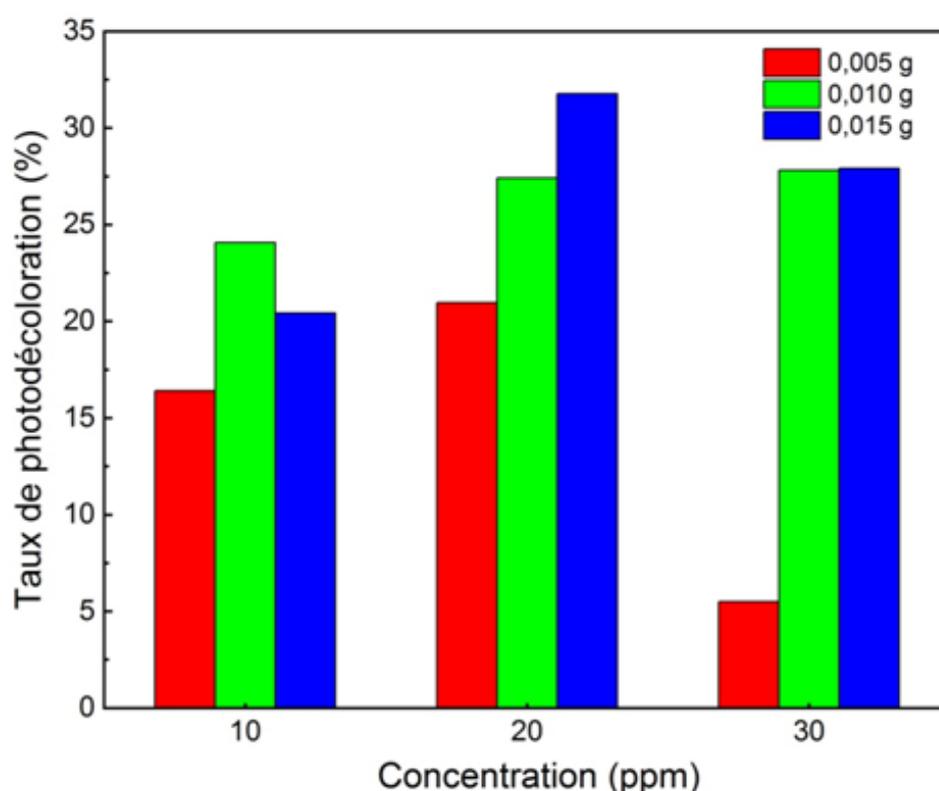


Figure V.8. Influence de la concentration initiale sur le taux de photodécoloration de la solution du méthyl orange ($V = 100$ mL, pH naturel = 6.5, $m = 0.015$ g, 0.01 g et 0.005 g, T ambiante, $t = 240$ min).

V.7. Effet du pH de la solution

Le pH est un paramètre très influençant sur le processus de la dégradation photocatalytique. Il influence à la fois sur les mécanismes réactionnels intervenant et sur l'adsorption préliminaire à la surface du photocatalyseur notamment, la structure du catalyseur et du polluant étudié surtout si ce dernier est un colorant utilisé comme un indicateur de pH. À l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (0.01 N) ou d'hydroxyde de sodium NaOH (0.01 N), nous avons ajusté le pH initial de la solution du méthyl orange selon la valeur recherchée, pH = 3, pH = 4, pH = 7.5 et pH = 8.5. Il faut noter que le pH naturel de la solution est de 6.5. Avant chaque étude d'influence du pH sur la photodécoloration nous avons étudié l'effet du pH sur le taux d'adsorption à l'obscurité pendant 90 min en ajoutant une masse de 0.015 g à 100 mL de la solution colorée de méthyl orange de pH voulu et à différentes concentrations : 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm. Ensuite, le mélange réactionnel a été exposé directement au rayonnement solaire pendant 240 min pour décrire l'effet de la photocatalyse dans la décoloration de ce colorant. Les figures V.9-11 représentent les résultats obtenus.

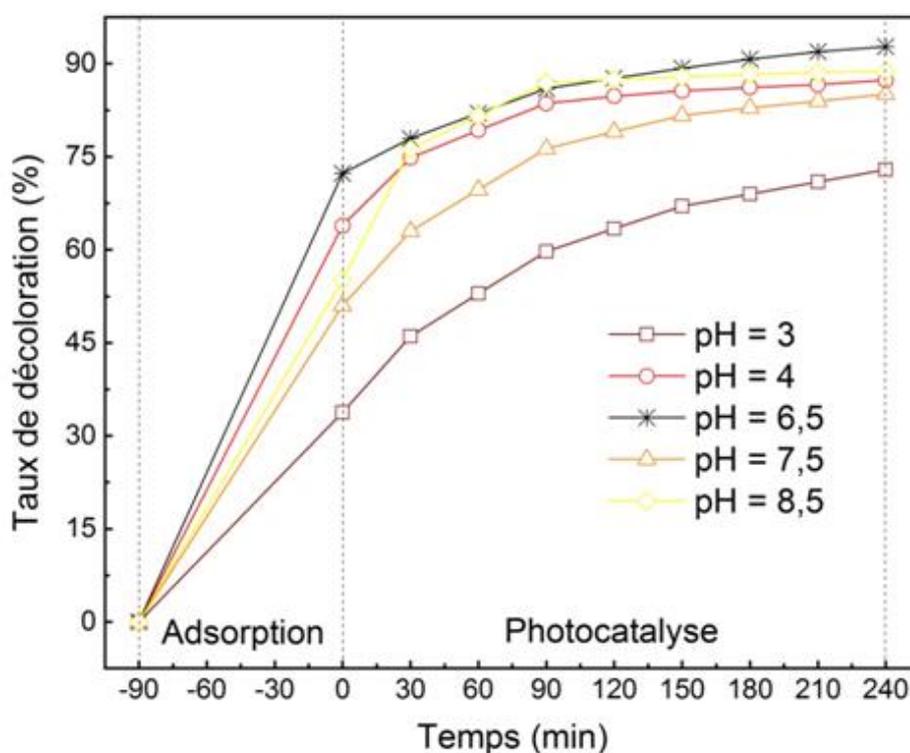


Figure V.9. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100$ mL, $C_0 = 10$ ppm, $m = 0.015$ g, T ambiante).

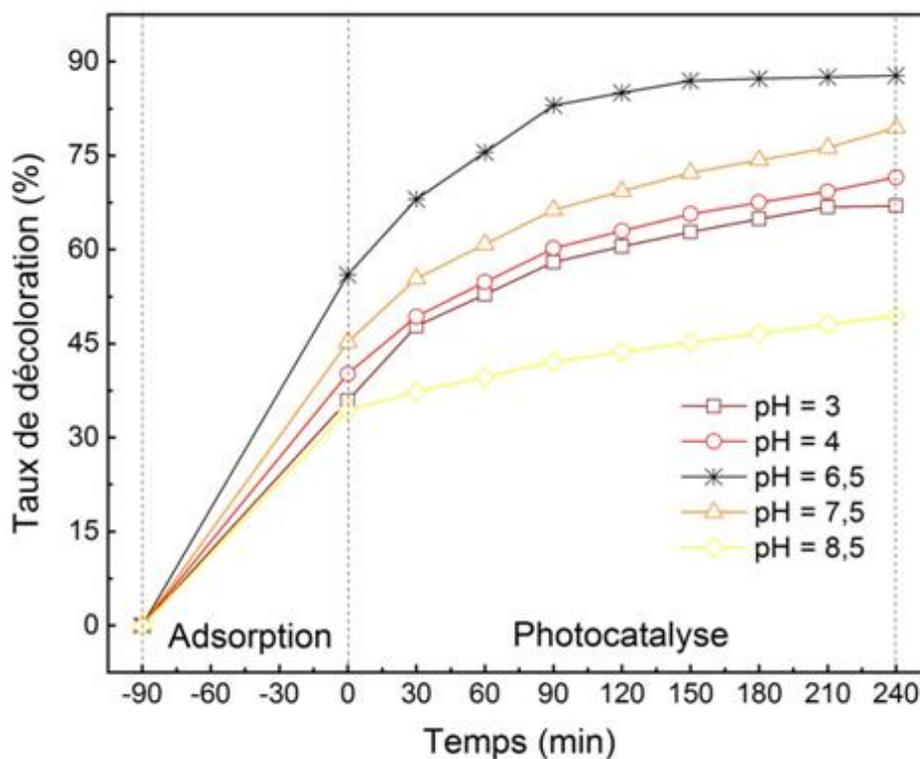


Figure V.10. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, $m = 0.015$ g, T ambiante).

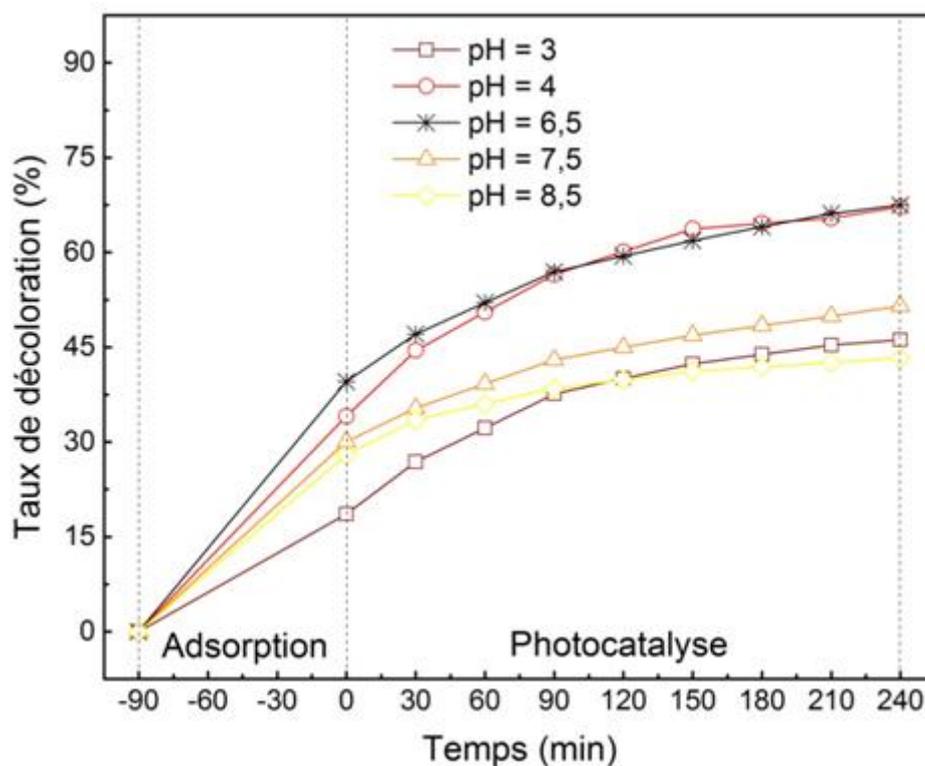


Figure V.11. Influence du pH initial sur le taux de décoloration du méthyl orange ($V = 100$ mL, $C_0 = 30$ ppm, $m = 0.015$ g, T ambiante).

L'étude de l'effet du pH sur le taux de la décoloration est une opération très compliquée à cause de la dépendance des deux processus d'adsorption et de photocatalyse sur ce paramètre. De plus, notre photocatalyseur synthétisé est composé majoritairement de la polyaniline qui possède la propriété de changement d'état de protonation en fonction du pH et donc, la conductivité électrique, la charge de surface et l'activité photocatalytique. Avec la variation du pH, le méthyl orange à son tour change l'état de protonation, la solubilité et l'affinité avec la surface de photocatalyseur.

Pour mieux comprendre l'influence du pH sur le taux de décoloration globale, il faut étudier attentivement et individuellement l'adsorption et la photocatalyse et déduire leur rôle dans l'élimination totale de ce colorant. La variation du taux d'adsorption est très affectée du fait de la variation du pH de la solution. Plusieurs chercheurs ont indiqué que les paramètres d'adsorption dépendent fortement du pH du milieu [380, 381]. Il influence également sur la taille d'agrégats formés et sur la concentration des radicaux hydroxyles [382]. Au pH plus acide (pH = 3), le groupe amine du méthyl orange est protoné, ce qui augmente la charge positive dans la solution. Dans les mêmes conditions du pH, la matrice de la polyaniline est aussi à l'état protoné de charge positive, ce qui favorise plus de force de répulsion entre le photocatalyseur et le méthyl orange et donc la diminution du taux d'adsorption. Dans tous les essais réalisés, le taux d'adsorption du méthyl orange a été minimal à ce pH. Il est estimé de 33.73 %, 35.89 % et 18.61 % pour une concentration de 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm, respectivement. En plus, la présence d'une concentration élevée de H_3O^+ engendre une compétition avec les molécules du méthyl orange de charge positive dans l'occupation des sites actifs d'adsorption réservés à l'adsorbât. La solution est devenue moins acide au pH = 4, ça veut dire qu'il y a moins de protonation des groupes amine à cause de la diminution de la concentration des cations H^+ , résultant en diminution de la charge positive de la surface de Pani et donc, la diminution des forces de répulsion électrostatique avec les molécules du méthyl orange de mêmes charges, permettant plus d'adsorption par rapport au pH = 3. Les taux ont été de 63.88 %, 40.16 %, 34.09 % pour des concentrations de méthyl orange de 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm, respectivement. Le taux d'adsorption est maximal dans le pH naturel (pH = 6.5) où, 72.31 %, 55.98 % et 39.5 % de la masse du colorant a été éliminé pour les concentrations de 10 ppm, 20 ppm et 30 ppm, respectivement. Ensuite pour un pH moins basique (pH = 7.5) 50.95 %, 45.23 % et 30.05 % du méthyl orange a été éliminé pour les concentrations précédentes respectivement. Ceci est dû aux forces d'attraction électrostatique entre la matrice de la polyaniline de charge positive et le méthyl orange de charge négative. Au pH plus basique (pH = 8.5), le taux d'adsorption a diminué, du fait de la présence de plus

d'anions HO^- qui entrent en compétition avec les anions du méthyl orange pour le nombre limité de sites d'adsorption du photocatalyseur.

On a observé que le processus de la photodécoloration de la solution du méthyl orange est très dépendant de la variation du pH initial. La supériorité de la photodécoloration sur l'adsorption a été enregistrée, en particulier au pH acide dans deux essais. Dans le premier, elle a atteint 27.56 % pour une masse de 0.015 g, $\text{pH} = 3$ et une concentration de 30 ppm, et dans le deuxième pour la même masse et le même pH et pour une concentration de 10 ppm, elle a atteint 39.19 %. Cette activité photocatalytique peut être due à la fois aux propriétés du colorant et du photocatalyseur. Dans ces conditions, le méthyl orange existe sous forme d'acide rouge de méthyl orange. Il a un caractère hydrophobique, il a une solubilité limitée dans l'eau et une structure quinoid. Cette structure est la plus facile à dégrader en comparaison avec l'autre forme de sel du méthyl orange [383]. La structure électronique des molécules du colorant est affectée par la protonation, ce qui facilite également leur photoréaction multiple. La génération d'espèces réactives surtout le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est plus favorisée dans le pH acide à travers plusieurs mécanismes réactionnels, résultant d'une concentration nécessaire et élevée de H^+ . À pH plus acide, le photocatalyseur a une activité catalytique plus grande, ce qui indique que la génération de plus des photogénérés est favorisée dans ces conditions et il y a moins de recombinaison électron-trou par rapport au pH naturel et au pH basique. La protonation de PANi lui offre la capacité d'absorption d'une plus large gamme de lumière en raison de l'impact sur la structure électronique, qui va subir des changements de l'état d'oxydation et de la configuration moléculaire. Toutes ces conditions participent dans l'augmentation du taux de la photodécoloration. Plus d'excès d'anions hydroxydes dans le milieu va enrichir la génération des radicaux hydroxyles [384, 385]. Au pH basique, l'insuffisance des anions hydroxydes, du fait de leur adsorption extensive sur les sites d'adsorption a conduit à une chute dans la génération d'éléments actifs de radicaux hydroxyles, et donc la diminution de l'activité photocatalytique.

V.8. Effet du temps de contact

L'étude de l'influence du temps d'agitation sur l'adsorption et la photocatalyse du méthyl orange à l'aide de PANi-Mnt-Co-Magh a été réalisée pendant 90 min et 240 min, respectivement. D'après les figures V.4-6 et V.9-11, il est clairement visible que le taux d'adsorption a augmenté progressivement au cours du temps dans tous les essais réalisés. L'abondance des sites actifs sur la surface du photocatalyseur a contribué de façon significative à atteindre des taux différents selon les conditions opératoires. La

photodécoloration de la solution de ce colorant a augmenté régulièrement au cours du temps d'exposition au rayonnement solaire. Le temps de contact est un indicateur sur la cinétique de la réaction et l'importance du nombre d'espèces actives générées et sur le niveau de la recombinaison électron-trou. L'évolution du taux de la photodécoloration peut être subdivisée en trois étapes dans la plus part des tests effectués. La première étape affiche un taux très élevé au bout des premières 90 minutes. La deuxième étape est à partir de 90 min à 150 min, elle dévoile l'élimination moyenne de ce colorant et dans la troisième étape, qui est à partir de 150 min à 240 min, la photodécoloration est minimale. Ceci donne une indication sur l'importante quantité de photogénérés au début de la réaction, du fait de la disponibilité de plus de sites catalytiques du photocatalyseur. Après 90 min d'illumination, la photodégradation a augmentée légèrement montrant la saturation de plus de sites catalytiques et plus d'agglomération probable du photocatalyseur. La possibilité de la naissance de plus de recombinaison électron-trou, et la diminution de l'indice ultraviolet en s'approchant du temps de 240 min sont d'autres raisons de la diminution de l'activité photocatalytique. Dans ce contexte, plusieurs études ont montré la nécessité de plus de temps d'illumination pour avoir plus de photodécoloration à savoir, l'étude de la dégradation du méthyl orange en présence de microsphère de chitosane dopée au TiO_2 et supportée sur des fibres d'acétate de cellulose [386]. L'étude de la photocatalyse du méthyl orange à l'aide du charbon actif à base de boues d'épuration enrobées de nanoparticules de TiO_2 [387], et l'utilisation de sphères poreuses de ZnO dans l'étude de la photodégradation du méthyl orange [388].

V.9. Comparaison de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs synthétisés

Cette partie illustre les performances des photocatalyseurs dans la photodécoloration de la solution du méthyl orange dans deux essais différents pour lesquels, les conditions opératoires optimales choisies ont permis l'élimination de ce colorant beaucoup plus grâce au processus de la photocatalyse et non à l'adsorption. Dans le but d'investiguer et de comparer l'activité photocatalytique des différents catalyseurs synthétisés, dans le premier essai une masse de 0.015 g de chaque catalyseur a été ajoutée à 100 mL de la solution aqueuse du méthyl orange de concentration initiale 30 ppm et de $\text{pH} = 3$, et agitée magnétiquement à l'obscurité pendant 90 min pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption. Le mélange réactionnel a été exposé ensuite au rayonnement solaire pour tester l'activité photocatalytique pendant 240 min. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures V.12-13. Les photocatalyseurs précédents sont testés de nouveau dans d'autres tests photocatalytiques, la masse de chaque photocatalyseur utilisé été de 0.005 g, agitée avec 100 mL de la solution aqueuse de méthyl

orange de concentration initiale 20 ppm et de pH naturel = 6.5, d'abord à l'obscurité pendant 90 min pour étudier l'adsorption et ensuite sous rayonnement solaire pour étudier la photocatalyse pendant 240 min. Les résultats correspondants sont illustrés dans les figures V.14-15. D'après les courbes tracées, on remarque que l'activité photocatalytique est différente d'un type de photocatalyseur à un autre. Les matériaux argileux de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiés par les cations de cobalt et de nickel ont montré une pauvre activité photocatalytique. Parmi eux, les montmorillonites de Maghnia modifiées ont donné plus d'amélioration photocatalytique par rapport aux celles de Mostaganem et de toutes les montmorillonites sodiques. Les taux de photodécoloration du méthyl orange ont été de 10.48 %, 7.96 %, 5.84 %, 3.45 %, 1.56 %, 0.96 % pour Mnt-Co-Magh, Mnt-Ni-Magh, Mnt-Na-Magh, Mnt-Co-Mosta, Mnt-Ni-Mosta, Mnt-Na-Mosta, respectivement.

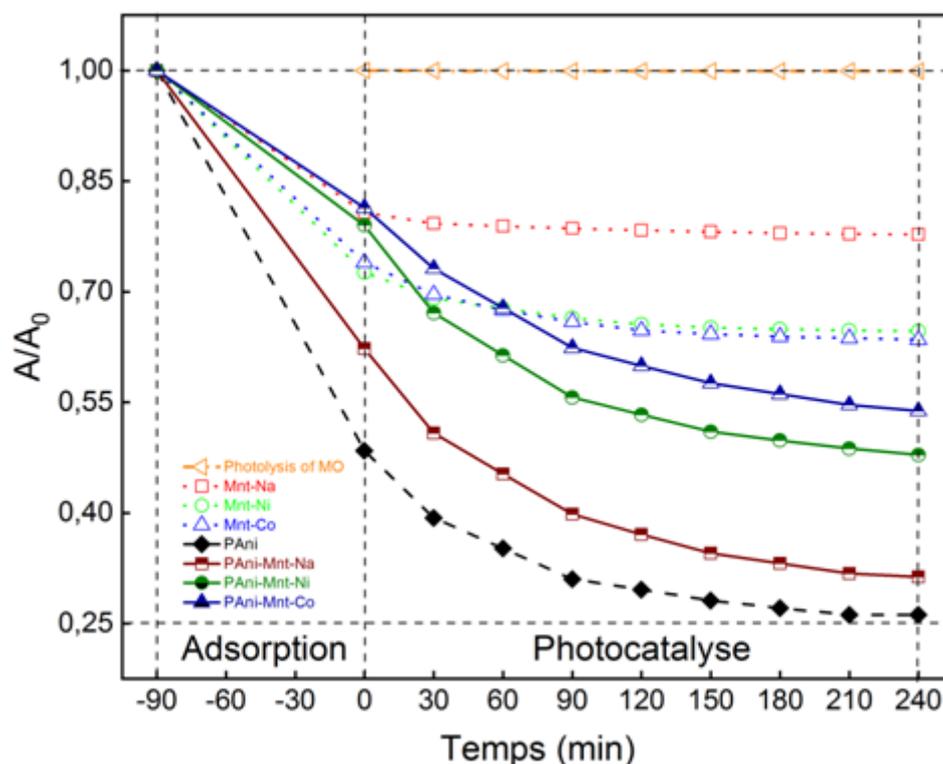


Figure V.12. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Maghnia et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 30 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 3$, $m = 0.015 \text{ g}$, T ambiante).

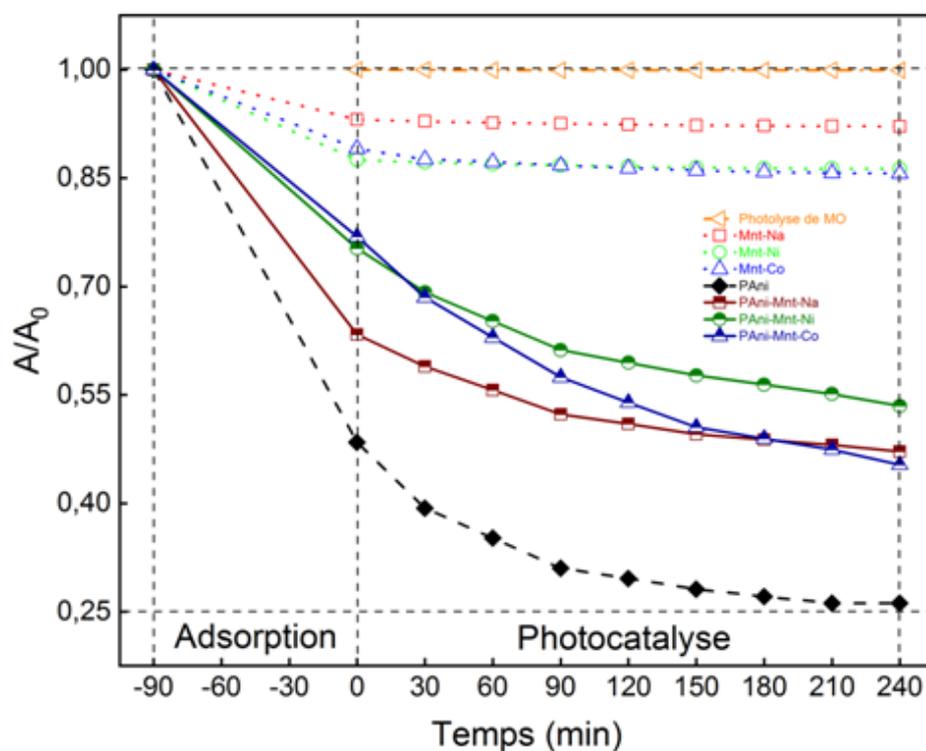


Figure V.13. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Mostaganem et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire ($V = 100 \text{ mL}$, $C_0 = 30 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 3$, $m = 0.015 \text{ g}$, T ambiante).

La surface spécifique a contribué considérablement dans leur performance photocatalytique, où les montmorillonites de Maghnia ont une grande surface spécifique par rapport à celle de Mostaganem. Plus la surface spécifique est grande plus de contact entre le photocatalyseur et les molécules du colorant a lieu, ce qui favorise leur interaction durant l'adsorption préliminaire et la photocatalyse à la fois. En outre, la petite taille de leurs cristallites dans l'ordre croissant suivant : $D_{\text{Mnt-Co-Magh}} = 41.627 \text{ nm} < D_{\text{Mnt-Ni-Magh}} = 52.076 \text{ nm} < D_{\text{Mnt-Na-Magh}} = 55.869 \text{ nm} < D_{\text{Mnt-Co-Mosta}} = 66.952 \text{ nm} < D_{\text{Mnt-Ni-Mosta}} = 81.727 \text{ nm} < D_{\text{Mnt-Na-Mosta}} = 84.678 \text{ nm}$ a influencé sur leurs performances.

Plusieurs chercheurs ont mentionné l'effet de la cristallinité sur l'efficacité de ce processus catalytique, où la diminution de la taille des cristallites a donné plus d'amélioration de la dégradation photocatalytique [389, 390]. En effet, il existe un consensus entre la petite taille de cristallites et la grande surface spécifique développée, car plus la taille est petite plus le rapport surface/volume augmente. Leur taux d'adsorption est plus grand que celui de leur activité photocatalytique. Il a été de 26.04 %, 27.39 %, 19.25 %, 10.92 %, 12.5 %, 6.90 %, respectivement. Ces résultats confirment le pouvoir des matériaux argileux à adsorber les contaminants sur leurs surfaces grâce à leur capacité d'échange cationique, grande surface

spécifique développée, colloïdalité et la charge de surface. Plusieurs auteurs ont signalé l'importance des matériaux argileux dans l'amélioration de l'activité photocatalytique, bénéficiant de ces propriétés [391]. Grâce à l'utilisation d'un support de matériau argileux à l'oxyde de titane, plus de sites actifs de la surface sont fournis, et donc aboutir à plus d'activité photocatalytique [392].

On a utilisé la polyaniline dans ce champ d'application en raison de ses nombreux avantages notamment, son faible coût, sa haute mobilité de ses porteurs de charge et sa capacité d'absorption élevée dans le domaine visible de la lumière [393]. La polyaniline pure synthétisée est à l'état conducteur, son ajout au système réactionnel dans les conditions citées précédemment a donné plus d'efficacité d'adsorption que de photodécoloration. Le taux d'élimination du méthyl orange durant le processus d'adsorption à l'obscurité est estimé de 51.57 % et le taux de photodécoloration est environ de 22.25 %. Sa structure protonnée comporte plus de charges positives, ce qui favorise plus d'interaction électrostatique avec les anions du méthyl orange durant son adsorption. Ce polymère possède une structure amorphe et son degré de cristallinité est estimé à 22.78 %. Il a montré plus d'activité photocatalytique par rapport à d'autres polyanilines testées dans la dégradation du méthyl orange. Les taux de dégradation ont été de 14 % et 20 %, obtenus respectivement dans les travaux de Li et ses collaborateurs [272] et Mitra et ses collaborateurs [273]. Ces résultats peuvent être liés à la supériorité de son degré de cristallinité et à la petite taille de ses cristallites (14.883 nm). D'autres recherches ont dévoilé aussi l'importance de la cristallinité dans l'amélioration de l'activité photocatalytique tels que, ZrO_2 [394], $SrTiO_3$ [395], ZnS [396] et TiO_2/ZnO [397] utilisés pour la dégradation de ce colorant azoïque.

Certains matériaux hybrides synthétisés comme, PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Ni-Magh et PANi-Mnt-Co-Mosta ont donné plus d'activité photocatalytique que d'adsorption et les autres nanocomposites comme PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Na-Mosta et PANi-Mnt-Ni-Mosta ont montré une capacité d'adsorption inférieure et une activité photocatalytique proche ou supérieure légèrement à celle de la polyaniline pure. Les taux de photodécoloration ont été de 31.16 %, 27.56 % et 30.94 %, 31.5 %, 21.81 %, 16.22 % lors de l'utilisation de PANi-Mnt-Ni-Magh, PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Na-Magh, PANi-Mnt-Co-Mosta, PANi-Mnt-Ni-Mosta, PANi-Mnt-Na-Mosta, respectivement. En comparant ces résultats avec ceux obtenus lors de l'utilisation de photocatalyseurs conventionnels tels que, TiO_2 [398] et WO_3 [399], il apparaît que nos photocatalyseurs synthétisés peuvent être de véritables concurrents en termes d'efficacité, ce qui favoriserait d'avantage la recherche de moyens de développer ces nouveaux catalyseurs. Les taux d'adsorption ont été de 20.98 %, 18.61 % et 37.73 %, 23.12

%, 24.73 %, 36.62 %, respectivement. La charge argileuse a donné plus d'activité photocatalytique à la matrice polyaniline, ce qui peut être lié à l'amélioration enregistrée des propriétés optiques des nanocomposites synthétisés tels que, les changements observés dans les positions des bandes d'absorption après l'intercalation de la polyaniline entre les couches des montmorillonites et la différence de bandes interdites. En effet, la structure π -conjuguée de la polyaniline lui offre la possibilité d'absorption de la lumière dans le domaine ultraviolet et visible en fonction de l'étendue de son système π -conjugué. On a remarqué que les nanocomposites qui contiennent des renforts de montmorillonites modifiées par le cobalt et le nickel ont plus de capacité d'absorption dans le domaine visible. Les valeurs des énergies de gap obtenues montrent l'influence de l'incorporation ces renforts sur l'état d'excitation π - π^* d'électrons de la matrice polyaniline et la diminution de la recombinaison électron-trou. Lorsque l'énergie de gap est petite ce qui le cas des nanocomposites PAni-Mnt-Co-Magh (2.72 eV), PAni-Mnt-Ni-Magh (2.66 eV) et PAni-Mnt-Na-Magh (2.74 eV), le passage d'électron à partir de la bande de valence à la bande de conduction est possible et facile sous l'irradiation visible, ce qui favorise plus de formation de trous dans la bande de valence et plus d'électron vont se situer dans la bande de conduction conduisant à l'augmentation de la photodécoloration. Dans certains cas, il y a une amélioration de l'activité photocatalytique malgré l'augmentation de la valeur de l'énergie de gap de PAni-Mnt-Na-Mosta en comparaison avec la polyaniline seule. Ce phénomène est dû aux autres paramètres tels que, l'état de la cristallinité et la surface spécifique. Grâce aux renforts de montmorillonites sodiques et modifiés, les nanocomposites synthétisés ont plus de cristallinité par rapport à la polyaniline seule, ceci a conduit à l'augmentation de leur activité photocatalytique. La petite taille des cristallites des différents nanocomposites a contribué dans l'amélioration de leur activité photocatalytique, elle a été de 28.53 nm, 35.16 nm, 28.58 nm, 47.35 nm, 36.53 nm, 31.12 nm dans PAni-Mnt-Co-Magh, PAni-Mnt-Co-Mosta, PAni-Mnt-Ni-Magh, PAni-Mnt-Ni-Mosta, PAni-Mnt-Na-Magh, PAni-Mnt-Na-Mosta, respectivement. Le taux de photodécoloration augmente lorsque la taille des cristallites est petite. L'activité photocatalytique de ces nanocomposites dépend aussi de leur surface spécifique et leur structure poreuse. La surface spécifique des nanocomposites est liée à deux propriétés structurales de base, à savoir la taille des cristallites, la taille des pores et leurs distributions. La majorité des nanocomposites ont montré une augmentation de la surface spécifique par rapport à la polyaniline pure où, la surface spécifique de PAni a été de 21.81197 m²/g et de PAni-Mnt-Na-Magh, PAni-Mnt-Na-Mosta, PAni-Mnt-Ni-Magh, PAni-Mnt-Ni-Mosta, PAni-Mnt-Co-Magh, PAni-Mnt-Co-Mosta ont été de 23.5651 m²/g, 21.3509 m²/g, 26.3474 m²/g,

26.4624 m²/g, 28.1723 m²/g, 24.5827 m²/g, respectivement. Cette propriété assure plus de réactivité et de contact entre le photocatalyseur et la lumière incidente et même le méthyl orange. Les valeurs de la taille moyenne des pores des nanocomposites a montré qu'ils ont une porosité plus ouverte, ce qui a contribué positivement à l'amélioration de l'activité photocatalytique.

Les figures V.14-15 ci-dessous correspondent au deuxième essai, elles montrent l'insuffisance du taux de la photodécoloration pour tous les photocatalyseurs dans ces conditions opératoires à l'exception du nanocomposite de polyaniline/montmorillonite de Maghnia modifiée par le cobalt qui a montré la meilleure activité photocatalytique par rapport à l'adsorption. Au contraire des autres solides, ce nanocomposite a une taille de cristallites la plus petite, une grande surface spécifique et beaucoup plus une capacité importante d'absorption de la lumière visible. Ceci a été traduit par la formation de plus de porteurs de charge et donc plus de réactivité photocatalytique de dégradation du méthyl orange. Les autres nanocomposites et mêmes les montmorillonites sodiques et modifiées de Maghnia et de Mostaganem et la polyaniline ont plus de caractère d'adsorbant dans ces conditions et pauvre pouvoir photocatalytique.

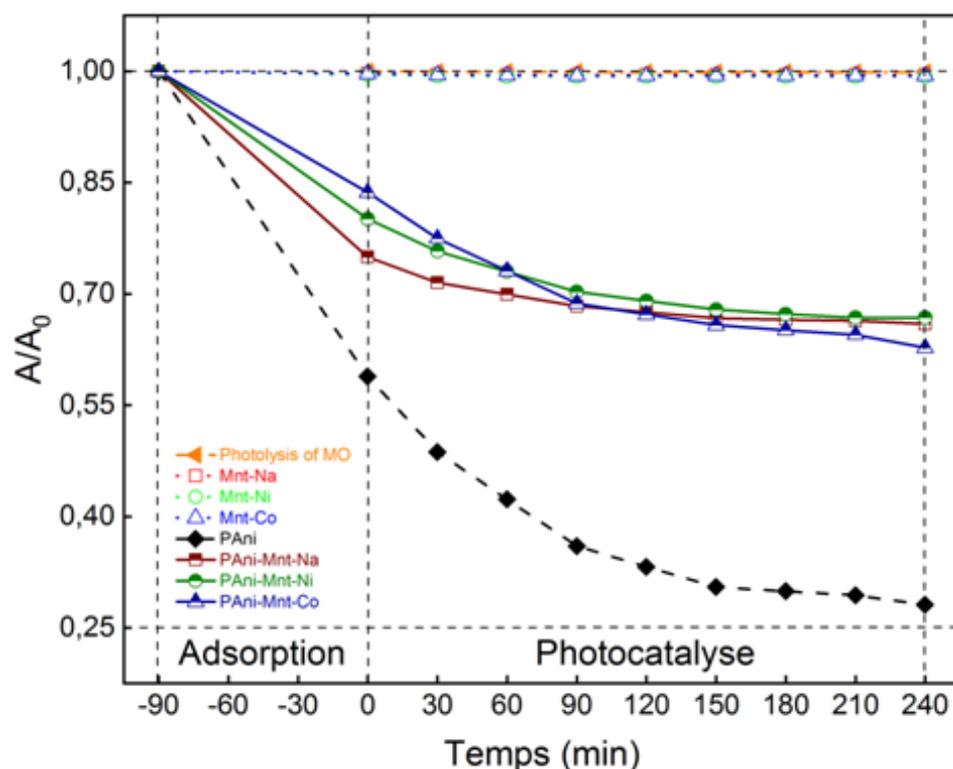


Figure V.14. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Maghnia et des nanocomposites polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g, T ambiante).

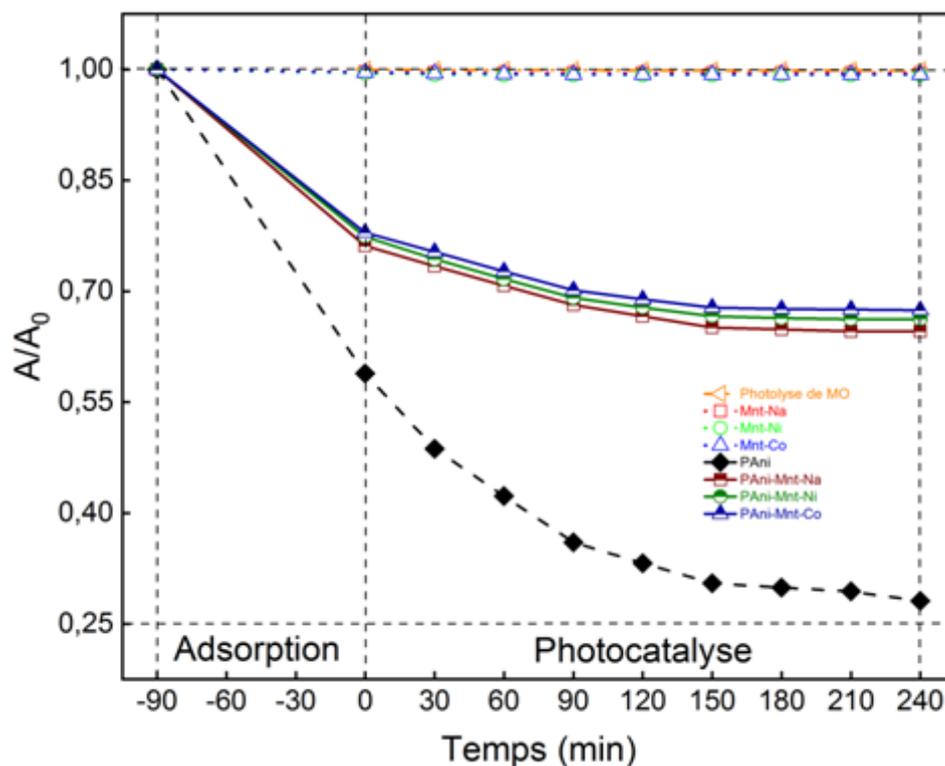


Figure V.15. Activités photocatalytiques des montmorillonites de Mostaganem et des nanocomposites de polyaniline/montmorillonite pour la dégradation du méthyl orange sous l'irradiation solaire ($V = 100$ mL, $C_0 = 20$ ppm, pH naturel = 6.5, $m = 0.005$ g, T ambiante).

Le pH naturel de la solution du méthyl orange a joué un impact immense sur leur activité photocatalytique. Il a influencé sur l'état de surface de ces photocatalyseurs en favorisant la formation de plus de sites d'adsorption. La structure du méthyl orange a été aussi affectée dans ce pH, il est sous forme de sel moins dégradant en comparaison avec sa structure quinoid obtenue au pH = 3. En outre, la nature et la quantité d'espèces actives de dégradation des molécules du colorant sont dépendantes du pH du milieu. La faible masse du photocatalyseur utilisée dans ces tests photocatalytiques a engendré moins de sites catalytiques ce qui a affecté le taux de photodécoloration.

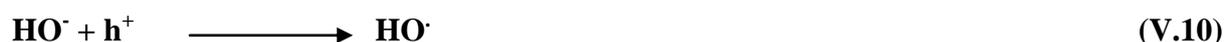
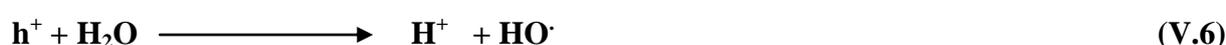
V.10. Mécanismes réactionnels probables de la photodécoloration de la solution du méthyl orange

Dans le processus de la photocatalyse sous la lumière solaire, les montmorillonites sodiques et modifiées par les différents cations de nickel et de cobalt ont une activité photocatalytique très pauvre à cause de leurs structures électroniques isolantes. En raison de leur énergie de gap relativement élevée, les montmorillonites ne peuvent absorber qu'une petite gamme de longueurs d'onde de la lumière visible, essentiellement dans le spectre ultraviolet. Ce qui ne

permet pas l'exploitation d'une grande partie du spectre solaire, résultant en limitation de leur activité photocatalytique. La proximité des couches de montmorillonite les unes des autres limite l'accessibilité aux sites actifs disponibles pour les réactions catalytiques malgré la grande surface développée accessible aux photons et aux molécules de méthyl orange. Il faut noter que les cations intercalés dans leurs espaces interfoliaires ont amélioré cette activité photocatalytique, du fait de leurs influences sur la capacité d'adsorption, la surface spécifique, la cristallinité et la taille des particules argileuses. Les cations de nickel et de cobalt vont participer dans l'augmentation du nombre de sites actifs et dans l'absorption de la lumière, ce qui améliore les performances photocatalytiques. Dans les nanocomposites, la polyaniline incorporée entre les feuilles de montmorillonites constitue la partie active dans ce processus catalytiques (figure V.16). Son activité photocatalytique est due à sa structure électronique comprise entre celles des métaux et des semiconducteurs, et beaucoup plus à la présence de systèmes conjugués π -électron. Ces systèmes sont cruciaux dans le processus de la photocatalyse, permettant une absorption efficace de la lumière et le transfert de charge. La facilité de transfert d'électrons et la réduction de la recombinaison électron-trou sont d'autres raisons de l'amélioration de cette activité. Sous l'excitation lumineuse, la polyaniline génère les paires électron-trou. Ces éléments actifs vont contribuer à la formation des espèces radicaux promoteurs de réactions d'oxydation et de réduction des molécules du méthyl orange. Le transfert d'électron à partir de la polyaniline à la surface de la montmorillonite est possible de fait de la différence des niveaux d'énergie entre eux. La capacité d'adsorption des montmorillonites permet de fixer les molécules du méthyl orange à leur surface. Ces molécules de colorant participent avec les électrons transférés dans la réaction de la réduction, produisant la dégradation de ces polluants tandis que, les trous créés au niveau de la bande de valence du PANi participent dans l'oxydation de ces molécules toxiques. Les réactions rédox peuvent donner les différentes espèces réactives qui participent dans la dégradation de ce colorant.

Généralement, les molécules des colorants nécessitent les trous pour être dégradés, c'est-à-dire, elles sont dégradables beaucoup plus grâce à une réaction d'oxydation [256]. Tout d'abord, la fixation de molécules du polluant (méthyl orange) sur la surface des photocatalyseurs a été vérifiée pour tous les échantillons. C'est une étape essentielle dans le déclenchement de ce processus photocatalytique. Ensuite, le passage des électrons à partir de la bande de valence à la bande de conduction sous l'excitation lumineuse va créer des trous dans la bande de valence. La dégradation directe des molécules du méthyl orange est possible grâce à leur réaction avec ces photogénérés. La présence de molécules d'eau et d'oxygène

dans le milieu réactionnel et leurs réactions avec les trous et les électrons donnent les différentes espèces réactives responsables de la dégradation de ces substances toxiques. Même l'acidité de la solution colorée ou sa basicité favorise la formation préférentiellement de certaines espèces actives que d'autres. La formation des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) est la plus favorisée et ils jouent un rôle important dans le processus de la dégradation dû à leur réactivité élevée. Dans le pH acide et le pH naturel (équation V.6), leur formation est due principalement à la réaction des molécules d'eau avec les trous. Dans le pH basique, Ils sont générés du fait de la réaction des ions hydroxyles avec les trous (équation V.10). La génération des radicaux superoxydes ($\text{O}_2\cdot^-$) participe également dans la dégradation du colorant. Ils sont générés principalement du fait d'une réaction entre l'oxygène et les électrons excités dans la polyaniline. Ils sont produits en quantité limitée en pH acide. Nombreuses raisons contrôlent cela, y compris la forte concentration de protons (H^+) qui vont provoquer la protonation rapide des radicaux superoxydes pour former les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\cdot$). Dans le pH basique, la concentration des ions HO^- est largement suffisante pour promouvoir la formation des radicaux superoxydes plus stables par rapport au pH acide. Comme le pH acide a donné les meilleurs résultats d'activité photocatalytique, les principales réactions photocatalytiques probablement intervenant dans la photodécoloration de la solution du méthyl orange en milieu acide sont décrites dans les équations suivantes (équation V.3-V.9).



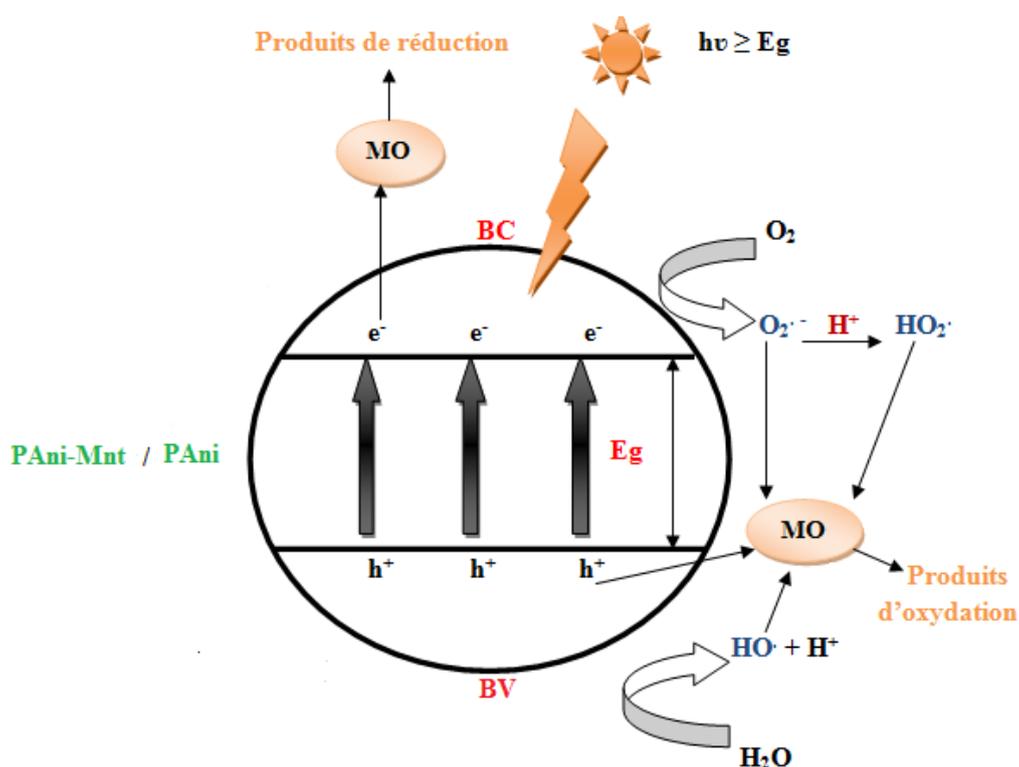


Figure V.16. Schéma des mécanismes réactionnels probables intervenant dans le processus de la photocatalyse sur PANi et PANi-Mnt pour la photodécoloration de la solution du MO en pH acide.

V.11. Conclusion

L'application des photocatalyseurs synthétisés composés de matrice polyaniline et de nanocharges des montmorillonites de Maghnia ou de Mostaganem sodique ou modifiée par les cations des métaux de transition de cobalt ou de nickel dans le processus de la photodécoloration du méthyl orange sous le rayonnement solaire a donné des résultats remarquables d'efficacité, de stabilité et d'activité photocatalytique par rapport à la polyaniline seule. Ils constituent une source alternative concurrente des photocatalyseurs classiques notamment, en termes d'activité, de prix modéré, de photoréponse plus élargie, de plus de capacité d'absorption de la lumière et de récupération plus facile à partir du milieu réactionnel.

Le faible taux de dégradation lors de la réaction de la photolyse du méthyl orange confirme sa photostabilité.

La variation du taux d'adsorption et du taux de la photodécoloration en fonction du pH de la solution, la concentration initiale du méthyl orange et la masse du photocatalyseur, indiquent

leur dépendance de ces paramètres qui influencent sur les mécanismes réactionnels intervenant et sur les caractéristiques du photocatalyseur et du colorant.

Le taux limité de la photodécoloration en présence des montmorillonites sodiques et modifiées revient à leur faible activité photocatalytique due probablement à leur structure électronique isolante, malgré la contribution de l'opération d'échange cationique par les cations de cobalt et de nickel dans l'amélioration de cette activité. Les sites d'adsorption générés et leur propriété de capacité d'adsorption importante ainsi que leur charge de surface ont donné un bon taux d'adsorption par rapport à la photocatalyse.

L'efficacité de la décoloration photocatalytique de la solution du méthyl orange, surtout pour un pH acide ($\text{pH} = 3$) et une concentration de 30 ppm et une masse de photocatalyseur de 0.015 g, est en relation étroite avec les propriétés structurales, morphologiques et optiques améliorées des photocatalyseurs. Elle est liée également aux paramètres optimaux gouvernant la génération des radicaux hydroxyles responsables probables de la décoloration de la solution aqueuse du méthyl orange.

Chapitre VI

Etude et comparaison des différents modèles cinétiques

Ce chapitre est consacré à l'étude de la cinétique de photodécoloration de la solution de méthyl orange, avec pour objectif de préciser le modèle cinétique qui définit mieux le profil de la variation de la concentration de ce colorant au cours du temps, en déterminant les coefficients de corrélation et les constantes de vitesse de ces réactions.

VI.1. Introduction

L'étude de la cinétique de la réaction de la photodécoloration est cruciale pour la conception et l'optimisation des systèmes de rémediation au problème de pollution plus performants et plus économiques en énergie consommée et en quantité de photocatalyseurs utilisés. Cette étude permet aussi de comprendre les mécanismes réactionnels intervenant au cours de ce processus et de préciser les meilleures performances de tout le système réactionnel dans le but d'éliminer efficacement ces polluants toxiques. Elle peut aussi être utilisée pour modéliser et prédire le processus de la photodécoloration, fournissant des informations précieuses sur les paramètres cinétiques, les taux de décoloration et sur l'efficacité photocatalytique.

Selon plusieurs chercheurs [400-402], le modèle cinétique pseudo premier ordre et le modèle cinétique second ordre sont largement utilisés pour décrire le processus de la photodégradation de plusieurs colorants organiques et pour évaluer la cinétique de la réaction de photodécoloration. Il existe encore deux autres modèles cinétiques, le modèle de diffusion parabolique et le modèle de Freundlich modifié qui constituent un appui fort dans l'estimation de la cinétique de la réaction et les mécanismes réactionnels intervenant. Le choix de l'un de ces modèles est en fonction du coefficient de corrélation (R^2) le plus élevé.

VI.2. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Ce modèle est fréquemment utilisé pour décrire la cinétique de la photodégradation du méthyl orange (équation (VI.4)). Il constitue une forme simplifiée du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood exprimé dans l'équation (VI.1) [403]. Le terme $k_r K_e$ représente la constante de vitesse apparente (k_{app}) et l'équation peut être exprimée sous la forme (VI.2). L'utilisation de ce modèle est liée à la faible concentration initiale du colorant dégradé [404, 405], pour laquelle $K_e C$ est très inférieure à 1, et donc elle devient négligeable, d'où, l'équation précédente peut être exprimée de nouveau comme il est indiqué dans (VI.3). L'intégration de cette dernière équation donne la relation bien connue du modèle cinétique de pseudo premier ordre représentée ci-dessous [403].

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_e C}{1 + K_e C} \quad (VI.1)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_{app} C}{1 + K_e C} \quad (VI.2)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (VI.3)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (VI.4)$$

Avec

r : vitesse de la réaction

k_r : constante de vitesse de la réaction

K_e : constante d'équilibre pour l'adsorption des molécules du colorant

k_{app} : constante de vitesse apparente ou constante de vitesse pseudo premier ordre

t : temps d'exposition au rayonnement solaire

pour ce modèle et les modèles ci-dessous :

C : concentration du colorant à l'instant t

C_0 : concentration initiale du colorant.

A partir de ce modèle, la vitesse de la réaction est approximativement proportionnelle à la concentration du colorant en raison probablement des mécanismes réactionnelles complexes intervenant dans le processus de la photodécoloration indépendamment des autres variables qui contrôlent le processus dans son ensemble.

La détermination du paramètre cinétique constante de vitesse du pseudo premier ordre (k_{app} ou k_1) a été faite graphiquement dans différentes conditions opératoires et pour différents photocatalyseurs (Figures VI.1-4). Pour tous les photocatalyseurs utilisés, la constante de vitesse correspondante a été obtenue à partir de la représentation graphique de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps t d'exposition au rayonnement solaire. La pente de chaque droite résultante est la valeur de ce paramètre cinétique. Pour chaque tracé, le coefficient de corrélation (R^2) a été déterminé pour évaluer si le modèle s'adapte pour la détermination de l'ordre de la réaction de photodécoloration. L'évaluation de la cinétique de la réaction de photodécoloration de la solution du méthyl orange pour une concentration de 20 ppm, pH naturel = 6.5 et une masse de photocatalyseur de 0.005 g (Figures VI.1-2) a dévoilé que le modèle pseudo premier ordre est le meilleur modèle décrivant le profil de la variation de la

concentration au cours du temps de la réaction pour tous les échantillons de PANi-Mnt-Magh, PANi-Mnt-Mosta, montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées avec des coefficients de corrélation les plus élevés (tableaux VI.1, VI.2). Dans ce cas, la réaction de photodégradation du méthyl orange peut être décrite par le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Il y a adsorption sur la surface du photocatalyseur dans la première étape, suivi d'une réaction de dégradation photocatalytique dans la seconde étape.

Tableau VI.1. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Maghnia, nanocomposites et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Echantillon	Pseudo premier ordre		Second ordre		Diffusion parabolique	
	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{min}^{-0.5}$)	R^2
Mnt-Na	1.88	0.9998	1.08	0.9991	0.24	1
Mnt-Ni	1.89	0.9998	1.09	0.9991	0.25	1
Mnt-Co	1.94	0.9994	1.14	0.9976	0.24	0.9993
Pani	5.22	0.9745	9.63	0.9976	35.63	0.9440
PAni-Mnt-Na	2.74	0.9991	2.73	0.9910	9.90	0.9850
PAni-Mnt-Ni	2.99	0.9983	2.87	0.9947	11.11	0.9453
PAni-Mnt-Co	3.36	0.9947	3.27	0.9934	15.0	0.9181

Tableau VI.2. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Echantillon	Pseudo premier ordre		Second ordre		Diffusion parabolique	
	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{min}^{-0.5}$)	R^2
Mnt-Na	1.88	0.9997	1.05	0.9989	0.02	1
Mnt-Ni	1.89	0.9998	1.06	0.9992	0.24	1
Mnt-Co	1.94	0.9994	1.12	0.9976	0.23	0.9994
Pani	5.22	0.9745	9.63	0.9976	35.63	0.9440
PAni-Mnt-Na	2.99	0.9991	2.88	0.9960	5.67	0.7781
PAni-Mnt-Ni	2.93	0.9986	2.77	0.9972	6.80	0.8310
PAni-Mnt-Co	2.87	0.9991	2.79	0.9945	6.20	0.7627

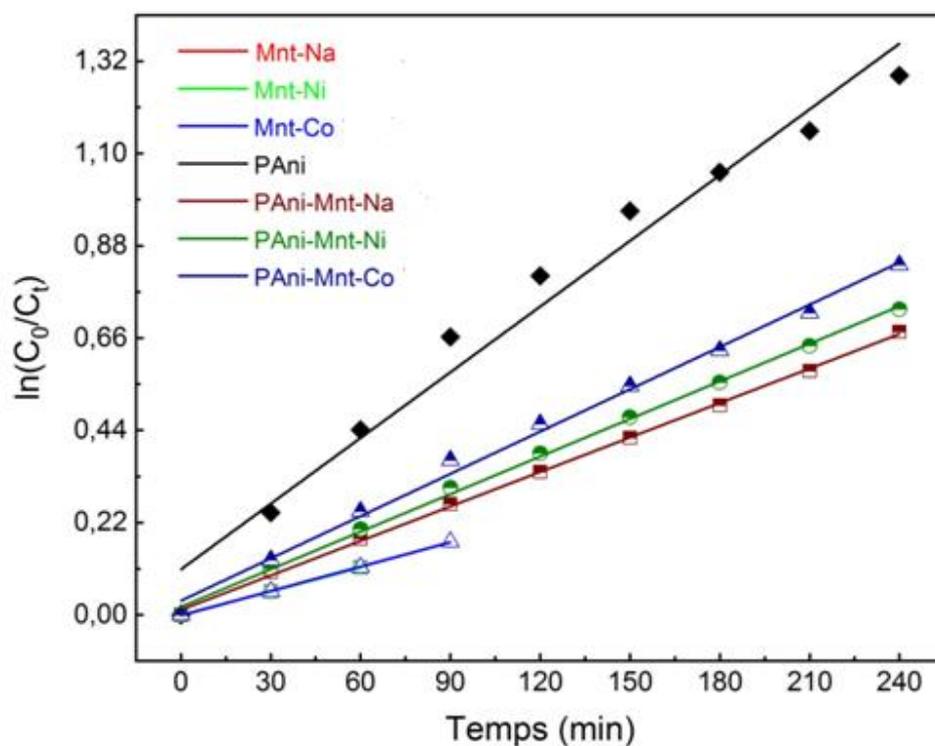


Figure VI.1. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

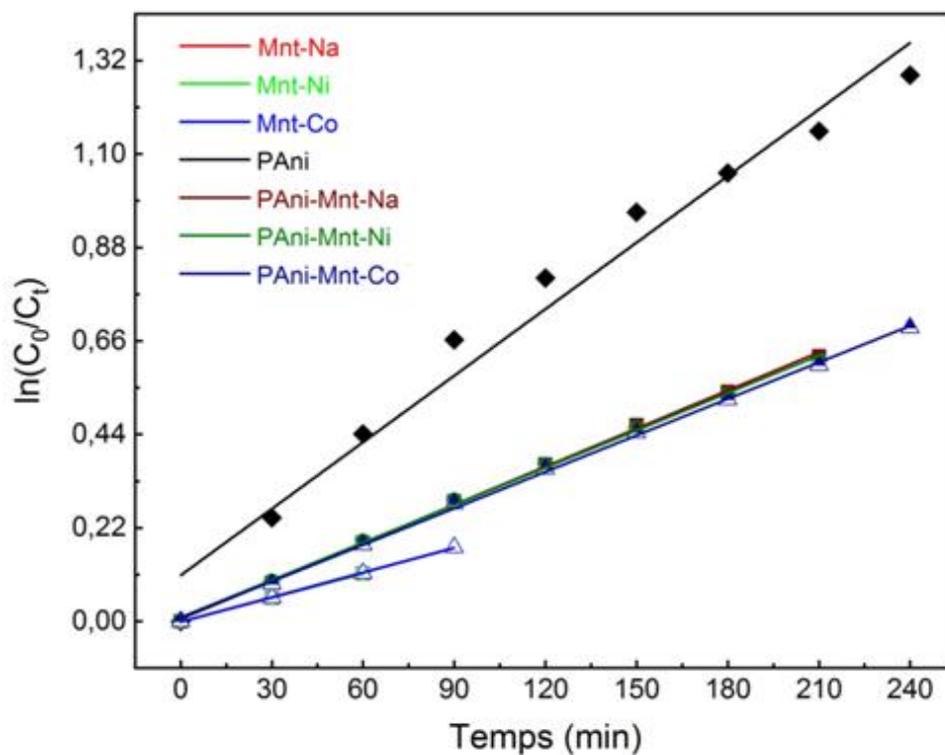


Figure VI.2. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Dans les conditions optimales de concentration du MO de 30 ppm, pH = 3 et une masse de photocatalyseur de 0.015 g (figures VI.3-4), l'application de ce modèle cinétique pour les montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées par les cations de nickel et de cobalt a donné aussi des coefficients de corrélation les plus élevés (tableaux VI.3, VI.4), montrant la conformité avec le modèle de pseudo premier ordre. Ces résultats confirment les hypothèses de faibles constantes d'équilibre d'adsorption et que la surface de ces matériaux contient des sites d'adsorption uniformes en terme d'énergie d'adsorption c'est-à-dire, l'énergie nécessaire à l'adsorption sur chaque site est relativement constante.

L'étude de l'évolution de la concentration en fonction du temps de la polyaniline et tous les nanocomposites de PANi-Mnt-Magh indique que leur comportement cinétique ne suit pas ce modèle cinétique et cela est démontré par les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) représentées dans le tableau VI.3 ci-dessous. Néanmoins, les valeurs élevées des constantes de vitesse de ces photocatalyseurs par rapport aux montmorillonites montre la supériorité de leur réactivité photocatalytique. En revanche, les photocatalyseurs de PANi-Mnt-Mosta ont montré une accordance élevée avec ce modèle cinétique à travers les coefficients de corrélation élevés (tableau VI.4). Cette diversité et différence de profilé cinétique entre les photocatalyseurs comportant les montmorillonites de Maghnia et de ceux comportant les montmorillonites de Mostaganem peuvent être liées aux paramètres suivants : niveau et nature de l'interaction, composition, propriété optique (conductivité, transfert de charge, energy de gap), propriétés texturales (taille des cristallites, taille des pores, surface spécifique), modification structurelle et la capacité d'adsorption préliminaire. Il convient de noter que les photocatalyseurs de PANi-Mnt-Magh ont été affectés par les conditions expérimentales, en particulier le facteur pH du milieu réactionnel et la masse du photocatalyseur, qui ont été clairement reflétés sur l'ordre de la cinétique de la réaction. En effet, le pH a une influence sur la structure (état de protonation de la matrice PANi, transfert de charges sur les chaînes du PANi, les interactions intermoléculaires et intramoléculaires), sur la propriété optique (énergie de gap), sur la charge de surface du photocatalyseur et la capacité d'adsorption préliminaire et sur la nature et le taux des espèces actives générées. Le changement de la masse du photocatalyseur se reflète dans le nombre de sites actifs disponibles, et donc sur la réactivité des molécules du méthyl orange avec la surface du photocatalyseur et par conséquent sur la vitesse de la réaction de photodécoloration.

Tableau VI.3. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Maghnia, nanocomposites et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Echantillon	Pseudo premier ordre		Second ordre		Diffusion parabolique	
	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{min}^{-0,5}$)	R^2
Mnt-Na	2.4	0.9971	1.4	0.9816	4.2	0.9979
Mnt-Ni	2.7	0.9989	1.8	0.9916	10.1	0.9920
Mnt-Co	2.8	0.9979	1.9 ³	0.9937	12.8	0.9841
Pani	4.7	0.9741	6.6	0.9991	40.1	0.9846
PA ni-Mnt-Na	5.0	0.9815	5.7	0.9981	38.8	0.9802
PA ni-Mnt-Ni	4.2	0.9829	3.4	0.9983	32.2	0.9410
PA ni-Mnt-Co	3.9	0.9815	2.9	0.9960	20.1	0.9822

Tableau VI.4. Les données de l'analyse de régression du modèle cinétique de pseudo premier ordre, second ordre et diffusion parabolique des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Echantillon	Pseudo premier ordre		Second ordre		Diffusion parabolique	
	$k_{app} \times 10^3$ (min^{-1})	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	R^2	$k \times 10^3$ ($\text{min}^{-0,5}$)	R^2
Mnt-Na	2.30	0.9950	1.16	0.9775	0.53	0.9590
Mnt-Ni	2.32	0.9952	1.25	0.9781	0.75	0.9661
Mnt-Co	2.41	0.9971	1.29	0.9815	3.56	0.9954
Pani	4.7	0.9741	6.60	0.9991	40.10	0.9846
PA ni-Mnt-Na	3.43	0.9966	3.01	0.9939	13.68	0.9101
PA ni-Mnt-Ni	3.58	0.9970	2.70	0.9921	15.86	0.9441
PA ni-Mnt-Co	4.40	0.9921	3.64	0.9780	20.95	0.9389

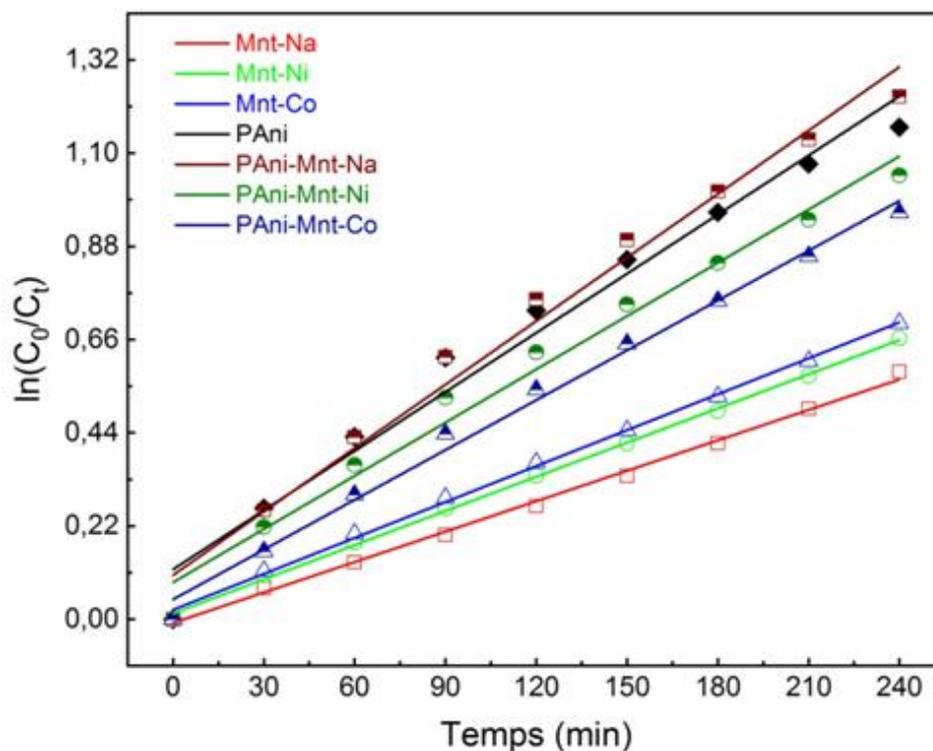


Figure VI.3. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, pH= 3, m = 0.015 g).

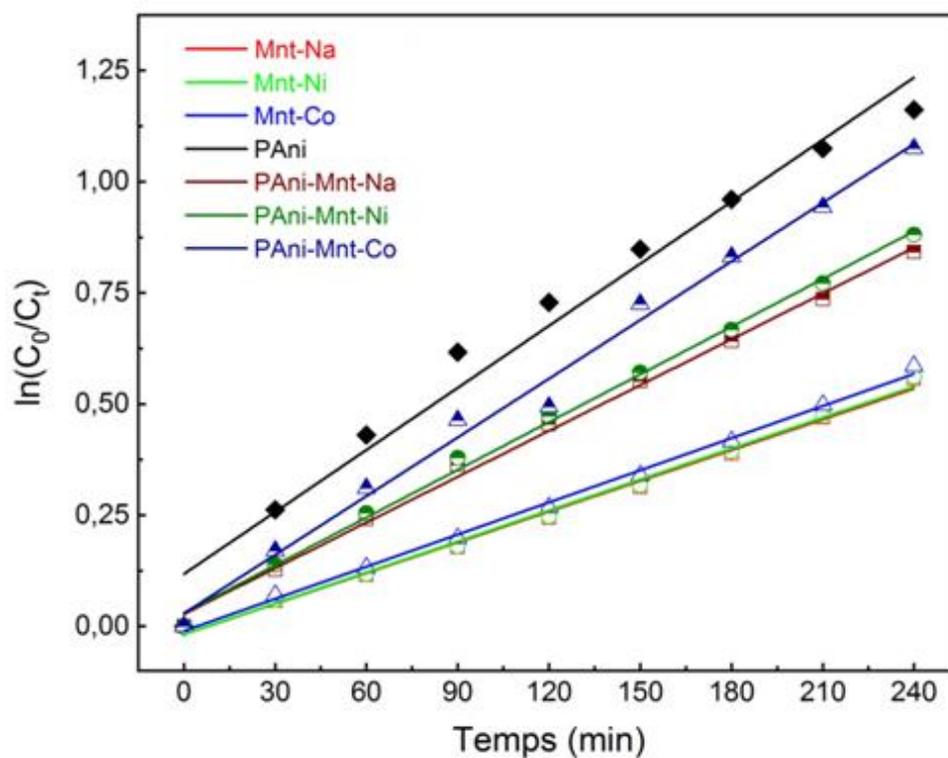


Figure VI.4. Modèle pseudo premier ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

VI.3. Modèle cinétique second ordre

L'utilisation de ce modèle cinétique (préférée dans la description des mécanismes complexes intervenant dans la dégradation des colorants) dans l'étude du processus de la photodécoloration de la solution du méthyl orange a été réalisée dans plusieurs études [406-409]. Cette approche est couramment utilisée pour étudier l'évolution de la vitesse de la réaction de dégradation qui nécessite différentes étapes, impliquant la génération des espèces actives, essentiellement les radicaux actifs des hydroxyles (HO^\cdot). Ce modèle prend en compte les différentes réactions qui se produisent dans le milieu réactionnel, du fait du processus d'adsorption préliminaire à la surface du photocatalyseur, elles contrôlent l'ensemble du processus de la dégradation. L'équation (VI.5) ci-dessous exprime la relation représentative de ce modèle cinétique.

$$\frac{1}{C_t} = k_2 t + \frac{1}{C_0} \quad (\text{VI.5})$$

La représentation graphique de $1/C_t - 1/C_0$ en fonction du temps t d'exposition au rayonnement solaire, nous a conduit à la détermination de la constante de vitesse du second ordre k_2 pour chaque photocatalyseur à partir de la détermination de la pente des droites tracées.

Dans les conditions de concentration 20 ppm, pH naturel = 6.5 et masse du photocatalyseur de 0.005 g et quel que soit le photocatalyseur utilisé parmi les montmorillonites sodiques et modifiées de Maghnia et de Mostaganem et les nanocomposites de PANi-Mnt-Magh et PANi-Mnt-Mosta, ce modèle ne peut pas décrire leur profil cinétique (figures VI.5-6), ceci est reflétée par les valeurs des coefficients de corrélation obtenus à partir de l'analyse de régression (tableaux VI.1 et VI.2).

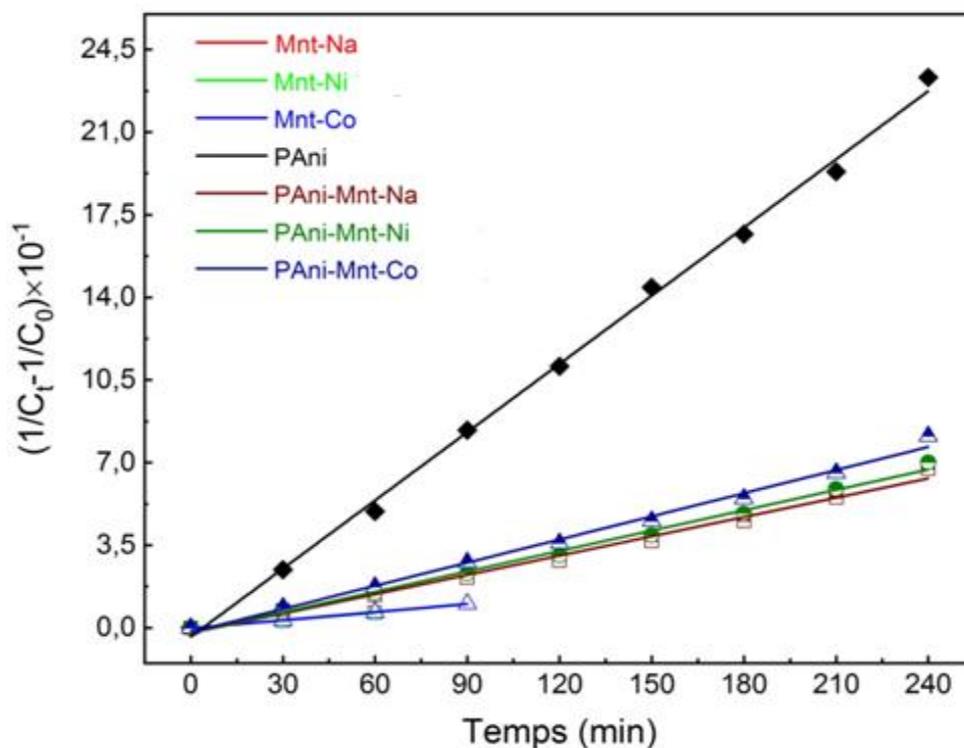


Figure VI.5. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

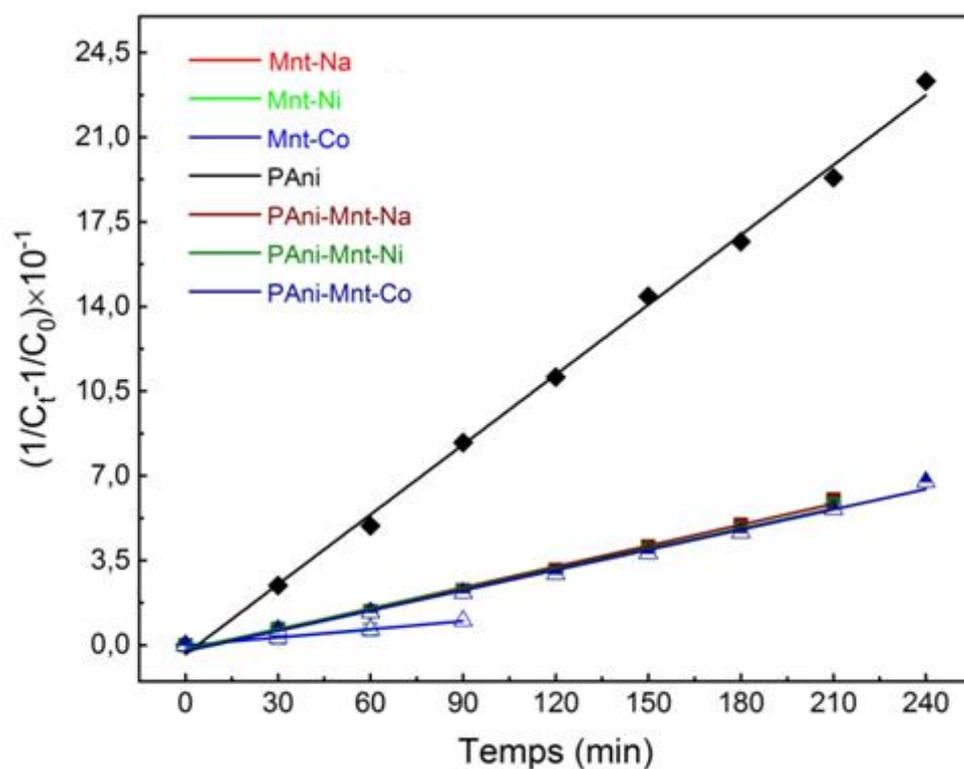


Figure VI.6. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

En comparaison avec les données cinétiques du modèle pseudo premier ordre pour une concentration 30 ppm, pH = 3 et une masse du photocatalyseur de 0.015 g, ce modèle ne s'adapte pas avec l'évolution constatée de la cinétique de la réaction de toutes les montmorillonites à cause des valeurs relativement petites du coefficient de corrélation (R^2) (tableau VI.3, VI.4) donc, dans ce cas il ne décrit pas la variation réelle de la vitesse de la réaction au cours du temps.

L'examen du comportement cinétique de la polyaniline et du nanocomposite PANi-Mnt-Magh dans les conditions optimales citées au-dessus, a montré que ce modèle cinétique est le plus approprié dans la description de leur réactivité photocatalytique (figures VI.7-8), en donnant des coefficients de corrélation plus élevés par rapport aux autres modèles cinétiques (tableau VI.3). Selon ces résultats, le modèle seconde ordre indique qu'il existe un échange d'électrons lors de l'adsorption, ce qui a été évoqué dans une autre étude [410]. La formation de liaison covalente entre le méthyl orange et le photocatalyseur est cohérente avec la tendance précédente, ce qui ouvre la voie des hypothèses de l'hétérogénéité de la surface et de la dépendance à la couverture qui peut altérer la force d'adsorption et la réactivité associée des intermédiaires [411]. D'autre part, le modèle cinétique second ordre n'est pas entièrement conforme pour tous les nanocomposites de PANi-Mnt-Mosta pour lesquels les valeurs de R^2 sont plus petites par rapport au modèle pseudo premier ordre (tableau VI.4).

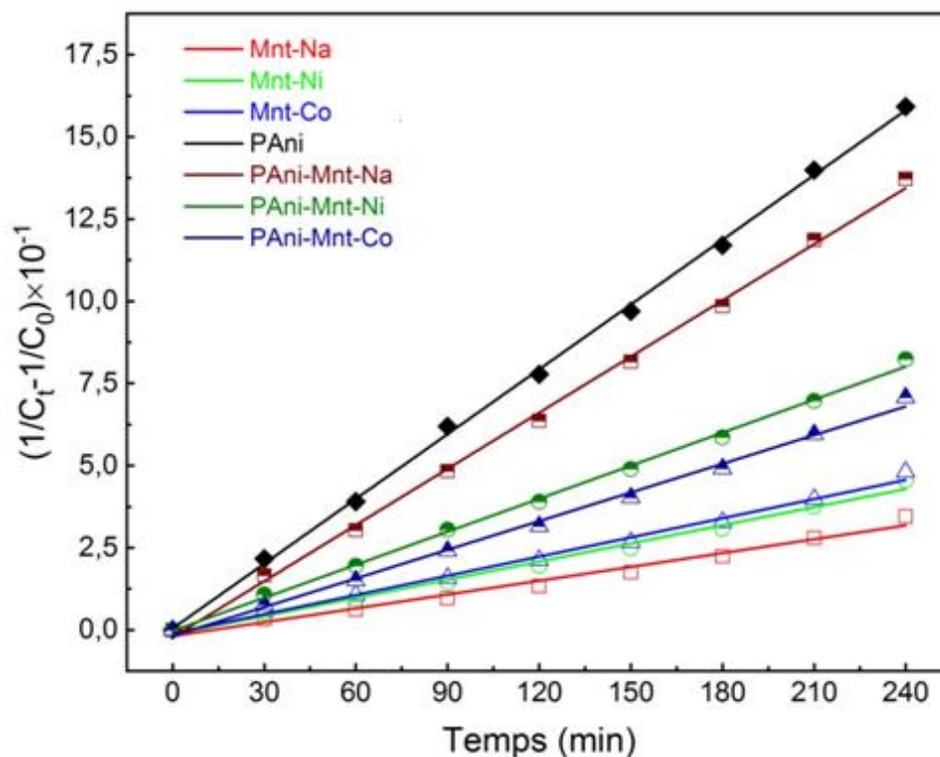


Figure VI.7. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

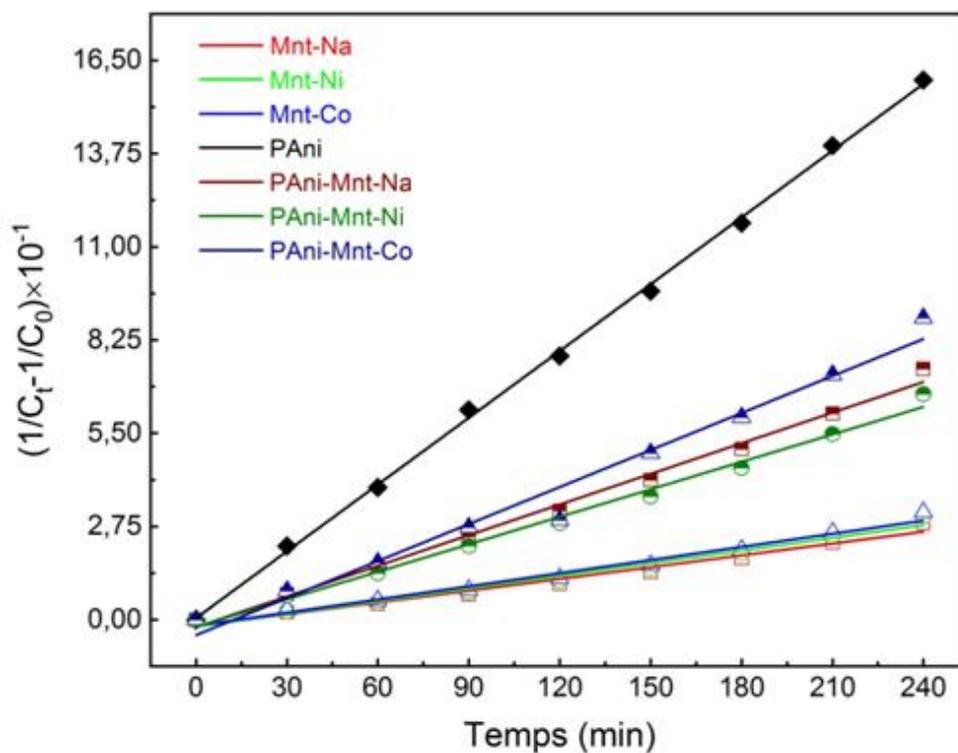


Figure VI.8. Modèle second ordre appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

VI.4. Modèle cinétique de diffusion parabolique

Si la cinétique de la réaction de photodégradation des molécules du méthyl orange correspond à ce modèle, cela signifie que le transfert d'électrons qui est l'étape limitante de la vitesse de cette réaction photocatalytique, est contrôlé par la diffusion des molécules de ce colorant aux sites actifs du photocatalyseur [412], d'où, la diffusion est une étape essentielle dans le contrôle du processus de la photodégradation. Le modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right)/t = kt^{-1/2} + \alpha \quad (VI.6)$$

La détermination de la constante de vitesse de la diffusion parabolique (k) est faite en traçant $(1 - C_t/C_0)/t$ en fonction de $t^{-1/2}$. La pente de la droite obtenue correspond à ce paramètre cinétique.

A partir des coefficients de corrélation représentés dans les tableaux VI.1 et VI.2, la contribution de la diffusion parabolique dans la réaction de photodécoloration de la solution du méthyl orange est plus importante pour les montmorillonites de Maghnia et de Mostaganem et pour les nanocomposites de PAni-Mnt-Maghnia et elle est moins significative pour les photocatalyseurs de PAni-Mnt-Mosta pour une concentration de 20 ppm, pH naturel = 6.5 et masse du photocatalyseur de 0.005 g. Cette différence peut être liée à la différence des propriétés texturales de ces photocatalyseurs en particulier, la porosité et la taille des particules (figures VI.9-10).

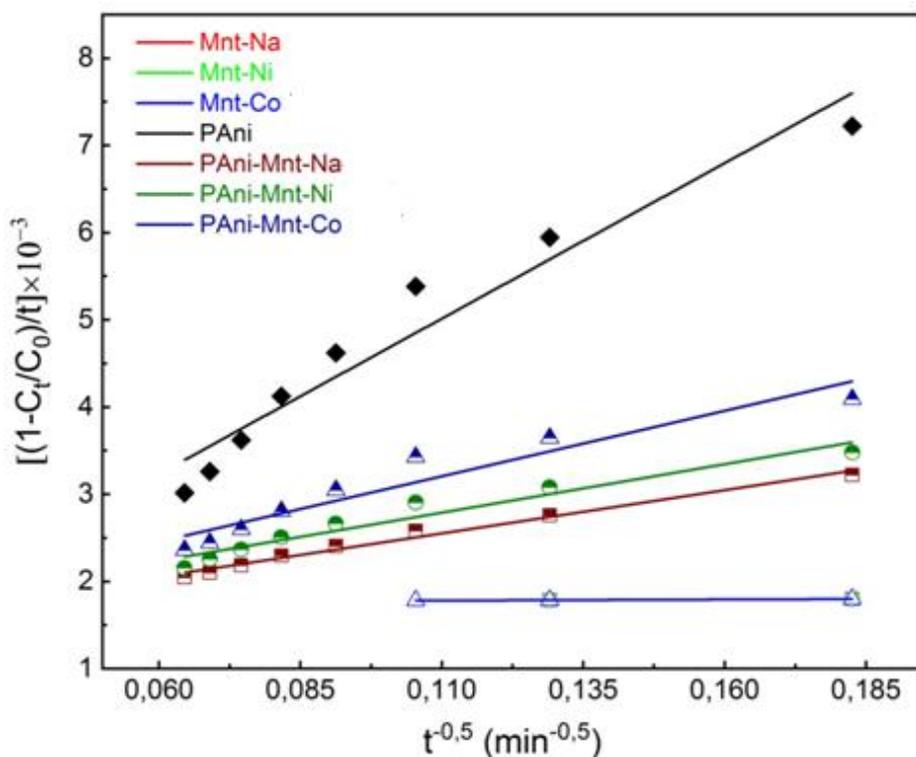


Figure VI.9. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel= 6.5, m = 0.005 g).

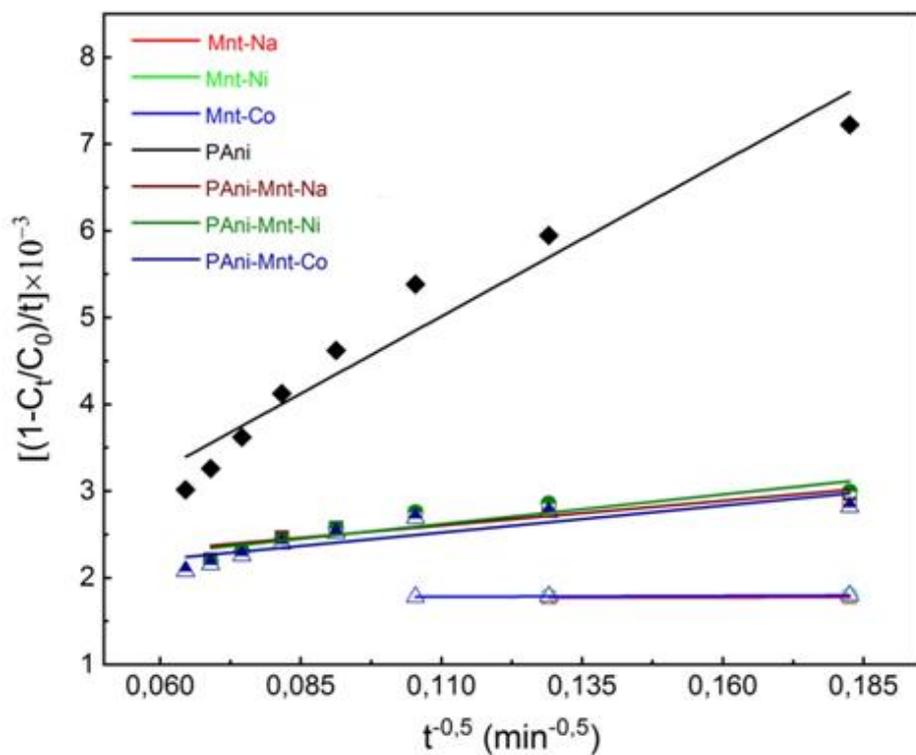


Figure VI.10. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Dans le mélange réactionnel comportant une solution de méthyl orange de 30 ppm, pH = 3 et masse du photocatalyseur de 0.015 g, la contribution de la diffusion parabolique ne peut pas être ignorée pour tous les échantillons étudiés dans ce processus, surtout pour les échantillons de Mnt-Na-Magh et Mnt-Ni-Magh, Mnt-Co-Mosta qui ont montré une bonne évolution de la concentration en fonction du temps avec un coefficient de corrélation (R^2) acceptable (tableaux VI.3 et VI.4), indiquant l'interférence de la diffusion intragranulaire dans la réaction (figure VI.11-12).

D'après les faibles valeurs du coefficient de corrélation (R^2) obtenues, il apparaît que la cinétique de la réaction de la décoloration de la solution du méthyl orange par les photocatalyseurs de la polyaniline et les nanocomposites de PAni-Mnt-Magh et PAni-Mnt-Mosta est moins perturbée par la diffusion intragranulaire. Ces résultats sont cohérents avec les données texturales de ces nanocomposites qui ont des pores de structure ouverte.

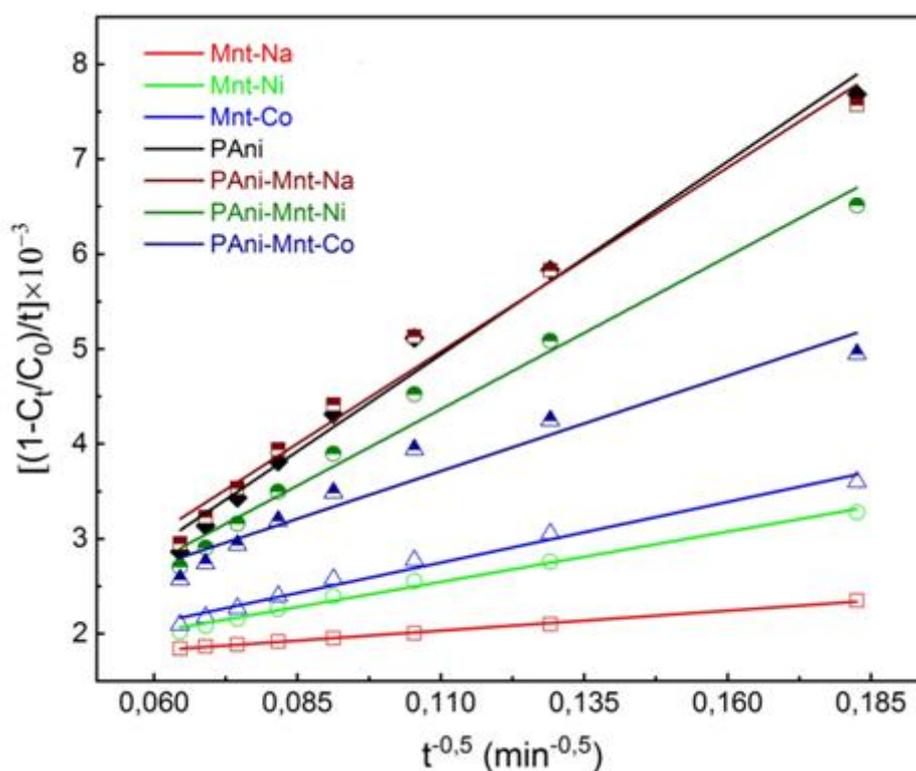


Figure VI.11. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

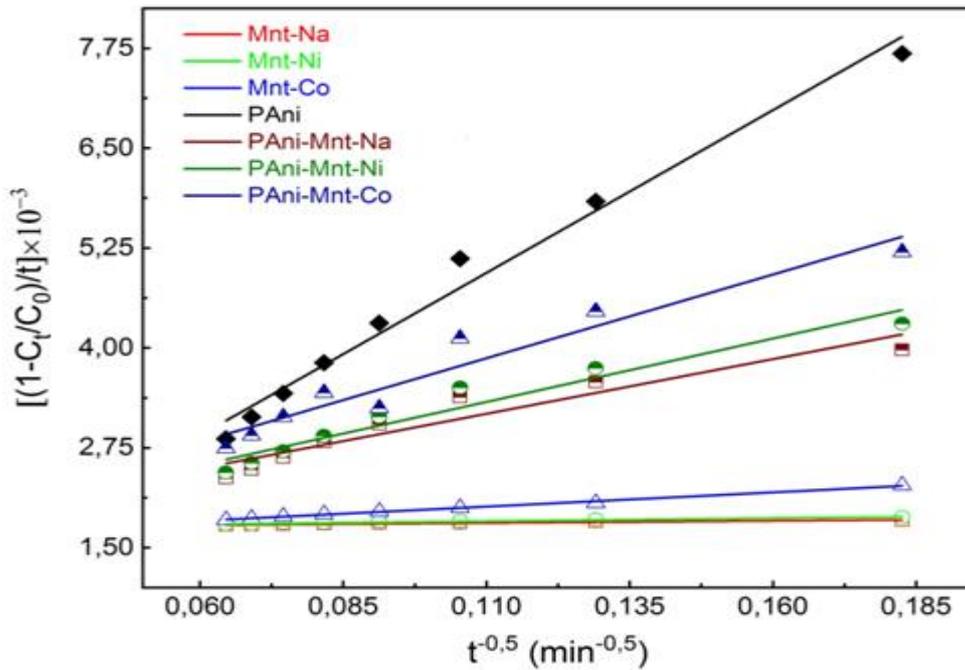


Figure VI.12. Modèle de diffusion parabolique appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

VI.5. Modèle cinétique de Freundlich modifié

Ce modèle cinétique est décrit par l'équation (VI.7) ci-dessous. Il explique les données expérimentales en termes d'échange d'ions [413]. Une réaction de photodégradation qui correspond à ce modèle cinétique, indique qu'il y a une hétérogénéité de la surface du photocatalyseur.

$$\left(\frac{C_0 - C_t}{C_0}\right) = k't^b \quad (VI.7)$$

La constante de vitesse (k') est déterminée à partir de la représentation graphique de $\ln(C_0 - C_t/C_0)$ en fonction de $\ln t$.

L'utilisation de ce modèle cinétique pour la polyaniline seule a affiché un coefficient de corrélation faible dans les conditions optimales de concentration 30 ppm, pH = 3 et masse du photocatalyseur de 0.015 g donc, il est inapproprié pour représenter le profil de la variation de la concentration ($\ln(C_0 - C_t/C_0)$ en fonction de $\ln t$). Dans les mêmes conditions opératoires précédentes et encore dans les conditions de 20 ppm, pH naturel et masse du photocatalyseur de 0.005 g et pour tous les nanocomposites de PAni-Mnt-Magh et PAni-Mnt-Mosta et toutes les montmorillonites, le modèle de Freundlich modifié a donné des coefficients de corrélation

(R^2) élevés (tableaux VI.5-VI.8), dévoilant l'hétérogénéité de la surface qui est due probablement à l'effet des cations du cobalt, nickel et sodium incorporés dans la structure de ces photocatalyseurs (figures VI.13-16).

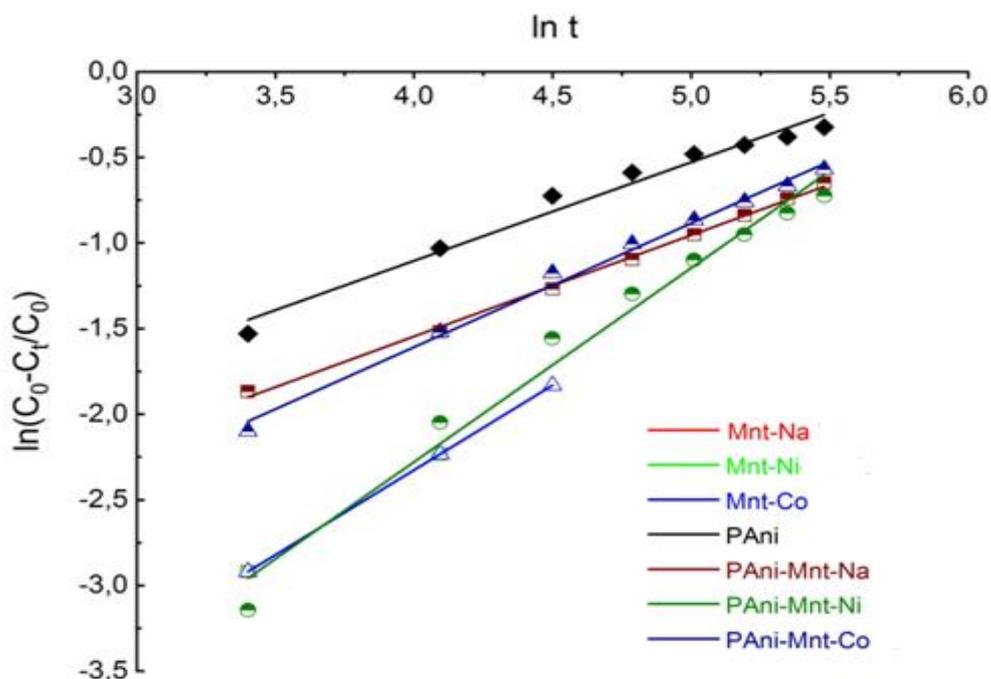


Figure VI.13. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Dans le tableau ci-dessous, on note que les valeurs des constantes de vitesse des montmorillonites sont très inférieures à celles de la polyaniline et tous les nanocomposites, dévoilant l'efficacité et la rapidité de la dégradation du MO en présence de ces derniers.

Tableau VI.5. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Maghnia, nanocomposites et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Echantillon	$\ln k'$	B	$k' (\text{min}^{-b})$	R^2
Mnt-Na	-6.29	0.99	0.00185	1
Mnt-Ni	-6.28	0.99	0.00187	1
Mnt-Co	-6.3	0.99	0.00183	1
Pani	-3.4	0.6	0.033	0.9757
PA ni-Mnt-Na	-3.9	0.6	0.020	0.9975
PA ni-Mnt-Ni	-6.8	0.99	0.001	0.9770
PA ni-Mnt-Co	-4.5	0.7	0.011	0.9933

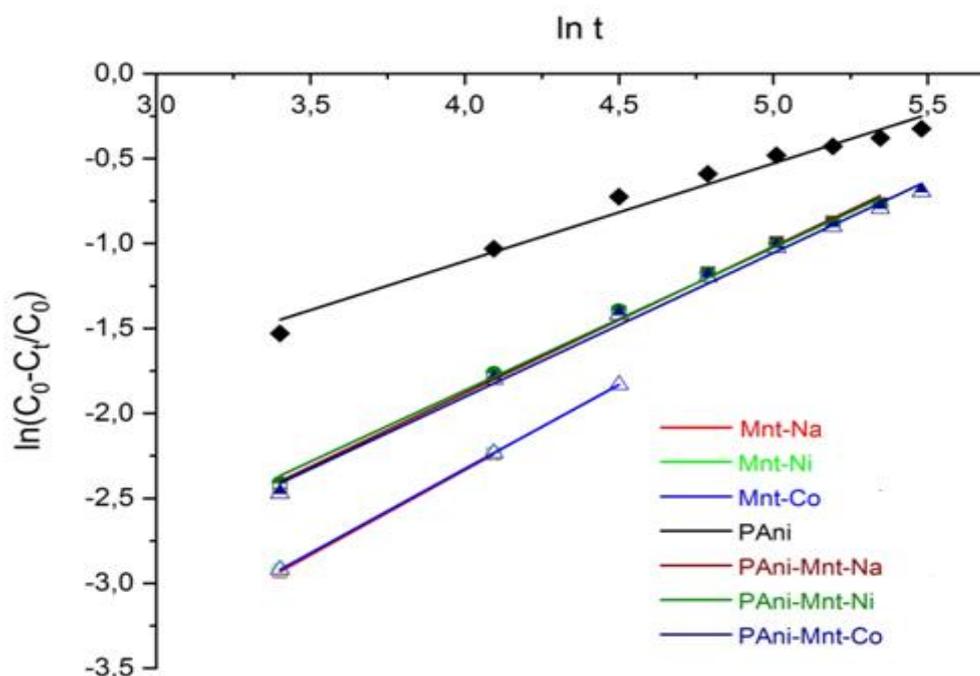


Figure VI.14. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Les grandes valeurs obtenues pour les constantes de vitesses des photocatalyseurs contenant la polyaniline (tableau VI.6) traduisent la rapidité des réactions de la photodécoloration de la solution du méthyl orange. On remarque aussi que les valeurs de l'exposant (b) sont proches de 1 pour toutes les montmorillonites (tableaux VI.5 et VI.6), indiquant qu'elles ont un comportement linéaire au cours du temps et confirmant qu'elles ont un profil cinétique beaucoup plus proche au modèle pseudo premier ordre.

Tableau VI.6. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites et polyaniline (20 ppm, pH naturel = 6.5, m = 0.005 g).

Echantillon	$\ln k'$	B	$k' (\text{min}^{-b})$	R^2
Mnt-Na	-6.33	0.99	0.0017	1
Mnt-Ni	-6.29	0.99	0.0018	1
Mnt-Co	-6.3	0.99	0.0018	1
Pani	-3.4	0.6	0.0330	0.9757
PA ni-Mnt-Na	-5.33	0.9	0.0048	0.9960
PA ni-Mnt-Ni	-5.22	0.8	0.0054	0.9960
PA ni-Mnt-Co	-5.29	0.8	0.0050	0.9947

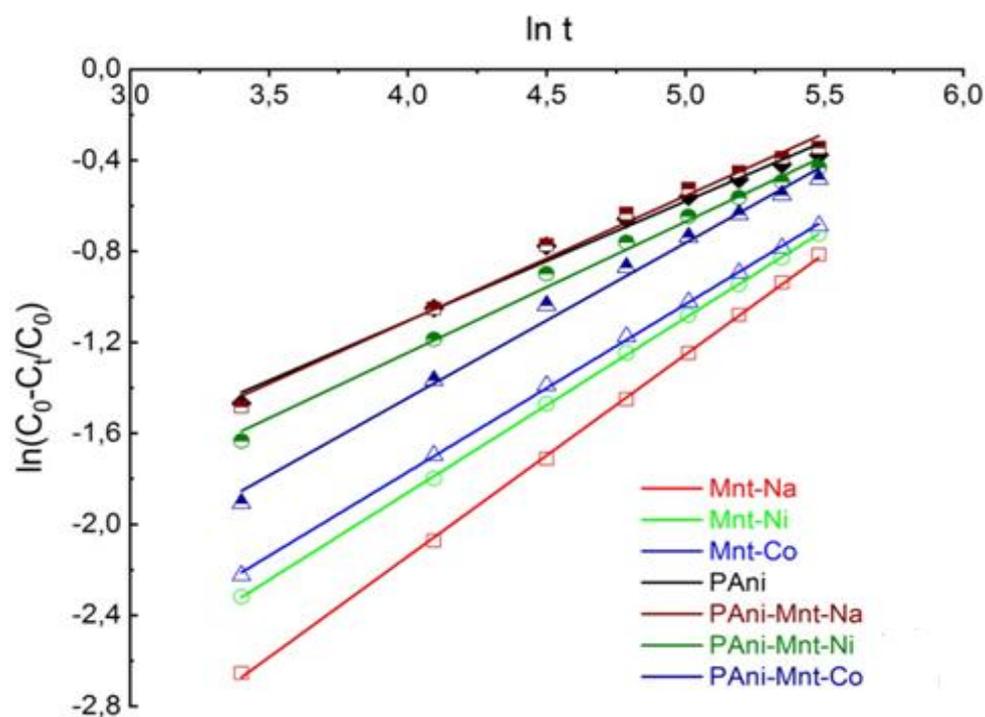


Figure VI.15. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Maghnia, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Maghnia et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Dans les conditions optimales indiquées dans le tableau VI.7, toutes les valeurs des constantes de vitesse de ce modèle sont plus grandes que leur homologue dans les conditions de 20 ppm de concentration du MO, pH naturel et masse du photocatalyseur de 0.005 g, montrant la rapidité et l'efficacité photocatalytique de tous les matériaux dans ces conditions surtout dans le cas des nanocomposites et de la polyaniline seule.

Tableau VI.7. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Maghnia, nanocomposites et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Echantillon	$\ln k'$	b	$k' (\text{min}^{-b})$	R^2
Mnt-Na	-5.7	0.9	0.003	0.9995
Mnt-Ni	-4.9	0.8	0.007	0.9998
Mnt-Co	-4.7	0.7	0.009	0.9995
Pani	-3.2	0.5	0.041	0.9882
PAni-Mnt-Na	-3.3	0.5	0.037	0.9996
PAni-Mnt-Ni	-3.6	0.6	0.027	0.9925
PAni-Mnt-Co	-4.2	0.7	0.015	0.9924

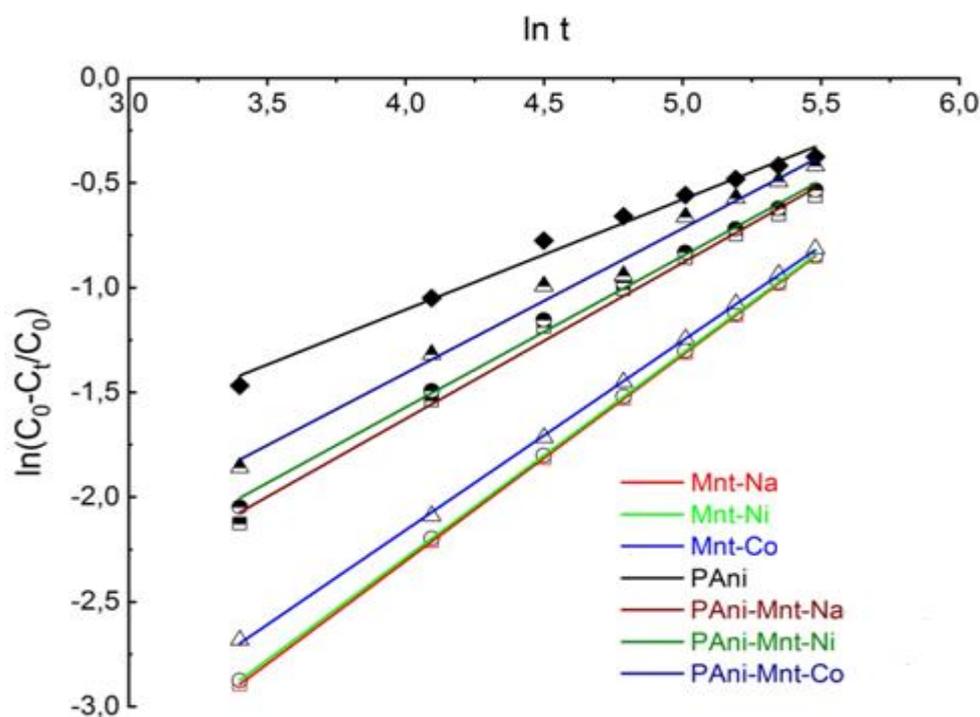


Figure VI.16. Modèle de Freundlich modifié appliqué sur les photocatalyseurs montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites polyaniline/montmorillonite de Mostaganem et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Les valeurs des constantes de vitesse (k') présentées dans le tableau VI.8 indiquent aussi que dans ces conditions optimales, les réactions photocatalytiques des matériaux synthétisés sont très rapides et efficaces. Les valeurs de l'exposant (b) sont plus petites que celles obtenues dans les conditions 20 ppm, pH naturel et masse du photocatalyseur de 0.005 g, dévoilant que le processus dans son ensemble est plus complexe et plus lent au fur à mesure que le temps passe.

Tableau VI.8. Les données de l'analyse de régression du modèle de Freundlich modifié des montmorillonites de Mostaganem, nanocomposites et polyaniline (30 ppm, pH = 3, m = 0.015 g).

Echantillon	$\ln k'$	b	$k' (\text{min}^{-b})$	R^2
Mnt-Na	-6.24	0.98	0.0019	1
Mnt-Ni	-6.19	0.98	0.0020	1
Mnt-Co	-5.77	0.99	0.0031	0.9997
PAni	-3.20	0.5	0.0410	0.9882
PAni-Mnt-Na	-4.60	0.7	0.0100	0.9941
PAni-Mnt-Ni	-4.46	0.7	0.0115	0.9958
PAni-Mnt-Co	-4.17	0.7	0.0154	0.9900

En comparaison avec la polyaniline seule, les constantes de vitesse ont diminué dans tous les modèles cinétiques étudiés des nanocomposites comportant des montmorillonites de Maghnia ou de Mostaganem modifiées par les cations de nickel et de cobalt. Cela est dû probablement au renforcement de la liaison d'adsorption et à la stabilisation de l'intermédiaire réactionnel qui devient moins réactif.

VI.6. Conclusion

L'étude des différents modèles cinétiques appropriés au déroulement de la réaction de la photodécoloration dans les conditions optimales, appliqués pour tous les photocatalyseurs, a permis de vérifier que le modèle cinétique second ordre décrit bien le processus de la photodécoloration de la solution du méthyl orange en utilisant les photocatalyseurs de PAni-Mnt-Magh et que le modèle cinétique pseudo premier ordre décrit bien le profil de l'activité photocatalytique des nanocomposites PAni-Mnt-Mosta avec une petite contribution de la diffusion intragranulaire et avec une hétérogénéité de la surface qui a été vérifiée par le modèle de Freundlich modifié pour tous les échantillons. Les constantes de vitesse déterminées reconfirment de nouveau la supériorité de l'activité photocatalytique des nanocomposites synthétisés par rapport aux matériaux argileux. La cinétique de la photodécoloration de la solution du MO dans les conditions de concentration 20 ppm, pH naturel = 6.5 et masse du photocatalyseur de 0.005 g est décrite précisément par le modèle cinétique de pseudo premier ordre avec la vérification de l'hétérogénéité de la surface grâce au modèle de Freundlich et la contribution de la diffusion parabolique surtout pour les échantillons de PAni-Mnt-Magh et les montmorillonites.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer les capacités des matériaux inorganiques, représentés en bentonites de Maghnia et de Mostaganem sodiques et modifiées par les cations des métaux de transition de nickel et de cobalt et les matériaux hybrides organique-inorganique, sous forme de nanocomposites contenant une matrice organique de polyaniline et une nanocharge inorganique de l'une de ces matériaux argileux dans l'élimination d'un colorant azoïque méthyl orange en utilisant principalement le procédé de la photodécoloration, précédé du procédé d'adsorption en réalisé à l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption et pour préciser le taux réel de la décoloration due à la contribution de chacun de ces deux procédés.

L'analyse de la littérature nous a en effet montré qu'aucune étude a abordé l'utilisation des matériaux argileux comme des nanocharges pour la matrice polyaniline dans la réaction de photodécoloration de la solution du méthyl orange sous rayonnement solaire naturel. Ce travail avait pour objectif principal de dévoiler l'effet de la combinaison de ces deux matériaux en utilisant la méthode de la polymérisation in situ sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et thermiques des nanocomposites résultants et sur leurs activités photocatalytiques.

L'exploitation intensive du monde de la nanotechnologie dans ces dernières années dans les domaines d'énergie, de construction, d'électronique, de médecine, de dépollution et de transport, nous a inspiré de synthétiser des nanomatériaux composés de montmorillonite et de polyaniline pour les utiliser dans l'élimination d'un polluant toxique, méthyl orange. Le choix de ces deux constituants est dû principalement à leurs caractéristiques intéressantes. D'une part, les matériaux argileux se trouvent abondamment dans la nature, possédant une structure multicouches attrayante et des propriétés catalytiques, adsorptives, grande surface spécifique, capacité d'échange cationique, colloïdalité et charge de surface. D'autre part, la polyaniline comme un polymère conducteur intrinsèque, offre des propriétés très recherchées de stabilité environnementale, propriétés redox, bonne conductivité électrique, pouvoir photocatalytique, capacité de séparation des paires électrons-trous, capacité élevée de transport des trous. Ces caractéristiques constituent un appui fort pour l'application des matériaux résultant de leur combinaison dans des réactions de photocatalyse de dégradation de nombreux composés toxiques.

La caractérisation de structures et de textures et l'analyse des propriétés optiques et thermiques des différents matériaux préparés a été effectuée par différentes techniques

d'analyses telles que, DRX, IRTF, MEB/EDS, BET, UV-Vis, ATG/DSC et DLS. Elles ont apporté des informations précieuses à propos de la contribution potentielle et attendue de chacun des échantillons testés dans les différents tests catalytique et leur pertinence avec les mécanismes réactionnels. La diffraction des rayons X (DRX) nous a révélé que tous les matériaux préparés ont des cristallites de taille nanométrique et qu'il y a une augmentation de la distance basale d_{001} des montmorillonites modifiées et celles incorporées dans certains nanocomposites, illustrant respectivement le succès d'échange cationique des cations Na par cations Ni et Co et l'intercalation de PANi conductrice entre les couches de la montmorillonite avec la diminution de l'intensité du pic d_{001} . La structure exfoliée des autres nanocomposites a été confirmée du fait de la diminution de la distance basale (le pic d_{001} est presque indétectable). La diminution de l'intensité des pics des impuretés (quartz, apatite) et la disparition de certaines raies qui les caractérisent confirment la bonne purification de toutes les montmorillonites. L'analyse infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), nous a permis de vérifier la présence des principales bandes d'absorption caractéristiques de la structure des montmorillonites et de la polyaniline. Elle nous a conduit aussi à confirmer que PANi seule ou matrice des nanocomposites est à l'état dopé, sous forme de sel d'émeraldine. Cette technique nous a montré les interactions fortes entre la polyaniline et les différentes montmorillonites et l'intercalation probable des chaînes PANi entre les couches d'argile.

La spectroscopie d'absorption UV-Vis a montré de nouveau que la matrice polyaniline est à l'état dopé. Les différentes valeurs des bandes interdites obtenues des nanocomposites sont directement liées au niveau d'interaction entre la montmorillonite et la polyaniline et au niveau de conjugaison et l'ordre des chaînes PANi.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère d'azote a illustré la grande stabilité thermique de toutes les montmorillonites et l'amélioration remarquable de cette propriété pour tous les nanocomposites par rapport au PANi seule. L'analyse calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a confirmé ces résultats d'après les endothermes et les exothermes observés aux intervalles de températures conformes à celles de l'analyse ATG avec l'amélioration de la température de la transition vitreuse des nanocomposites, reflétant la rigidité de la structure et la restriction de la mobilité des chaînes PANi.

D'après l'analyse microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (MEB/EDS), les montmorillonites ont des structures en couches avec une texture de plaquettes et la polyaniline seule a une structure granulaire avec une texture spongieuse. L'interaction entre eux a montré des changements de structure, donnant une texture globulaire au PANi avec le maintien de la texture originale de la montmorillonite.

La présence des éléments principaux constituant les matériaux synthétisés a été confirmée à partir de l'analyse EDS.

D'après l'analyse de diffusion dynamique de la lumière (DLS), les échantillons argileux ont démontré une distribution de taille des particules à l'échelle submicronique et ils sont bien purifiés surtout après l'échange cationique. Elle nous a permis de confirmer que la montmorillonite est le minéral prédominant dans ces matériaux.

Les résultats de l'analyse BET nous ont dévoilé que l'intercalation des cations Na, Ni, Co a affecté la structure poreuse des matériaux argileux préparés, donnant dans la majorité des grandes surfaces spécifiques avec des isothermes d'adsorption-désorption de type IV. L'ajout des montmorillonites à la matrice PANi a amélioré la surface spécifique des nanocomposites résultant. La distribution de taille des pores déterminée par la méthode BJH a confirmé la mésoporosité des montmorillonites et la présence des macropores dans les nanocomposites.

Selon les tests catalytiques réalisés, il a été enregistré que la masse du photocatalyseur, le pH et la concentration initiale de la solution aqueuse contrôlent fortement les processus d'adsorption et de photodécoloration de la solution du méthyl orange. Deux situations de conditions optimales ont favorisé la supériorité de la photocatalyse par rapport à l'adsorption à savoir : 20 ppm, 0.005 g, pH naturel = 6.5 et 30 ppm, 0.015 g, pH = 3. L'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs a été testée durant 240 min d'exposition au rayonnement solaire précédé par l'étude de l'effet du processus d'adsorption à l'obscurité pendant 90 min.

Les propriétés structurales, morphologiques et optiques améliorées des nanocomposites ont contribué largement dans le succès de la réaction de photodégradation du méthyl orange. Leur activité photocatalytique est liée également aux paramètres optimaux gouvernant la génération des radicaux hydroxyles responsables probables de la décoloration de la solution aqueuse de méthyl orange, surtout pour une concentration de 30 ppm, un pH = 3 et une masse de photocatalyseur de 0.015 g. Trois photocatalyseurs ont montré une activité photocatalytique supérieure dans ces conditions optimales, notamment PANi-Mnt-Co-Magh, PANi-Mnt-Ni-Magh et PANi-Mnt-Co-Mosta.

L'étude cinétique de la réaction de photodécoloration dans les deux conditions optimales, a dévoilé que le modèle cinétique second ordre décrit bien le processus de la photodécoloration de la solution du méthyl orange en utilisant les photocatalyseurs de PANi-Mnt-Magh pour une concentration de 30 ppm, pH = 3 et masse de photocatalyseur de 0.015 g avec une petite contribution de la diffusion intragranulaire et une hétérogénéité de la surface due aux effets

des cations de cobalt et de nickel, tandis que le modèle cinétique pseudo premier ordre décrit bien le profile de l'activité photocatalytique du nanocomposite PAni-Mnt-Mosta et toutes les montmorillonites dans les deux conditions optimales avec une hétérogénéité de la surface qui a été vérifiée par le modèle de Freundlich modifié pour tous les échantillons. La contribution de la diffusion parabolique a varié en fonction du photocatalyseur utilisé et elle est vérifiée surtout pour les échantillons de PAni-Mnt-Magh et les montmorillonites pour une concentration de 20 ppm, un pH naturel = 6.5 et une masse de photocatalyseur de 0.005 g.

Références bibliographiques

- [1] Garba. Z. N, Lawan. I, Zhou. W, Zhang. M, Wang. L, Yuan. Z, Microcrystalline cellulose (MCC) based materials as emerging adsorbents for the removal of dyes and heavy metals-a review. *Science of The Total Environment*, **2020**, 717, 135070.
- [2] Charpin. D, Penard-Morand. C, Raheison. C, Kopferschmitt. C, Lavaud. F, Caillaud. D, Annesi-Maesano. I, Exposition à long terme à la pollution urbaine évaluée par un modèle de dispersion et risque d'asthme et d'allergie chez l'enfant. *Bulletin de l'Académie Nationale de Médecine*, **2009**, 193(6), 1317–1329.
- [3] Ghelamallah. M, Granger. P, Supported-induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt-Rh particles deposited on La_2O_3 and mixed $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - La_2O_3 in the dry reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, **2014**, 485, 172–180.
- [4] Boudouara. K, Ghelamallah. M, Benzaoui, Kinetic and equilibrium studies of methyl violet adsorption from aqueous solutions by activated Algerian bentonite clay. *Arabian Journal of Geosciences*, **2019**, 12(15), 459.
- [5] Kheriji. J, Tabassi. D, Hamrouni, B, Removal of Cd(II) ions from aqueous solution and industrial effluent using reverse osmosis and nanofiltration membranes. *Water Science and Technology*, **2015**, 72(7), 1206-1216.
- [6] Komtchou. S, Dirany. A, Drogui. P, Lafrance, P, Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides-revue de littérature. *Revue des Sciences de L'Eau*, **2016**, 29(3), 231-262.
- [7] Baig. N, Kammakakam. I, Falath. W, Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, **2021**, 2(6), 1821-1871.
- [8] Nguyen. V. H, Shim. J. J, Green synthesis and characterization of carbon nanotubes/polyaniline nanocomposites. *Journal of Spectroscopy*, **2015**, 2015.
- [9] Ballarin. B, Boanini. E, Montalto. E, Mengucci. P, Nanni. D, Parise. C, Ragazzini. I, Rinaldi. D, Sangiorgi. N, Sanson. A, Cassani, M. C, PANI/Au/Fe 3O_4 nanocomposite materials for high performance energy storage. *Electrochimica Acta*, **2019**, 322, 134707.
- [10] Navarchian. A. H, Joulazadeh. M, Karimi. F, Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. *Progress in Organic Coatings*, **2014**, 77(2), 347–353.
- [11] Chen. Y, Zhang. Q, Jing. X, Han. J, Yu. L, Synthesis of Cu-doped polyaniline nanocomposites (nano Cu@PANI) via the H_2O_2 -promoted oxidative polymerization of aniline with copper salt. *Materials Letters*, **2019**, 242, 170–173.

- [12] Abukhadra. M. R, Shaban. M, Abd El Samad. M. A, Enhanced photocatalytic removal of Safranin-T dye under sunlight within minute time intervals using heulandite/polyaniline@nickel oxide composite as a novel photocatalyst. *Ecotoxicology and environmental safety*, **2018**, 162, 261–271.
- [13] Lei. C, Wang. C, Chen. W, He. M, Huang. B, Polyaniline@magnetic chitosan nanomaterials for highly efficient simultaneous adsorption and in-situ chemical reduction of hexavalent chromium: Removal efficacy and mechanisms. *Science of The Total Environment* **2020**,733, 139316.
- [14] Janaki. V, Vijayaraghavan. K, Oh. B. T, Ramasamy. A. K, Kamala-Kannan. S, Synthesis, characterization and application of cellulose/polyaniline nanocomposite for the treatment of simulated textile effluent. *Cellulose*, **2013**, 20. 1153-1166.
- [15] Zhang. Z, Han. Y, Li. T, Wang. T, Gao. X, Liang. Q, Chen. L, Polyaniline/montmorillonite nanocomposites as an effective flame retardant and smoke suppressant for polystyrene. *Synthetic Metals*, **2016**, 221, 28–38
- [16] Nie. Q, Pang. Z, Li. D, Zhou. H, Huang. F, Cai. Y, & Wei. Q, Facile fabrication of flexible SiO₂ /PANI nanofibers for ammonia gas sensing at room temperature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2018**, 537, 532–539.
- [17] Boomi. P, Poorani. G. P, Palanisamy. S, Selvam. S, Ramanathan. G, Ravikumar. S, Barabadi. H, Prabu H. G, Jeyakanthan J, Saravanan. M, Evaluation of antibacterial and anticancer potential of polyaniline-bimetal nanocomposites synthesized from chemical reduction method. *Journal of Cluster Science*, **2019**, 30, 715-726.
- [18] Hernot. F, L'Argile, son utilisation à l'officine, Thèse Univ Angers, **2016**.
- [19] Clem. A.G, Doehler. R. W, Industrial Applications of Bentonite. *Clays and Clay Minerals*. **1961**, 10, 272-283.
- [20] Andrienne. P, L'argile, médecine ancestrale: de la tradition aux preuves scientifiques. Editions Amirys, **2003**.
- [21] Viseras. C, Sánchez-Espejo. R, Palumbo. R. Liccardi. N, García-Villén. F, Borrego-Sánchez. A, Massaro. M, Riela. S, López-Galindo. A, Clays in cosmetics and personal-care products. *Clays and Clay Minerals*, **2021**, 69(5), 561-575.
- [22] Mulewa. W, Tahir. M, Saidina. A. N, MMT-supported Ni/TiO₂ nanocomposite for low temperature ethanol steam reforming toward hydrogen production. *Chemical Engineering Journal*, **2017**, 326, 956-969.
- [23] Villiéras. F, Argiles: histoire d'avenir. Editions Actes Sud, **2009**.

- [24] Yendluri. R, Otto. D. P, De Villiers. M. M, Vinokurov. V, Lvov, Y. M, Application of halloysite clay nanotubes as a pharmaceutical excipient. *International Journal of Pharmaceutics*, **2017**, 521(1-2), 267-273.
- [25] Babahoum. N, Ould Hamou. M, Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications. *BMC Chemistry*, **2021**, 15, 1-11.
- [26] Gamoudi. S, Srasra. E, Characterization of Tunisian clay suitable for pharmaceutical and cosmetic applications. *Applied Clay Science*, **2017**, 146, 162-166.
- [27] Ma. J, Khan. M. A, Xia. M, Fu. C, Zhu. S, Chu. Y, Lei. W, Wang. F, Effective adsorption of heavy metal ions by sodium lignosulfonate reformed montmorillonite. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2019**,138, 188-197.
- [28] Peng. S, Mao. T. Zheng. C, Wu. X, Wei. Y, Zeng. Z, Xiao. R, Sun. Y, Polyhydroxyl Gemini surfactant-modified montmorillonite for efficient removal of methyl orange. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2019**, 578, 123602.
- [29] Millot. G, *Géologie des Argiles : altérations sédimentologie géochimie*. Edition Masson, **1964**.
- [30] Eslinger. E, Peaver. D, *Clay Minerals for Petroleum Geologist and Engineers*. SEPM Society for Sedimentary Geology, **1985**.
- [31] Barakan. S, Aghazadeh. V, The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, 28, 2572-2599.
- [32] Ouyang. N, Zhang. Y, Sheng. H, Zhou. Q, Huang, Y, Yu. Z, Clay mineral composition of upland soils and its implication for pedogenesis and soil taxonomy in subtropical China. *Scientific Reports*, **2021**, 11, 9707.
- [33] Brigatti. M. F, Galan, E, Theng. B. K. G, *Structure and Mineralogy of Clay Minerals*. In: *Developments in Clay Science*. Elsevier, **2013**, 5, 21-81.
- [34] Cuisinier. O, *Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés*, Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, **2002**.
- [35] Murray. H. H, *Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties*. *Developments in Clay Science*, **2006**, 2, 7-31.
- [36] Okamoto. M, *Polymer/layered Silicate Nanocomposites*. Rapra Review Reports No. 163, Rapra Technology, London, **2003**.
- [37] Brown. G, Brindley. G. W, *X-ray Diffraction Procedures for Clay Minerals Identification*, In: *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Mineralogical Society, **1980**, 305-359.

- [38] Grim. R. E, Clays Mineralogy. McGraw-Hill, **1953**.
- [39] Ismadji. S, Soetaredjo. F. E, Ayucitra. A, Natural clay minerals as environmental cleaning agents. In: Clay Materials for Environmental Remediation. Springer international Publishing, Cham, **2015**, 5-37.
- [40] Duchaufour. P, Introduction à la Science du Sol. 6^{ième} édition, Dunod, Paris, **2001**.
- [41] Guggenheim. S, Adams. J. M, Bain. D. C, Bergaya. F, Brigatti. M. F, Drits. V. A, Formoso. M. L. L, Galán. E, Kogure. T, Stanjek. H, Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006. Clay and Clay Minerals, **2006**, 54, 761-772.
- [42] Laribi. S, Fleureau. J. M, Grossiord. J. L, Kbir-Ariguib. N, Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays. Rheologica Acta, **2005**, 44, 262-269.
- [43] Maxim. L. D, Niebo. R, McConnell. E. E, Bentonite toxicology and epidemiology- a review. Inhalation Toxicology, **2016**, 28(13), 591-617.
- [44] Jouenne. C.A, Traité de céramique et matériaux minéraux, Editions Septima, **1984**.
- [45] Ma. J, Zou. J, Li. L, Yao. C, Zhang. Li. D, Synthesis and characterization of Ag₃PO₄ immobilized in bentonite for the sunlight-driven degradation of Orange II. Applied Catalysis B: Environmental, **2013**, 134, 1-6.
- [46] Nistor. D, Miron. D, Surpateanu. G. G, Azzouz. A, Programmed thermal desorption of the properties of modified clays- impact on pollution of the environment. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2004**, 76(3), 913-920.
- [47] Bananezhad. B, Islami. M. R, Ghonchepour. E, Mostafavi. H, Tikdari. A. M, Rafiei. H. R, Bentonite clay as an efficient substrate for the synthesis of the super stable and recoverable magnetic nanocomposite of palladium (Fe₃O₄/Bentonite-Pd). Polyhedron, **2019**, 162, 192-200.
- [48] Hashemian. S, Saffari. H, Ragabion. S, Adsorption of cobalt(II) from aqueous solutions by Fe₃O₄/bentonite nanocomposite; Water, Air, & Soil Pollution, **2015**, 226, 1-10.
- [49] Mi. J, Gregorich. E. G, Xu. S, McLaughlin. N. B, Ma. B, Liu. J, Changes in soil biochemical properties following application of bentonite as a soil amendment. European Journal of Soil Biology, **2021**, 102, 103251.
- [50] Perez. F. M, Santori. G. F, Pompeo. F, Nichio. N. N, Silica-Resin-Bentonite Nanocomposite and Its Application in Catalysis. Minerals, **2022**, 12(12), 1486.

- [51] Afolabi. R. O, Orodu. O. D, Efevbokhan. V. E, Properties and application of Nigerian bentonite clay deposits for drilling mud formulation: Recent advances and future prospects. *Applied Clay Science*, **2017**, 143, 39-49.
- [52] Le Pluart. L, Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse Univ Lyon, **2002**.
- [53] Mathieu-Sicaud. A, Méring, J, Perrain-Bonnet. I, Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. *Bulletin de Minéralogie*, **1951**, 74(7),439-456.
- [54] Belbachir. I, Modification de la Bentonite de Maghnia et Application dans l'adsorption de colorants textiles et de métaux lourds, Thèse Univ Abou-Bekr Belgaïd de Tlemcen, 2018.
- [55] Déribéré. M, Esme. A, La bentonite : les argiles colloïdales et leurs emplois. Edition Dunod, Paris, **1951**.
- [56] Schoonheydt. R. A, Johnston. C. T, Bergaya. F, Clay minerals and their surfaces. In *Developments in Clay Science*, **2018**, 9, 1-21.
- [57] Morel. R, Les sols cultivés. Editions Lavoisier, Paris, **1996**.
- [58] Michot. L. J, Villieras. F, Surface area and porosity. *Developments in Clay Science*, **2006**, 1, 965-978.
- [59] Velde. B, Composition and mineralogy of clay minerals. In: *Origin and mineralogy of clays: clays and the environment*. Springer, Berlin, Heidelberg, **1995**, 8-42.
- [60] Chen. B, Evans. J. R, Greenwell. H. C, Boulet. P, Coveney. P. V, Bowden. A. A, Whiting, A, A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, 568-594.
- [61] El-Batouti. M, Sadek. O. M, Assaad. F. F, Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na-montmorillonite clay mineral. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2003**, 259(2), 223-227.
- [62] Kumari. N, Mohan. C, Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. In: *Clay and Clay Minerals*. Intechopen : London, UK, **2021**.
- [63] Calderón. M, Quadir. M. A, Sharma. S. K, Haag. R, Dendritic polyglycerols for biomedical applications. *Advanced Materials*, **2010**, 22(2), 190-218.
- [64] Thorez. J, Argilloscopy of weathering and sedimentation. *Bulletin de la Société belge de géologie*, **1989**, 98(2), 245-267.
- [65] García-García. S, Jonsson. M, Wold. S, Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. *Colloid and Interface Science*, **2006**, 298(2), 694-705.

- [66] Almahri. A, The solid-state synthetic performance of bentonite stacked manganese ferrite nanoparticles: adsorption and photo-fenton degradation of MB dye and antibacterial applications. *Journal of Materials Research and Technology*, **2022**, 17, 2935-2949.
- [67] Mnasri-Ghanimi. S, Frini-Srasra. N, Removal of heavy metals from aqueous solutions by adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science*, **2019**, 179, 105151.
- [68] Bougdah. N, Messikh. N, Bousba. S, Djazi. F, Magri. P, Removal of chlorobenzene by adsorption from aqueous solution on the HDTMA-bentonite as a function of HDTMA/CEC ratio. *Current Research in Green Sustainable Chemistry*, **2020**, 3, 100038.
- [69] Mamudu. A, Emeteri. M, Okocha. D, Taiwo, S, Ishola. F, Elehinafe. F, Okoro. E, Parametric investigation of indigenous Nigeria mineral clay (Kaolin and Bentonite) as a filler in the Fluid Catalytic Cracking Unit (FCCU) of a petroleum refinery. *Alexandria Engineering Journal*, **2020**, 59(6), 5207-5217.
- [70] Baloyi. S. J, Moma., J. A, Catalytic wet air oxidation of phenol by cordierite honeycomb washcoated with Al/Zr pillared bentonite in a plug flow reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, 8(5), 104186.
- [71] Ray. S. S, Okamoto. M, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28(11), 1539-1641.
- [72] Le Pluart. L, Duchet. J, Sautereau. H, Gérard. J. F, Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites. *The Journal of Adhesion*, **2002**, 78(7), 645-662.
- [73] Barakan. S, Aghazadeh. V, The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **2021**, 28, 2572-2599.
- [74] Pazos. M. C, Castro, M. A, Orta. M. M, Pavon. E, Rios, J. S. V, Alba. M. D, Synthetic High-Charge Organomica: Effect of the Layer Charge and Alkyl Chain Length on the Structure of the Adsorbed Surfactants. *Langmuir*, **2012**, 28(19), 7325-7332.
- [75] Shen. W, He. H, Zhu. J, Yuan. P, Frost. R. L, Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. *Journal of Colloid Interface Science*, **2007**, 313(1), 268-273.
- [76] Barrer. R. M, MacLeod. D. M, Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites. *Transactions of Faraday Society*, **1955**, 51, 1290-1300.

- [77] Boudali. L. K, Ghorbel. A, Amri. H, Figueras. F, Propriétés catalytiques de la montmorillonite intercalée au titane dans l'oxydation de l'alcool allylique (E)-hex-2-én-1-ol. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, **2001**, 4(1), 67-72.
- [78] Mnasri. S, Hamdi. N, Frini-Srasra. N, Srasra. E, Acid-base properties of pillared interlayered clays with single and mixed Zr-Al oxide pillars prepared from Tunisian-interstratified illite-smectite. *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10(8), 1175-1183.
- [79] Darmawan. A, Shafalisa. S, Aluminium copper pillared clay membrane: application for dyestuff filtration. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, **2019**, 509, 012002.
- [80] Moma. J, Baloyi. J, Ntho. T, Synthesis and characterization of an efficient and stable Al/Fe pillared clay catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol. *RSC Advances*, **2018**, 8(53), 30115-30124.
- [81] Xu. H, Hu. X, Chen. Y, Li. Y, Zhang. R, Tang. C, Hu. X, Cd(II) and Pb(II) absorbed on humic acid-iron-pillared bentonite: Kinetics, thermodynamics and mechanism of adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2021**, 612, 126005.
- [82] Ebewele. R. O, *Polymer Science and technology*. CRC Press, **2000**.
- [83] Gad. S. E, *Encyclopedia of Toxicology: Polymers*. London: Elsevier, **2014**, 1045-1050.
- [84] Weiss. P, *La chimie des polymères*, Université Médicale Virtuelle Francophone, **2010**.
- [85] Shirakawa. H, Louis. E. J, MacDiarmid. A. G, Chiang. C. K, Heeger. A. J, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 578-580.
- [86] Mawad. D, Mansfield. C, Lauto. A, Perbellini. F, Nelson. G. W, Tonkin. J, Bello. S. O, Carrad. D. J, Micolich. A. P, Mahat. M. M, Furman. J, Payne. D, Lyon. A. R, Gooding. J. J, Harding. S. E, Terracciano. C. M, Stevens. M. M, A conducting polymer with enhanced electronic stability applied in cardiac models. *Science advances*, **2016**, 2(11), e1601007.
- [87] Pal. T, Banerjee. S, Manna. P. K, Kar. K. K, Characteristics of Conducting Polymers. In: *Handbook of Nanocomposites Supercapacitor Materials I: Characteristics*. Springer Series in Materials Science, vol 300. Springer, Cham, **2020**, 247-268.
- [88] Dubois. J. C, Michel. P, *Polymères Conducteurs*. Techniques de l'ingénieur. Électronique, **1993**, 1(E1860), E1860.1-E1860.12.
- [89] Zhu. J, Zhang. Z, Zhao. S, Westover. A. S, Belharouak. I, Cao. P, Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Solid-State Lithium-Metal Batteries: Design, Performance, and Challenges. *Advanced Energy Materials*, **2021**, 11(14), 2003836.

- [90] Lee. W. H, Mohanty. A. D, Bae, C, Fluorene-Based Hydroxide Ion Conducting Polymers for Chemically Stable Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Macro Letters*, **2015**, 4(4), 453-457.
- [91] Balint. R, Cassidy. N. J, Cartmell. S. H, Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*. **2014**, 10(6), 2341-2353.
- [92] Das. T. K, Prusty. S, Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2012**, 51(14), 1487-1500.
- [93] Baghchehsaraei. Z, Shah. U, Åberg. J, Stemme. G, Oberhammer. J, MEMS reconfigurable millimetre-wave surface for V-band rectangular-waveguide switch. *International Journal of Microwave and Wireless Technologies*, **2013**, 5(3), 341-349.
- [94] Sengodu. P, Deshmukh. A. D, Conducting polymers and their inorganic composites for advanced Li-ion batteries: a review. *RSC Advances*, **2015**, 5(52), 42109-42130.
- [95] De Leon. A, Advincula. R. C, Conducting Polymers with Superhydrophobic Effects as Anticorrosion Coating. In: *Intelligent Coatings for Corrosion Control*. Elsevier, **2015**, 409-430.
- [96] Shütze. O, Jourdan. L, Legrand. T, Talbi. E, Wojkiewicz. J. L, New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach. *Polymers for Advanced Technologies*, **2008**, 19(7), 762-769.
- [97] Bai. H, Chen. Q, Li. C, Lu. C, Shi. G, Electrosynthesis of polypyrrole/sulfonated polyaniline composite films and their applications for ammonia gas sensing. *Polymer*, **2007**, 48(14), 4015-4020.
- [98] Kim. J. S, Sohn. S. O, Huh. J. S, Fabrication and sensing behavior of PVF2 coated-polyaniline sensor for volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2005**, 108(1-2), 409-413.
- [99] Meng. C, Liu. C, Fan. S, Flexible carbon nanotube/polyaniline paper like films and their enhanced electrochemical properties. *Electrochemistry Communications*, **2009**, 11(1), 186-189.
- [100] Wang. Z, Yu. P, Zhou. J, Liao. J, Zhou. L, Ran. H, Zhai. J, Xing. J, Tan. G, Zhou. Z, Li. Y, Ning. C, Zhou. Y, Ultrafast and On-Demand Oil/Water Separation Membrane System Based on Conducting Polymer Nanotip Arrays. *Nano Letters*, **2020**, 20(7), 4895-4900.
- [101] Kynak. A, Rintoul. L, George. G. A, Change of mechanical and electrical properties of polypyrrole films with dopant concentration and oxidative aging. *Materials Research Bulletin*, **2000**, 35(6), 813-824.

- [102] Pron. A, Rannou. P, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in polymer science*, **2002**, 27(1), 135-190.
- [103] Raies. A, Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone. Thèse Univ Paris Saclay, **2015**.
- [104] Heeger. A. J, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2001**, 105(36), 8475-8491.
- [105] Gettinger. C. L, Heeger. A. J, Drake. J. M, Pine. D. J, A photoluminescence study of poly (phenylene vinylene) derivatives: The effect of intrinsic persistence length. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, 101(2), 1673-1678.
- [106] Heeger. A. J, Charge storage and charge transport in conducting Polymers: solitons, polarons and bipolarons. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **1985**, 314(1528), 17-35.
- [107] Bakhshi. A. K, Electrically conducting polymers: from fundamental to applied research. *Bulletin of Materials Science*, **1995**, 18, 469-495.
- [108] Wei. X, He. X, Wu. P, Gong. F, Wang. D, Wang. S, Lu. S, Zhang. J, Xiang. S, Kai. T, Ding. P, Recent advances in the design of semiconductor hollow microspheres for enhanced photocatalytic water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2021**, 46(55), 27974-27996.
- [109] Fulay. P, Lee. J. K, Electronic, magnetic, and optical materials. CRC Press, **2016**.
- [110] Le. T. H, Kim. Y, Yoon. H, Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, **2017**, 9(4), 150.
- [111] Namsheer. K, Rout. C. S, Conducting polymers: A comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, **2021**, 11(10), 5659-5697.
- [112] Lonjon. A, Nanocomposite conducteur polymère-nanofils métalliques: élaboration et analyse des propriétés physiques. Thèse Univ Toulouse 3, **2010**.
- [113] Riaz. U, Ashraf. S. M, Conductive polymer composites and blends: recent trends. In: *Nanostructured Polymer Blends*. Elsevier, **2014**, 509-530.
- [114] Inzelt. G, Chemical and electrochemical syntheses of conducting polymers. In: *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*. Springer, **2008**, 149-171.
- [115] Divya. V, Sangaranarayanan. M. V, A facile synthetic strategy for mesoporous crystalline copper-polyaniline composite. *European Polymer Journal*, **2012**, 48 (3), 560-568.
- [116] Ćirić-Marjanović. G, Recent advances in polyaniline composites with metals, metalloids and nonmetals. *Synthetic Metals*, **2013**, 170, 31-56.

- [117] Calvo. P. A, Rodriguez. J, Grande. H, Mecerreyes. D, Pomposo. J.A, Chemical oxidative polymerization of pyrrole in the presence of m-hydroxybenzoic acid- and m-hydroxycinnamic acid-related compounds. *Synthetic Metals*, **2002**, 126(1), 111-116.
- [118] Scott. J. C. History of Conductive Polymers, In: *Nanostructured Conductive Polymers*. John Wiley & Sons Ltd, **2010**,1-17.
- [119] Fomo. G, Waryo. T, Feleni. U, Baker. P, Iwuoha. E, Electrochemical Polymerization. In: *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham, **2019**, 105-131.
- [120] Cova. T. F. G, Pais. A. A. C. C, Seixas de Melo. J. S, Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details. *Scientific Reports*, **2017**, 7(1), 6806.
- [121] Letheby. H, XXIX.-On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society*, **1862**, 15, 161-163.
- [122] MacDiarmid. A. G, Chiang. J. C, Richter. A. F, Epstein. A. J, Polyaniline: a new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, **1987**, 18(1-3), 285-290.
- [123] Kera. N. K, Bhaumik. M, Pillay. P, Ray. S. S, Maity. A, Selective removal of toxic Cr(VI) from aqueous solution by adsorption combined with reduction at a magnetic nanocomposite surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2017**, 503, 214-228.
- [124] Xu. Q. Z, Shi. M. M, Deng. M, Wang. M, Chen. H. Z, Morphology and conductivity of polyaniline sub-micron fibers prepared by electrospinning. *Materials Science and Engineering: B*, **2008**, 150(1), 70-76.
- [125] Thambidurai. S, Pandiselvi. K. Polyaniline/natural polymer composites and nanocomposites. In: *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*. Elsevier, **2018**, 235-256.
- [126] Chiang. J. C, MacDiarmid. A. G, 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, **1986**, 13(1-3), 193-205.
- [127] Nechtschein. M, Devreux. F, Genoud. F, Vieil. E, Pernaut. J. M, Genies. E, Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole : physical and electrochemical approaches. *Synthetic Metals*, **1986**, 15(1), 59-78.
- [128] Yang. Y, Wang. L, Sun. H. H, Cheng. C. H, Zhao, Y, Effect of polymers doping on flux pinning behavior of MgB₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2011**, 72(5), 593-596.
- [129] Goto. T, Awano. H, Takahashi. T, Yonetake. K, Sukumaran. S. K, Effect of processing temperature on thermal doping of polyaniline without shear. *Polymers for Advanced Technologies*, **2011**, 22(8), 1286-1291.

- [130] Saeb. M. R, Zarrintaj. P, Khandelwal. P, Chauhan. N. P, Synthetic route of polyaniline (I): Conventional oxidative polymerization. In: Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline. Elsevier, **2019**, 17-41.
- [131] Gomes. E. C, Oliveira. M. A. S, Chemical Polymerization of Aniline in Hydrochloric Acid (HCl) and Formic Acid (HCOOH) Media. Differences Between the Two Synthesized Polyanilines. American Journal of Polymer Science, **2012**, 2(2), 5-13.
- [132] Huang. J, Kaner. R. B, Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study. Angewandte Chemie, **2004**, 116(3), 5941-5945.
- [133] Beygisangchin. M, Abdul Rashid. S, Shafie. S, Sadrolhosseini. A. R, Lim, H. N, Preparations, Properties, and Applications of Polyaniline and Polyaniline Thin Films-A Review. Polymers, **2021**, 13(12):2003.
- [134] Sapurina. I. Y, Stejskal. J, The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products. Russian Chemical Reviews, **2010**, 79(12), 1123-1143.
- [135] Majeed. A. H, Mohammed. L. A, Hammoodi. O. G, Sehgal. S, Alheety. M. A, Saxena. K. K, Dadoosh. S. A, Mohammed. I. K, Jasim. M. M, Salmaan. N. U, A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications, International Journal of Polymer Science. **2022**, 2022, 9047554.
- [136] Maity. P . C, Khandelal. M, Synthesis Time and Temperature Effect on Polyaniline Morphology and Conductivity. American Journal of Materials Synthesis and Processing, **2016**, 1, 37-42.
- [137] Cao. Y, Andreatta. A, Heeger., A. J, Smith. P, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. Polymer, **1989**, 30(12), 2305-2311.
- [138] Zhang. L, Wan. M, Wei. Y, Nanoscaled Polyaniline Fibers Prepared by Ferric Chloride as an oxidant. Macromolecular Rapid Communications, **2006**, 27(5), 366-371.
- [139] Laguna-Bercero. M. A, Hanifi. A. R, Menand. L, Sandhu. N. K, Anderson. N. E, Etsell. T. H, Sarkar. P, The effect of pore-former morphology on the electrochemical performance of solid oxide fuel cells under combined fuel cell and electrolysis modes. Electrochimica Acta, **2018**, 268, 195-201.
- [140] Kurisu. M, Kissner. R, Imai. M, Walde. P, Application of an enzymatic cascade reaction for the synthesis of the emeraldine salt form of polyaniline. Chemical Papers, **2021**, 75(10), 5071-5085.

- [141] Junker. K, Kissner. R, Rakvin. B, Guo. Z, Willeke. M, Busato. S, Weber. T, Walde. P, The use of *Trametes versicolor* laccase for the polymerization of aniline in the presence of vesicles as templates. *Enzyme Microbial Technology*, **2014**, 55, 72-84.
- [142] Saravanam. S, Mathai. J. C, Anantharaman. M. R, Venkatachalam. S, Avasthi. D.K, Singh. F, Photoluminescence Studies on RF Plasma-Polymerized Thin Films. *Synthetic Metals*, **2005**, 155(2), 311-315.
- [143] Saucedo. I. S, Ortega M. M. C, Munive. G. T, Castillo. J. M. Q, del Castillo Castro. T, Romero. M. A. E, Vega. M. A, Ramírez. J. Z, Castillo. L. S. Q, Selective adsorption of metallic Complex using polyaniline or polypyrrole. *Materials Chemistry and Physics*, **2016**, 182,39-48.
- [144] Shao. L, Qiu. J, Liu. M, Feng. H, Lei. L, Zhang. G, Zhao. Y, Gao. C, Qin. L, Synthesis and characterization of water-soluble polyaniline films. *Synthetic Metals*, **2011**, 161(9-10), 806-811.
- [145] Massoumi. B, Sorkhi-Shams. N, Jaymand. M, Mohammadi. R, Star-like nanostructured polyaniline and polyanisidine prepared from D-glucose: synthesis, characterization, and properties. *RSC Advances*, **2015**, 5(27), 21197-21205.
- [146] Dumitrescu. I, Nicolae. C. A, Mocioiu. A. M, Gabor. R. A, Grigorescu. M, Mihailescu. M, Synthesis and characterization of conductive polymers with enhanced solubility. *UPB Scientific Bulletin, Series A*, **2009**, 71, 63-72.
- [147] Jaymand. M, Recent progress in chemical modification of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, **2013**, 38(9), 1287-1306.
- [148] Mustafin. A. G, Latypova. L. R, Andriianova. A. N, Mullagaliev. I. N, Salikhov. S. M, Salikhov. R. B, Usmanova. G. S, Polymerization of new aniline derivatives: synthesis, characterization and application as sensors. *RSC Advances*, **2021**, 11(34), 21006-21016.
- [149] Inoue. K, Akiyama. T, Suzuki. A, Oku. T, Organic solar cells based on electrodeposited polyaniline films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **2012**, 51(4S), 04DK10.
- [150] Choudhary. R. B., Mandal. G, MoS₂ decorated with graphene and polyaniline nanocomposite as an electron transport layer for OLED applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **2020**, 31, 1302-1316.
- [151] Raza. A, Nasir. A, Tahir. M, Taimur. S, Yasin. T, Nadeem. M, Synthesis and EMI shielding studies of polyaniline grafted conducting nanohybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, **2021**, 138(2), 49680.
- [152] Bhadra. S, Khastgir. D, Singha. N. K, Lee. J. H, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34(8), 783-810.

- [153] Luo. Y, Guo. R, Li. T, Li. F, Liu. Z, Zheng. M, Wang. B, Yang. Z, Luo. H, Wan. Y, Applications of polyaniline for Li-ion batteries, Lithium-sulfur batteries and supercapacitors. *ChemSusChem*. **2019**, 12(8), 1591-1611.
- [154] Sathiyarayanan. S, Devi. S, Venkatachari. G, Corrosion protection of stainless steel by electropolymerised pani coating. *Progress in Organic Coatings*, **2006**, 56 (2-3) 114-119.
- [155] Boeva. Z. A, Sergeyev. V. G, Polyaniline: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series C*, **2014**, 56(1), 144-153.
- [156] Mäkelä. T, Jussila. S, Vilkmän. M, Kosonen. H, Korhonen. R, Roll-to-roll method for producing polyaniline patterns on paper. *Synthetic Metals*, **2003**, 135, 41-42.
- [157] Zhu. C, Yang. G, Li. H, Du. D, Lin. Y, Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Analytical Chemistry*, **2015**, 87 (1) 230-249.
- [158] Desilvestro. J, Scheifele. W, Haas. O, In Situ determination of gravimetric and volumetric charge densities of battery electrodes: Polyaniline in aqueous and nonaqueous electrolytes. *Journal of Electrochemical Society*, **1992**, 139(10), 2727.
- [159] Yang. P, Sun . P, Chai. Z, Huang. L, Cai. X, Tan. S, Song. J, Mai. W, Large-scale fabrication of pseudocapacitive glass windows that combine electrochromism and energy storage. *Angewandte Chemie*, **2014**, 126(44), 12129-12133.
- [160] Liu. R, Hybrid organic/inorganic nanocomposites for photovoltaic cells. *Materials*, **2014**, 7(4), 2747-2771.
- [161] Noh. J. H, Im. S. H, Heo. J. H, Mandal. T. N, Seok. S. I, Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic-organic hybrid nanostructured solar cells. *Nano Letters*, **2013**, 13(4), 1764-1769.
- [162] Krasia-Christoforou. T, Organic-inorganic polymer hybrids: Synthetic strategies and applications. In: *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*. Springer, Cham, **2015**, 11-63.
- [163] Mir. S. H., Nagahara. L. A, Thundat. T, Mokarian-Tabari. P, Furukawa. H, Khosla. A, Organic-inorganic hybrid functional materials: An integrated platform for applied technologies. *Journal of the Electrochemical Society* **2018**, 165(8), B3137-B3156.
- [164] Judeinstein. P, Sanchez, C, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *Journal of Materials Chemistry*, **1996**, 6(4), 511-525.
- [165] Berthelot. J. M, *Mécanique des matériaux et structures composites*. Institut Supérieur des Matériaux et Mécanique Avancés, **2010**, 176.
- [166] Verdejo. R, Bernal. M. M, Romasanta. L. J, Tapiador. F. J, Lopez-Manchado. M. *Cellular Polymers*, **2011**, 30(2), 45-62.

- [167] Passaglia. E, Cicogna. F, Lorenzetti. G, Legnaioli. S, Caporali. M, Serrano-Ruiz. M, Lenco. A, Peruzzini. M, Novel polystyrene-based nanocomposites by phosphorene dispersion. *RSC Advances*, **2016**, 6(59), 53777-53783.
- [168] Okamoto. M, Polymer Nanocomposites. *Eng*, **2023**, 4(1), 457-479.
- [169] Bourbigot. S, Delobel. R, Duquesne. S, Comportement au feu des composites. *Techniques de l'Ingénieur. Plastiques et composites*, **2006**, AM5330.
- [170] Figueira. R.B, Hybrid Sol-gel Coatings for Corrosion Mitigation: A Critical Review. *Polymers*, **2020**, 12(3), 689.
- [171] Mobin. R, Rangreez. T. A, Chisti. H. T, Inamuddin, Rezakazemi, M. Organic-Inorganic Hybrid Materials and Their Applications. In: *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series*. Springer, Cham, **2019**, 1135-1156.
- [172] Sanchez. C, Belleville. P, Popall. M, Nicole. L, *Chemical Society Reviews*, **2011**, 40(2), 696-753.
- [173] Subhan. M. A, Choudhury. K. P, Neogi. N, Advances with molecular nanomaterials in industrial manufacturing applications. *Nanomanufacturing*, **2021**, 1(2), 75-97.
- [174] Zeng. Q. H, Yu. A. B, Lu. G. Q, Paul. D. R, Clay-based polymer nanocomposites: Research and commercial development. *Journal of Nanosciences and Nanotechnology*, **2005**, 5(10), 1574-1592.
- [175] Rowell. M. W, Topinka. M. A, McGehee. M. D, Prall. H. J, Dennler. G, Sariciftci. N. S, Hu. L, Gruner. G, Organic solar cells with carbon nanotube network electrodes. *Applied Physics Letters*, **2006**, 88(23).
- [176] Blattmann. C. O, Application and Synthesis of polymer Nanocomposites. Thèse Univ ETH Zurich, **2018**.
- [177] Azeez. A. A, Rhee K. Y, Park. S. J, Hui. D, Epoxy clay nanocomposites-processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, **2013**, 45(1), 308-320.
- [178] Gloaguen. J. M, Lefebvre. J. M, Nanocomposite polymères/silicates en feuillets. *Techniques de l'ingénieur, Référence AM5205*, **2007**, 1-19.
- [179] Al-Shahrani. A, Taie. I, Fihri. A, Alabedi. G, Polymer-Clay Nanocomposites for Corrosion Protection. In: *Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications*. IntechOpen, **2018**.
- [180] Zhang. G. Z, Wu. T, Lin. W. Y, Tan. Y. B, Chen. R. Y, Huang. Z. X, Yin. X. C, Qu. J. P, Preparation of polymer/clay nanocomposites via melt intercalation under continuous elongation flow. *Composites Science and Technology*, **2017**, 145, 157-164.

- [181] Osman. A. F, Alakrach. A. M, Kalo. H, Azmi. W. N. W, Hashim. F, In vitro biostability and biocompatibility of ethyl vinyl acetate (EVA) nanocomposites for biomedical applications. RSC Advances, **2015**, 5(40), 31485-31495.
- [182] Sharma. S, Poddar. M. K, Moholkar. V. S, Enhancement of thermal and mechanical properties of poly(MMA-co-BA)/cloisite 30B nanocomposites by ultrasound-assisted in-situ emulsion polymerization. Ultrasonics Sonochemistry, **2017**,36, 212-225.
- [183] Wang. X, Su. Q, Shan. J, Zhang. J, The effect of clay modification on the mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by in situ suspension polymerization. Polymer Composites, **2016**, 37(6), 1705-1714.
- [184] Ejder-Korucu. M, Gürses. A, Karaca. S, Poly (ethylene oxide)/clay nanocomposites: thermal and mechanical properties. Applied Surface Science, **2016**,. 378, 1-7.
- [185] Zhu. T. T, Zhou. C. H, Kabwe. F. B, Wu. Q. Q, Li. C. S, Zhang. J. R, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. Applied Clay Science, **2019**, 169, 48-66.
- [186] Tan. B, Thomas. N. L, A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites. Journal of Membrane Science, **2016**, 514, 595-612.
- [187] Strawhecker. K. E, Manias. E, Structure and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. Chemistry of Materials, **2000**, 12(10), 2943-2949.
- [188] Krishnamoorti. R, Yurekli. K, Rheology of polymer layered silicate nanocomposites. Current Opinion Colloid & Interface Science, **2001**, 6(5-6), 464-470.
- [189] Sadeghipour. H, Ebadi-Dehaghani. H, Ashouri. D, Mousavian. S, Hashemi-Fesharaki. M, Gahrouei. M. S, Effects of modified and non-modified clay on the rheological behavior of high density polyethylene. Composites Part B: Engineering, **2013**, 52, 164-171.
- [190] Christie. R, Colour Chemistry. Royal Society of Chemistry, **2014**.
- [191] Gürses. A, Açıkyıldız. M, Güneş. K, Gürses. M. S, Dyes and Pigments: Their Structure and Properties. In: Dyes and Pigments. Springer, Cham, **2016**, 13-29.
- [192] Chavan. R. B, Environmentally friendly dyes. In: Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Woodhead Publishing Limited, **2011**, 515-561.
- [193] Chen. J. P, Wang. L, Characterization of metal adsorption Kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere, **2004**, 54(3), 397-404.
- [194] Traegner. U. K, Suiclan. M. T, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. Water Research, **1989**, 23(3), 267-273.
- [195] El Sikaily. A, Khaled. A, El Nemr. A, Textile dyes xenobiotic and their harmful effect. In: Nonconventional textile waste water treatment, Nova Science Publishers Inc, New York, USA, **2012**, 31-64.

- [196] Chattopadhyay. D. P, Chemistry of dyeing. In: Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Woodhead Publishing, **2011**, 150-183.
- [197] Llorca. A, Domingo. M, Nagl. G, Sulfur Dyes. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, **2000**, 1-13.
- [198] Chakraborty. J. N, Dyeing with disperse dye. In: Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles. Woodhead Publishing India Pvt Ltd, **2010**, 192-201.
- [199] Robert. D, Parra. S, Pulgarin. C, Krzton. A, Weber. J. V, Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. Applied surface Science, **2000**, 167(1-2), 51-58.
- [200] Macounová. K, Krýsová. H, Ludvík. J, Jirkovský. J, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous colloidal solution of Q-TiO₂ particules, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **2003**, 156(1-3), 273-282.
- [201] Desoille. H, Scherrer. J, Truhauter. R, Précis de médecine du travail. 5ème Edition, Masson, Paris, **1987**.
- [202] Panday. K. K, Prasad. G, Singh. V. N, Use of wallastonite for the treatment of Cu (II) rich effluents, Water Air Soil Pollution, **1986**, 27, 287-296.
- [203] Norseth. T, The carcinogenicity of chromium. Environmental Health perspectives, **1981**, 40, 121-130.
- [204] Lellis. B, Fávaro-Polonio. C. Z, Pamphile. J. A, Polonio. J. C, Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. Biotechnology Research and Innovation, **2019**, 3(2), 275-290.
- [205] Baccar. R, Blánquez. P, Bouzid. J, Feki. M, Attiya. H, M. Sarrà, Modeling of adsorption isotherme and kinetics of a tannery dye onto an activated carbon prepared from an agricultural by product. Fuel Processing Technology, **2013**, 106, 408-415.
- [206] Mani. S, Chowdhary. P, Bharagava. R. N, Textile Wastewater Dyes: Toxicity Profile and Treatment Approaches. In: Emerging and Eco-Friendly Approaches for waste Management. Springer, **2019**, 219-244.
- [207] Imran, M., Crowley, D. E., Khalid, A., Hussain, S., Mumtaz, M. W., Arshad, M. Microbial biotechnology for decolorization of textile wastewaters. Reviews in Environmental Science and Bio/technology, **2015**, 14, 73-92.
- [208] Berradi. M, Hsissou. R, Khudhair. M, Assouag. M, Cherkaoui. O, El Bachiri. A, El Harfi. A, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. Heliyon, **2019**, 5(11), e02711.

- [209] Abe. F. R, Soares. A. M. V. M, de Oliveira. D. P, Gravato, C, Toxicity of dyes to zebrafish at the biochemical level: Cellular energy allocation and neurotoxicity. *Environmental Pollution*, **2018**, 235, 255-262.
- [210] Mani. S, Bharagava. R. N, Isolation, screening and biochemical characterization of bacteria capable of crystal violet dye Decolorization. *International Journal of Applied and Advanced Scientific Research*, **2017**, 2(2), 70-75.
- [211] Mills. C, Bull. R. J, Cantor. K. P, Reif. J, Hrudey. S, Huston. P, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladies Chroniques au Canada*, **1998**, 10(3), 103-115.
- [212] de Oliveira. R. L, Anderson. M. A, de Aragão Umbuzeiro. G, Zocolo, G. J, Zanoni. M. V. B, Assessment of by-products of chlorination and photoelectrocatalytic chlorination of an azo dye. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 205-206, 1-9.
- [213] Rajesh. R, Iyer. S. S, Ezhilan. J, Kumar. S. S Venkatesan. R, Graphene oxide supported copper oxide nanoneedles: an efficient hybrid material for the removal of toxic azo dyes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2016**, 166, 49-55.
- [214] Stejskal. J, Interaction of conducting polymers, polyaniline and polypyrrole, with organic dyes: polymer morphology control, dye adsorption and photocatalytic decomposition, *Chemical Papers*, **2019**, 74(1), 1-54.
- [215] Li. Y, Bober. P, Trchová. M, Stejskal J, Polypyrrole prepared in the presence of methyl orange and ethyl orange : nanotubes versus globules in conductivity enhancement. *Journal of Materials Chemistry*, **2017**, 5(17), 4236-4245.
- [216] Sapurina. I, Li. Y, Alekseeva. E, Bober. P, Trchová. M, Morávková. Z, Stejskal. J Polypyrrole nanotubes : the tuning of morphology and conductivity. *Polymer*, **2017**, 113, 247-258.
- [217] Bányai. É, Acid-Base Indicators. In: *Indicators*, Pergamon Press, Oxford, **1972**, 65-176.
- [218] Youssef. N. A, Shaban. S. A, Ibrahim. F. A, Mahmoud. A. S, Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction, *Egyptian Journal of Petroleum*, **2016**, 25(3), 317-321.
- [219] Zhang. B, Wu. Y, Cha. L, Removal of methyl orange dye using activated biochar derived from pomelo peel wastes: performance, isotherm, and kinetic studies. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2019**, 41(1), 125-136
- [220] Wang. H, Niu. J, Long. X, He. Y, Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2008**, 15(4), 386-392.

- [221] Su. Y, Jiao. Y, Dou. C, Han. R. Biosorption of methyl orange from aqueous solutions using cationic surfactant-modified wheat straw in batch mode. *Desalination and Water Treatment*, **2014**, 52(31-33), 6145-6155.
- [222] Diagne. M, Oturan. O, Oturan. M. A, Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, **2007**, 66(5), 841-848.
- [223] Mohammadi. N, Khani. H, Gupta. V. K, Amereh. E, Agarwal. S, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid Interface Science*, **2011**, 362(2), 457-462.
- [224] Barakat. M. A, Selim. A. Q, Mobarak. M, Kumar. R, Anastopoulos. I, Giannakoudakis. D, Bonilla-Petriciolet. A, Mohamed. E.A, Seliem. M. K, Komarneni. S, Experimental and Theoretical Studies of Methyl Orange Uptake by Mn-Rich Synthetic Mica: Insights into Manganese Role in Adsorption and Selectivity. *Nanomaterials*, **2020**, 10(8), 1464.
- [225] de Oliveira. H. P, Oliveira. E. G. L, Melo. C. P, Aggregation of methyl orange probed by electrical impedance spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2006**, 303(2), 444-449.
- [226] Foo. K. Y, Hameed. B. H, An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination and Water Treatment*, **2010**, 19 (1-3), 255-274.
- [227] Mittal. A, Malviya. A, Kaur. D, Mittal. J, Kurup. L, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 148,(1-2), 229-240.
- [228] Dos Santos. A. B, Cervantes. F. J, Van Lier. J. B, Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresource Technology*, **2007**, 98(12), 2369-2385.
- [229] McKay. G, Ramprasad. G, Mowli. P, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Research*, **1987**, 21(3), 375-377.
- [230] Robinson. T, McMullan. R. Marchant. P, Nigam. P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, **2001**, 77(3), 247-255.
- [231] Kondili. E, Special Wind Power Applications. In: *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier, **2012**, 725-746.
- [232] Abid. M. F, Zablouk. M. A, Abid-Alameer. A. M, Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, **2012**, 9, 1-9.

- [233] Van der Bruggen. B, Lejon. L, Vandecasteele. C, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37(17), 3733-3738.
- [234] Srivastava. H. P, Arthanareeswaran. G, Anantharaman. N, Starov. V. M, Performance of modified poly(vinylidene fluoride) membrane for textile wastewater ultrafiltration. *Desalination*, **2011**, 282, 87-94.
- [235] Gadekar. M. R, Ahammed. M. M, Coagulation/flocculation process for dye removal using water treatment residuals: modelling through artificial neural networks. *Desalination and Water Treatment*, **2016**, 57(55), 26392-26400.
- [236] Pagga. U, Taeger. K, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Water Research*, **1994**, 28(5) 1051-1057.
- [237] Martínez. C, Corma, A, Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, 255(13-14), 1558-1580.
- [238] Dey. A, Gogate. P. R, Nanocomposite photocatalysts-based wastewater treatment. In *Handbook of Nanomaterials for wastewater Treatment*. Elsevier, **2021**, 779-809
- [239] Konstantinou. I. K, Albanis. T. A, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, 42(4), 319-335.
- [240] Konstantinou. I. K, Albanis. T. A, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2004**, 49(1), 1-14.
- [241] Zhang. Y, Gan. H, Zhang. G, A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 172(2-3), 936-943.
- [242] Ajmal. A, Majeed. I, Malik. R. N, Idriss. H, Nadeem. M. A, Principles and mechanisms of photocatalysis dye degradation on TiO₂ based photocatalysis: a comparative overview. *RSC Advances*, **2014**, 4(70), 37003-37026.
- [243] Li. D, Yang. Y, Li. C, Liu. Y, A mechanistic study on decontamination of methyl orange dyes from aqueous phase by mesoporous pulp waste and polyaniline. *Environmental Research*, **2017**, 154, 139-144.
- [244] Ngoh. Y. S, Nawi. M. A, Role of bentonite adsorbent sub-layer in the photocatalytic-adsorptive removal of methylene blue by the immobilized TiO₂/Bentonite system. *International Journal of Environmental Science and technology*, **2016**, 13, 907-926.

- [245] Akpan. U. G, Hameed. B. H, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, 170(2-3), 520-529.
- [246] Sun. Z, Chen. Y, Ke. Q, Yang. Y, Yuan. J, Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2002**, 149(1-3), 169-174.
- [247] Wang. X. S, Zhang. Y. D, Wang. Q. C, Dong. B, Wang. Y. J, Feng. W, Photocatalytic activity of Cu₂O/ZnO nanocomposite for the decomposition of methyl orange under visible light irradiation, *Science and Engineering of Composite Materials*, **2019**, 26(1), 104-113.
- [248] Hu. K. H, Cai. Y. K, Li. S, Photocatalytic degradation of methylene blue on MoS₂/TiO₂ nanocomposite, *Advanced Materials Research*, **2011**, 197, 997-999.
- [249] Shirsath. S. R, Pinjari. D. V, Gogate. P. R, Sonawane. S. H, Pandit. A. B, Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nanoparticles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20(1), 277-286.
- [250] Gnanaprakasam. A, Sivakumar. V. M, Thirumarimurugan. M, Influencing parameters in the photocatalytic degradation of organic effluent via nanometal oxide catalyst: a review. *Indian Journal of Materials*, **2015**, 2015, 1-16.
- [251] Xu. Y. J, Zhuang. Y, Fu. X, New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO₂ by doping carbon nanotubes: a case study on degradation of benzene and methyl orange. *The Journal of Physical Chemistry*, **2010**, 114(6), 2669-2676.
- [252] Soltani. R. D. C, Shams Khoramabadi. G, Godini. H, Noorimotlagh. Z, The application of ZnO/SiO₂ nanocomposite for the photocatalytic degradation of textile dye in aqueous solutions in comparison with pure ZnO nanoparticles. *Desalination Water Treatment*, **2015**, 56(9), 2551-2558.
- [253] Lin. Y, Li. D, Hu. J, Xiao. G, Wang. J, Li. W Fu. X, Highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants by PANI modified TiO₂ composite, *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116(9), 5764-5772.
- [254] Xu. H. Y, Li. B, Li. P, Morphology dependent photocatalytic efficacy of zinc ferrite probed for methyl orange degradation, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **2018**, 83(11), 1261-1271.
- [255] Nyamukamba. P, Mungondori. H. H, Tichagwa. L, Petrik. L, Okoh. O, The effect of Ag nanoparticles of varying morphology on the photocatalytic activity of Ag/TiO₂ nanocomposites, *SF Journal of Nanochemistry and Nanotechnology*, **2018**, 1(1), 1009.

- [256] Divyasri. Y. V, Teja. Y. N, Rao. V. N. K, Reddy. N. G, Mohan. S, Kumari. M. M, Shankar. M. V, Nanostructures in Photocatalysis: Opportunities and Challenges for Environmental Applications. In: Nanostructured Materials for Environmental Applications. Springer, Cham, **2021**, 1-32.
- [257] Salavati-Niasari. M, Soofivand. F, Sobhani-Nasab. A, Shakouri-Arani. M, Faal. A. Y, Bahgeri. S, Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO₃ nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application. *Advanced Powder Technology* **2016**, 27(5), 2066-2075.
- [258] Mamaghani. A. H, Haghghat. F, Lee. C. S, Hydrothermal/Solvothermal synthesis and treatment of TiO₂ for photocatalytic degradation of air pollutants: Preparation, characterization, properties, and performance. *Chemosphere*, **2019**, 219, 804-825.
- [259] Garibay Febles. V, Melo-Máximo. D. V, Hernández Perez. I, Suárez Parra. R, Espinoza-Tapia. J. C, Luna Paz. R, Diaz-Barriga Arceo. L, Rivera Olvera. J. N, Melo-Máximo. L, González-Reyes, L. Sonochemical Synthesis of Nanostructured Ni-Fe-C System and its Catalytic Activity Based on Decolorization of Reactive Black 5 Dye. *Crystals*, **2022**, 12(8), 1123.
- [260] Hong. S. S, Lee. M. S, Park. S. S, Lee. G. D, Synthesis of nanosized TiO₂/SiO₂ particles in the microemulsion and their photocatalytic activity on the decomposition of p-nitrohenol. *Catalysis Today*, **2003**, 87(1-4), 99-105.
- [261] Medina-Ramírez, I, Hernández-Ramírez, A, Maya-Treviño, M.L, Synthesis Methods for Photocatalytic Materials. In: Photocatalytic Semiconductors: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. Springer, Cham, **2015**, 69-102.
- [262] Samadi. M, Moshfegh. A. Z, Recent Developments of Electrospinning-Based Photocatalysts in Degradation of Organic Pollutants: Principles and Strategies. *ACS Omega*, **2022**, 7(50), 45867-45881.
- [263] Yao. K, Liu. Y, Yang. H, Yuan. J, Shan. S, Polyaniline-modified 3D-spongy SnS composites for the enhanced visible-light photocatalytic degradation of methyl orange. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2020**, 603, 125240.
- [264] Chatterjee. M. J, Ghosh. A, Mondal. A, Banerjee. D, Polyaniline-single walled carbon nanotube composite- a photocatalyst to degrade rose Bengal and methyl orange dyes under visible-light illumination, *RSC Advances*, **2017**, 7(58), 36403-36415.
- [265] Olad. A, Behboudi. S, Entezami. A. A, Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/polyaniline core-shell nanocomposite. *Bulletin of Materials Science*, **2012**, 35(5), 801-809

- [266] Jung. H. R, Kim. K. N, Lee. W. J? Heterostructured $\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -polyaniline nanofibers: highly efficient photocatalysis for photodegradation of methyl orange. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2019**, 36, 807-815.
- [267] Rathore. B. S, Chauhan. N. P. S, Rawal. M. K, Ameta. S. C, Ameta. R, Chitosan-polyaniline-copper(II) oxide hybrid composite for the removal of methyl orange dye. *Polymer Bulletin*, **2020**, 77(9), 4833-4850.
- [268] Wang. Q, Hui. J, Li. J, Cai. Y, Yin. S, Wang. F, Su. B, Photodegradation of methyl orange with PANI-modified BiOCl photocatalyst under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, **2013**, 283, 577-58.
- [269] Gao. F, Cheng. Y, An. L, Tan. R, Li. X, Wang. G, Polyaniline Nanotube-ZnO composite materials: Facile synthesis and application. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, **2015**, 30, 1147-1151.
- [270] Chen. F, Wu. Y, Ning. J, Ren. J, Zhang. Z, Zheng. C, Zhong. Y, Hu. Y, Facile preparation of ternary $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{PANI}$ composite nanorods with enhanced photoactivity and stability. *Journal of Materials Science*, **2017**, 52, 4521-4531.
- [271] Kim. K. N, Jung. H. R, Lee. W. J, Hollow cobalt ferrite-polyaniline nanofibers as magnetically separable visible-light photocatalyst for photodegradation of methyl orange. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, **2016**, 321, 257-265.
- [272] Li. Y. S, Fang. A, Lee. G. J, Wu. J. J, Chang. Y. C, Tsay. C. Y, Chen. J. H, Horng. T. L, Chen, C.Y. Preparation and Photocatalytic Properties of Heterostructured Ceria/Polyaniline Nanoparticles. *Catalysts*, **2020**, 10(7), 732.
- [273] Mitra. M, Ghosh. A, Mondal. A, Kargupta. K, Ganguly. S, Banerjee. D, Facile synthesis of aluminium doped zinc oxide-polyaniline hybrids for photoluminescence and enhanced visible-light assisted photo-degradation of organic contaminants. *Applied Surface Science*, **2017**, 402, 418-428.
- [274] Tian. Y, Li. W, Zhao. C, Wang. Y, Zhang. B, Zhang. Q, Fabrication of hollow mesoporous $\text{SiO}_2\text{-BiOCl@PANI@Pd}$ photocatalysts to improve the photocatalytic performance under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, 213, 136-146.
- [275] Kumar. A, Billa. S, Chaudhary. S, Kiran Kumar. A. B. V, Ch. V. V. Ramana, Kim. D, Ternary nanocomposite for solar light photocatalytic degradation of methyl orange. *Inorganic Chemistry Communications*, **2018**, 97, 191-195.
- [276] Neelgund. G. M, Bliznyuk. V. N, Oki. A, Photocatalytic activity and NIR laser response of polyaniline conjugated graphene nanocomposite by a novel acid-less method, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 187, 357-366.

- [277] Sboui. M, Nsib. M. F, Rayes. A, Swaminathan. M, Houas. A, TiO₂-PANI/Cork composite: A new floating photocatalyst for the treatment of organic pollutants under sunlight irradiation. *Journal of Environmental Science*, **2017**, 60, 3-13.
- [278] Gao. J, Li. S, Yang. W, Ni. G, Bo. L, Synthesis of PANI/TiO₂-Fe³⁺ nanocomposite and its photocatalytic property. *Journal of Materials Science*, **2007**, 42, 3190-3196.
- [279] Ramedani. A, Yazdanpanah. A, Abrishamkar. A, Nasrollahi. M, Milan. P. B, Moghadam. Z. S, Chauhan. N. P. S, Sefat. F, Mozafari. M, Advanced characterization tools for PANI and PANI-clay nanocomposites. In: *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline*. Elsevier, **2019**, 203-226.
- [280] Devesa. S, Rooney. A. P, Graça. M. P, Cooper. D, Costa. L. C, Williamson-hall analysis in estimation of crystallite size and lattice strain in Bi_{1.34}Fe_{0.66}Nb_{1.34}O_{6.35} prepared by the sol-gel method. *Materials Science & Engineering: B*, **2021**, 263, 114830.
- [281] Bishnoi. A, Kumar. S, Joshi. N, Wide-Angle X-ray Diffraction (WXR). In: *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. Elsevier, **2017**, 313–337.
- [282] Holzwarth. U, Gibson. N, The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. *Nature Nanotechnology*, **2011**, 6(9), 534.
- [283] Peak. D, Fourier transform infrared spectroscopy. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, **2005**, 4, 80-85.
- [284] Bardestani. R, Patience. G. S, Kaliaguine. S, Experimental methods in chemical engineering: Specific surface area and pore size distribution measurements-BET, BJH, DFT. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **2019**, 97(11), 2781-2791.
- [285] Ambroz. F, Macdonald. T. J, Martis. V, Parkin. I. P, Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods*, **2018**, 2(11), 1800173.
- [286] Thommes. M, Kaneko. K, Neimark. A. V, Olivier. J. P, Rodruiguez-Reinoso. F, Rouquerol. J, Sing. K. S. W, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87(9-10), 1051-1069.
- [287] Sing. K. S. W, Everett. D. H, Haul. R. A. W, Moscou. L, Pierotti. R. A, Rouquerol. J, Siemieniewska. T, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, **1985**, 57(4), 603-619.
- [288] Walton. K. S, Snurr. R. Q, Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, 129(27), 8552-8556.

- [289] Neikov. O. D, Lotsko. D. V, Gopienko. V. G, Powder Characterization and Testing. In: Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, Elsevier, **2009**, 7-44.
- [290] Palchoudhury. S, Baalousha. M, Lead. J. R, Methods for Measuring Concentration (mass, surface area and number) of nanomaterials. In: Frontiers of Nanoscience, Elsevier, **2015**, 8, 153-181.
- [291] Rahman. M. R, Hui. J. L. C, bin Hamdan, S, Preparation and characterizations of silica and various clay dispersed nanocomposites. In: Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites. Woodhead Publishing, **2018**, 25-31.
- [292] Moldoveanu. S. C, David. V, Short overviews of analytical techniques not containing an independent separation step. Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis, **2017**, 31-53.
- [293] Amin. P. O, Ketuly. K. A, Saeed. S. R, Muhammadsharif. F. F, Symes. M. D, Paul. A, Sulaiman. K, Synthesis, spectroscopic, electrochemical and photophysical properties of high band gap polymers for potential applications in semi-transparent solar cells. BMC Chemistry, **2021**, 15(1), 1-15.
- [294] Kumar. H, Rani. R, Structural and optical characterization of ZnO nanoparticles synthesized by microemulsion route. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, **2013**, 14, 26-36,
- [295] Nienhaus. G. U, Maffre. P, Nienhaus. K, Studying the protein Corona on Nanoparticles by FCS. In: Methods in Enzymology. Waltham, MA: Academic Press, **2013**, 519, 115-137.
- [296] Holtzappel. T, Les minéraux argileux, préparation, analyse diffractométrique et détermination. Société Géologique du Nord, **1985**, 12, 1-36.
- [297] Stokes, G. G, On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, **1851**.
- [298] Atteybi. H, Suivi de l'état de dispersion des nanoparticules d'argile dans un polymère par rhéo-spectroscopie. Thèse Univ Laval, **2011**.
- [299] Laird. D. A, Influence of layer charge on swelling of smectites. Applied Clay Science, **2006**, 34(1-4), 74-87.
- [300] Ayari. F, Srasra. E, Trabelsi-Ayadi. M, Effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of smectite. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, **2007**, 43, 369-378.
- [301] Wang. K, Xu. L, Li. K, Liu. L, Zhang. Y, Wang. J, Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. Journal of Membrane Science, **2019**, 570, 371-379.

- [302] Prokeš. J, Stejskal. J, Polyaniline prepared in the presence of various acids: 2. Thermal stability of conductivity. *Polymer Degradation and Stability*, **2004**, 86, 187-195.
- [303] Wudal. F, Angus. R. O, Lu. F. L, Allemand. P. M, Vachon. D. J, Nowak. M, Liu. Z. X, Heeger. A. J, Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline. *Journal of the American Chemical Society*, **1987**, 109(12), 3677-3684.
- [304] Waltman. R. J, Bargon. J, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Canadian Journal of Chemistry*, **1986**, 64(1), 76-95.
- [305] Skotheim. T. A, Reynolds. J. R, *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. CRC Press, **2006**.
- [306] Wallace. G. G, Teasdale. P. R, Spinks. G. M, Kane-Maguire. L. A. P, *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*. CRC press, **2008**.
- [307] Cordeiro. M. A. de M, Gonçalves. D, Bulhões. L. O. de S, Cordeiro. J. M. M, Synthesis and characterisation of poly-o-toulidine: Kinetics and structural aspects. *Materials Research*, **2005**, 8, 5-10.
- [308] Zhu. T. T, Zhou. C. H, Kabwe. F. B, Wu. Q. Q, Li. C. S, Zhang. J. R, Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites, *Applied Clay Science*, **2019**, 169, 48-66.
- [309] Ran. F, Tan. Y, Polyaniline-based composites and nanocomposites, In: *Polyaniline Blends, Composites, and Nanocomposites*, Elsevier, **2018**, 175-208.
- [310] Usuki. A, Hasegawa. N, Kato. M, Kobayashi. S, *Polymer-Clay Nanocomposites*. In: *Inorganic Polymeric Nanocomposites and Membranes. Advances in Polymer Science*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**, 179, 135-195.
- [311] Gul. S, Kausar. A, Muhammad. B, Jabeen. S, Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **2016**, 55(7), 684-703.
- [312] Baldissera. A. F, Souza. J. F, Ferreira. C. A, Synthesis of polyaniline/clay conducting nanocomposites. *Synthetic Metals*, **2013**, 183, 69-72.
- [313] Banerjee. S, Saikia. J, Kumar. A, Konwar. B, Antioxidant activity and haemolysis prevention efficiency of polyaniline nanofibers. *Nanotechnology*, **2010**, 21(4), 045101.
- [314] Pouget. J. P, Jozefowicz. M. E, Epstein. A. J, Tang. X, MacDiarmid. A. G, X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*, **1991**, 24(3), 779-789.

- [315] Barzinjy. A. A, Azeez. H. H, Green synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles using Eucalyptus globules Labill. Leaf extract and zinc nitrate hexahydrate salt. SN Applied Science, **2020**, 2(5), 991.
- [316] Prokeš. J, Trchová. M, Hlavatá. D, Stejskal. J, Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline. Polymer Degradation and Stability, **2002**, 78(2), 393-401.
- [317] Sain. P. K, Goyal. R. K, Prasad. Y. V. S. S, Jyoti, Sharma. K. B, Bhargava. A. K. Journal of Applied Polymer Science, **2015**, 132(34), 42443.
- [318] Begum. A. N, Dhachanamoorthi. N, Jayamurugan. P, Manoharan. D, Ponnuswamy. V, Influence of annealing effects on polyaniline for good microstructural modification. Optik, **2013**, 124(3), 238-242.
- [319] Vyas. S, Shukla. A, Shivhare. S. J, Bagal. S, Upadhyay. N, High performance conducting nanocomposites polyaniline (PANI)-CuO with enhanced antimicrobial activity for biomedical applications. ES Materials & Manufacturing, **2021**, 15, 46-52.
- [320] Berghout. A, Tunega. D, Zaoui. A, Density Functional Theory (DFT) Study of the Hydration Steps of Na⁺/Mg²⁺/Ca²⁺/Sr²⁺/Ba²⁺-Exchanged Montmorillonites. Clays and Clay Minerals, **2010**, 58(2), 174-187.
- [321] Veillard. P, Une nouvelle echelle des rayons ioniques de Pauling. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, **1987**, 43(6), 513-517.
- [322] Kazim. S, Ahmad. S, Pflieger. J, Plestil. J, Joshi. Y. M, Polyaniline-sodium montmorillonite clay nanocomposites: effect of clay concentration on thermal, structural, and electrical properties. Journal of Materials Science, **2011**, 47(1), 420-428.
- [323] Soundararajah. Q. Y, Karunaratne. B. S. B, Rajapakse. R. M. G, Montmorillonite polyaniline nanocomposites: Preparation, characterization and investigation of mechanical properties. Materials Chemistry and Physics, **2009**, 113(2-3), 850-855.
- [324] Geethalakshmi D, Muthukumarasamy N, Balasundaraprabhu R. Effect of dopant concentration on the properties of HCl-doped PANI thin films prepared at different temperatures. Optik, **2014**, 125(3), 1307-1310.
- [325] Baldissera. A. F, Silveira. M. R. da S, Beraldo. C. H, Tocchetto. N. S, Ferreira. C. A, Polymeric organic coatings based on PANI-ES and PANI-ES/APP for fire protection. Journal of Materials Research and Technology, **2019**, 8, 2832-2845.
- [326] Hussain. A. M. P, Kumar. A, Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline. Bulletin of Materials Science, **2003**, 26, 329-334.

- [327] Olad. A, Khatamian. M, Naseri. B, Removal of toxic hexavalent chromium by polyaniline modified clinoptilolite nanoparticles, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **2011**, 8, S141-S151.
- [328] Margenot. A. J, Calderón. F. J, Goyne. K. W, Dmukome. F. N, Parikh. S. J, IR spectroscopy, soil analysis applications. In: *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry*. Elsevier, **2016**, 448-454.
- [329] Madejová. J, FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, **2003**, 31(1), 1-10.
- [330] Tabak. A, Yilmaz. N, Eren. E, Caglar. B, Afsin. B, Sarihan. A, Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye). *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174(1), 281-288.
- [331] Farmer. V. T, Russell. J. D, The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, **1964**, 20(7), 1149-1173.
- [332] Bouras. O, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et Caractérisation, Thèse Univ Limoges, **2003**.
- [333] Zhirong. L, Uddin. M. A, M., Zhanxue. S, FT-IR and XRD analysis of natural Na-bentonite and Cu(II)-loaded Na-bentonite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and biomolecular spectroscopy*, **2011**, 79 (5), 1013-1016.
- [334] Cole. K. C, Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, **2008**, 41(3), 834-843.
- [335] Narayanan. B. N, Koodathil. R, Gangadharan. T, Yaakob. Z, Saidu. F. K, Chandralayam. S, Preparation and characterization of exfoliated polyaniline/montmorillonite nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, **2010**, 168 (1-3), 242-244.
- [336] Zehhaf. A, Marallon. E, Benyoucef. A, Polyaniline/montmorillonite nanocomposites obtained by in situ intercalation and oxidative polymerization in cationic modified-clay (sodium, copper and iron). *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **2013**, 23, 1485-1491.
- [337] Bhadra. S, Singha. N. K, Khastgir. D, Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, **2007**, 104(3), 1900-1904.
- [338] Yesappa. L, Niranjana. M, Ashokkumar. S, Vijeth. H, Raghu. S, Devendrappa. H, Characterization, electrical conductivity and electrochemical performance of polyaniline-LiClO₄-CuO nanocomposite for energy storage applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **2019**, 58(2), 193-205

- [339] Deb. K, Bera. A, Bhowmik. K.L, Saha. B, Conductive polyaniline on paper as a flexible electronic material with controlled physical properties through vapor phase polymerization. *Polymer Engineering & Science*, **2018**, 58(12), 2249-2255
- [340] Belgherbi. O, Seid. L, Lakhdari. D, Chouder. D, Akhtar. M.S, Saeed. M.A, Optical and morphological properties of electropolymerization semiconductor polyaniline thin films: effect of thickness. *Journal of Electronic Materials*, **2021**, 50, 3876-3884
- [341] Yamabe. K, Goto. H, Synthesis and surface observation of montmorillonite/polyaniline composites. *Journal of Composites Science*, **2018**, 2(1), 15
- [342] Laska. J, Widlarz. J, Spectroscopic and structural characterization of low molecular weight fractions of polyaniline. *Polymer*, **2005**, 46, 1485-1495.
- [343] Tun. P. P, Wang. J, Khaing. T. T, Wu. X, Zhang. G, Fabrication of functionalized plasmonic Ag loaded Bi₂O₃/montmorillonite nanocomposites for efficient photocatalytic removal of antibiotics and organic dyes. *Journal of Alloys and Compounds*, **2020**, 818, 152836.
- [344] Liu. Y. C, Tsai. C. J, Enhancements in conductivity and thermal and conductive stabilities of electropolymerised polypyrrole with caprolactam-modified clay. *Chemistry of Materials*, **2003**, 15(1), 320-326.
- [345] Elliot. S. R, *The physics and chemistry of solid*, John Wiley & Sons, **1998**.
- [346] Krishantha. D. M. M, Rajapakse. R. M. G, Tennakoon. D. T. B, Dias. H. V. R, AC impedance analysis of polyaniline-montmorillonite nanocomposites. *Ionics*, **2006**, 12, 287-294.
- [347] Bekri-Abbes. I, Srasra. E, Electrical and dielectric properties of polyaniline and polyaniline/montmorillonite nanocomposite prepared by solid reaction using spectroscopy Impedance. *Journal of Nanomaterials*, **2015**, 2015, 516902.
- [348] Wiśniewska. M, Fijalkowska. G, Szewczuk-Karpisz. K, Sternik. D, Aggregation and thermal properties of nanostructured montmorillonite covered with mixed adsorption layers of cationic polyacrylamide and hazardous lead(II) ions. *Applied Nanoscience*, **2020**, 10, 5499-5510.
- [349] Kumar. A, Kumar. A, Mudila. H, Awasthi. K, Kumar. V, Synthesis and thermal analysis of polyaniline (PANI). *Journal of Physics: Conference Series*, **2020**, 1531, 012108.
- [350] Abdelkader. R, Amine. H, Mohammed. B, Thermally stable forms of pure polyaniline catalyzed by an acid-exchanged montmorillonite clay called maghnite-H⁺ as Effective Catalyst. *International Journal of Polymer Science*, **2012**, 2012, 1-7.

- [351] Çelik. M, Önal. M, Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization. *Journal of Polymer Research*, **2007**, 14, 313-317.
- [352] Tan. X, Hu. L, Reed. A.H, Furukawa. Y, Zhang. G, Flocculation and particle size analysis of expansive clay sediments affected by biological, chemical, and hydrodynamic factors. *Ocean Dynamics*, **2014**, 64, 143-157.
- [353] Tan. X, Liu. F, Hu. L, Reed. A. H, Furukawa. Y, Zhang. G, Evaluation of the particle sizes of four clay minerals. *Applied Clay Science*, **2017**, 135, 313-324.
- [354] Kryuchkova. M, Danilushkina. A, Lvov. Y, Fakhrullin. R, Evaluation of toxicity of nanoclays and graphene oxide in vivo: A *Paramecium caudatum* study. *Environmental Science: Nano*, **2016**, 3(2), 442-452.
- [355] Dong. Y, Li. H, Fan. Y, Ma. X, Sun. D, Wang. Y, Gao. Z, Dong. X, Tunable dewatering behavior of montmorillonite suspension by adjusting solution pH and electrolyte Concentration. *Minerals*, **2020**, 10(4), 293.
- [356] Zohra. M, Rose. J, Borschneck. D, Urban wastewater treatment by adsorption of organic matters on modified bentonite by (iron-aluminum). *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, **2014**, 4(03), 71-79.
- [357] Ostovaritalab. M. A, Hayati-Ashtiani. M, Investigation of Cs(I) and Sr(II) removal using nanoporous bentonite. *Particulate Science and Technology*, **2019**, 37(7), 881-889.
- [358] Xu. W. J, Chen. Y. Z, Kang. J. X, Li. B, Synthesis of polyaniline/lignosulfonate for high efficient removal of acid red 94 from aqueous solution. *Polymer Bulletin*, **2019**, 76, 4103-4116.
- [359] Tanzifi. M, Yarakı. M. T, Kiadehi. A. D, Hosseini. S. H, Olazar. M, Bharti. A. K, Agarwal. S, Gupta. V. K, Kazemi. A, Adsorption of Amide Black 10B from aqueous solution using polyaniline/SiO₂ nanocomposite: Experimental investigation and artificial neural network modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2018**, 510, 246-261.
- [360] Hasan. M, Rashid. M. M, Hossain. M. M, Al Mesfer. M. K, Arshad. M, Danish. M, Lee. M, El Jery. A, Kumar. N, Fabrication of polyaniline/activated carbon composite and its testing for methyl orange removal: optimization, equilibrium, isotherm and kinetic study. *Polymer Testing*, **2019**, 77, 105909.
- [361] Tong. D. S, Wu. C. W, Adebajo. M. O, Jin. G. C, Yu. W. H, Ji. S. F, Zhou. C. H, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science*, **2018**, 161, 256-264.

- [362] Xia. M, Jiang. Y, Zhao. L, Li. F, Xue. B, Sun. M, Liu. D, Zhang. X, Wet grinding of montmorillonite and its effect on the properties of mesoporous montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2010**, 356(1-3), 1-9.
- [363] Indice ultraviolet à Oran (Algérie) – UV pendant des heures. Tutiempo.net. <https://fr.tutiempo.net/indice-ultraviolet/oran.html>, (Consulté le 29 juin **2022**).
- [364] Nezamzadeh-Ejhi. A, Amiri. M, CuO supported clinoptilolite towards solar photocatalytic degradation of p-aminophenol. *Powder Technology*, **2013**, 235, 279-288.
- [365] Kaur. J, Bansal. S, Singhal. S, Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nanopowders synthesized via thermal decomposition of oxalate precursor method, *Physica B: Condensed Matter*, **2013**, 416, 33-38.
- [366] Brik. A, Naama. S, Hadjersi. T, Benamar. M. E. A, Bouanik. S, Manseri. A, Photodegradation of methylene blue under UV and visible light irradiation by Er₂O₃-coated silicon nanowires as photocatalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **2020**, 131(1), 525-536.
- [367] Zhang. L, Hu. P, Wang. J, Liu. Q, Huang. R, Adsorption of methyl orange (MO) by Zr (IV)-immobilized cross-linked chitosan/bentonite composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, **2015**, 81, 818-827.
- [368] Wu. W, Yao. T, Xiang. Y, Zou. H, Zhou. Y, Efficient removal of methyl orange by a flower-like TiO₂/MIL-101(Cr) composite nanomaterial. *Dalton Transactions*, **2020**, 49(17), 5722-5729.
- [369] Chaukura. N, Murimba. E. C, Gwenzi. W, Synthesis, characterisation and methyl orange adsorption capacity of ferric oxide-biochar nano-composites derived from pulp and paper sludge. *Applied Water Science*, **2017**, 7, 2175-2186.
- [370] Naikwade. A. G, Jagdale. M. B, Kale. D. P, Gophane. A. D, Garadkar. K. M, Rashinkar. G. S. Photocatalytic degradation of methyl orange by magnetically retrievable supported ionic liquid phase photocatalyst. *ACS Omega*, **2020**, 5(1), 131-144.
- [371] Ghiasi. M, Malekzadeh. A, Solar photocatalytic degradation of methyl orange over La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nano-perovskite. *Separation and Purification Technology*, 2014, 134, 12-19.
- [372] Adeel. M, Saeed. M, Khan. I, Muneer. M, Akram. N, Synthesis and characterization of Co-ZnO and evaluation of its photocatalytic activity for photodegradation of methyl orange. *ACS Omega*, **2021**, 6(2), 1426-1435.
- [373] Huang. R, Liu. Q, Huo. J, Yang. B, Adsorption of methyl orange onto protonated cross-linked chitosan. *Arabian Journal of Chemistry*, **2017**, 10(1), 24-32.

- [374] Mekatel. E. H, Amokrane. S, Aid. A, Nibou. D, Trari. M, Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO. *Comptes Rendus Chimie*, 2015, 18(3), 336-344.
- [375] Hieu. V. Q, Phung. T. K, Nguyen. T. Q, Khan. A, Doan. V. D, Tran. V. A, Le, V. T, Photocatalytic degradation of methyl orange dye by $Ti_3C_2-TiO_2$ heterojunction under solar light. *Chemosphere*, 2021, 276, 130154.
- [376] Kumar. R, Kumar. G, Umar. A, ZnO nano-mushrooms for photocatalytic degradation of methyl orange. *Materials Letters*, 2013, 97, 100-103.
- [377] Ong. S. A, Min. O. M, Ho. L. N, Wong. Y. S, Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under solar light irradiation. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2012, 223, 5483-5493.
- [378] Nezamzadeh-Ejhieh. A, Hushmandrad. S, Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst. *Applied catalysis A: General*, 2010, 388(1-2), 149-159.
- [379] Ejhieh. A. N, Khorsandi. M, Photodecolorization of Erichrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3), 629-637.
- [380] Ma. F. F, Zhang. D, Zhang. N, Huang. T, Wang. Y, Polydopamine-assisted deposition of polypyrrole on electrospun poly(vinylidene fluoride) nanofibers for bidirectional removal of cation and anion dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354, 432-444.
- [381] Chen. Y, Long W, Xu. H, Efficient removal of Acid Red 18 from aqueous solution by in situ polymerization of polypyrrole-chitosan composites. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 287, 110888.
- [382] Ge. M, Guo. C, Zhu. X, Ma. L, Han. Z, Hu. W, Wang. Y, Photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/TiO₂ composites. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009, 3, 271-280.
- [383] Wang. Y, Lu. K, Feng, C, Photocatalytic degradation of methyl orange by polyoxometalates supported on yttrium-doped TiO₂. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(9), 866-871.
- [384] Subbulekshmi. N. L, Subramanian. E, Nano CuO immobilized zeolite photocatalyst from coal fly ash for visible light photodegradation of methylene blue without H₂O₂. *Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences*, 2018, 6(2), 85-96.
- [385] Rana. N, Chand. S, Gathania. A. K, Synthesis and characterization of flower-like ZnO structures and their applications in photocatalytic degradation of Rhodamine B dye. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27, 2504-2510.

- [386] Shi. X, Zhang. X, Ma. L, Xiang. C, Li. L, TiO₂-doped chitosan microspheres supported on cellulose acetate fibers for adsorption and photocatalytic degradation of methyl orange. *Polymers*, **2019**, 11(8), 1293.
- [387] Rashed. M. N, Eltaher. M. A, Abdou. A. N. A, Adsorption and photocatalysis for methyl orange and Cd removal from wastewater using TiO₂/sewage sludge-based activated carbon nanocomposites. *Royal Society Open Science*, **2017**, 4(12), 170834.
- [388] Tripathy. N, Ahmad. R, Kuk. H, Lee. D. H, Hahn. Y. B, Khang. G, Rapid methyl orange degradation using porous ZnO spheres photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **2016**, 161, 312-317.
- [389] Raliya. R, Avery. C, Chakrabarti. S, Biswas. P, Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation. *Applied Nanoscience*, **2017**, 7, 253-259.
- [390] Xin. W, Zhu. D, Liu. G, Hua. Y, Zhou. W, Synthesis and characterization of Mn-C-codoped TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange dye under sunlight irradiation. *International Journal of Photoenergy*, **2012**, 2012, 1-7.
- [391] Dong. Y, Liu. Z, Chen. L, Removal of Zn(II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **2012**, 292(1), 435-443.
- [392] Papoulis. D, Komarneni. S, Panagiotaras. D, Nikolopoulou. A, Li. H, Yin. S, Tsugio. S, Katsuki. H, Palygorskite-TiO₂ nanocomposites: Part 1. Synthesis and characterization. *Applied Clay Science*, **2013**, 83-84, 191-197.
- [393] Li. X, Wang. D, Cheng. G, Luo. Q, An. J, Wang. Y, Preparation of polyaniline-modified TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity under visible light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2008**, 81(3-4), 267-273.
- [394] Basahel. S. N, Ali. T. T, Mokhtar. M, Narasimharao. K, Influence of crystal structure of nanosized ZrO₂ on photocatalytic degradation of methyl orange. *Nanoscale Research Letters*, **2015**, 10(1), 73.
- [395] Puangpetch. T, Sreethawong. T, Yoshikawa. S, Chavadej. S, Synthesis and photocatalytic activity in methyl orange degradation of mesoporous-assembled SrTiO₃ nanocrystals prepared by sol-gel method with the aid of structure-directing surfactant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 287 (1-2), 70-79.

- [396] Muruganandham. M, Amutha. R, Repo. E, Sillanpää. M, Kusumoto. Y, Abdulla-Al-Mamun. M. D, Controlled mesoporous self-assembly of ZnS microsphere for photocatalytic degradation of Methyl Orange dye, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2010**, 216, (2-3), 133-141,
- [397] Wang. J, Mi. W, Tian. J, Dai. J, Wang. X, Liu. X, Effect of calcinations of TiO₂/ZnO composite powder at high temperature on photodegradation of methyl orange. *Composites Part B: Engineering*, **2013**, 45(1), 758-767.
- [398] Farbod. M, Khademalrasool. M, Synthesis of TiO₂ nanoparticles by a combined sol-gel ball milling method and investigation of nanoparticles size effect on their photocatalytic activities. *Powder Technology*, **2011**, 214(3), 344-348
- [399] Carcel. R. A, Andronic. L, Duta. A. Photocatalytic degradation of methyl orange using TiO₂, WO₃ mixed thin film under controlled pH and H₂O₂. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2011**, 11(10), 9095-9101
- [400] Al-Mamun. M. R, Karim. M. N, Nitun. N. A, Kader. S, Islam. M. S, Khan, M. Z. H, Photocatalytic performance assessment of GO and Ag co-synthesized TiO₂ nanocomposite for the removal of methyl orange dye under solar irradiation. *Environmental Technology & Innovation*, **2021**, 22, 101537.
- [401] Shen, Z., Zhou, H., Chen, H., Xu, H., Feng, C., & Zhou, X. Synthesis of Nano-Zinc oxide loaded on mesoporous silica by coordination effect and its photocatalytic degradation property of methyl orange. *Nanomaterials*, **2018**, 8(5), 317.
- [402] Iyyapushpam. S, Nishanthi. S. T, Padiyan, D. P, Photocatalytic degradation of methyl orange using α -Bi₂O₃ prepared without surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, **2013**, 563, 104-107.
- [403] Asenjo. N. G, Santamaría. R, Blanco. C, Granda. M, Álvarez. P, Menéndez. R, Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Carbon*, **2013**, 55, 62-69.
- [404] Matos. J, Laine. J, Herrmann. J. M, Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, **1998**, 18(3-4), 281-291.
- [405] Kumar. J, Bansal. A, Photocatalytic degradation of amaranth dye in aqueous solution using sol-gel coated cotton fabric. In *Proceeding of the world congress on engineering and computer science*, **2010**, 2, 20-22.

- [406] Vaez. Z, Javanbakht. V, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5/ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2020**, 388, 112064.
- [407] Znad. H, Abbas. K, Hena. S, Awul. M. R, Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photocatalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6(1), 218-227.
- [408] Iyyapushpam. S, Nishanthi. S. T, Padiyan, D.P, Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by gamma Bi₂O₃ and its kinetics. *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 601, 85-87.
- [409] Suhan. M. B. K, Shuchi. S. B, Al-Mamun. M. R, Roy. H, Islam. M. S, Enhanced UV light-driven photocatalytic degradation of methyl orange using MoO₃/WO₃-fluorinated TiO₂ nanocomposites. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Mangement*, **2023**, 19, 100768.
- [410] Zhang. Z, Wang. G, Li. W, Zhang. L, Chen. T, Ding. L, Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: oerformances and mechanism. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2020**, 601, 125034
- [411] Siali. M. E. A, Ghelamallah. M, Granger. P, Bouchikhi. N, Solar-driven degradation of methyl orange over polyaniline/montmorillonite nanocomposite photocatalysts. *Research on Chemical Intermediates*, **2024**, 50(6), 2427-2453.
- [412] Hu. A, Liang. R, Zhang. X, Kurdi. S, Luong. D, Huang. H, Peng. P, Marzbanrad. E, Oakes. K. D, Zhou. Y, Servos. M. R, Enhanced photocatalytic degradation of dyes by TiO₂ nanobelts with hierarchical structures. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2013**, 256, 7-15.
- [413] Uddin. M. J, Islam. M. A, Haque. S. A, Hasan. S, Amin. S. M. A, Rahman. M. M, Preparation of nanostructured TiO₂-based photocatalyst by controlling the calcining temperature and pH. *International Nano letters*, **2012**, 2, 1-10.