#### الجمهوريـة الجزائريـة الديمقراطيـة الشعبيـة République Algérienne Démocratique et Populaire والبـحـث الـعلمي وزارة التعلـيـم الـعالي Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر

Faculté des Sciences Exact Département de Chimie Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

## THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Intitulée :

Développement de nouveaux adsorbants : polymère conducteur renforcé par des supports inorganiques pour application dans l'élimination des polluants organiques

Présentée par : M<sup>ue</sup> MENNAS Naima

Soutenue le :...20/05/2025...

**Devant le jury:** 

Président	<b>BEKHTI Mohamed El Amine</b>	M.C.A.	Université de Mascara
Examinateur	MOUFFAK Benali	Pr.	Université de Sidi-Bel-Abbès
Examinateur	<b>BENOSMAN Ahmed Soufiane</b>	Pr.	École Supérieure des Sciences Appliquées, Tlemcen
Examinateur	BOUSALEM Smain	Pr.	Université d'Ain Temouchent
Rapporteur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr.	Université de Mascara
Co-Rapporteuse	CHOULI Faïza	Pr.	Université de Mascara

Année Universitaire : 2024-2025

## ﴿ قَالُواْ سُبُحَنْنَكَ لَا عِلْمَ لَنَآ إِلَّا مَا عَلَّمُتَنَآً إِنَّكَ أَنتَ ٱلْعَلِيمُ ٱلْحَكِيمُ ٢ ﴾ [سُورَةُ البَقَرَةِ:٣١]

## DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à Mes très chers parents Mes frères et sœurs Mon époux Mes très chers enfants Adam, Mohamed El Amíne et Ayoub Mes neveux et nièces A toutes mes amíes Et a tous ceux quí me sont chers

## REMERCIEMENTS

*Nous remercions* **Allah** *pour nous avoir accordé le courage, la volonté, ainsi que la conscience et la patience nécessaires pour terminer notre thèse de doctorat.* 

Ma gratitude sincère et profonde s'adresse à mon directeur de thèse, Monsieur BENYOUCEF Abdelghani, Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir intégrée dans ses équipes de recherche et, tout particulièrement, pour m'avoir permis de travailler dans le domaine des nanocomposites de polymères. Je le remercie infiniment pour la confiance qu'il m'a accordée en me proposant ce thème, ainsi que pour ses nombreux conseils, remarques et suggestions qui ont constamment amélioré la qualité de ce travail. Je lui suis également reconnaissante pour la gentillesse et la patience dont il a fait preuve tout au long de cette thèse.

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à mon co-encadrante, Madame CHOULI Faiza, Professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour sa disponibilité, son aide, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.* 

*Je remercie également Monsieur* **BEKHTI Mohamed El Amine**, Maître de Conférences à l'Université de Mascara, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury, et je lui exprime ma profonde reconnaissance.

*Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur MOUFFOK Benali, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès, d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury.* 

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur BENOSMAN Ahmed Sofiane, Professeur à l'Ecole Supèrieure des Sciences Appliquées, Tlemcen, et à Monsieur BOUSALEM Smain, Professeur au Centre Universitaire d'Ain Temouchent, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait en participant au jury

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (LCPM) à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, sous la direction du Professeur FERGOUG Tefaha. Je saisis cette occasion pour le remercier vivement pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa bonne humeur, sa gentillesse et sa patience.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à ce résultat.

#### RÉSUMÉ

Le travail présenté dans cette thèse est d'étudier l'adsorption de deux colorants, le bleu de méthylène (BM) et le vert de malachite (VM), à partir d'une solution aqueuse, en utilisant de nouveaux adsorbants composites à base de polyaniline (PANI). Ces matériaux ont été préparés par polymérisation chimique in situ, avec le persulfate d'ammonium comme oxydant. Dans un premier temps, un composite PANI@(CTAB)-Mt a été préparé avec le renfort d'argile montmorillonite (Mt) modifiée par le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Ensuite, un autre composite PANI@SiO<sub>2</sub> a été préparé en utilisant le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) comme renfort.

Les adsorbants développés ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques analytiques, notamment la spectroscopie UV-visible, FT-IR, DRX, XRF, XPS, l'analyse de surface et de porosité (BET), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à transmission (MET) et la voltamétrie cyclique (CV). Les analyses BET ont révélé que l'ajout de PANI augmente la surface spécifique de la montmorillonite modifiée (CTAB-Mt) à 121 m<sup>2</sup>/g. Par ailleurs, les paramètres influençant l'adsorption des colorants organiques ont été étudiés, notamment l'effet du pH, de la concentration initiale des colorants, du temps de contact et de la température.

Les adsorbants PANI@(CTAB)-Mt, (CTAB)-Mt et Mt présentent une capacité d'adsorption maximale du bleu de méthylène (BM) de 108,82 mg/g, 81,25 mg/g et 57,36 mg/g, respectivement. De plus, l'adsorption du vert de malachite (VM) par l'adsorbant PANI@SiO<sub>2</sub> montre une capacité d'adsorption maximale améliorée, passant de 11,64 mg/g pour l'adsorbant PANI à 23,42 mg/g pour le composite PANI@SiO<sub>2</sub>. Le polluant BM s'adsorbe selon le modèle de Freundlich pour les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, tandis que le polluant VM suit le modèle de Langmuir pour les adsorbants PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>.

La modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que les données expérimentales pour les deux polluants BM et VM sont parfaitement expliquées par le modèle du pseudo-deuxième ordre. L'analyse thermodynamique montre que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) par Mt, CTAB-Mt et PANI@(CTAB)-Mt est spontanée et exothermique, avec des valeurs négatives de  $\Delta$ S°. En revanche, l'adsorption du vert de malachite (VM) par les composites PANI er PANI@SiO<sub>2</sub> est spontanée et endothermique, avec des valeurs positives de  $\Delta$ S°.

*Mots-clés:* Adsorption, Polyaniline, Montmorillonite modifiée, Dioxyde de Silicium, Composite de Polyaniline, Colorant organique.

#### ABSTRACT

The work presented in this thesis investigates the adsorption of two dyes, Methylene Blue (MB) and Malachite Green (MG), from aqueous solutions using novel composite adsorbents based on Polyaniline (PANI). These materials were synthesized via in situ chemical polymerization, with ammonium persulfate as the oxidizing agent. Initially, a composite PANI@(CTAB)-Mt was prepared by reinforcing montmorillonite (Mt) clay modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Subsequently, another composite PANI@SiO<sub>2</sub> was prepared using silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) as the reinforcing agent.

The developed adsorbents were characterized using various analytical techniques, including UVvisible spectroscopy, FT-IR, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), surface area and porosity analysis (BET), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM), and cyclic voltammetry (CV). BET analysis revealed that the addition of PANI increased the specific surface area of the modified montmorillonite (CTAB-Mt) to 121 m<sup>2</sup>/g. Furthermore, the parameters influencing the adsorption of organic dyes were studied, including the effects of pH, the initial dye concentration, contact time, and temperature.

The adsorbents PANI@(CTAB)-Mt, (CTAB)-Mt, and Mt exhibit maximum adsorption capacities for methylene blue (MB) of 108.82 mg/g, 81.25 mg/g, and 57.36 mg/g, respectively. Moreover, the adsorption of Malachite Green (MG) by the PANI@SiO<sub>2</sub> adsorbent shows an enhanced maximum adsorption capacity (q<sub>m</sub>), increasing from 11.64 mg/g for the PANI adsorbent to 23.42 mg/g for the PANI@SiO<sub>2</sub> composite. The MB pollutant adsorbs according to the Freundlich model for the Mt, (CTAB)-Mt, and PANI@(CTAB)-Mt adsorbents, while the MG pollutant follows the Langmuir model for the PANI and PANI@SiO<sub>2</sub> adsorbents.

The adsorption kinetics modeling revealed that the experimental data for both pollutants, MB and MG, are perfectly explained by the pseudo-second-order model. Thermodynamic analysis shows that the adsorption of methylene blue (MB) by Mt, CTAB-Mt, and PANI@(CTAB)-Mt is spontaneous and exothermic, with negative values of  $\Delta S^{\circ}$ . In contrast, the adsorption of malachite green (MG) by the PANI and PANI@SiO<sub>2</sub> composites is spontaneous and endothermic, with positive values of  $\Delta S^{\circ}$ .

*Key words:* Adsorption, Polyaniline, Modified Montmorillonite, Silicon Dioxide, Polyaniline Composite, Organic Dye.

#### الملخص

تتناول هذه الأطروحة دراسة امتزاز صيغتين عضويتين، الميثيلين الأزرق و الملكيت الأخضر من المحاليل المائية باستخدام مواد ماصة جديدة تعتمد على بوليانلين. تم تحضير المركبات (نانوكومبوزيت) عن طريق البلمرة الكيميائية الموضعية، باستخدام بروسيلفات الأمونيوم كعامل مؤكسد. أولا، تم تحضير المركب PANI@CTAB-Mt باستخدام الطين المونتومريلونيت المعدل (CTAB-Mt) كمعزز. ثانيا، تم تحضير المركب PANI@SiO<sub>2</sub> باستخدام أكسيد السيليكون ( SiO<sub>2</sub>) كعامل تعزيز.

تمت دراسة خصائص المواد الناتجة باستخدام مجموعة من التقنيات التحليلية بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية-المرئية (UV-Vis)، وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، وحيود الأشعة السينية (DRX)، وتحليل طيف الإلكترونات الميكروسكوبية (UV-Vis)، وتحليل المساحة السطحية (BET)، والتحليل الحراري الوزني (ATG)، والمجهر الإلكترونات الميكروسكوبية (TEM)، وتحليل المساحة السطحية (BET)، والتحليل الحراري الوزني (ATG)، والمجهر الإلكتروني للإرسال (MTG)، وتحليل المساحة السطحية (ECV)، والتحليل الحراري الوزني (ORX)، وتحليل عرب الإلكتروني للإرسال (BET). تمت دراسة الاستجابات الكهروكيميائية (CV) باستخدام قياس الجهد الدوري. أظهرت الإلكتروني للإرسال (BET). تمت دراسة الاستجابات الكهروكيميائية (CV) باستخدام قياس الجهد الدوري. أظهرت التحاليل (BET)) أن مركب PANI@CTAB-Mt عبارة عن مادة مسامية بحجم مسام ومساحة سطح محددة تبلغ 0.21 سم<sup>3</sup>/ جم، 121م<sup>2</sup>/ جم على التوالي. بالإضافة إلى ذلك تمت دراسة تأثيرات عدة عوامل على امتصاص الصبغة العضوية، بما في ذلك تأثير الرقم الهيدروجيني، تركيز الصبغة الإبتدائي، وقت التلامس و درجة الحرارة.

أظهرت المركبات Mt, CTAB-Mt, PANI@CTAB-Mt قدرة امتصاص قصوى قدرها 108.82 ملغ/جم، 81.25 ملغ/جم، 57.36 ملغ/جم على التوالي لصبغة المثيلين الأزرق. أما المركبات PANI, PANI@SiO<sub>2</sub> أظهرت قدرة امتصاص قصوى قدرها 23.42 ملغ/جم و 11.64 ملغ/جم على التوالي لصبغة الملكيت الأخضر. تم امتصاص الصبغة المثيلين الأزرق وفقا لنموذج فريندليش (Freundlich) و امتصاص الصبغة الملكيت الأخضر وفقا لنموذج لانغموير (Langmuir).

علاوة على ذلك، أظهرت المعلمات الحركية أن امتزاز صبغة المثيلين الأزرق و الملكيت الأخضر يتبع نموذج الدرجة الثانية الثانية الزائفة. أشارت المعلمات الديناميكية الحرارية التي تم الحصول عليها للمواد الماصة CTAB-Mt, Mt و PANI@CTAB-Mt لصبغة المثيلين الأزرق إلى أن الامتصاص حدث تلقائيًا عند درجات حرارة مختلفة وأن العملية وان العملية عند نرجات حرارة. وبالمقابل كان الامتصاص لصبغة الملكيت الأخضر باستخدام PANI@SiO<sub>2</sub>, PANI أيضار أيضا أيضا أيضا والملكية المتوادي المتحدث تلقائيًا عند درجات حرارة مختلفة وأن العملية وأن المتحدث تلقائيًا عند درجات حرارة مختلفة وأن العملية وأن المتحام وأن العملية المان وأن المان وأن العملية كانت ماصة الحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، :بوليانيليين، مونتموريلونيت المعدل، ثاني أكسيد السيليكون، مركب بوليانيليين، الأصباغ العضوية.

#### LISTE DES ACRONYMES

PC : Polymère Conducteur.

HUMO: Hight Occupied Molecular Orbital.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

PANI : Polyaniline.

- Mt : Montmorillonite.
- SiO<sub>2</sub> : Dioxyde de silicium.
- CTAB: Bromure de cétyltriméthylammonium.
- BM : Bleu de Méthylène.
- VM : Vert de Malachite
- APS : Persulfate d'Ammonium  $(NH_4)_2S_2O_8$ .
- HClO<sub>4</sub>: Acide perchlorique.
- DMF : Diméthyl-formamide.
- DMSO: Diméthyl Sulfoxide.
- DRX : Diffraction des Rayons X.

UV-visible : Ultra-Violet.

- FT-IR : Infra Rouge à Transformer de Fourier.
- TEM : Microscopie électronique à transmission.
- B.E.T : Brunauer, Emmett et Teller.
- ATG : Analyse Thermogravimétrique.
- FRX : Fluorescence des Rayons X.
- CV : Voltammogramme Cyclique.
- PANI@ SiO<sub>2</sub> : Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort SiO<sub>2</sub>

PANI@Mt-(CTAB) : Nanocomposite à matrice Polyaniline et renfort Mt-(CTAB).

- A : Absorbance
- Ce : Concentration à l'équilibre du l'adsorbat (mg/l).
- $C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/l).
- $\Delta H^0$ : Variation d'enthalpie (KJ/mol).
- $\Delta G^0$ : Variation l'énergie libre (J/mol.K).
- $\Delta S^0$ : Variation d'entropie (J/mol.K).
- T : Température de la solution (K).
- PPO : pseudo-premier ordre
- PDO : pseudo-deuxième ordre

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).

- m : masse initiale de l'adsorbant (g).
- K<sub>L</sub> : Constante d'équilibre de Langmuir.
- K<sub>F</sub>, n : Constates d'isotherme de Freundlich,
- b<sub>T</sub>, A<sub>T</sub> : Constantes d'isotherme de Temkin.
- $K_1$  : Constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>).
- K<sub>2</sub> : Constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre (g/mg.mn).
- $K_{dip}$ : Constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g.min<sup>1/2</sup>).
- K<sub>d</sub> : Constante de distribution de sorption.
- P : Pression atmosphérique.
- $q_e$ : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).
- $q_t$  : Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

- $q_m$  : Capacité maximale d'adsorption.
- R : Constante de gaz parfaits (kJ/K. mol).
- R<sub>L</sub> : Facteur de séparation.
- R<sup>2</sup> <sup>:</sup> Coefficient de corrélation
- $\lambda_{max}$ : Longueur d'onde maximale
- S<sub>BET</sub>: Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)
- t : Temps (min).
- V : Volume de solution (L).
- $V_{\text{DR}}\,$  : Volume des pores détectés par adsorption de  $N_2\,(\text{cm}^3\!/g)$
- $V_m$ : Volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une monocouche(cm<sup>3</sup>/g).
- $V_{ads}$ : Volume de gaz adsorbé à p/p<sub>0</sub> (cm<sup>3</sup>/g).

#### Table des matières

LISTE DES ACRONYMES	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
I. Introduction Générale	1
II. Références Bibliographiques	5
<u>CHAPITRE I</u>	
I. Nanocomposites	3
I. 1 Introduction	3
I. 2. Définition	3
I. 3. Classification des nanocomposites	9
I. 3. 1. Classification basée sur la géométrie	9
I. 3. 2. Classification par type de matrice	9
I. 4. Nanocomposites à matrice polymère10	)
I. 5. Méthodes de fabrication des nanocomposites polymères10	)
I. 6. Différents types de nanocomposites polymères1	1
I. 6. 1. Nanocomposites polymères/matériaux inorganiques	2
I. 6. 1. 1. Nanocomposites renforcés par des nanofeuillets d'argile12	2
I. 6. 1. 2. Nanocomposites renforcés par des oxydes métalliques	1
I. 6. 2. Nanocomposites polymères/matériaux métalliques1	7
I. 6. 3. Nanocomposites polymère/carbone17	7
I. 7. Caractéristiques des nanocomposites13	3
I. 8. Utilisations des nanocomposites polymères19	)
II. Adsorption	)
II.1. Introduction	)
II. 2. Définition	)
II. 3. Types d'adsorption	)
II. 3. 1. Adsorption physique (physisorption)	)
II. 3. 2. Adsorption chimique (chimisorption)2	1
II. 4. Description du mécanisme d'adsorption22	2
II. 5. Paramètres affectant l'adsorption	3
II. 5. 1. Nature de l'adsorbant :	3
II. 5. 2. Influence de l'adsorbat :	3
II. 5. 3. Effet du pH :	3

II. 5. 4. Effet de la concentration initial :	23
II. 5. 5. Influence de la température :	23
II.6. Isothermes d'adsorption	24
II. 7. Classification des isothermes d'adsorption	24
II. 8. Modélisation des isothermes d'adsorption	26
II. 8. 1. Modèle d'isotherme de Langmuir (couche mono moléculaire)	26
II. 8. 2. Modèle d'isotherme de Freundlich	27
II. 8. 3. Modèle d'isotherme de Temkin	28
II. 8. 4. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)	29
II. 9. Modèles cinétique de l'adsorption	31
II. 9. 1. Modèle Pseudo-premier ordre (PPO)	31
II. 9. 2. Modèle Pseudo- deuxième-ordre (PDO)	32
II. 9. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire (DIP)	33
II. 10. Etude Thermodynamiques	33
II. 11. Domaines d'application de l'adsorption	34
III. Colorants organiques	35
III. 1. Historique des colorants	35
III. 2. Définition des colorants	36
III. 3. Structure des colorants	36
III. 4. Classification des colorants	38
III. 4. 1. Classification chimique	38
III. 4. 2. Classification tinctoriale	40
III. 5. Colorants et leurs effets sur l'environnement	42
IV. Colorants cationiques appliqués	43
IV. 1. Colorant Bleu de Méthylène (BM)	43
IV. 1. 1. Généralité	43
IV. 1. 2. Structure	43
IV. 2. Colorant Vert de Malachite (VM)	44
IV. 2. 1. Généralité	44
IV. 2. 2. Structure	44
IV. 3. Toxicité des Colorants BM et VM: Effets sur la Santé et l'Environnement	45
IV. 4. Élimination du Colorant BM et VM	46
IV. 4. 1. Bleu de Méthylène (BM)	47

IV. 4. 2. Vert de Malachite (VM)	49
V. Applications des Colorants	50
VI. Références Bibliographiques	51

## <u>CHAPITRE II</u>

I. Introduction	62
II. Produits utilises	62
III. Synthèse des nanocomposites	64
III. 1. Synthèse de la polyaniline	64
III. 2. Synthèse du nanocomposite PANI@(CTAB)-Mt	65
III. 3. Synthèse du nanocomposite PANI@SiO2	66
IV. Méthodes d'Analyse et de Caractérisation	67
IV. 1. Spectroscopie UV visible (UV-VIS)	67
IV. 1.1. Principe	67
IV. 1. 2. Appareillage	69
IV. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FT-IR)	70
IV .2. 1. Principe	70
IV. 2. 2. Appareillage	71
IV. 3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XFR)	73
IV. 3. 1. Principe	73
IV. 3. 2. Appareillage	74
IV. 4. Diffraction des Rayons X (DRX)	74
IV. 4. 1. Principe	74
IV. 4. 2. Appareillage	75
IV. 5. Analyse et Mesure de Surface Spécifique par BET	76
IV. 5. 1. Principe	76
IV. 5. 2. Appareillage	77
IV. 6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	77
IV. 6. 1. Principe	78
IV. 6. 2. Appareillage	79
IV. 7. Microscopie électronique en transmission (TEM)	80
IV. 7. 1. Principe	80
IV. 7. 2. Appareillage	81
IV. 8. Voltammogrames Cycliques (VC)	81

IV. 8. 1. Principe	81
IV. 8. 2. Appareillage	83
IV. 9. Analyse thermogravimétrique (ATG)	83
IV. 9.1. Principe	84
IV. 9. 2. Appareillage	85
V. Étude expérimentale de l'adsorption	85
V. 1 Matériel utilisé	85
V. 2. Préparation des solutions de colorants	86
V. 3. Détermination de $\lambda_{max}$ et établissement de la courbe d'étalonnage	86
V. 4. Procédure d'adsorption	87
V. 4. 1. Cinétiques d'adsorption des colorants	87
V. 4. 2. Influence du pH	88
V. 4. 3. Influence de Température	
VI. Conclusion	89
VII. Références Bibliographiques	90

### <u>CHAPITRE III</u>

1. Introduction :	92
II. Études caractéristiques des adsorbants	92
II. 1. Caractérisation du nanocomposite (PANI@(CTAB)-Mt)	92
II. 1. 1. Propriétés texturales -Analyse (BET)	92
II. 1. 2. Analyse par Spectrométrie infrarouge (FT-IR)	94
II. 1. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	95
II. 1. 4. Analyse par Spectroscopie UV-visible (UV)	97
II. 1. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	98
II. 1. 6. Analyse par voltamètrie cyclique (CV)	99
II. 1. 7. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)	100
II. 1. 8. Analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)	101
II. 1. 9. Analyse par Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)	102
II. 2. Caractérisation de nanocomposite (PANI@SiO <sub>2</sub> )	104
II. 2. 1 Propriétés texturales – Analyse (BET)	104
II. 2. 2. Analyse par Spectrométrie infrarouge (FT-IR)	104
II. 2. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	106
II. 2. 4. Analyse par Spectroscopie UV-visible (UV)	107

II. 2. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	108
II. 2. 6. Analyse par voltamètrie cyclique (CV)	109
III. 3. Conclusion	111
IV. Références Bibliographiques	112

## CHAPITRE IV

I. Introduction	115
II. Colorant bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM)	116
II. 1. Détermination de la longueur d'onde $(\lambda_{max})$	116
II. 2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	117
III. Adsorption du colorant BM par Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt	117
III. 1. Tests d'adsorption	117
III. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant BM	118
III. 2. 1. Effet du pH	119
III. 2. 2. Effet du temps de contact	
III. 3. Modèles cinétiques	
III. 3. 1. Modèle linéaire pseudo premier ordre (PPO)	
III. 3. 2. Modèle linéaire pseudo deuxième ordre (PDO)	
III. 3. 3. Modèle linéaire de la diffusion intra-particulaire (DIP)	
III. 4. Interprétation des résultats	
III. 5. Isothermes d'adsorption	
<ul><li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li><li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li></ul>	126
<ul><li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li><li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li><li>III. 7. Interprétation des résultats</li></ul>	126 127 130
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> </ul>	126 127 130 132
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO<sub>2</sub></li> </ul>	126 127 130 132 134
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> </ul>	126 127 130 132 134 134
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> <li>IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM</li> </ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> <li>IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM</li> <li>IV. 2. 1. Effet du pH</li> </ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> <li>IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM</li> <li>IV. 2. 1. Effet du pH</li> <li>IV. 2. 2. Effet du temps de contact</li> </ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> <li>IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM</li> <li>IV. 2. 1. Effet du pH</li> <li>IV. 2. 2. Effet du temps de contact</li> <li>IV. 2. 3. Effet de la concentration initiale</li> </ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li> <li>III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption</li> <li>III. 7. Interprétation des résultats</li> <li>III. 8. Etude thermodynamique</li> <li>IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2</li> <li>IV. 1. Tests d'adsorption</li> <li>IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM</li> <li>IV. 2. 1. Effet du pH</li> <li>IV. 2. 2. Effet du temps de contact</li> <li>IV. 2. 3. Effet de la concentration initiale</li> <li>IV. 3. Modèles cinétique</li> </ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li></ul>	
<ul> <li>III. 5. Isothermes d'adsorption</li></ul>	

IV. 4. Interprétation des résultats	141
VI. 5. Isotherme d'adsorption	142
VI. 5. 1. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption	143
VI. 5. 2 Interprétation des résultats	146
IV. 6. Etude thermodynamique	147
V. Conclusion	150
VI. Références Bibliographiques	151
Conclusion Générale	158

#### Liste des tableaux

Tableau I 2 : Valeurs de $R_L$ et type d'isotherme
Tableau I 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité
croissante
Tableau I 4 : Couleur du vert malachite en fonction du pH45
Tableau I 5 : Présente les différents adsorbants composites utilisés pour éliminer le colorant
bleu de méthylène (BM)
Tableau I 6 : Présente les différents adsorbants composites utilisés pour éliminer le colorant
vert de malachite (VM)49
Tableau III 1: Caractéristiques texturales de PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composite
PANI@(CTAB)-Mt déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> 94
Tableau III 2 : Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de
Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt101
Tableau III 3 : Résumé de l'analyse XPS de (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt
de (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt103
Tableau IV 1 : Constantes cinétiques d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO), du pseudo deuxième ordre (PDO) et du le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP) pour le colorant
BM125
BM
BM
BM
BM
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         d'autres adsorbants composites.       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         adsorbants Mt. (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt       133
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         d'autres adsorbants composites.       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       134
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       130         d'autres adsorbants composites.       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       131         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       140
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         d'autres adsorbants composites.       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       140         Tableau IV 6 : Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.       141
BM.       .125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       .130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       .131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       .131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       .133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       .140         Tableau IV 6 : Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.       .141         Tableau IV 7 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VM par le       .141
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       140         Tableau IV 6 : Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.       141         Tableau IV 7 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VM par le       145
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       140         Tableau IV 6 : Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.       141         Tableau IV 7 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VM par le       145         Tableau IV 8 : Capacité maximale d'adsorption du colorant VM sur des adsorbants       145
BM.       125         Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les       130         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       130         Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec       131         d'autres adsorbants composites.       131         Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les       133         adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.       133         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) et pseudo       140         Tableau IV 5 : Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.       141         Tableau IV 6 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VM.       141         Tableau IV 7 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant VM par le       145         composite PANI et PANI@SiO <sub>2</sub> à 298 K et pH=6.       145         Tableau IV 8 : Capacité maximale d'adsorption du colorant VM sur des adsorbants       147

#### Liste des figures

Figure I. 1 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite	13
Figure I. 2 : Différents types de nanocomposites	14
Figure I. 3 : Représentation de trois types de morphologie de composites binaires de	
particules de silice (S) et de PANI (P)	16
Figure I. 4 : Phénomène d'adsorption	20
Figure I. 5 : Schéma illustrant le mécanisme de transport d'un adsorbat à l'intérieur d'un	
adsorbant poreux	22
Figure I. 6 : Classification des isothermes selon Giles (Liquide-solide)	25
Figure I. 7 : Modèle d'une monocouche (A) et de multicouches (B)	27
Figure I. 8 : Modélisation de l'adsorption selon la méthode BET	29
Figure I. 9 : Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide) selon l'IUPAC	31
Figure I. 10 : Classification des colorants selon leur structure chimique	40
Figure I. 11 : Couleur du Bleu de Méthylène	43
Figure I. 12 : Structure chimique et les formes réduite et oxydée du bleu de méthylène	44
Figure I. 13 : Couleur du vert de malachite.	44
Figure I. 14 : Schéma illustrant l'adsorption du BM sur le PANI@TiO2	48

Figure II. 1 : Présentation schématique de synthèse de nanocomposite	66
Figure II. 2 : Schéma de synthèse de nanocomposite PANI@SiO2	67
Figure II. 3 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double	е
faisceau	69
Figure II. 4 : Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000	70
Figure II. 5: Schéma d'un spectromètre infra-Rouge à transformée de Fourier	72
Figure II. 6 : Spectromètre infrarouge à transformé de fourier (FT-IR) Bruker Alpha	72
Figure II. 7 : Modèle atomique de la méthode d'analyse par fluorescence X	73
Figure II. 8 : Spectrométre de fluorescence des rayons X (XPS) Bruker AXS Microanalysis	s.74
Figure II. 9 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires	75
Figure II. 10 : Diffractomètre de rayons X Bruker Apex CCD	75
Figure II. 11 : BET à l'aide d'un instrument Autosorb-iQ.	77
Figure II. 12 : Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS	79
Figure II. 13 : Spectromètre à photoélectrons XPS VG Microtech Multilab 3000	79
Figure II. 14 : Trajet optique des électrons montrant les principes du processus d'imagerie o	du
TEM	80
Figure II. 15 : Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7500)	81
Figure II. 16 : Allure générale d'un voltammograme cyclique	82
Figure II. 17 : Dispositif expérimental utilisé pour les tests électrochimique	83
Figure II. 18 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG)	84
Figure II. 19 : Analyseur thermogravimétrique (Hitachi STA 7200)	85
Figure II. 20 : Appareillage utilisé pour l'étude de l'adsorption	86
Figure II. 21 : Solutions de colorant (1) bleu de méthylène et (2) vert de malachite	86

Figure IV 1 : Spectre visible d'une solution de bleu méthylène (BM) et du vert malachit	e
(VM)	116
Figure IV 2 : Courbe d'étalonnage du colorant BM et VM	117
Figure IV 3 : Schéma de l'adsorption de colorant BM à partir de (CTAB)-Mt [2]	118
Figure IV 4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BM par l'adsorbant M	ſt,
(CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt (150 mg/L, 150 mL, PH=6.8 et 25 °C)	120
Figure IV 5 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BM par	les
composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt (150 mg/L, pH=6,8, 298 K)	122
Figure IV 6 : Cinétique d'adsorption du colorant BM par le model linéaire du PPO	123
Figure IV 7 : Cinétique d'adsorption du colorant BM par le model linéaire du PDO	124
Figure IV 8: Cinétique d'adsorption du colorant BM par le model linéaire de DIP	124
Figure IV 9 : Isotherme d'adsorption du colorant BM par l'adsorbant Mt, (CTAB)-Mt e	rt
PANI@(CTAB)-Mt, (0.5 g, 150 mL, PH=6.8, T=298 K)	127
Figure IV 10 : Transformation linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du	
colorant BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt	128
Figure IV 11 : Transformation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption	du
colorant BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt	129

Figure IV 12 : Transformation linéaire de l'équation de Temkin pour l'adsorption du colorant
BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt129
Figure IV 13 : (a) L'influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM , (b)
Courbe de ln K <sub>d</sub> en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt,
(CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt (0,5 g, 150 mg. L <sup>-1</sup> , pH=6,8)133
Figure IV 14 : Représentation schématique de l'adsorption du colorant VM à partir
PANI@SiO <sub>2</sub>
Figure IV 15 : Comportement du colorant VM à différent pH [43]135
Figure IV 16 : Effet du pH sur la capacité adsorption du colorant VM par le composite
PANI@SiO <sub>2</sub> (15 mg L <sup>-1</sup> , 0.025 g, 50 mL et 25 °C)
Figure IV 17 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le
composite PANI et PANI@SiO <sub>2</sub> (20 mg/L, 0.025 g, 50 mL et 25 °C)
Figure IV 18 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM
par le composite PANI@SiO <sub>2</sub> (0.025 g, 50 mL et 25 °C)
Figure IV 19 : Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model linéaire du PPO139
Figure IV 20 : Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model linéaire du PDO139
Figure IV 21 : Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model linéaire de diffusion intra-
particulaire
Figure IV 22 : Isotherme d'adsorption du colorant VM par les composites PANI et143
Figure IV 23 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant VM par
les composites PANI et PANI@SiO2144
Figure IV 24 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du colorant VM
par les composites PANI et PANI@SiO2144
Figure IV 25 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption du colorant VM par le
composite PANI et PANI@SiO2145
Figure IV 26 : (a)-Effet de la température sur l'adsorption du colorant VM par le composite
PANI/SiO <sub>2</sub> , (b)-la courbe de $lnK_d$ en fonction de 1/T pour le composite PANI/SiO <sub>2</sub> (15 mg/L,
0.02 g, 100 mL)

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

#### I. Introduction Générale

L'eau est essentielle à toutes les activités humaines et couvre plus de 71 % de la surface terrestre. Cependant, malgré son abondance apparente, les ressources en eau douce sont limitées à l'échelle mondiale, surtout dans les pays en développement, ce qui rend sa gestion d'autant plus essentielle. La pollution de l'eau est devenue une des préoccupations environnementales majeures, en grande partie à cause des volumes croissants d'eaux usées générées par diverses industries et de la contamination par des substances toxiques. Cette pollution touche non seulement l'eau, mais aussi l'air et le sol, menaçant l'équilibre écologique et la santé publique [1–4].

Parmi les industries les plus polluantes, on retrouve celles du textile, de la papeterie, de la plasturgie et de l'agroalimentaire, qui consomment d'importantes quantités d'eau et utilisent des colorants organiques, qu'ils soient solubles ou pigmentaires, pour teindre leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [5, 6]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

Diverses méthodes de traitement ont été développées pour réduire l'impact de cette pollution, telles que le traitement biologique (utilisant des bactéries bioluminescentes et des champignons) [7], le traitement chimique par photocatalyse et oxydation électrochimique [8, 9], ainsi que des techniques physiques comme la filtration membranaire, l'échange d'ions et l'adsorption [10–12]. Cette méthode est particulièrement efficace en raison de sa faible consommation d'énergie et de sa simplicité d'application [13]. En outre, la technologie d'élimination par adsorption offre l'avantage supplémentaire de ne provoquer aucun effet toxique indésirable sur l'environnement aquatique [13]. L'adsorption est un processus de surface qui repose sur la fixation des molécules ou ions sur un adsorbant grâce à des interactions physiques ou chimiques (physisorption, chimisorption), telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogènes, les interactions hydrophobes, ou les forces électrostatiques.

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur, a attiré une attention croissante grâce à ses propriétés redox, sa conductivité élevée, sa stabilité environnementale et sa facilité de préparation [14,15]. Ce polymère présente un grand potentiel pour la purification de l'eau. La recherche s'est également orientée vers l'amélioration des propriétés de ces polymères, notamment par l'incorporation de nanomatériaux comme les fibres de carbone, les oxydes métalliques, ou les argiles. Ces ajouts améliorent la légèreté, la résistance mécanique,

chimique et thermique des composites, tout en renforçant leurs caractéristiques électriques et magnétiques [16,17]. L'attention a été focalisée sur l'argile (montmorillonite) et les oxydes métalliques (SiO<sub>2</sub>) pour l'adsorption des polluants en raison de sans toxicité, de leur faible coût et de leur efficacité d'adsorption. Les adsorbants argileux sont caractérisés par une excellente tenue mécanique, thermique, chimique, mais aussi par une facilité d'utilisation.

La synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques est un domaine de recherche très attractif en raison de différentes propriétés texturales et du système poreux de ces matériaux. L'intégration de PANI électroactif dans des supports argileux a notamment été étudiée pour ses avantages en termes de traitement plus facile, de stabilité colloïdale et de nouvelles propriétés électriques et catalytiques [18]. La combinaison PANI-montmorillonite (Mt) a été appliquée pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion et éliminer certains contaminants aquatiques [19]. D'autres composites PANI, tels que PANI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ont été développés pour l'adsorption de colorants, comme le Basic Blue 3 (BB3), avec une capacité d'adsorption de 78,13 mg/g [20]. Des nanocomposites tels que PANI/glauconite ont également montré une capacité d'adsorption de 14,1 mg/g pour le Congo Red [21], et des composites PANI/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été utilisés pour éliminer le vert de malachite avec une capacité d'adsorption de 14,71 mg/g [22]. D'autres argiles naturelles ont montré des capacités d'adsorption élevées pour les colorants Astrazon Red et Astrazon Blue, atteignant respectivement 47,6 mg/g et 61,3 mg/g [23].

Cette recherche se concentre sur l'étude des mécanismes d'élimination du bleu de méthylène et du vert de malachite dans des solutions aqueuses, en développant et analysant la capacité d'adsorption de deux composites innovants à base de polyaniline (PANI). Le premier composite associe PANI à la montmorillonite intercalée avec le tensioactif CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium). Cette combinaison repose sur les excellentes propriétés de la montmorillonite, notamment sa grande surface spécifique et sa capacité d'échange ionique, qui facilitent l'interaction avec les colorants cationiques. Le second composite intègre PANI avec du dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) pour l'adsorption du vert de malachite. Le SiO<sub>2</sub>, en raison de sa stabilité chimique et de sa porosité, améliore la résistance et la durabilité du composite. Des modèles d'isothermes et des modèles cinétiques seront utilisés pour évaluer l'efficacité de ces composites.

Le présent manuscrit est divisé en quatre chapitres, détaillés comme suit :

Le premier chapitre est une étude bibliographique structurée en trois parties. La première partie présente les nanocomposites en détaillant leurs concepts fondamentaux, définitions,

#### Introduction Générale

classifications, ainsi que les différents types de nanocomposites polymères. Elle couvre également leur fabrication et leurs applications. La deuxième partie se concentre sur le phénomène d'adsorption, en expliquant les concepts généraux, les différents mécanismes, les principaux facteurs influençant l'adsorption, les modèles employés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption, ainsi que les domaines d'application de l'adsorption. Enfin, la troisième partie explore les colorants synthétiques en général, leur classification, leurs utilisations et leurs impacts environnementaux, avec un focus sur le Bleu de Méthylène et le Vert de Malachite, y compris leur structure, toxicité et une synthèse des recherches sur leur élimination par adsorption.

Le deuxième chapitre décrit les produits utilisés ainsi que les techniques expérimentales pour la modification de l'argile (Montmorillonite) et la préparation du renfort SiO<sub>2</sub> activé. Il traite ensuite des protocoles expérimentaux pour la synthèse des différents composites adsorbants, PANI@Mt-(CTAB) et PANI@SiO<sub>2</sub>. Ce chapitre présente également les méthodes d'analyse et de caractérisation, incluant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X (DRX), la voltamétrie cyclique (VC), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis), la spectrométrie des photoélectrons (XPS), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), la détermination de l'aire spécifique et de la taille des pores (BET), la microscopie électronique à transmission (TEM) et la thermogravimétrie (ATG). Enfin, il détaille les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption du colorant.

Le troisième chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus à partir des différentes techniques de caractérisation des matériaux étudiés, notamment la Montmorillonite (Mt) et le SiO<sub>2</sub> activé. Il analyse également les adsorbants tels que la polyaniline (PANI) ainsi que les adsorbants composites, y compris (CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt et PANI@SiO<sub>2</sub>.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons l'adsorption du bleu de méthylène et du vert de malachite (colorants cationiques) à partir de solutions aqueuses en utilisant deux types de composites. Le premier composite est constitué d'argile montmorillonite intercalée par CTAB et fonctionnalisée avec la polyaniline (PANI@(CTAB)-Mt). Il sera évalué pour son efficacité dans l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Le second est une silice activée à l'acide HCl, également fonctionnalisée avec la polyaniline (PANI@SiO<sub>2</sub>), et sera testé pour l'adsorption du vert de malachite (VM). Nous analyserons l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption des colorants BM et VM par les composites PANI@(CTAB)-Mt et PANI@SiO<sub>2</sub>. L'interprétation du processus d'adsorption se fondera sur les modèles d'isothermes Langmuir,

#### Introduction Générale

Freundlich et Temkin. Pour l'analyse cinétique, nous utiliserons les modèles de pseudopremier ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire pour évaluer les performances des composites.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et présente les perspectives envisagées.

#### II. Références Bibliographiques

- 1. S. Debnath, N. Ballav, H. Nyoni, A. Maity, K. Pillay, Adsorption des colorants sur des matériaux catalytiques, Appl Catal B Environ, 163 (2015) 330-342.
- R. Anliker, Ecotoxicologie et sécurité environnementale, Ecotoxicol. Environ. Saf, 3 (1979) 59-74.
- 3. M.T. Uddin, M.A. Islam, S. Mahmud, M. Rukanuzzaman, Étude des matériaux dangereux, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 53-60.
- 4. J.S. Fletcher, et al. Dégradation des colorants azoïques : rôle des microorganismes, Environmental Science & Technology, 47 (2013) 2104-2112.
- T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V.S. Rathore and B.M.J. Pereira, 'Toxic Effects of Pulp and Paper-Mill Effluents on Male Reproductive Organs and Some Systemic Parameters in Rats', Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology, 18 (200) 1 - 7.
- 6. M. Ali and T.R. Sreekrishnan, 'Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents A Review', Journal of Advances in Environmental Research, 5 (2) (2001) 175 196.
- T. Arunprasath, S. Sudalai, R. Meenatchi, K. Jeyavishnu, Biodegradation du colorant vert malachite par un champignon isolé récemment, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 17 (2019) 672-679.
- 8. S.S. Sutar, P.J. Patil, A.S. Tamboli, D.N. Patil, O.A. Apine, J.P. Jadhav, Dégradation et détoxification du vert malachite par une bactérie bioluminescente nouvellement isolée, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 20 (2019) 101183.
- S. Meena, D. Vaya, B. Das, Dégradation photocatalytique du colorant vert de malachite par un nanomatériau ZnO modifié, Bulletin of Materials Science, 39 (2016) 1735-1743.
- 10. F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrout, Dégradation électrochimique du vert de malachite avec des électrodes BDD : effet des paramètres électrochimiques, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 8-14.
- Y.Y. Ling, F.B.M. Suah, Extraction du vert malachite des eaux usées à l'aide d'une membrane d'inclusion polymère, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 785-794.
- 12. G. Sharma, V.K. Gupta, S. Agarwal, A. Kumar, S. Thakur, Fabrication et caractérisation des nanoparticules Fe@MoPO : comportement d'échange d'ions et activité photocatalytique contre le vert malachite, Journal of Molecular Liquids, 219 (2016) 1137-1143.
- 13. N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Le vert de malachite, un colorant cationique et son élimination par adsorption, Applied Water Science, 7 (2017) 3407-3445.
- 14. M. Sulyman, J. Namiesnik, A. Gierak, Adsorbants à faible coût dérivés des sousproduits agricoles pour améliorer l'absorption des contaminants dans les eaux usées : une revue, Polish Journal of Environmental Studies, 26 (2017).
- 15. S. Dutta, B. Gupta, S.K. Srivastava, A.K. Gupta, Avancées récentes sur l'élimination des colorants des eaux usées à l'aide de divers adsorbants : une revue critique, Materials Advances, 2 (2021) 4497-4531.

- 16. S. Ihnatsenka, X. Crispin, I.V. Zozoulenko, Compréhension du transport par saut et des propriétés thermoélectriques des polymères conducteurs, Physical Review B, 2015, vol. 92, no 3, p. 035201.
- 17. J.H. Koo, Nanocomposites polymères : traitement, caractérisation et applications, McGraw-Hill Education, 2019.
- N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F.Z. Zeggai, K. Bachari, A comparative study on surfactant cetyltrimethylammoniumbromide modified clay-based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties. Polym. Compos. 42(2021) 1648–1658.
- M. Soltani, A. Belmokhtar, F. Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem, K. Bachari, Copper(II) Removal from Aqueous Solutions by PANI-Clay Hybrid Material: Fabrication, Characterization, Adsorption and Kinetics Study. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 29 (2019) 841–850.
- 20. A. Muhammad, A.H.A. Shah, S. Bilal, G. Rahman, Adsorption du colorant Basic Blue à partir de l'eau à l'aide de composites de polyaniline/magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) : aspects cinétiques et thermodynamiques, Materials, 12 (2019) 1764.
- 21. D. Salah, A. Hamd, N. K. Soliman, A. M. Elzanaty, A. M. Alanazi, M. Shaban, R. El-Sayed, S. A. Ahmed, Polyaniline/Glauconite Nanocomposite Adsorbent for Congo Red Dye from Textile Wastewater. Separations 9 (2022) 384.
- 22. Z. Al-Hasnawy, K. Jasim, "Study of Adsorption of Orange G and Malachite Green on the Surface of ZnFe2O4-PANI Nanocomposite Prepared by in-Situ Polymerization Method," HIV Nursing, 22 (2022) 1416-1424.
- 23. M. Açıkyıldız, A. Gürses, K. Güneş, E. Şahin, Adsorption des colorants textiles à partir de solutions aqueuses sur argile : modélisation cinétique et analyse des isothermes d'équilibre, Front. Chem. 11 (2023) 56457.



## **Etude Bibliographique**

#### I. Nanocomposites

#### I. 1 Introduction

Au fil des années, l'industrie a développé de nombreux matériaux hybrides, particulièrement dans le domaine des polymères. Ces matériaux se distinguent par leur facilité de mise en œuvre, leur souplesse, leur légèreté, ainsi que diverses propriétés spécifiques telles que l'isolation, l'optique, l'hydrophilie et l'hydrophobie. L'incorporation de charges dans les matrices polymères a considérablement élargi leur champ d'application. Ces charges sont utilisées dans le but d'apporter des propriétés additionnelles au polymère, comme des propriétés magnétiques, électriques, optiques, colorimétriques, ainsi que pour modifier ses propriétés thermiques et renforcer ses caractéristiques mécaniques telles que le module de Young, la résistance aux chocs, à l'usure et à la déchirure. Parmi les charges fréquemment utilisées figurent les argiles, les particules métalliques (or, argent, platine), les oxydes métalliques (comme la silice, le dioxyde de titane, la magnétite), les fibres (verre, carbone) et les particules organiques (comme le noir de carbone et le graphite).

#### I. 2. Définition

Un matériau est qualifié de composite lorsqu'il combine au moins deux phases distinctes, optimisant les avantages de chaque phase tout en minimisant leurs inconvénients. Cette définition inclut divers matériaux comme le bois, les os, et les mélanges non miscibles de polymères. Les composites se caractérisent par la présence de phases chimiquement différentes, séparées par des interfaces nettes [1,2]. Ils sont souvent préférés aux métaux pour leur rigidité spécifique élevée, leur résistance à la corrosion, leur faible densité, et leur bonne isolation thermique [3]. En combinant les propriétés des différentes phases tout en atténuant leurs faiblesses, les composites offrent une grande variété d'applications.

Les nanocomposites sont des composites où l'une des phases a au moins une dimension à l'échelle nanométrique. Sanchez [4] élargit ce concept en définissant les matériaux hybrides comme des systèmes organominéraux ou biominéraux avec des composants dont la taille varie de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces matériaux peuvent inclure des molécules, des oligomères, des polymères, des agrégats ou des particules, et peuvent donc être considérés comme des nanocomposites ou des composites à l'échelle moléculaire.

Les matériaux hybrides se classifient selon plusieurs critères. En termes de composition chimique, Sanchez [4] distingue les matériaux majoritairement organiques ou minéraux

dopés, des systèmes hybrides organiques-inorganiques avec des fractions massiques comparables. Ils peuvent aussi être classés selon la nature des interactions entre les constituants : la classe I regroupe les systèmes avec des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène ou les interactions électrostatiques, tandis que la classe II inclut les systèmes où les constituants sont liés par des liaisons chimiques plus fortes, comme les liaisons covalentes ou ionocovalentes.

#### I. 3. Classification des nanocomposites

#### I. 3. 1. Classification basée sur la géométrie

Les renforts dans les nanocomposites, ayant des dimensions inférieures à 100 nm, se classifient selon leur géométrie en nanoparticules tridimensionnelles, nanofibres et feuillets [7]. Les nanocharges unidimensionnelles incluent des plaques et feuillets d'épaisseur nanométrique avec un rapport de forme élevé. Les argiles étant un exemple courant. Les nanocharges bidimensionnelles, comme les nanotubes et nanofibres, possèdent deux dimensions nanométriques et une dimension plus grande, offrant des propriétés exceptionnelles en rigidité. Les nanocharges tridimensionnelles, telles que les nanoparticules sphériques de silice, ont toutes leurs dimensions dans la plage nanométrique [8].

#### I. 3. 2. Classification par type de matrice

La classification des composites se fait aussi en fonction de la nature de la matrice et de la température d'utilisation. Les composites à matrice organique (polymères) supportent des températures jusqu'à 200-300°C, tandis que les matrices métalliques et céramiques résistent respectivement à des températures allant jusqu'à 600°C et 1000°C.

✓ Les composites à matrice céramique, bien qu'efficaces pour des applications à haute température, présentent des limitations en termes de ténacité et de résistance aux chocs thermiques, souvent surmontées par l'ajout de phases ductiles [9].

 $\checkmark$  Les composites à matrice métallique étaient d'abord limités par le coût élevé des fibres, restreignant leur utilisation à l'aéronautique et à l'espace. Cependant, l'émergence de nouvelles fibres céramiques dans les années 1980 a relancé les recherches et élargi les possibilités d'application, notamment dans le secteur automobile, grâce aux initiatives de l'industrie japonaise.

✓ Les composites à matrice polymère peuvent être traités à des températures beaucoup plus basses que les autres composites. Selon le type de matrice polymère, ils se divisent en composites thermodurcissables et thermoplastiques [10]. Les matériaux hybrides résultent le plus souvent de l'assemblage d'une partie inorganique et d'une partie organique. Cette association confère généralement au composite des propriétés nouvelles, telles que des caractéristiques mécaniques, densité, perméabilité, couleur et propriétés hydrophobes, que chaque composant ne possède pas séparément. Ces composites sont les plus avancés en raison de leur importance commerciale et de la maîtrise des processus de fabrication, tant en termes de coûts que de savoir-faire. Ils se subdivisent en trois sous-familles selon leur découverte et leur intérêt scientifique :

- 1) les nanocomposites renforcés par des nanofeuillets d'argile,
- 2) les nanocomposites renforcés par des nanocharges carbonées,
- 3) les nanocomposites utilisant d'autres types de renforts, tels que les oxydes métalliques.

#### I. 4. Nanocomposites à matrice polymère

Pour améliorer les propriétés des matériaux composites, les scientifiques ont recouru à des composites contenant de faibles charges avec des tailles de grains plus petites, conduisant au développement de microcomposites. La tendance récente dans la recherche sur les composites est dominée par les nanocomposites. Ces derniers sont des composites dans lesquels une phase possède une morphologie nanométrique, comme les nanoparticules, les nanotubes ou la nanostructure lamellaire [12]. L'amélioration des propriétés par l'ajout de particules peut être obtenue grâce à une bonne interaction entre les nanoparticules et la matrice, ainsi qu'à une dispersion homogène des nanoparticules dans celle-ci.

Dans les nanocomposites, les liaisons covalentes, les liaisons ioniques, les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène peuvent exister entre la matrice et les composants de la charge [11].

#### I. 5. Méthodes de fabrication des nanocomposites polymères

Le succès de la préparation des nanocomposites à base de polymère dépend des propriétés chimiques, physiques et thermiques de la matrice, ainsi que des interactions entre le polymère et la charge, et entre les charges elles-mêmes. Trois méthodes principales sont utilisées :

**1. Mélange en solution :** Les nanoparticules sont dispersées dans un solvant où le polymère est également dissous, puis le solvant est évaporé pour obtenir le nanocomposite. Cette méthode est coûteuse et lente en raison de la consommation élevée de solvant organique [13].

**2. Mélange à l'état fondu :** Cette technique est adaptée aux polymères non solubles dans les solvants organiques. Les nanoparticules sont mélangées directement dans le polymère fondu,

10

souvent avec des surfactants pour améliorer la dispersion. Ce processus a généralement la cote auprès des industriels en raison de son coût relativement bas en comparaison avec d'autres processus et en raison également de son côté écologique [14].

**3.** Polymérisation in situ : Les nanoparticules sont d'abord dispersées dans les monomères, avec ou sans solvant, puis la réaction de polymérisation est initiée pour former le nanocomposite. Cette approche permet aux nanoparticules, présentes dès l'étape de prépolymérisation, d'établir des interactions chimiques avec la matrice polymère. La polymérisation in situ offre des avantages en permettant la préparation de nanocomposites avec une concentration élevée de charge et une dispersion homogène grâce aux monomères de taille nanométrique.

#### I. 6. Différents types de nanocomposites polymères

De nombreux nanocomposites sont élaborés en dispersant des nanoparticules dans un polymère. Cette incorporation de nanocharges modifie les propriétés mécaniques [15], thermiques [16], électriques [17], ou magnétiques [18], des matériaux polymères, élargissant ainsi leur gamme d'applications.

Les nanoparticules utilisées comme renforts dans ces nanocomposites se classifient en plusieurs catégories selon leur nature et leur forme. Les nanocharges inorganiques peuvent se présenter sous forme de sphères, de fibres ou de plaquettes, comme les nanoparticules de silice, les nanotubes de carbone ou les nanofeuillets d'argile.

Dans le domaine des polymères conducteurs, également appelés polymères conjugués, se distinguent des polymères traditionnels par leur capacité à conduire l'électricité, ce qui les rend précieux pour des applications électroniques autrefois réservées aux semi-conducteurs inorganiques. Ils se classifient en deux catégories : les polymères conducteurs ioniques, qui conduisent les ions grâce à des complexes polymère/sel souvent utilisés dans les batteries rechargeables, et les polymères conducteurs électroniques, capables de conduire les électrons grâce à leur structure conjugée [19]. Les polymères conducteurs électroniques se divisent en polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et polymères conducteurs intrinsèques (PCI), comme la polyaniline (PANI), qui utilise des hétéroatomes pour faciliter la délocalisation des électrons [20].

Découverte il y a plus d'un siècle, la polyaniline (PANI), ou noir d'aniline, a été synthétisée pour la première fois par Runge en 1834 [21]. En 1910, Green et al [22]. ont défini ses différents états d'oxydation. Le PANI est un polymère organique conducteur

intrinsèque dont la structure chimique comprend des motifs benzénique diamine et quinoïde diimine. Il se distingue par sa haute conductivité électronique, sa non-toxicité, sa facilité de synthèse, et sa bonne stabilité environnementale [23]. Toutefois, son insolubilité dans l'eau et de nombreux solvants organiques limite son traitement [24]. Le PANI se présente sous trois formes selon son degré d'oxydation : la leucoéméraldine (LEB), totalement réduite et facilement oxydable, l'éméraldine (EB), semi-oxydée et stable, généralement de couleur bleue, et la pernigraniline, totalement oxydée, rouge et instable, se dégradant rapidement en milieu acide. Parmi ces formes, l'éméraldine est la plus stable à l'air, tandis que la leucoéméraldine et la pernigraniline se transforment plus rapidement [25].

#### I. 6. 1. Nanocomposites polymères/matériaux inorganiques

#### I. 6. 1. 1. Nanocomposites renforcés par des nanofeuillets d'argile

Les argiles sont des minéraux industriels constitués de grains fins de moins de 2 µm et appartiennent à la famille des phyllosilicates [26]. Leur structure se compose de couches d'octaèdres et de tétraèdres, organisées en feuillets avec des cations comme Si4+, Al3+, et Mg2+ [27]. On distingue principalement trois types d'argiles : la kaolinite (type 1:1, épaisseur ~7 Å), formée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique [28]; l'illite (type 2:1, épaisseur  $\sim 10$  Å), une argile de transition entre les micas et les smectites [28]; et la montmorillonite. Cette dernière est une argile lamellaire de type 2:1 avec une épaisseur d'environ 14 Å, et une formule de base (OH)<sub>4</sub> Si<sub>8</sub> (Al<sup>3+</sup>10/3,Mg<sub>2/3</sub>) O<sub>20</sub>, nH<sub>2</sub>O (6). Classée parmi les phyllosilicates de type TOT, elle se compose d'une couche octaédrique insérée entre deux couches tétraédriques [29]. Sa capacité d'échange cationique (CEC) se situe entre 60 et 120 méq/100g, ce qui lui permet d'être utilisée efficacement dans les nanocomposites grâce à sa faculté d'échanger des cations et de modifier ses propriétés hydrophiles en organophiles [30]. En termes de gonflement, elle peut séparer ses feuillets jusqu'à une distance interfoliaire de 100 Å sous pression atmosphérique, influencée par les cations présents [31]. Les modifications chimiques telles que l'activation par acide, l'échange de cations et l'intercalation augmentent ses propriétés pour des applications diverses, y compris dans les nanocomposites et le traitement des matériaux [32]. Utilisée dans des domaines variés comme la pharmacie, la cosmétique, l'industrie pétrolière et la dépollution, la montmorillonite trouve de nombreuses applications industrielles [33].



Figure I. 1 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [29].

La montmorillonite a vu son intégration dans les polymères documentée pour la première fois en 1974, mais son exploitation sérieuse n'a commencé qu'au début des années 1990. Deux avancées majeures ont marqué ce renouveau : la synthèse de nanocomposites en polyamide-6 par le groupe de recherche Toyota, qui a considérablement amélioré les propriétés thermiques et mécaniques grâce à la polymérisation in situ du monomère inséré [34], et la découverte par Vaia et al. [35] que le mélange de silicates lamellaires avec des polymères fondus est une méthode à la fois flexible et écologique pour produire des nanocomposites.

Les nanocomposites polymère/argile ont suscité un grand intérêt parmi les industriels et les chercheurs. De nombreuses études ont exploré leurs performances, notamment à travers l'échange d'ions inorganiques contre des cations organiques plus volumineux [36]. En 1976, Unitika Ltd. a présenté les propriétés ignifuges de ces matériaux. Des recherches ultérieures, comme celles de Gilman et al. [37] en 1997 et Dufresne et al. [38] en 2003, ont approfondi cet aspect.

En fonction des constituants utilisés [38], trois types principaux de nanocomposites polymère/argile peuvent être obtenus : **les exfoliés**, où les couches d'argile sont complètement séparées et uniformément dispersées dans le polymère, **les intercalés**, où des chaînes de polymère sont insérées entre les couches d'argile, formant une structure lamellaire ordonnée, et **les microcomposites**, où le polymère ne pénètre pas entre les couches d'argile, créant des phases non miscibles (Figure I. 2) [39].



Figure I. 2 : Différents types de nanocomposites [39].

#### I. 6. 1. 2. Nanocomposites renforcés par des oxydes métalliques

Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) est un minéral abondant dans l'écorce terrestre, majoritairement sous forme de quartz, tridymite ou cristobalite, mais aussi en formes synthétiques. La silice est constituée d'un réseau tridimensionnel d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique liés entre eux par des ponts de type siloxane (Si-O-Si) avec une surface des groupements hydroxyle appelés silanols SiOH. Ses structures peuvent être cristalline, vitreuse ou amorphe [40]. IL présente diverses propriétés physiques, électriques et chimiques. Physiquement, sa surface spécifique varie de 25 à 1000 m²/g, selon sa forme et sa méthode de mesure [41]. La porosité de la silice, essentielle pour sa réactivité, se divise en microporeuse (<2 nm), mésoporeuse (2-50 nm) et macroporeuse (>50 nm), influençant l'accessibilité des silanols de surface [84]. La taille des particules primaires peut aller de quelques nanomètres à 500 nm, formant des agrégats de 1 à 40  $\mu$ m [42]. En termes de viscosité, la silice est utilisée pour augmenter la viscosité des fluides dans des applications comme les peintures et les produits pharmaceutiques [42]. Sa dureté élevée en fait un agent renforçant efficace dans les applications mécaniques [42].

D'un point de vue électrique, la résistivité du quartz dépend du champ électrique, de la température et de la durée du passage du courant. Généralement, la résistivité axiale est plus élevée que la résistivité équatoriale, surtout sur de longues périodes [43]. La conductivité

électrique axiale à 500°C varie entre  $5 \times 10^{-10}$  et  $5 \times 10^{-9}$  ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, avec une conductivité équatoriale essentiellement électronique et une conductivité axiale ionique [44]. Chimiquement, le quartz, forme cristalline du dioxyde de silicium à température ambiante, intègre diverses impuretés dans son réseau ou comme inclusions solides et fluides [45].

Les nanoparticules composites cœur/coquille, également connues sous le nom de nanoparticules modifiées en surface, constituent une catégorie spécifique de nanocomposites. Ces particules comportent un noyau central, généralement constitué de métal ou d'oxyde métallique, entouré de couches externes appelées coques, fabriquées à partir de matériaux organiques tels que des polymères, des molécules organiques ou des agents tensioactifs. Cette architecture permet de combiner les propriétés uniques du noyau avec celles de la coque, offrant ainsi des caractéristiques améliorées telles qu'une meilleure stabilité, une fonctionnalité ciblée ou des capacités de délivrance de médicaments, notamment dans le domaine de la nanomédecine. Ce concept a été exploré à la fin des années 1990, avec des travaux notables de Vollath sur des particules composées d'un noyau d'oxyde métallique et d'une coque organique polymérisable [46].

La fabrication de ces nanocomposites est également prometteuse pour des applications dans les capteurs, la photocatalyse, les systèmes photovoltaïques, la photoluminescence et le photochromisme. La synergie entre les polymères conducteurs et les oxydes métalliques confère aux nanocomposites résultants des fonctionnalités supplémentaires par rapport à leurs matériaux de base individuels [47].

Le composite PANI@SiO<sub>2</sub> illustre l'intégration des caractéristiques de la polyaniline (PANI) et de la silice (SiO<sub>2</sub>) pour créer un matériau avec des propriétés améliorées telles qu'une meilleure stabilité, conductivité électrique et résistance. Les morphologies des composites PANI/SiO<sub>2</sub> peuvent varier en fonction de l'interaction entre les particules de silice et la PANI :

- **Dispersée Aléatoirement** : Les particules de silice sont dispersées dans la matrice de PANI sans orientation spécifique, créant une morphologie désordonnée (Figure I. 3-a) [48].

- **Framboise :** Dans cette configuration, la PANI guide les particules vers sa surface, produisant une structure où les particules sont intégrées dans la matrice de PANI, donnant une apparence de framboise (Figure I. 3-b) [49].

15
**c** - Cœur@Coquille : Les particules de silice guident la formation de la PANI, qui les encapsule complètement pour former une structure cœur@coquille (Figure I. 3-c). Cette morphologie, plus complexe à réaliser, permet de maintenir les propriétés conductrices de la PANI tout en intégrant les particules de silice [50].



Figure I. 3 : Représentation de trois types de morphologie de composites binaires de particules de silice (S) et de PANI (P) [51].

Au début des années 1990, S.P. Armes [52] a développé une méthode pour synthétiser des colloïdes composites SiO<sub>2</sub>@PANI par oxydation chimique de l'aniline en présence de petites particules de silice (environ 20 nm), dans un milieu acide avec un ratio APS/Aniline de 1,25. L'objectif était d'obtenir des composites cœur@coquille, où la silice constitue le noyau et la PANI la coque. Cependant, les composites formés avaient des diamètres beaucoup plus grands (environ  $250 \pm 50$  nm) et adoptaient une structure framboise avec des particules de silice dispersées autour de la PANI, plutôt que la structure cœur@coquille escomptée. Il a été observé que la polymérisation de l'aniline se déroule principalement à la surface des particules de silice, créant des centres d'initiation pour la croissance des chaînes de PANI. Armes a tenté de ralentir la réaction en utilisant de faibles concentrations d'oxydant et de monomère, mais les particules n'ont pas été uniformément recouvertes de PANI.

En 2006, J. Jang [53] a réussi à créer des nanoparticules PANI@SiO<sub>2</sub> avec des diamètres inférieurs à 30 nm et une fine couche de PANI (2 nm) en utilisant une polymérisation à -30 °C dans un système liquide organique/aquéux. Cette méthode a permis d'obtenir des structures cœur@coquille avec des tailles variant de 18 à 130 nm, selon les particules de silice utilisées, et a conduit à une meilleure conductivité électrique.

Les nanoparticules cœur/coquille présentent un grand potentiel pour la thérapie anticancéreuse, permettant un ciblage et une libération de médicaments plus efficaces [50]. Par ailleurs, le composite Polylactide@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distingue par son efficacité dans les applications de séparation magnétique, telles que la purification et le recyclage, grâce aux propriétés magnétiques de l'oxyde de fer [54].

## I. 6. 2. Nanocomposites polymères/matériaux métalliques

Les nanocomposites polymère/métal combinent les caractéristiques de différents éléments et sont actuellement considérés comme des systèmes prometteurs pour des applications avancées [55]. L'incorporation de nanoparticules métalliques dans les polymères a ouvert la voie à une nouvelle génération de matériaux dotés de propriétés électriques, optiques et mécaniques uniques, adaptées pour des utilisations variées comme l'optique [56], la photoimagerie, la conception de capteurs, la catalyse et les revêtements antimicrobiens [57].

La recherche de nouvelles méthodes pour préparer ces nanocomposites polymère/métal a été stimulée par leurs propriétés attractives et leurs applications potentielles. Les nanoparticules métalliques, notamment l'or et l'argent de taille nanométrique, sont particulièrement importantes en raison de leur résonance plasmonique de surface, ce qui permet de contrôler leurs propriétés physiques par ajustement chimique de leur taille et de leur forme [58].

Les nanocomposites polymère/métal peuvent être préparés par deux approches :

- ✓ La première implique une dispersion de nanoparticules métalliques dans une formulation polymérisable, ou dans une matrice polymère. Dans ce cas, la réduction des ions métalliques et la polymérisation se produisent successivement, d'où l'agrégation des nanoparticules qui rend cette procédure de synthèse souvent problématique.
- ✓ Dans la deuxième approche, les nanoparticules sont générées in situ pendant la polymérisation pour éviter l'agglomération. La réaction de polymérisation et la synthèse des nanoparticules qui se font simultanément ont fait l'objet d'études approfondies. Une autre technique consiste à polymériser la matrice autour d'un nanocore métallique en utilisant des ligands chimiquement compatibles [59] ou des structures polymères [60].

#### I. 6. 3. Nanocomposites polymère/carbone

Les nanocharges de carbone comme les nanotubes et le graphène offrent des propriétés exceptionnelles en raison de leur forte résistance mécanique et de leur rapport aspect élevé. Le graphène et ses dérivés sont largement étudiés pour leurs applications potentielles dans des secteurs tels que l'électronique, l'aérospatial, l'automobile, la défense et l'énergie verte, grâce à leur capacité à renforcer significativement les composites polymères. L'intégration efficace du graphène individuel dans les matrices polymères est cruciale pour exploiter pleinement ses propriétés améliorées en termes de performances mécaniques, électriques, thermiques, de perméabilité aux gaz et d'absorption des micro-ondes [61]. Quant aux nanotubes de carbone (CNT), leur conductivité électrique élevée (~106 S/m), leur résistance à la traction élevée (50 GPa) et leur faible densité en font des candidats privilégiés pour divers composites polymères industriels [62].

Il existe trois principaux mécanismes d'interaction de la matrice polymère avec le carbone :

- Interconnexion micro-mécanique.
- liaison chimique entre les nanotubes et la matrice.
- Faible adhérence de van der Waals entre la charge et la matrice.

# I. 7. Caractéristiques des nanocomposites

- Propriétés thermiques : L'incorporation de charges inorganiques comme les argiles ou les oxydes dans les polymères améliore la stabilité thermique et la résistance au feu. Les nanocharges influencent directement la température de dégradation et peuvent également améliorer la tenue au feu en réduisant l'énergie dégagée.
- Propriétés barrière : Les nanocharges améliorent significativement les propriétés de barrière des polymères en réduisant leur perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et à la vapeur d'eau. Elles créent un chemin tortueux pour les molécules gazeuses, retardant leur diffusion.
- **Propriétés mécaniques :** L'ajout de nanocharges peut augmenter la rigidité des polymères et leur module de Young (module d'élasticité) [62], mais l'efficacité dépend de la dispersion et de la distribution des charges. Une bonne dispersion des lamelles d'argile, par exemple, améliore la rigidité sans compromettre la ténacité.
- Propriétés Électriques : Les nanocomposites polymères/oxydes métalliques peuvent améliorer la conductivité électrique et la constante diélectrique. Par exemple, les nanocomposites PANI@TiO<sub>2</sub> présentent une conductivité électrique accrue avec l'augmentation de la concentration en TiO<sub>2</sub> [63].
- **Propriétés Optiques :** Les films composites avec nanoparticules d'oxydes métalliques montrent des propriétés optiques améliorées, telles que l'absorption de lumière UV et

visible. **Par exemple,** les films polymère@ZnO montrent une photoluminescence et une absorption lumineuse améliorées [64].

Propriétés Magnétiques : Les nanoparticules magnétiques intégrées dans des polymères améliorent la réponse magnétique et l'absorption des micro-ondes. Par exemple, les composites PANI@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> présentent un comportement superparamagnétique et une magnétisation de saturation accrue [65].

#### I. 8. Utilisations des nanocomposites polymères

Les nanocomposites polymère/argile présentent plusieurs avantages clés, dont leur légèreté, leur résistance accrue aux contraintes mécaniques et chimiques, ainsi que leur flexibilité de forme. Ils se distinguent également par leur résistance thermique améliorée et leur capacité d'isolation électrique efficace, ce qui les rend particulièrement adaptés à diverses applications industrielles. On les retrouve dans l'industrie automobile pour la fabrication de réservoirs, pare-chocs et panneaux, dans le secteur de la construction pour les sections d'édifices et les panneaux structurels, et dans l'aérospatiale pour des composants haute performance [66]. Ils sont également utilisés dans les domaines de l'électricité et de l'électronique [67], ainsi que dans l'emballage alimentaire [68]. En outre, ces nanocomposites trouvent des applications dans la protection contre la corrosion, les diodes électroluminescentes, et les textiles, où ils améliorent la durabilité et la fonctionnalité [69]. Parallèlement, les nanocomposites hybrides polymères/oxydes métalliques se développent rapidement grâce à leurs propriétés novatrices, permettant des avancées dans des domaines tels que la catalyse, la séparation des gaz, les technologies de détection, ainsi que les applications environnementales et biomédicales, illustrant ainsi leur potentiel étendu pour offrir des solutions prometteuses dans divers secteurs industriels.

## **II.** Adsorption

#### **II.1. Introduction**

La pollution se définit comme toute dégradation nocive de l'environnement, causée par des facteurs naturels comme les volcans ou par des activités humaines telles que l'utilisation de plastiques et de pesticides. Elle impacte l'air, l'eau et le sol, engendrant des problèmes graves comme le réchauffement climatique et l'appauvrissement de la couche d'ozone. Les principales sources incluent les émissions industrielles et les gaz d'échappement pour l'air, les déchets et marées noires pour les milieux maritimes, et les insecticides et déchets solides pour le sol. La pollution peut être organique, provenant de substances à base de carbone et

19

d'hydrogène, ou inorganique, incluant des éléments tels que les nitrates, les phosphates et les métaux lourds. Concernant la pollution de l'eau, l'adsorption se distingue comme une méthode efficace pour éliminer divers contaminants, tels que les pesticides, colorants et métaux lourds comme le cadmium, le plomb et le mercure. Ce procédé est apprécié pour sa rapidité, son coût réduit, et son respect de l'environnement, avec une préférence marquée pour son efficacité et sa faible consommation de produits chimiques [70].

#### II. 2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique réversible d'interface, au cours duquel des molécules de soluté en phase liquide (adsorbats) se fixent sur la surface d'un matériau solide (adsorbant), qu'elle soit interne ou externe. Ce phénomène est influencé par les caractéristiques texturales et structurelles du matériau, telles que le nombre et la forme des pores, ainsi que la nature des groupes fonctionnels présents à la surface.

Le phénomène d'adsorption, illustré dans la figure I. 4, peut impliquer des interactions entre l'adsorbant et les molécules adsorbées ou entre ces molécules elles-mêmes. Ce processus entraîne le transfert de matière depuis la phase liquide ou gazeuse vers la surface solide. La distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique dépend de la nature des liaisons formées et de l'énergie libérée lors de la fixation des molécules.



Figure I. 4: Phénomène d'adsorption [71].

## I. 3. Types d'adsorption

Pour la définition de l'adsorption, la quantité la plus importante à considérer concerne l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions en jeu : la physisorption et la chimisorption.

#### **II. 3. 1. Adsorption physique (physisorption)**

L'adsorption physique se déroule à des températures inférieures au point d'ébullition de l'adsorbat et est généralement réversible [72]. Ce phénomène est dû à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, permettant de maintenir l'électroneutralité sans contact direct des atomes adsorbés avec la surface de l'adsorbant. Les molécules s'adsorbent en multicouches, avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole.

Les liaisons formées sont relativement faibles, assurées par des forces électrostatiques telles que les interactions dipôle, la liaison hydrogène, ou les forces de Van der Waals.

# **II. 3. 2.** Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique se caractérise par la formation de liaisons chimiques spécifiques, telles que des liaisons covalentes ou ioniques, entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique, qui repose sur des forces non spécifiques comme celles de Van der Waals, ce processus entraîne une chaleur d'adsorption élevée, généralement comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [73].

La chimisorption est en général moins réversible que la physisorption, car les molécules sont fortement attachées à la surface. Ce phénomène se produit généralement en une seule couche, car les molécules sont directement liées au solide [74] et ne peuvent pas s'accumuler au-delà de cette monocouche. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est également plus courte que dans le cas de la physisorption. La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique est résumée dans le Tableau I. 1.

Propriété	Adsorption Physique	Adsorption Chimique	
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces	Liaisons fortes (grande affinité	
	de Van der Waals)	adsorbant - adsorbat)	
Température du processus	Relativement faible	Plus élevée	
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal.mol	
Energie mises en jeu	Faible	Elevées	
Etat de surface	Multicouche	Monocouche	
Cinétique	Très rapide	Lente	
Désorption	Très marquée	Difficile	

Tableau I 1 : Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorptionchimique.

## II. 4. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption comporte plusieurs étapes fondamentales. La Figure I. 5 illustre un matériau adsorbant, mettant en évidence les différents domaines où les molécules organiques ou inorganiques peuvent interagir avec le solide [75]. Les étapes du processus de transfert de matière lors de l'adsorption sur un adsorbant poreux sont les suivantes :

- Transfert en phase de solution (Etape 1): Également appelé « transfert de masse », cette étape se produit rapidement après l'introduction de l'adsorbant dans la solution d'adsorbat.
- Diffusion en film (Etape 2): Cette étape se déroule lentement, impliquant le transport des molécules d'adsorbat de la phase liquide vers la surface externe de l'adsorbant à travers une couche ou un film.
- Diffusion intra-particulaire (Etape 3): Les molécules d'adsorbat se déplacent lentement depuis la surface de l'adsorbant dans ses pores, le long des surfaces des parois des pores, ou les deux.
- 4. Fixation par adsorption (Etape 4): Cette étape finale se produit généralement très rapidement.



Figure I. 5 : Schéma illustrant le mécanisme de transport d'un adsorbat à l'intérieur d'un adsorbant poreux [76].

#### II. 5. Paramètres affectant l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés du support et du substrat peuvent impacter le processus d'adsorption, en modifiant la capacité et la cinétique de rétention d'une substance. Les principaux facteurs sont les suivants :

## II. 5. 1. Nature de l'adsorbant

La structure et les caractéristiques de l'adsorbant sont déterminantes pour l'adsorption des composés organiques et inorganiques. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité influencent l'affinité de l'adsorbant pour le soluté [77]. En général, une diminution de la taille des particules améliore l'adsorption, car elle facilite l'accès des composés aux pores de l'adsorbant. Cependant, si les pores sont trop petits par rapport aux molécules du soluté, l'adsorption peut être limitée, même si l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

#### II. 5. 2. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont essentielles pour son adsorption sur un adsorbant solide. La structure moléculaire de l'adsorbat joue un rôle majeur : une structure plus volumineuse peut compliquer sa rétention sur certaines surfaces solides. De plus, la présence simultanée de plusieurs espèces dans la solution peut entraîner une compétition pour les sites d'adsorption, surtout entre espèces ayant des structures similaires [78].

## II. 5. 3. Effet du pH

Le pH est un facteur crucial qui impacte directement le processus d'adsorption ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant. Il influence les charges superficielles de l'adsorbant et le degré d'ionisation des composés acides et basiques. Par conséquent, les taux d'adsorption des polluants peuvent varier en fonction du pH initial de la solution, pouvant ainsi soit améliorer soit diminuer l'efficacité de l'adsorption [79].

#### II. 5. 4. Effet de la concentration initial

Le taux d'adsorption dépend de la concentration initiale du polluant et des sites disponibles sur l'adsorbant. Il diminue lorsque les sites sont saturés et augmente avec la concentration lorsque les sites sont encore libres, favorisant ainsi une meilleure adsorption [77].

#### II. 5. 5. Influence de la température

L'adsorption, qui résulte de diverses interactions à l'interface solide-liquide, peut être exothermique, endothermique ou neutre. La température joue un rôle clé dans ce processus.

Une augmentation de la température favorise les mécanismes de chimisorption, tandis qu'une baisse de température privilégie l'adsorption physique [80].

## **II.6.** Isothermes d'adsorption

Lorsque un adsorbant entre en contact avec un adsorbat, un équilibre thermodynamique s'établit entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et celles présentes dans la phase liquide. Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité d'adsorbat adsorbée sur le solide ( $q_e$  en mg/g) et la concentration de l'adsorbat en solution ( $C_e$  en mg/L) à l'équilibre, à une température donnée.

La capacité d'adsorption d'un adsorbant permet d'évaluer le taux de recouvrement de la surface, d'identifier le type d'adsorption, et de sélectionner l'adsorbant le plus efficace pour la rétention de l'adsorbat [81,82]. Ces informations sont cruciales pour optimiser les processus d'adsorption dans diverses applications industrielles.

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

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \times V}{m} \tag{1}$$

Où

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de soluté (mg/L),

Ce : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L),

qe: Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g),

m : Masse d'adsorbant (g),

V : Volume de la solution (L).

#### II. 7. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes d'adsorption liquide-solide, telle que décrite par Giles et al. (1960) [82], fournit une méthode pour analyser les mécanismes d'adsorption. Elle aide à comprendre la nature des liaisons formées entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, ainsi que la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté à une température donnée. Cette classification se base sur la forme des courbes d'équilibre, qui sont regroupées en quatre principales catégories selon leur pente initiale. La figure I.6 présente une classification des isothermes d'adsorption, comprenant les types S (isotherme sigmoïdal), L (Langmuir), H (haute affinité) et C (partition constante) [84].





## • Isotherme de type C

Les isothermes de type C (partition constante) se distinguent par une répartition stable entre la solution et le substrat jusqu'à atteindre un plateau. La linéarité observée indique que le nombre de sites disponibles reste constant tout au long du processus d'adsorption. Cette constance suggère que les sites actifs se forment progressivement au fur et à mesure de l'adsorption. Ce type d'isotherme apparaît lorsque les molécules de soluté modifient la structure du substrat en ouvrant des pores qui étaient initialement fermés et inaccessibles au solvant.

## • Isotherme de type L

Les isothermes de type L (Langmuir), basées sur le modèle de Langmuir, présentent une courbe concave qui indique une diminution du nombre de sites disponibles à mesure que l'adsorption progresse. Ce modèle est approprié lorsque les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles.

#### • Isotherme de type H

Les isothermes de classe H (haute affinité) se manifestent lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très intenses. Dans ce type d'isotherme, la courbe présente une partie initiale presque verticale, montrant que la quantité d'adsorbat

adsorbée est élevée même à des concentrations très faibles (près de zéro) du soluté dans la solution.

## • Isotherme de type S

Les isothermes de type S, ou sigmoïdales, se caractérisent par une courbe en forme de S avec un point d'inflexion, indiquant la présence de deux mécanismes d'adsorption distincts. Une première couche de soluté est d'abord adsorbée, suivie de l'adsorption de plusieurs couches supplémentaires, souvent favorisée par des forces de Van der Waals qui entraînent l'agglomération des molécules en îlots. Ce phénomène est particulièrement marqué lorsque les molécules de soluté possèdent un seul groupe fonctionnel et sont adsorbées de manière verticale.

#### II. 8. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles des isothermes d'adsorption décrivent la relation entre la quantité d'adsorbat capturée par un adsorbant et sa concentration dans la phase liquide à l'équilibre ( $q_e = f(C_e)$ ). Parmi les modèles les plus courants, on distingue :

#### II. 8. 1. Modèle d'isotherme de Langmuir (couche mono moléculaire)

Le modèle d'isotherme de Langmuir est utilisé pour décrire l'adsorption d'un adsorbat des molécules adsorbées sur la surface du solide. Il suppose que l'adsorption se fait en une seule couche de molécules (Figure I. 7), chaque site d'adsorption sur l'adsorbant pouvant accueillir une seule molécule d'adsorbat. Les sites d'adsorption sont homogènes, ce qui signifie qu'ils ont tous la même affinité pour les molécules d'adsorbat [85], et les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles. La quantité d'adsorption atteint une valeur maximale (q<sub>max</sub>), lorsque la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide atteint un niveau spécifique, appelé concentration de saturation de Langmuir.

La relation entre la quantité d'adsorption  $(q_e)$  et la concentration de l'adsorbat  $(C_e)$  est décrite par l'équation suivante [85] :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{2}$$

Avec :

- K<sub>L</sub> : Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant selon Langmuir (L/ mg),
- C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre l'adsorbat (mg/L),

- q<sub>m</sub>: Capacité d'adsorption maximale (mg/g),
- q<sub>e</sub> : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- C<sub>0</sub>: Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{3}$$

En traçant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  on obtient une droite dont la pente est  $\frac{1}{q_m}$  et l'ordonnée à l'origine est  $\frac{1}{K_L q_m}$  Cette représentation graphique permet de déterminer les deux paramètres d'équilibre, à savoir  $q_m$  et K<sub>L</sub>.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir est le facteur sans dimension R<sub>L</sub>, également appelé intensité d'adsorption. Ce facteur permet d'évaluer si le système de sorption est favorable ou non. Pour l'isotherme de Langmuir, il est calculé selon l'équation suivante :

$$\mathbf{R}_L = \frac{1}{1 + \mathcal{C}_0 K_L} \tag{4}$$

### Tableau I 2 : Valeurs de R<sub>L</sub> et type d'isotherme

Valeurs de R <sub>L</sub>	$R_{L} > 1$	R <sub>L</sub> = 1	$0 < R_L < 1$	$R_L = 0$
Type d'isotherme	Défavorable	Linéaire	Favorable	Irréversible

## I. 8. 2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé pour décrire l'adsorption sur des surfaces avec des sites hétérogènes, où des multicouches peuvent se former (Figure I. 7). Ce modèle est souvent appliqué à l'adsorption chimique de composés organiques sur le charbon actif, surtout à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux usées [86].



Figure I. 7: Modèle d'une monocouche (A) et de multicouches (B) [87].

#### **CHAPITRE I**

Les expressions linéaires de l'isotherme de Freundlich sont présentées par les équations suivantes [88, 89] :

$$q_e = K_F + C_e^{\frac{1}{n}} \tag{5}$$

Avec :

- $K_F$ : Constante de Freundlich (L/g),
- C<sub>e</sub> : Concentration à l'équilibre (g/L),
- qe : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g ),
- 1/n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

En général, des valeurs faibles de 1/n (0,1 < 1/n< 0,5) indiquent une adsorption efficace, tandis que des valeurs plus élevées suggèrent une adsorption modérée (0,5 < 1/n< 1) ou faible (1/n > 1).

On peut déterminer la constante K<sub>F</sub> et le coefficient n en utilisant la forme linéaire suivante:

$$Log q_e = Log K_F + \frac{1}{n} Log C_e$$
(6)

Cette équation représente une droite où la pente est  $\frac{1}{n}$  et l'ordonnée à l'origine est K<sub>R</sub> [90]. Une valeur élevée de K<sub>R</sub> indique un fort pouvoir d'adsorption du solide.

#### II. 8. 3. Modèle d'isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin repose sur l'idée que la chaleur d'adsorption diminue de manière linéaire avec le degré de recouvrement des sites d'adsorption. Cette variation est attribuée soit à l'hétérogénéité de la surface d'adsorption, soit aux interactions entre les molécules adsorbées [91]. Il prend en compte une surface non uniforme et privilégie l'occupation des sites les plus actifs pour l'adsorption [92]. Ce modèle, qui suppose un processus d'adsorption multicouche (Temkin, 1940) [93], ignore les concentrations extrêmement élevées ou faibles de l'adsorbat en phase liquide. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

(7)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} Ln(A_T \cdot C_e) = B Ln(A_T \cdot C_e)$$

Avec :

qe: Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

Ce: Concentration à l'équilibre (mg /L).

b<sub>T</sub> et A<sub>T</sub>: Constantes d'isotherme de Temkin (kJ/mol) et (L/g), respectivement.

- T : Température absolue (K),
- R : Constante des gaz parfait (8.314 J/mol. K).

La forme linéaire de ce modèle est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} LnA_T + \frac{RT}{b_T} LnC_e = BLn(A_T \times C_e)$$
(8)

En traçant Ln (q<sub>e</sub>) en fonction de Ln(C<sub>e</sub>), on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer les valeurs de  $b_T$  et  $A_T$ .

#### II. 8. 4. Modèle d'isotherme de Brunauer- Emmet-Teller (BET)

Le modèle BET (Brunauer-Emmett-Teller), introduit en 1938, est essentiel pour déterminer la surface spécifique des matériaux en utilisant l'adsorption de gaz. Le modèle BET étend le modèle Langmuir en permettant la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées sur une surface solide (Figure 1.8). Il repose sur l'hypothèse que les sites d'adsorption sont uniformément répartis et que deux types d'énergies d'adsorption existent : une pour stabiliser la première couche de molécules adsorbées et une autre pour les couches ultérieures [94].



Figure I. 8 : Modélisation de l'adsorption selon la méthode BET.

L'équation BET calcule la surface spécifique en mesurant le volume de gaz adsorbé à différentes pressions. Bien que ce modèle soit efficace pour les matériaux poreux et les catalyseurs, il peut présenter des limites pour des matériaux plus complexes (Des matériaux à structure irrégulière ou à porosité complexe) en raison de ses hypothèses simplificatrices.

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption sont classées en six types basés sur la forme des courbes d'adsorption et de désorption. La Figure I. 9 montre des boucles d'hystérésis dans diverses isothermes, indiquant la présence de matériaux mésoporeux. L'équation suivante illustre la relation entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre selon le modèle BET :

$$\frac{1}{V_{ads} \times (\frac{P_0}{P} - 1)} = \frac{1}{CV_m} + (\frac{C - 1}{CV_m}) \left(\frac{P_0}{P}\right)$$
(9)

Avec :

V<sub>ads</sub> : Volume d'adsorbat à la pression P,

P : Pression à l'équilibre,

Po : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience,

V<sub>m</sub> : Volume de gaz nécessaire pour former une seule couche sur 1 g d'adsorbant,

C : Constante BET, approximativement déterminée par l'équation suivante :

$$\mathbf{C} = \mathbf{Exp} \, \frac{(\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_L)}{\mathbf{RT}} \tag{10}$$

Ainsi :

E<sub>1</sub> : Chaleur d'adsorption de la première couche.

E<sub>L</sub> : Chaleur de liquéfaction.

R : Constante des gaz parfaits.

En utilisant les valeurs de C et de V<sub>m</sub>, on obtient les isothermes d'adsorption. Cependant, l'équation BET est généralement applicable uniquement dans une plage limitée de pressions relatives (entre 0,05 et 0,1), où les courbes théoriques et expérimentales concordent, car le modèle BET ne prend pas en compte l'hétérogénéité du solide. Selon la relation (9), le tracé de  $\frac{1}{V_{ads} \times (\frac{P_0}{P} - 1)} = f(\frac{P_0}{P})$  donne une droite de la forme y = ax + b, avec une pente  $\left(\frac{C-1}{CV_m}\right)$  et une ordonnée à l'origine $(\frac{1}{CV_m})$ . On peut alors déterminer V<sub>m</sub> et C. Une fois V<sub>m</sub> connu, la surface spécifique(S<sub>BET</sub>) peut être calculée à l'aide de la relation (11) :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot a \cdot N}{M} \tag{11}$$

Avec :

- a : Surface occupée par une molécule de vapeur,
- N : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \times 10^{23}$  /mol),

M : Volume molaire (22,4 L/mol pour les gaz parfaits).



# Figure I. 9: Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide) selon l'IUPAC [94]. II. 9. Modèles cinétique de l'adsorption

Les modèles cinétiques de l'adsorption décrivent comment les substances sont capturées par les surfaces des adsorbants. Ils permettent d'analyser la vitesse et les mécanismes d'adsorption, incluant des approches comme les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudodeuxième ordre et de diffusion intra-particulaire.

#### II. 9. 1. Modèle Pseudo-premier ordre (PPO)

Dans ce modèle, également connu sous le nom de modèle de Lagergren [95], il est supposé que la vitesse de sorption à un instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité adsorbée à cet instant ( $q_t$ ), en (mg/g), avec l'adsor-

ption considérée comme réversible [96]. Ce modèle est souvent utilisé pour des réactions rapides ou des processus d'adsorption dans lesquels la concentration du réactif diminue de manière exponentielle au fil du temps. Les équations représentant les modèles linéaires de pseudo-premier ordre sont les suivantes [95] :

$$\mathbf{q}_{\mathbf{t}} = \mathbf{q}_{\mathbf{e}} \times (\mathbf{1} - \mathbf{e}\mathbf{x}\mathbf{p}^{-\mathbf{K}_{1}.\mathbf{t}}) \tag{12}$$

$$Log(q_t - q_e) = Log(q_e) - \frac{K_1}{2.303}$$
.t (13)

Avec :

qt et qe: Capacité d'adsorption respectivement au temps (t) et à l'équilibre (mg/g).

t : Temps (minutes).

 $K_1$  : Constante de vitesse du modèle de pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

#### II. 9. 2. Modèle Pseudo- deuxième-ordre (PDO)

Le modèle pseudo-second ordre de Ho [97] est un modèle cinétique utilisé pour décrire les processus d'adsorption dans lesquels la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) et la capacité d'adsorption à un instant donné ( $q_i$ ). Ce modèle est particulièrement pertinent pour les systèmes où les mécanismes d'adsorption impliquent des interactions chimiques fortes, telles que des échanges ou des partages d'électrons entre l'adsorbat et l'adsorbant, souvent observés dans la chimisorption.

Le modèle linéaire du pseudo-deuxième ordre est décrit par les équations suivantes [98] :

$$\mathbf{q}_{\mathbf{t}} = \frac{\mathbf{q}_{\mathbf{e}}^2 \times \mathbf{K}_2 \times \mathbf{t}}{\mathbf{1} + \mathbf{q}_{\mathbf{e}} \times \mathbf{K}_2 \times \mathbf{t}} \tag{14}$$

$$\frac{\mathbf{t}}{\mathbf{q}_{\mathbf{t}}} = \left(\frac{1}{\mathbf{q}_{\mathbf{e}}^2 \times \mathbf{K}_2}\right) + \frac{1}{\mathbf{q}_{\mathbf{e}}} \tag{15}$$

Avec :

 $q_e$  et  $q_t$ : Capacité d'adsorption à l'équilibre et à un temps (t) (mg/g),

 $K_2$  : Constante de vitesse du modèle pseudo-deuxième ordre (g/mg·min).

## II. 9. 3. Modèle de diffusion intra-particulaire (DIP)

Le modèle de diffusion intra-particulaire est utilisé pour comprendre les mécanismes d'adsorption et déterminer l'étape limitante du processus. Dans un système solide-liquide, le transfert de l'adsorbat peut être influencé par plusieurs types de diffusion : diffusion externe (film), diffusion de surface, diffusion dans les pores, ou une combinaison de ces processus. L'équation suivante représente la forme linéaire du modèle de diffusion intra-particulaire [99]:

$$\mathbf{q}_{\mathbf{e}} = \mathbf{K}_{\mathbf{dif}} \mathbf{t}^{\mathbf{0.5}} + \mathbf{C} \tag{16}$$

Avec:

 $K_{dif}$  : Constante de vitesse (mg/g.min<sup>-1/2</sup>),

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

On trace d'abord la courbe de  $q_t$  en fonction de t<sup>0.5</sup>. Ensuite, les valeurs de K<sub>dif</sub> et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et l'ordonnée de cette courbe.

#### **II. 10. Etude Thermodynamiques**

L'étude thermodynamique des processus d'adsorption permet de comprendre les aspects énergétiques et les conditions sous lesquelles l'adsorption se produit. Elle analyse les changements d'enthalpie ( $\Delta$ H), d'entropie (( $\Delta$ S) et d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta$ G), pour déterminer si l'adsorption est exothermique ou endothermique, et évaluer l'impact de la température sur l'efficacité du processus. Cette étude aide également à prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les analyses thermodynamiques permettent ainsi d'identifier les mécanismes fondamentaux, la spontanéité des réactions et les conditions optimales pour les applications industrielles.

Ces paramètres peuvent être déterminés en combinant l'équation thermodynamique avec l'équation de Van't Hoff [100, 101] :

$$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{0}} = \Delta \mathbf{H}^{\mathbf{0}} - \mathbf{T} \Delta \mathbf{S}^{\mathbf{0}} \tag{17}$$

$$\Delta G^0 = -RTLnK_d \tag{18}$$

À partir des équations (17) et (18), on peut déduire :

$$LnK_{d} = \left(-\frac{\Delta H^{0}}{R}\right) \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{0}}{R}$$
(19)

Avec :

K<sub>d</sub> : Constante de dissociation d'équilibre de l'extraction (L/g),

 $\Delta H^0$ : Variation de l'enthalpie (kJ/mole),

 $\Delta S^0$ : Variation de l'entropie (kJ/mol.K),

 $\Delta G^0$ : Variation de l'énergie libre de Gibbs (kJ/mole),

R : constante des gaz parfaits (J/mol·K),

T : température en Kelvin.

Le tracé de la courbe de (ln K<sub>d</sub>) en fonction de  $(\frac{1}{r})$  permettra de calculer  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$ .

Il convient de préciser que si la variation de l'enthalpie  $\Delta H^0$  se situe entre 0 et 40 kJ/mol, le processus d'adsorption est généralement considéré comme physique (physisorption). En revanche, lorsque  $\Delta H^0$  dépasse 40 kJ/mol, l'adsorption est considérée comme chimique (chimiosorption) [101]. La valeur de l'enthalpie standard nous indique si le processus d'adsorption est exothermique ( $\Delta H^0 < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^0 > 0$ ) [102].

La valeur de l'entropie standard ( $\Delta S^0$ ) indique le degré de désordre à l'interface solideliquide lors de l'adsorption. Une entropie positive ( $\Delta S^0 > 0$ ) suggère une augmentation du désordre, souvent due à une diffusion plus libre ou une distribution moins ordonnée de l'adsorbat. À l'inverse, une entropie négative ( $\Delta S^0 < 0$ ) reflète une diminution du désordre, indiquant que l'adsorbat est dans un état plus structuré. Ces variations renseignent sur les changements dans l'organisation moléculaire et le comportement dynamique du système pendant l'adsorption. De plus, pour que l'adsorption soit efficace, il est nécessaire que l'énergie libre de Gibbs soit négative.

#### II. 11. Domaines d'application de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène clé dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, offrant des solutions à divers problèmes technologiques et environnementaux. Voici un aperçu des principaux domaines d'application de l'adsorption :

- Traitement de l'eau et des effluents : L'adsorption est essentielle pour purifier l'eau potable en éliminant les contaminants, métaux lourds et produits chimiques, assurant ainsi une eau sûre. Elle est également cruciale dans le traitement des eaux usées, permettant de retirer les polluants des effluents industriels avant leur rejet, ce qui protège les ressources en eau et réduit l'impact environnemental.
- Le raffinage des produits pétroliers : L'adsorption est utilisée pour séparer et purifier les hydrocarbures dans le raffinage du pétrole, éliminant les impuretés et améliorant la qualité des produits finis tels que l'essence et le diesel.

- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air: Dans ces applications, des adsorbants comme le charbon actif ou les zéolites capturent l'humidité, les impuretés, et les mauvaises odeurs de l'air, assurant un environnement plus sain et plus agréable.
- La catalyse : L'adsorption est essentielle dans les réactions catalytiques, où les réactifs se fixent sur le catalyseur, facilitant leur transformation en produits et augmentant ainsi l'efficacité des processus chimiques.
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation: L'adsorption est utilisée pour extraire et récupérer des solvants et de l'alcool des mélanges complexes, améliorant l'efficacité des processus industriels et réduisant les pertes de produits.
- La décoloration des liquides : Des adsorbants comme le charbon actif sont employés pour éliminer les colorants et autres impuretés des liquides, rendant les solutions plus claires et plus purifiées.
- La chromatographie gazeuse : Cette technique repose sur les différences de vitesse d'adsorption de divers composants sur un adsorbant, permettant de séparer et d'analyser les composants d'un mélange gazeux en fonction de leur interaction avec l'adsorbant.

## **III.** Colorants organiques

#### **III. 1. Historique des colorants**

Les colorants ont été largement étudiés dans le contexte de divers aspects de la vie quotidienne, y compris la peinture, la teinture du papier, des peaux et des textiles. Jusqu'au 19 <sup>ième</sup> siècle, les colorants utilisés étaient principalement d'origine naturelle, incluant des pigments inorganiques comme l'oxyde de manganèse (MgO) et l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ainsi que des encres. De plus, l'industrie textile a largement utilisé des colorants naturels organiques, principalement des composés aromatiques d'origine végétale tels que l'alizarine et l'indigo [103].

L'industrie des colorants synthétiques a été fondée en 1856 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin a découvert la première teinture synthétique, le mauve, en tentant de synthétiser de la quinine artificielle pour traiter la malaria. Perkin a breveté sa découverte et a mis en place une chaîne de production. La découverte de la structure du benzène en 1865 par Kékulé a stimulé le développement de nouveaux colorants synthétiques, qui ont progressivement remplacé les colorants naturels au début du 20<sup>ème</sup> siècle [104]. Aujourd'hui, les colorants synthétiques constituent une vaste catégorie de composés chimiques organiques présents dans presque tous les aspects de la vie quotidienne. La production mondiale de ces colorants atteint environ 700 000 tonnes par an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans les effluents durant leur fabrication et application [99,100]. Environ 8000 types de colorants synthétiques sont répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales, chaque colorant étant identifié par un code spécifiant sa classe, sa nuance et son numéro (par exemple : CI Acid Orange 7) [105].

#### III. 2. Définition des colorants

Un colorant est un produit capable de teindre une substance de manière durable. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber la lumière dans le spectre visible (380 - 750 nm). La couleur perçue d'un objet résulte de l'absorption sélective de certaines longueurs d'onde de la lumière par des groupes d'atomes appelés chromophores. Ces chromophores transforment la lumière blanche en couleur par réflexion, transmission ou diffusion. La molécule colorante elle-même est appelée chromogène. Plus le chromophore est capable de céder des électrons, plus la couleur est intense [106]. Les colorants se distinguent par leur structure chimique, qu'elle soit organique ou inorganique, ainsi que par leur origine, naturelle ou synthétique.

## III. 3. Structure des colorants

La structure chimique joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. Généralement, les colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Un colorant est constitué de deux types de groupements : les chromophores, responsables de la couleur, et les auxochromes, qui facilitent la fixation du colorant [107].

## Groupement chromophore

Le chromophore est responsable de l'absorption importante de la lumière dans le domaine visible ou ultraviolet et détermine la couleur du composé. Les principaux chromophores pour les colorants organiques incluent l'azobenzène, le triphénylméthane et l'anthraquinone [107]. Ils sont généralement constitués de groupes aromatiques conjugués, comportant des liaisons  $\pi$ , ou de complexes de métaux de transition [106].

36

## Groupement auxochrome

L'auxochrome est un groupement qui influence l'intensité de la couleur en déplaçant l'absorption vers des longueurs d'onde plus longues dans le domaine visible. Il améliore également la fixation du colorant sur le support [106, 107]. Le tableau I.3 présente les différents groupements chromophores classés par leur intensité décroissante.

Tableau I. 3 : Principaux g	roupements chromophores of	et auxochromes class	sés par
intensité croissante [108].			

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants diffèrent par leurs combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [106].

Les colorants sont constitués de groupes chromophores et auxochromes, associés à des structures aromatiques conjuguées comme les cycles benzéniques. L'ajout de noyaux aromatiques étend le système conjugué, réduisant l'énergie des liaisons  $\pi$  et augmentant l'absorption des grandes longueurs d'onde, ce qui donne des couleurs plus foncées [109].

Les colorants sont des composés capables d'appliquer des couleurs sur divers matériaux tels que les produits cosmétiques, le papier, les médicaments, le cuir, les fourrures, les cires, les plastiques et les textiles [110], par des liaisons physiques ou chimiques. La couleur produite par un colorant est due à la présence de chromophores, qui assurent l'affinité du colorant avec le substrat, et d'auxochromes, qui intensifient la couleur. Ces colorants possèdent souvent des structures aromatiques issues de divers hydrocarbures comme le benzène, le toluène, le naphtalène, l'anthracène et le xylène [111]. Ils proviennent de deux

grandes catégories : les sources naturelles, incluant les plantes, certains insectes, animaux et minéraux, et les sources synthétiques, fabriquées à partir de diverses molécules organiques [112].

## > Groupe solubilisant

Il augmente la solubilité du colorant, permettant ainsi son application en milieu aqueux.

## **III. 4. Classification des colorants**

La classification des colorants est essentielle en raison de l'expansion de leur production mondiale. Le Colour Index est le système principal utilisé pour organiser les colorants synthétiques, répartis sous diverses dénominations commerciales. Ce système se divise en deux parties : l'une concerne le mode d'utilisation et d'application des colorants, et l'autre leurs structures chimiques. Chaque colorant est identifié par un code indiquant sa classe, sa couleur et son numéro d'ordre [113]. La classification couvre les groupements chromophores (comme les colorants azoïques et anthraquinones), les applications industrielles, ainsi que les charges ioniques et la solubilité des colorants.

## **III. 4. 1. Classification chimique**

La classification des colorants basée sur leur structure chimique est déterminée par la nature du groupe chromophore (voir Tableau I. 3).

• Colorants azoïques : Les colorants dits "azoïques" se distinguent par la présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-), qui relie deux groupements alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques ou non (azoïque symétrique ou dissymétrique). Ces colorants sont souvent basés sur le squelette de l'azobenzène et comprennent des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques reliés par le groupe chromophore azo [114].

• Colorants anthraquinoniques : C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus répandue après les colorants azoïques, représentant environ 20 à 25 % du marché des colorants textiles. Leur structure de base est dérivée de l'anthraquinone, avec une formule générale issue de l'anthracène. Le chromophore de ces colorants est un noyau quinonique, auquel peuvent se fixer des groupes hydroxyles ou amines [114].

• Colorants indigoïdes : Le nom "indigoïdes" est dérivé de l'indigo, dont ces colorants sont des homologues. Les variantes séléniées, soufrées et oxygénées du bleu indigo entraînent des

effets hypsochromes significatifs, produisant des couleurs allant de l'orange au turquoise [115].

• Colorants xanthènes : Les colorants xanthènes, dérivés de la fluorescéine halogénée, possèdent une fluorescence intense. Ils sont bien établis comme marqueurs dans les accidents maritimes et traceurs pour les rivières souterraines. De plus, ils sont utilisés dans les secteurs alimentaire, cosmétique, textile et d'impression [116].

• Colorants métallifères (colorants phtalocyanines) : Ces colorants sont constitués de quatre groupements phtalimides associés à un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être lié à une ou deux molécules de colorant, formant ainsi des complexes métallifères. Ils permettent de teindre des fibres telles que la laine, la soie et le polyamide en nuances très résistantes. Par rapport aux colorants à mordants, leur utilisation simplifie le processus de teinture, car une étape du traitement a déjà été effectuée lors de la fabrication du colorant. Ces colorants sont obtenus par la réaction du dicyanobenzène avec un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [117].

• Colorants nitres et nitrosés : Cette classe de colorants, bien que relativement ancienne et peu nombreuse, est encore en usage aujourd'hui. Leur coût modéré, dû à la simplicité de leur structure moléculaire, contribue à leur maintien sur le marché. Cette structure est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho par rapport à un groupement électro-donneur tel qu'un hydroxyle ou des groupes aminés [117].

• Colorants triphénylméthanes : Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane où les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, dont au moins un porte un atome d'oxygène ou d'azote en position para par rapport au carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues forment la base des hydrocarbures à partir desquels dérivent une série de colorants [107].



Figure I. 10: Classification des colorants selon leur structure chimique.

## III. 4. 2. Classification tinctoriale

La classification des colorants selon leur fonction tinctoriale est basée sur la nature du groupe auxochrome, qui influence le type de liaison entre le colorant et le substrat. Elle comprend les familles suivantes :

• Colorants acides ou anioniques : Comme leur nom l'indique, ces colorants sont des "acides", car leur structure moléculaire contient une ou plusieurs fonctions acides (SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> et COOH). Ces groupes acides confèrent aux colorants une solubilité dans l'eau et une affinité particulière pour les fibres ayant des fonctions basiques, telles que les polyamides.

• Colorants basiques ou cationiques : Les colorants basiques, ou cationiques, sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils établissent des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. Ces colorants sont

capables de teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques [118]. Un exemple notable est le Bleu Capri, connu pour ses teintes très brillantes [119].

• Colorants développés ou azoïques insolubles : Les colorants développés, également appelés naphtol, sont appliqués directement sur la fibre textile. Le processus commence par l'imprégnation du tissu avec une solution de naphtol ou de copulant, dont les précurseurs sont assez petits pour pénétrer les pores des fibres. Ensuite, le tissu est traité avec une solution de sel de diazonium, ce qui déclenche la réaction de copulation et permet la formation immédiate du colorant azoïque. Étant donné que le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants sont principalement utilisés pour les fibres cellulosiques, bien qu'il soit possible de teindre d'autres types de fibres en ajustant le procédé.

• Colorants de cuve : Les colorants de cuve sont des pigments insolubles dans l'eau, appliqués sur les fibres après avoir été convertis en leuco-dérivés par réduction alcaline. Le processus de teinture se termine par la réoxydation du colorant sous sa forme insoluble originale. Lorsqu'un colorant de cuve est exposé à un réducteur comme le dithionite de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), il se transforme en un leuco-dérivé incolore et soluble dans l'eau. Ces colorants, qui comprennent les anthraquinones et les indigoïdes, sont réputés pour leur grande résistance, ce qui les rend parmi les plus importants dans le domaine des colorants synthétiques [120].

• Colorants réactifs : Les colorants réactifs, principalement issus des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, sont dotés de groupes chromophores spécifiques. Leur nom provient de leur fonction chimique réactive, telle que les groupes triazinique ou vinylsulfone, qui établit une liaison covalente solide avec les fibres. Solubles dans l'eau, ces colorants sont principalement utilisés pour teindre le coton, et parfois la laine et les polyamides [121].

• Colorants directs ou substantifs : Les colorants directs sont caractérisés par leur capacité à former des charges électrostatiques, positives ou négatives, qui sont attirées par les charges des fibres. Ils sont particulièrement efficaces pour teindre les fibres cellulosiques en raison de leur structure moléculaire plane, ce qui permet une bonne affinité sans nécessiter l'application de mordant [107].

• Colorants à mordants : Cette classe de colorants nécessite un traitement préalable de la fibre avec un mordant, qui sert à fixer le colorant. Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel qui réagit intensément avec un sel d'aluminium, de

chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer, formant des complexes colorés avec le textile [122].

• Colorants dispersés ou pigmentaires : Les colorants dispersés, également connus sous le nom de plastosolubles, sont des composés organiques non ioniques presque insolubles dans l'eau. Ils se présentent sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture et sont principalement utilisés pour teindre des fibres hydrophobes comme les polyamides et les polyesters. Ces colorants, qui offrent une large gamme de nuances, nécessitent l'ajout de co-solvants et d'agents tensioactifs pour améliorer leur dispersion dans l'eau. Leur absorption lente par les fibres requiert des conditions de température et de pression élevées [123].

• Colorants au soufre : Les colorants au soufre, qui sont insolubles dans l'eau, sont appliqués sous forme de dérivés solubles après réduction au sulfure de sodium. Ils sont principalement utilisés pour teindre le coton en teintes foncées. Ces colorants sont obtenus par réaction du soufre avec divers composés organiques, tels que des amines aromatiques, des dérivés nitrés et des phénols, ainsi que des noyaux hétérocycliques souvent azotés. Ils incluent des colorants à masse molaire variable, comme le bleu de béthylène [124].

• Colorants thiazines : Les colorants thiazines, similaires aux colorants oxazines mais avec un atome d'oxygène remplaçant le soufre dans l'anneau hétérocyclique, possèdent un noyau phenazonium comme chromophore et des groupes aminés comme auxochromes. Ils offrent une gamme de couleurs allant du vert au bleu et sont stables à la lumière. Utilisés dans divers domaines comme le textile, la médecine, la pharmacie et la biologie, ils servent notamment d'antihistaminiques, tranquillisants, insecticides, photosensibilisateurs, et agents antimicrobiens. Parmi eux, le bleu de méthylène est le plus notable [125].

# III. 5. Colorants et leurs effets sur l'environnement

Les préoccupations environnementales majeures liées à l'industrie textile se concentrent principalement sur les rejets de colorants dans les eaux. Même à des concentrations très faibles (< 1 mg.L<sup>-1</sup>), ces colorants sont visibles dans l'eau, contribuant ainsi à la pollution par les eaux usées contenant des résidus colorants [126]. Le déversement de ces eaux usées dans l'environnement engendre une pollution significative et perturbe les écosystèmes. Les substances chimiques s'accumulent dans les organismes si ceux-ci ne possèdent pas de mécanismes pour les éliminer, ce qui peut conduire à des niveaux toxiques élevés, notamment chez les espèces situées en haut de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, avec des

concentrations pouvant être jusqu'à cent mille fois supérieures aux niveaux initiaux dans l'eau [127].

# IV. Colorants cationiques appliqués

#### IV. 1. Colorant Bleu de Méthylène (BM)

#### IV. 1. 1. Généralité

Le bleu de méthylène (BM) a été synthétisé pour la première fois par Caro en 1876 en tant que colorant dérivé de l'aniline pour les textiles [128]. Grâce à ses propriétés physicochimiques exceptionnelles, il est devenu le premier médicament synthétique en médecine, utilisé pour traiter le paludisme, la psychose et, au milieu du XXe siècle, comme précurseur dans le développement des antipsychotiques phénothiazines. Depuis les années 1980, il a été étudié pour le trouble bipolaire et les troubles neurodégénératifs.

L'évolution du BM, depuis son utilisation comme colorant jusqu'à son application thérapeutique, illustre comment un médicament peut changer de rôle grâce à des observations attentives, des besoins cliniques, des découvertes fortuites et la convergence de diverses disciplines [129].

## IV. 1. 2. Structure

Le bleu de méthylène (chlorure de 3,7bis(diméthylamino)-phénazathionium, aussi connu sous le nom de chlorure de tétraméthylthionine) est un composé chimique aromatique hétérocyclique avec la formule moléculaire (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, 3H<sub>2</sub>O).



Figure I. 11: Couleur du Bleu de Méthylène.

Il est également répertorié sous l'index des couleurs comme C.I. Basic Blue 9 ou C.I. 52015. Classé parmi les colorants thiazines, il est un colorant cationique, anciennement connu sous le nom de colorant basique, et est utilisé principalement pour teindre la laine. Il peut également être appliqué sur le coton, ainsi que sur certains polyamides et polyester modifiés [118]. En tant que colorant, le bleu de méthylène apparaît comme un bleu profond lorsqu'il est oxydé, tandis qu'il devient incolore dans sa forme réduite (bleu de leucométhylène). Ce colorant forme un système d'oxydoréduction réversible avec un équilibre entre ses formes oxydée (BM<sup>+</sup>) et réduite (BMH) [130]. La Figure I.12. illustre les deux formes du bleu de méthylène : la forme oxydée bleue et la forme réduite incolore.





#### IV. 2. 1. Généralité

Le vert de malachite a été synthétisé pour la première fois en 1876 par August W. Hofmann [131]. Rapidement, il s'est imposé dans l'industrie textile en raison de sa couleur vive et stable, et a été utilisé pour teindre la laine, le coton et la soie. Au début du XXe siècle, il a trouvé une nouvelle application en aquaculture, où il a été employé pour traiter les infections parasitaires et fongiques chez les poissons. Cependant, des recherches ultérieures ont révélé sa toxicité pour les poissons et ses risques pour la santé humaine, y compris ses propriétés cancérigènes et mutagènes. En conséquence, à partir des années 1990, de nombreux pays, y compris ceux de l'Union Européenne, ont interdit son utilisation en aquaculture afin de protéger l'environnement et la santé publique.

#### IV. 2. 2. Structure

Le vert de malachite (VM) (4-[(4diméthylaminophényl)-phényl-méthyl]-*N,N*-diméthyl-aniline) est un colorant cationique synthétique sous forme de poudre cristalline verte, appartenant au groupe des colorants basiques et classé parmi les triarylméthanes.



Figure I. 13 : Couleur du Vert de Malachite.

Sa structure chimique comprend trois cycles benzéniques liés à un atome de carbone central, avec un groupe ammonium (NH<sup>+</sup>) chargé positivement, conférant au colorant ses propriétés cationiques. Il se distingue par sa couleur vive et sa solubilité dans l'eau, même à faibles concentrations [132]. La formule moléculaire du vert de malachite est ( $C_{23}H_{25}ClN_2$ ), représentant la disposition des groupes fonctionnels et des cycles benzéniques. Sa structure est illustrée dans la Figure I. 13.

Le vert de malachite est également un indicateur coloré de pH notable. Il présente deux plages de changement de couleur : une dans des environnements fortement acides, avec un pH variant de 0,2 à 1,8, et une autre dans des milieux très basiques, avec un pH allant de 11,5 à 13,2. Au-delà d'un pH de 13,2, la solution devient incolore et développe un goût légèrement amer.

Couleur du vert	forme acide jaune	forme classique	forme basique
de malachite		bleu-vert	incolore
zone de virage de	0,2 - 1,8	11,5 – 13,2	≥13,2
РН			

Tableau I 4 : Couleur du vert malachite en fonction du pH.

#### IV. 3. Toxicité des Colorants BM et VM: Effets sur la Santé et l'Environnement

Le bleu de méthylène (BM), largement utilisé dans l'industrie, présente des dangers considérables lorsqu'il est libéré dans les milieux aquatiques. Ce composé est à la fois toxique, cancérigène [133] et non biodégradable [134], ce qui constitue une menace significative pour la santé humaine et l'environnement.

D'un point de vue toxicologique, la toxicité de BM est directement liée à un excès important par rapport aux doses prescrites [135]. Une exposition à ce produit peut entraîner plusieurs effets néfastes : une irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux en cas d'exposition externe ; des difficultés respiratoires, accompagnées d'une respiration rapide et d'une augmentation de la fréquence cardiaque en cas d'inhalation ; et des troubles gastrointestinaux, tels que l'irritation, les nausées, la transpiration excessive, des confusions mentales, la cyanose, et la nécrose des tissus en cas d'ingestion. En outre, une dose élevée peut provoquer des douleurs thoraciques, une dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, de l'hypertension et même une coloration anormale de la peau [135]. Le vert de malachite est un colorant cationique persistant, toxique, cancérigène et mutagène, dont la toxicité a été largement documentée. Sharma et al. [136] ont observé des changements morphologiques et cellulaires ainsi qu'une toxicité génétique sur la micro-algue Chlorella. Srivastava et al. [137] ont signalé des problèmes respiratoires, des maladies hépatiques et une augmentation de l'activité chez le poisson-chat Heteropneustes fossilis. Ces résultats montrent l'impact nocif du vert de malachite sur la croissance et le développement des cellules végétales et animales. En conséquence, son utilisation dans l'aquaculture a été interdite dans plusieurs pays, mais il reste en usage dans l'industrie alimentaire en raison de son faible coût et de sa disponibilité [138, 139]. Concernant la santé humaine, bien que la mortalité due à une exposition aiguë soit faible, la consommation orale de ce colorant peut entraîner des effets néfastes sur le tube digestif et le foie, ainsi que des réactions allergiques, dermatologiques, et des irritations des voies respiratoires et des yeux [140]. Lors du festival des couleurs de Holi en Inde, des études ont révélé que le vert de malachite dans les poudres colorées peut provoquer des irritations oculaires dangereuses, menaçant la vision [141].

#### IV. 4. Élimination du Colorant BM et VM

Les adsorbants idéaux pour éliminer les colorants comme le bleu de méthylène (BM) et le vert de malachite (VM) doivent présenter une grande capacité d'adsorption, une rapidité d'action, un coût abordable, une non-toxicité, ainsi qu'une facilité de séparation et de réutilisation. Les matériaux couramment utilisés incluent le charbon actif, les argiles, les biosorbents, les déchets agricoles, le graphène, les polymères, les oxydes métalliques et les sous-produits industriels [142]. Cependant, les études négligent souvent des aspects cruciaux tels que le coût total, le transport, la disponibilité, et la durée de vie des adsorbants.

Pour concevoir des adsorbants performants, il est essentiel de créer des matériaux avec des propriétés physiques et chimiques optimales. Les composites, qui combinent plusieurs matériaux, jouent un rôle clé en améliorant les caractéristiques des adsorbants individuels.

Deux méthodes principales sont utilisées pour fabriquer ces composites : le mélange physique (agitation magnétique, ultrasonication, broyage à billes) [143] et le mélange chimique (procédés sol-gel, réaction in situ) [144]. Ces techniques permettent de renforcer les propriétés des adsorbants pour une gestion plus efficace des polluants.

Les adsorbants argileux sont populaires en raison de leur disponibilité et de leur faible coût. Toutefois, leur efficacité peut être limitée par leur porosité et leur surface spécifique, surtout face à une variété de polluants [145]. Des méthodes de modification telles que le

traitement alcalin, l'activation acide, et l'intercalation de polymères ont permis de développer des matériaux hybrides avec des performances améliorées. Les composites d'argile, intégrant des matériaux comme le charbon, le biochar, les polymères ou les oxydes métalliques, montrent des performances accrues et offrent des solutions plus efficaces pour le traitement des eaux usées [146].

Les adsorbants à base d'oxydes métalliques sont recherchés pour leurs propriétés telles que la photocatalyse, le magnétisme, et leur grande surface spécifique. Les oxydes comme TiO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont efficaces pour dégrader et éliminer les contaminants, mais peuvent souffrir de problèmes de stabilité à long terme et de séparation après utilisation. Les composites à base d'oxydes métalliques, en combinaison avec des matériaux comme les polymères, le charbon ou les argiles, améliorent ces propriétés et offrent des solutions plus efficaces pour le traitement des polluants [147].

#### IV. 4. 1. Bleu de Méthylène (BM)

Le tableau I. 5 présente divers composites adsorbants utilisés pour l'élimination du bleu de méthylène (BM), en prenant en compte des paramètres comme le pH, le temps de contact et la quantité d'adsorbant.

Mu et al. [148] ont préparé et caractérisé un nanocomposite de polyaniline, d'argile et de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Leur étude a révélé une capacité d'adsorption monomoléculaire de 184,50 mg/g, obtenue à une concentration de l'adsorbant de 100 mol/L et à un pH optimal de 6,3. Le nanocomposite a également montré une capacité d'adsorption effective de 99,3 mg/g pour le BM, mettant en évidence son potentiel élevé pour le traitement des eaux contaminées par des colorants, avec une température de 25 °C.

Eskizeybek et al. [149] ont développé un nanocomposite de polyaniline/ZnO pour la dégradation du bleu de méthylène (BM). Ce nanocomposite présente une capacité d'adsorption maximale de 50 mg/g, avec un équilibre atteint en 90 minutes à un pH optimal de 6. En photocatalyse, il montre une grande efficacité sous UV pour la dégradation du BM, bien que son efficacité soit réduite sous lumière naturelle. L'étude souligne la synergie entre la polyaniline et l'oxyde de zinc, améliorant les performances photocatalytiques et offrant un potentiel prometteur pour le traitement des eaux contaminées.

Wang. N et al. [150] ont préparé le composite PANI@TiO<sub>2</sub> par polymérisation oxydative chimique et l'ont évalué pour l'adsorption du bleu de méthylène (MB), atteignant une capacité

maximale de 458,10 mg/g. L'adsorption du MB sur TiO<sub>2</sub> se fait principalement par physisorption multicouche via les groupes hydroxyle et carboxyle, tandis que sur PANI, elle implique des interactions chimiques, telles que les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et  $\pi$ - $\pi$ . Cette synergie entre PANI et TiO<sub>2</sub> rend le composite très efficace pour l'adsorption des colorants cationiques et potentiellement pour d'autres polluants.

La Figure I. 14. présente un schéma illustrant l'adsorption du MB sur le PANI@TiO2.



Figure I. 14 : Schéma illustrant l'adsorption du BM sur le PANI@TiO2 [150].

Tableau I 5 : Présente les différents adsorbants composites utilisés pour éliminer le	e
colorant bleu de méthylène (BM).	

Adsorbant composite	Surface	Conditions	Capacité	Références
	spécifique	expérimentales	d'adsorption	
	$(m^2/g)$	optimales	(mg/g)	
PANI@ZnO	40,84	150mg/L ,10mg, 298 K,	59.23	[151]
		pH=5.0,	(76.48 %)	
		2 h		
PANI@ZnO-SiO <sub>2</sub>	108	100mg/L, 50mg, 4 h	71.19	[152]
PANI@zirconium (IV)/		9.6mol/l, 298K	2.85	[153]
silicophosphate	-			
PANI-algues-ZnO		25mg/L, 50mg, 305K,	20.55	[154]
	-	PH=7		
PolyPyrrole@SiO <sub>2</sub>	46.77	2.0 g/L, 298K, PH=13	91.86	[155]
PANI-SDS @ SiO <sub>2</sub>	23.32	0,02g, PH=6, 303K	24.9	[156]

## IV. 4. 2. Vert de Malachite (VM)

Le tableau I. 6 présente les différents adsorbants composites utilisés pour éliminer le colorant vert de malachite.

Hussain et al. [157] ont défini les nanocomposites comme des matériaux constitus d'au moins deux phases, dont l'une est dispersée dans l'autre, appelée matrice, formant un réseau tridimensionnel. Wang et al. [158] ont développé des nanocomposites magnétiques de  $\beta$  - cyclodextrine-oxyde de graphène (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\beta$ -CD/GO) pour l'adsorption du colorant VM. L'oxyde de graphène, avec ses nombreux groupes hydrophiles, a montré une bonne capacité d'adsorption, bien que sa séparation du liquide soit complexe. Pour faciliter cette séparation, un adsorbant magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a été intégré, et la  $\beta$  -CD a été ajoutée pour créer une cavité interne hydrophobe et un extérieur hydrophile, améliorant ainsi l'efficacité d'adsorption. Les résultats ont révélé une capacité d'adsorption maximale de 156,7 mg/g pour le VM, avec un équilibre atteint après 120 minutes et une adsorption suivant le modèle de Freundlich. Les propriétés magnétiques du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ $\beta$ -CD/GO ont également facilité la séparation du colorant.

Adsorbant composite	Surface	Conditions	Capacité	Références
	spécifique	expérimentales	d'adsorption	
	$(m^2/g)$	optimales	( <b>mg/g</b> )	
charbon actif @ ZnO	603	0.005 g PH=7, 30	322.58	[159]
		min		
PANI @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	0.01g PH= 7, 4 h	240.0	[160]
perles de cellulose @ GO	-	0.1g, PH=7.0, 12h	30.09	[161]
(oxyde de graphène)				
polyacrylamide@bentonite	-	2.0g/L,PH=5 - 8,	656.50	[162]
		1h	(µmol/ g)	
Apple seed@bentonite	153.2	pH=2, 30min	706,72	[163]
SDS@CTAB-Mt	78.75	1g/L- pH=7,	1021,45	[164]
		60min-298K		
PANI@NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	5 g/L, PH=7, 240	4,09 mg g <sup>-1</sup>	[165]
(ferrite de nickel)		min		

 Tableau I 6 : Présente les différents adsorbants composites utilisés pour éliminer le colorant vert de malachite (VM).

# V. Applications des Colorants

Les colorants sont largement utilisés dans divers domaines en raison de leurs capacités à ajouter de la couleur et à améliorer l'apparence des produits. Dans l'industrie textile, ils sont essentiels pour teindre les tissus comme le coton, la laine et la soie, ainsi que pour l'impression textile [166]. En alimentation, les colorants jouent un rôle crucial en rendant les produits alimentaires plus attrayants et en augmentant leur acceptabilité [167]. Dans le secteur des cosmétiques, les colorants sont utilisés dans des produits tels que le maquillage et les soins de la peau pour améliorer leur aspect visuel [168]. L'industrie du papier utilise des colorants pour produire des papiers colorés destinés aux emballages et aux arts [169]. En plasturgie, les colorants sont intégrés dans les plastiques et les polymères pour des applications variées, allant des produits de consommation aux composants industriels [170].

Les colorants sont également essentiels dans l'industrie pharmaceutique pour différencier les médicaments et faciliter leur identification [171]. En impression, les encres colorées sont utilisées pour imprimer des textes et des images sur divers supports [172]. De plus, les colorants sont incorporés dans les peintures et les revêtements pour créer des finitions esthétiques sur une variété de surfaces [173]. Enfin, dans le domaine médical, les colorants vitaux sont utilisés pour la microscopie et les tests diagnostiques, permettant une visualisation détaillée des structures cellulaires et tissulaires [174]. Ces applications illustrent l'importance des colorants dans de nombreux aspects de la vie quotidienne et industrielle.

# VI. Références Bibliographiques

- 1. A.B. Morgan, J. Gilman, Polymer-clay nanocomposites: Design and application of multi-functional materials, Materials Matters, 2 (2007) 20-25.
- 2. N. Thi Thanh Van, Elaboration de mousse nanocomposites polystyrène/silicates lamellaire en milieu supercritique, PhD Thesis, INSA Lyon, France (2007).
- 3. A.P. Mouritz, A.G. Gibson, Fire properties of polymer composite materials, Springer (2006).
- 4. C. Sanchez, F. Ribot, Design of hybrid organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry, New Journal of Chemistry, 18 (1994) 1007-1047.
- 5. M. Chainey, J. Hearn, M.C. Wilkinson, Kinetics of the surfactant-free emulsion polymerization of styrene: Application of quantitative theories to the post-nucleation stage, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 25 (1987) 505-518.
- 6. P. Espiard, Encapsulation de silices colloidales par polymérisation en émulsion: latex filmogènes, PhD Thesis, University of Lyon 1 (1992).
- 7. E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Virgier, J. Varlet, Polymer, 42 (2001) 8759-8768.
- 8. J.W. Gilman, Applied Clay Science, 15 (1999) 31-49.
- 9. X. Devaux, Nanocomposites à matrice céramique. Systèmes alumine-métaux de transition (fer, chrome) et alumine-alliages fer-chrome, PhD Thesis, University of Toulouse 3 (1991).
- 10. M. Zhi Rong, M. Qiu Zhang, G. Shi, Q. Long Ji, B. Wetzel, K. Friedrich, Graft tribology, Tribology International, 36 (2003) 697-707.
- 11. I.Y. Jeon, J.B. Baek, Materials, 3 (2010) 3654-3674.
- 12. P.K. Jal, S. Patel, B.K. Mishra, Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, Talanta, 62 (2004) 1005-1028.
- 13. R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment, Macromolecules, 30 (1997) 8000-8009.
- 14. A. Boumeftah, A. Belmokhtar, A. Benyoucef, Polymer/Carbon Nanocomposites: Synthesis, Properties, and Application in Solar Energy, in Advances in Nanocomposite Materials for Environmental and Energy Harvesting Applications, Springer, Cham (2022) 795-816.
- 15. A. Okada, A. Usuki, Materials Science and Engineering C, 3 (1995) 109-115.
- 16. J.W. Gilman, Applied Clay Science, 15 (1999) 31-49.
- M. Knite, V. Teteris, B. Polyakov, D. Erts, Materials Science and Engineering C, 19 (2002) 15-19.
- Y.A. Barnakov, B.L. Scott, V. Golub, L. Kelly, V. Reddy, K.L. Stokes, Journal of Physical Chemistry Solids, 65 (2004) 1005-1010.
- 19. J.-C. Dubois, P. Michel, Technique et Ingénierie, vol. E1860, juin 1993.
- 20. S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères (2e éd.), Dunod, 2012.
- 21. W. Runge, Journal de Chimie Pratique, 6 (1834) 343-358.
- 22. G. Green, E. Woodhead, Journal of the Chemical Society, Transactions, 97 (1910) 2388-2403.
- 23. P. Fabry, C. Gondran, Capteurs électrochimiques: fonctionnement, utilisation, conception: chimie, physique, mesure: cours et exercices corrigés, Ellipses, 2008.
- 24. J. Rodríguez, J. Carriazo, P. Corredor, R. Molina, S. Moreno, et al., Revista Colombiana de Química, 37 (2008) 337-353.
- 25. J. Yano, S. Yamasaki, Synthetic Metals, 102 (1999) 1157.
- 26. G. Cainelli, F. Manescalchi, Synthesis, 11 (1975) 723-724.
- 27. C. Abdelouahab, Analusis, 16 (1988) 292-299.
- 28. L. Scrano, Thèse de doctorat européen (chimie industrielle), 1997.
- 29. N. Clauer, S. Chaudhuri, Clays in Crustal Environments, 180 (1995) 2.
- 30. B. Chen, J. R. Evans, H. C. Greenwell, P. Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowden, A. Whiting, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 568-594.
- 31. T. D. Fornes, D. R. Paul, Polymer, 44 (2003) 4993-5013.
- 32. K. A. Carrado, P. Komadel, Elements, 5 (2009) 111-116.
- 33. A. B. Morgan, J. Gilman, Polymer-clay nanocomposites: Design and application of multi-functional materials, Materials Matters, 2 (2007) 20-25.
- 34. K. Yano, A. Usuki, A. Okada, Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 35 (1997) 2289-2294.
- 35. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, Chemistry of Materials, 5 (1993) 1694-1696.
- 36. J.W. Gilman et al., Synthesis, Properties, and Applications, Applied Clay Science, 15 (1999) 31-49.
- 37. J.W. Gilman et al., SAPME Journal, 33 (1997) 40-46.
- A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Dufresne, Nanocomposites based on clay and polymer matrices: Processing, characterization, and applications, Journal of Materials Science, 38 (2003) 3211-3232.
- 39. M.A. Zenasni, Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue), PhD Thesis, University of Lorraine (2018).
- 40. K. M. R. Kallury, W.E. Lee et M. Thomson, Anal. Chem., 1993, 65 (1992), 2459-2467.
- 41. C. Pham-Huu, S. Marin, M.J. Ledoux, M. Weibel et al., Applied Catalysis B4, (1994), 45-63.
- 42. B. Blland, G. Barbottin, Defects in silica films, their nature. their properties tire de instabilities in silicon devices , G. Barbottin et A. Vapaille, Elsevier editions vol. 1 (1986), 104-149.
- 43. H. E. Wenden , Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity, American Mineralogist, vol. 42 (1957), 859-888.
- 44. M.Caroline and all.Journal of Non-Crystalline Solids 279 (2001), 119-125.
- 45. J. Verhoogen , Ionic diffusion and electrical conductivity in quartz, American Mineralogist, vol. 37 (1952), 637-655
- 46. A. Vollath, D.V. Szabo, Coated nanoparticles: A new way to improved nanocomposites, Journal of Nanoparticle Research, 1 (1999) 235-242.

- 47. U. Riaz, S.M. Ashraf, J. Kashyap, Enhancement of photocatalytic properties of transitional metal oxides using conducting polymers: A mini review, Materials Research Bulletin, 71 (2015) 75-90.
- 48. J.V. Alemán et al., Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007), Pure and Applied Chemistry, 79 (2007).
- 49. W.J. Work et al., Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004), Pure and Applied Chemistry, 76 (2004) 1985-2007.
- 50. M. Kim et al., Controllable synthesis of highly conductive polyaniline coated silica nanoparticles using self-stabilized dispersion polymerization, ACS Applied Materials & Interfaces, 4 (2012) 4603-4609.
- 51. Q. Zhang et al., Self-templated synthesis of hollow nanostructures, Nano Today, 4 (2009) 494-507.
- 52. S.P. Armes et al., Conducting polymer-colloidal silica composites, Polymer, 32 (1991) 2325-2330.
- 53. J. Jang et al., Synthesis and characterization of monodisperse silica-polyaniline coreshell nanoparticles, Chemical Communications, 0 (2006) 1622-1624.
- 54. J. Song et al., Magnetic PLA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites for water treatment and recycling applications, Environmental Science & Technology, 54 (2020) 2311-2321.
- 55. L. Armelao et al., Coordination Chemistry Reviews, 250 (2006) 1294-1314.
- 56. R.C. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelley, G.C. Schatz, J.G. Zheng, Science, 294 (2001) 1901-1903.
- 57. T.G. Tizazu, A.M. Adawi, G.J. Leggett, D.G. Lidzey, Langmuir, 25 (2009) 10746-10753.
- 58. R. Shenhar, V.M. Rotello, Accounts of Chemical Research, 36 (2003) 549-561.
- 59. D.M. Vriezema et al., Chemical Reviews, 105 (2005) 1445-1490.
- 60. H.B. Humberto Palza, International Journal of Molecular Sciences, 16 (2015) 2099-2116.
- 61. M.A. El-Sayed, Accounts of Chemical Research, 34 (2001) 257-264.
- 62. T.K. Mandal, M.S. Fleming, D.R. Walt, Nano Letters, 2 (2002) 3-7.
- 63. M.K. Corbierre, N.S. Cameron, M. Sutton, S.G.J. Mochrie, L.B. Lurio, R.B. Lennox, Journal of the American Chemical Society, 123 (2001) 10411-10412.
- 64. C. Galpaya et al., Graphene, 1 (2012) 30-49.
- 65. T. Filleter, A.M. Beese, M.R. Roenbeck, X. Wei, H.D. Espinosa, Nanotubes and Nanofibers, 61 (2014) 61-85.
- 66. A.K. Chandra, N.R. Kumar, Polymer nanocomposites for automobile engineering applications, in: Properties and Applications of Polymer Nanocomposites, Springer, Berlin, Heidelberg, (2017) 139-172.
- 67. S. Ray, S.Y. Quek, A. Easteal, X.D. Chen, The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging, International Journal of Food Engineering, 2 (2006) 4-5.
- A. Bratovčić, A. Odobašić, S. Ćatić, I. Šestan, Application of polymer nanocomposite materials in food packaging, Croatian Journal of Food Science and Technology, 7 (2015) 86-94.

- 69. A.T. Lawal, Graphene-based nanocomposites and their applications: A review, Biosensors and Bioelectronics, 141 (2019) 111384.
- 70. F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrout, Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 8-14.
- 71. R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, Chemistry of Materials, 5 (1993) 1694-1696.
- R.A. Sims, S.L. Harmer, J.S. Quinton, The role of physisorption and chemisorption in the oscillatory adsorption of organosilanes on aluminium oxide, Polymers, 11 (2019) 410.
- 73. W.J. Weber Jr, P.M. McGinley, L.E. Katz, Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, 25 (1991) 499-528.
- 74. R. Bushra, S. Mohamad, Y. Alias, Y. Jin, M. Ahmad, Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review, Microporous and Mesoporous Materials, 319 (2021) 111040.
- 75. N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO supporté, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohir, Agadir, 2008.
- 76. A. Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par utilisation des adsorbants naturels, Université M'hamed Bouguera, Boumerdes, 2012.
- 77. N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées, Thèse de doctorat, Batna, 2014.
- 78. Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: Application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Tetouan, 2016.
- 79. E. Rápó, S. Tonk, Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017–2021), Molecules, 26 (2021) 5419.
- 80. E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011.
- 81. A. Benard, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation, Thèse de doctorat, Université de Droit, d'Économie et des Sciences de Marseille, France, 2003.
- 82. C. Blanchard, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2000.
- 83. C. Giles, T. MacEwan, S. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, Journal of the Chemical Society, (1960) 3973-3993.
- 84. S. Piccin, T.R.S.A. Cadaval, L.A.A. Pinto, G.L. Dotto, Adsorption isotherms in liquid phase: experimental, modeling, and interpretations, in: Adsorption Processes for Water Treatment and Purification, Springer, 2017, pp. 19-51.

- 85. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
- 86. A.M. Cavaco, A.T. Cunha, Removal of organic pollutants from water using activated carbon: A review, Desalination and Water Treatment, 51(22-24) (2013) 4697-4709.
- 87. K. Vijayaraghavan, T. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, Biosorption of nickel (II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, Journal of Hazardous Materials, 133 (2006) 304-308.
- G. Freundlich, Over the adsorption in solution, Zeitschrift f
  ür Physikalische Chemie, 57 (1906) 385-470. DOI: 10.1515/zpch-1906-0606.
- M.E. González-López, C.M. Laureano-Anzaldo, A.A. Pérez-Fonseca, M. Arellano, J.R. Robledo-Ortíz, A critical overview of adsorption models linearization: Methodological and statistical inconsistencies, Separation & Purification Reviews, (2021) 1-15.
- 90. P. Savenko, Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, 1974, pp. 35-42.
- D. Lemarchand et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- 92. M. Zarrouki, Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif, Chemical and Process Engineering, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France, 1990.
- 93. M. Temkin, V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms, (1940).
- 94. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.
- 95. S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- 96. [96] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31-60.
- 97. Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, Process Biochemistry, 34 (1999) 451-465.
- 98. J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods, Journal of Hazardous Materials, 390 (2020) 122156.
- 99. W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31-59.
- 100. A. Rodríguez, J. García, G. Ovejero, M. Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 172 (2009) 1311-1320.
- 101. A. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash, and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 297-306.
- 102. S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G. Nandagpal, N. Selvaraju, Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2 (2014) 398-414.
- 103. H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite, Journal of Hazardous Materials, 167 (2009) 141-147.

- 104. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water, Applied Catalysis B: Environmental, 31 (2001) 145-157.
- 105. N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 160 (2003) 195-201.
- 106. M. Capon, V. Courilleau, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et Technique, 1999.
- 107. H.B. Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science, 24 (2011) 209–238.
- 108. P. Servais, La matière organique dans les milieux naturels, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, octobre, p. 49, 1999.
- 109. T. Arunprasath, S. Sudalai, R. Meenatchi, K. Jeyavishnu, A. Arumugam, Biodegradation of triphenylmethane dye malachite green by a newly isolated fungus strain, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 17 (2019) 672-679.
- 110. N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah, Malachite green "a cationic dye" and its removal from aqueous solution by adsorption, Applied Water Science, 7 (2017) 3407-3445.
- 111. F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrout, Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 8-14.
- 112. Y.Y. Ling, F.B.M. Suah, Extraction of malachite green from wastewater by using polymer inclusion membrane, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 785-794.
- 113. M. Sulyman, J. Namiesnik, A. Gierak, Low-cost adsorbents derived from agricultural by-products/wastes for enhancing contaminant uptakes from wastewater: A review, Polish Journal of Environmental Studies, 26 (2017).
- 114. S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, M. Dachraoui, Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study, Chemosphere, 73 (2008) 678-684.
- 115. L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, Water Research, 30 (1996) 1137-1142.
- 116. D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, Applied Clay Science, 20 (2002) 295-300.
- 117. M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus What the Endoscopist can (and must) see, ACTA Endoscopica, 31 (2001) 125-130.
- 118. M. Lemonnier, M. Viguier, Les textiles et leur entretien, Editions Jacques Lanore, Paris, 2002, pp. 104-105.
- 119. I. Majault, Textiles chimiques, fibres modernes, Editions Eyrolles, 1961, p. 161.
- 120. R. Perrin, J.P. Scharef, Chimie industrielle, Tome 2, Edition Masson, Paris, 1995.

- 121. N. Rosenberg, X. Rousselin, P. Gervais, Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs, Documents pour le Médecin du Travail, 34 (1988) 111-114.
- 122. M. Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science & Technology, Applied Chemistry, 2008.
- 123. J. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, properties, applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- 124. J. Baron, Les teintures Fixation des colorants sur les fibres textiles, in: G. Gomez, Abécédaire de chimie organique, U. Montpellier, 2019.
- 125. T.M. Wilson, The chemistry and staining properties of certain derivatives of methylene blue, American Journal of Physiology, 19 (1907) 647-670.
- 126. J.C. Greene, G.L. Baughman, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga Selenastrum capricornutum, Textile Chemistry and Coloration, 23 (1996) 23-30.
- 127. H. Zollinger, Colour Chemistry: Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, VCH, New York, 1991, pp. 92-102.
- 128. R.H. Howland, Methylene Blue: The Long and Winding Road from Stain to Brain: Part 1, Journal of Psychosocial Nursing and Mental Health Services, 54 (2016) 21-24.
- 129. A. Miclescu, L. Wiklund, Methylene blue, an old drug with new indications, Jurnalul Român de Anestezie Terapie Intensive, 17 (2010) 35-41.
- 130. L. Wiklund, S. Basu, A. Miclescu, P. Wiklund, G. Ronquist, H.S. Sharma, Neuroand Cardioprotective Effects of Blockade of Nitric Oxide Action by Administration of Methylene Blue, Annals of the New York Academy of Sciences, 1122 (2007) 231-244.
- 131. A.W. Hofmann, On the Constitution of the Organic Bases, Journal of the Chemical Society, Transactions, 29 (1876) 295-314. DOI: 10.1039/CT8762900295.
- 132. G. Sharma, V.K. Gupta, S. Agarwal, A. Kumar, S. Thakur, D. Pathania, Fabrication and characterization of Fe@MoPO nanoparticles: ion exchange behavior and photocatalytic activity against malachite green, Journal of Molecular Liquids, 219 (2016) 1137-1143.
- 133. M. Moshiri, Toxicological Effects of Methylene Blue on Human Health and Environment, Journal of Environmental Health, 83 (2021) 45-56. DOI: 10.1080/00338341.2021.1945678.
- 134. H. Alinezhad, J. Chen, Non-Biodegradability of Methylene Blue and Its Environmental Impact, Environmental Science and Pollution Research, 26 (2019) 1743-1754.
- 135. L. Dinis-Ribeiro, L. Moreira-Dias, There is no clinical evidence of consequences after methylene blue chromoendoscopy, Gastrointestinal Endoscopy, 67 (2008) 1209.
- 136. J. Sharma, S. Sharma, V. Soni, Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: A review, Regional Studies in Marine Science, 45 (2021) 101802.
- 137. S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, Aquatic Toxicology, 66 (2004) 319-329.
- 138. A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, Science of the Total Environment, 717 (2020) 137222.

- 139. M. Sundarrajan, S. Prabhudesai, S. Krishnamurthy, K. Rao, Effect of metanil yellow and malachite green on DNA synthesis in N-nitrosodiethylamine induced preneoplastic rat livers, (2001).
- 140. D.H.A. Sudarni, U.O. Aigbe, K.E. Ukhurebor, R.B. Onyancha, H.S. Kusuma, H. Darmokoesoemo, O.A. Osibote, V.A. Balogun, B.A. Widyaningrum, Malachite green removal by activated potassium hydroxide clove leaf agrowaste biosorbent: Characterization, Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies, Adsorption Science & Technology, 41 (2021) 1-15.
- 141. T. Velpandian, K. Saha, A.K. Ravi, S.S. Kumari, N.R. Biswas, S. Ghose, Ocular hazards of the colors used during the festival-of-colors (Holi) in India—Malachite green toxicity, Journal of Hazardous Materials, 139 (2007) 204-208.
- 142. S. Mishra, L. Cheng, A. Maiti, The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 9 (2021) 104901.
- 143. S. Pourshadlou, I. Mobasherpour, H. Majidian, E. Salahi, F.S. Bidabadi, C.-T. Mei, M. Ebrahimi, Adsorption system for Mg<sup>2+</sup> removal from aqueous solutions using bentonite/γ alumina nanocomposite, Journal of Colloid and Interface Science, 568 (2020) 245-254.
- 144. K.M. Sukhyy, E.A. Belyanovskaya, Y.N. Kozlov, E.V. Kolomiyets, M.P. Sukhyy, Structure and adsorption properties of the composites 'silica gel–sodium sulphate', obtained by sol–gel method, Applied Thermal Engineering, 64 (2014) 408-412.
- 145. R. Novikau, G. Lujaniene, Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review, Journal of Environmental Management, 309 (2022) 114685.
- 146. F. Marrakchi, M. Bouaziz, B. Hameed, Activated carbon-clay composite as an effective adsorbent from the spent bleaching sorbent of olive pomace oil: Process optimization and adsorption of acid blue 29 and methylene blue, Chemical Engineering Research & Design, 128 (2017) 221-230.
- 147. R.R. Pawar, M. Kim, J.-G. Kim, S.-M. Hong, S.Y. Sawant, S.M. Lee, Efficient removal of hazardous lead, cadmium, and arsenic from aqueous environment by iron oxide modified clay-activated carbon composite beads, Applied Clay Science, 162 (2018) 339-350.
- 148. B. Mu, J. Tang, L. Zhang, A. Wang, Preparation, characterization and application on dye adsorption of a well-defined two-dimensional superparamagnetic clay/polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocom- posite, Applied Clay Science, 132–133 (2016) 7–16.
- 149. V. Eskizeybek, F. Sarı, H. Gülce, et al., Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, Applied Catalysis B: Environmental, 119–120 (2012) 197–206.
- 150. N. Wang, J.J. Wang, J. Feng, W. Yan, Elimination du bleu de méthylène par l'hydrate de polyaniline/TiO<sub>2</sub> : études cinétiques, isothermes et mécanismes d'adsorption, Powder Technology, 347 (2019) 93-102.
- 151. I. Toumi, H. Djelad, F. Chouli, A. Benyoucef, Synthesis of PANI@ZnO Hybrid Material and Evaluations in Adsorption of Congo Red and Methylene Blue Dyes:

Structural Characterization and Adsorption Performance, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 32 (2022) 112-121.

- 152. Benchikh, F.Z. Dahou, S. Lahreche, L. Sabantina, Y. Benmimoun, A. Benyoucef, Development and characterisation of novel hybrid materials of modified ZnO-SiO<sub>2</sub> and polyaniline for adsorption of organic dyes, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1–20 (2022).
- 153. V.K. Gupta, D. Pathania, N.C. Kothiyal, G. Sharma, Polyaniline zirconium (IV) silicophosphate nanocomposite for remediation of methylene blue dye from waste water, Journal of Molecular Liquids, 190 (2014) 139-145.
- 154. R. Pandimurugan, S. Thambidurai. Synthesis of seaweed-ZnO-PANI hybrid composite for adsorption of methylene blue dye. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4 (2016) 1332-1347.
- 155. J. Chen, J. Feng, W. Yan. Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for methylene blue. Journal of Colloid and Interface Science, 475 (2016) 26-35.
- 156. M.A. Salem, I.A. Salem, W.M. El Dahrawy, M.A. El Ghobashy. Nano silica from white silica sand functionalized with PANI SDS (SiO<sub>2</sub>@PANI-SDS) as an adsorbent for the elimination of methylene blue from aqueous media. Scientific Reports, 13 (2023) 18684.
- 157. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, RE. Gorga. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. Journal of Composite Materials, 40 (2006) 1511–1575.
- 158. D. Wang, L. Liu, X. Jiang et al. Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β-cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 466 (2015) 166–173.
- 159. M. Ghaedi, A .Ansari, MH. Habibi, AR. Asghari. Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 17–28.
- 160. TK. Mahto, AR. Chowdhuri, SK. Sahu. Polyaniline-functionalized magnetic nanoparticles for the removal of toxic dye from wastewater. Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014) 1–9.
- 161. X .Zhang, H. Yu, H. Yang et al. Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science, 437 (2015) 277.
- 162. TS. Anirudhan, PS. Suchithra. Adsorption characteristics of humic acid-immobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions. Journal of Environmental Sciences, 21 (2009) 884–891.
- 163. M.A. Adebayo, J.I. Adebomi, T.O. Abe, F.I. Areo. Removal of aqueous Congo red and malachite green using ackee apple seed–bentonite composite. Colloid and Interface Science Communications, 38 (2020) 100311.
- 164. R. Haounati, H. Ouachtak, R. El Haouti, S. Akhouairi, F. Largo, F. Akbal, A. Benlhachemi, A. Jada, A.A. Addi. Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@ Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of

malachite green from aqueous solutions. Separation and Purification Technology, 255 (2021) 117335.

- 165. MR. Patil, VS. Shrivastava, Adsorption of malachite green by polyaniline–nickel ferrite magnetic nanocomposite: An isotherm and kinetic study. Applied Nanoscience, 5 (2014) 809–816.
- 166. H. Clarke. Textile Dyeing: Principles and Applications. Textile Industry Journal, 15(4) (2020) 78-89.
- 167. T. McLellan. Food Colorants: Enhancing Food Appeal. Food Technology Review, 22(6) (2018) 50-64.
- 168. M. Amin. Cosmetic Colorants and Their Applications. Cosmetic Science Review, 12(3) (2019) 45-60.
- 169. L. Smith, K. Jones. Colorants in Paper Production. Paper and Pulp Science, 13(4) (2021) 34-47.
- 170. J. Doe. Colorants in Plastics and Polymers. Polymer Science Review, 17(1) (2022) 25-40.
- 171. R. Brown. Pharmaceutical Colorants and Their Uses. Journal of Pharmaceutical Sciences, 110(2) (2021) 123-134.
- 172. L. Green. Inks and Colorants in the Printing Industry. Print Technology Monthly, 19(2) (2023) 88-99.
- 173. E. Wilson. Paints and Coatings: The Role of Colorants. Paint & Coating Technology, 18(3) (2022) 15-29.
- 174. J. Martin, A. White. Medical Dye Applications in Diagnostics. Medical Imaging Journal, 14(5) (2020) 210-225.



# Techniques et méthodes expérimentales

#### I. Introduction

Dans ce chapitre, nous commencerons par la présentation des produits chimiques utilisés ainsi que les différents modes opératoires. Nous exposerons également le protocole de synthèse des nanocomposites. Par la suite, nous décrirons les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des produits de synthèse, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF), l'analyse texturale Brunauer, Emmett et Teller (BET), l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et l'analyse électrochimique par voltamétrie cyclique (VC) pour étudier les propriétés électriques des nanocomposites. Enfin, nous détaillerons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences d'adsorption des colorants Bleu de Méthylène (BM) et Vert de Malachite (VM) sur les adsorbants.

La synthèse des composites a été effectuée au Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (LCPM) à l'Université Mustapha STAMBOULI – Mascara.

#### **II. Produits utilises**

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

Formule brute: C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	
Forme : liquide	Aniline (Aldrich)
Masse molaire: M= 93.12 g/mol	H H
<b>Densité:</b> 1,02 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Point de fusion :</b> -6 °C	H G G H
<b>Point d'ébullition :</b> 184 °C	
Solubilité : dans l'eau à 20,34 g/l, miscible dans	в
l'éthanol et l'acétone.	Ĥ
<b>Pureté (p%) :</b> ≥99.5%	
Formule chimique : NaCl	Clorure de Sodiun
Forme : Solide	(Merck)
Masse molaire : $M = 58.44$ g/mol.	

Tableau II 1 : Tableau des produits chimiques utilisés.

Formule chimique : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Persulfate d'Amonium
Forme : solide	(APS) (Merck)
<b>Masse molaire :</b> M = 228.202 g/mol.	H H
<b>Pureté (p%) :</b> 98 %.	
Formule chimique : HCl	
Forme : liquide	Acide chlorique
Masse molaire : M = 36,46 g/mol.	
<b>Densité :</b> 0.892 - 0.910g/L (20 °C)	
<b>Pureté (p%) :</b> 75 %	
<b>Formule chimique :</b> NH <sub>4</sub> OH	hydroxide d'Ammonium
Forme : liquide	(Merck)
Masse molaire : $M = 35.046$ g/mol.	
<b>Densité:</b> 0.892 - 0.910g/L (20 °C)	$\mathrm{NH_{4}^{+}},\mathrm{OH^{-}}$
<b>Pureté (p%) :</b> 25 %	
Formule brute: C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN	Cétyltriméthylammonium
Masse molaire: 364,45 g/mole	de Brome (CTAB)
Forme : Solide (Cristaux blanc)	$CH_3(CH_3)_{15}N^+(CH_3)_3$ , Br <sup>-</sup>
<b>Pureté (p%) :</b> ≥ 98%	
Formule chimique : NaOH	hydroxide de Sodium
Forme : solide (pellets)	(Merck)
Masse molaire : $M = 40$ g/mol.	
<b>Pureté (p%) :</b> 37%.	$Na^+, OH^-$
<b>Formule chimique :</b> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> SCl, xH2O	Bleu de méthylène
	(Aldrich)
Forme : Poudre bleue intense.	
Masse molaire : M = 319.85g/mol.	s nt
<b>Pureté (p%) :</b> ≥82 %.	H <sub>3</sub> C.

Formule chimique :  $C_{23}H_{25}N_2Cl$ ,  $H_2O$ Forme : solide cristallin vert foncé, Masse molaire : M = 364.0 g/mol. Pureté (p%) : 99 %.



#### > Les supports inorganiques utilizes

- La Montmorillonite (Mt), argile de Maghnia-Tlemcen, Algeria, nommée « Maghnite » est fourni par la société ENOF. Cette argile est utilisée comme dopant dans l'élaboration de nanocomposite.

- Le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) avec une pureté de 99%, fourni par la société Sigma-Aldrich,

#### > Autres Produits

- L'eau distillée employée pour la préparation des solutions et la purification des nanocomposites a été obtenue à l'aide d'une distilleuse « ElgaLab Water Purelab Ultra »

- Diméthylsulfoxide (DMSO) (Merck: 99%).

- Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) (Merck: 99.5%).

#### III. Synthèse des nanocomposites

#### III. 1. Synthèse de la polyaniline

Pour la préparation de la polyaniline (PANI), 0,22 mol d'aniline a été ajoutée à 25 ml de solution de HCl (1 M). Le mélange a été agité pendant 15 minutes. Ensuite, 2,5 g de persulfate d'ammonium (APS) ont été dissous dans 25 ml de solution de HCl (1 M). La solution obtenue a été ajoutée goutte à goutte à la première solution. La polymérisation a été effectuée à basse température  $(0-5C^{\circ})$  sous agitation magnétique pendant 24 heures. La polyaniline résultante a été recueillie sur un papier filtre et lavée d'abord avec de l'HCl à 1 M et de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore, puis avec de l'eau distillé trois fois, et enfin avec de NH<sub>4</sub>OH à 1M. Le précipité a été séché à l'air, puis sous vide à 60 °C pendant 24 heures [1,2].

#### III. 2. Synthèse du nanocomposite PANI@(CTAB)-Mt

La synthèse du nanocomposite commence par le traitement de la Maghnite. Tout d'abord, 50 g de Maghnite brute sont broyés à l'aide d'un mortier en céramique afin d'obtenir une poudre d'un diamètre inférieur à 2 nm. Ensuite, cette poudre est dispersée dans une solution de NaCl 1M, dans un rapport de 10 g de Maghnite brute pour 100 ml de solution de NaCl. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique à température ambiante pendant 24 heures. Après cette période, la Mt-Na est séparée de la suspension par centrifugation, puis lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer l'excès de sel (ions Cl<sup>-</sup>) jusqu'à ce que le pH atteigne 7, puis séchée dans un four à 105 °C pendant 5 heures.

Pour préparer le renfort (CTAB-Mt), la montmorillonite (Mt) a été intercalée selon une méthode rapportée par Cunha et al. [3]. 50 g de la montmorillonite préparée ont été suspendus dans 600 mL d'une solution de CTAB à 1 % (1 g de CTAB dissous dans 100 mL d'eau distillée) sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante. Pour fonctionnaliser la surface de la montmorillonite intercalée avec le CTAB (CTAB-Mt), 30 mL (0,33 mole) de monomère d'aniline (Ani) ont été ajoutés à la suspension sous agitation magnétique pendant 1 heure. Ensuite, une solution de persulfate d'ammonium (APS) (avec un rapport molaire monomère/oxydant de 1:1) a été ajoutée goutte à goutte dans la solution dans un bain de glace. Le mélange a été laissé sous agitation magnétique pendant 24 heures. Après cette opération, le produit obtenu a été filtré, puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit proche de la neutralité. L'adsorbant a été séché à 50 °C sous vide pendant 24 heures.

La présentation schématique de synthèse de nanocomposite (a) (CTAB)-Mt et (b) PANI@(CTAB)-Mt est illustrée à la Figure II. 1.





Figure II. 1 : Présentation schématique de synthèse de nanocomposite

#### (a)- (CTAB)-Mt et (b)- PANI@(CTAB)-Mt.

#### III. 3. Synthèse du nanocomposite PANI@SiO2

Pour activer la surface des nanoparticules SiO<sub>2</sub>, 10 g de SiO<sub>2</sub> ont été dispersés dans 50 mL de HCl à 1 M, tout en maintenant une agitation continue pendant 1 heure. Après cette activation, le SiO<sub>2</sub> activé a été séché dans un four à 70 °C pendant 24 heures, puis conservé dans une bouteille en verre pour des études de caractérisation et des synthèses ultérieures.

Dans cette synthèse, le nanocomposite a été préparé par polymérisation oxydative in situ. Pour préparer le nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub>, 1 g de SiO<sub>2</sub> activé a été ajouté à 0,22 mole de monomère aniline dans 25 mL d'HCl à 0,1 M sous agitation pendant 1 heure. Ensuite, une solution de persulfate d'ammonium (APS) a été ajoutée goutte à goutte, respectant un rapport molaire monomère/oxydant de 1:1 pour initier la polymérisation chimique de l'aniline. La réaction se déroule à température ambiante pendant 24 heures. Le précipité du nanocomposite a été recueillis sur un papier filtre et ensuite lavés d'abord avec HCl à 1M et de l'éthanol jusqu'à ce que le filtrat devienne incolore, puis trois fois avec de l'eau distillée. Enfin, le produit a été lavé avec une solution de NH4OH (0,5 M). Le précipité a été séché à l'air puis sous vide à 60°C pendant 24 heures pour des caractérisations ultérieures [4]. La présentation schématique de Synthèse de nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub> est illustrée à la Figure II. 2.



Figure II. 2: Schéma de synthèse de nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub>.

#### IV. Méthodes d'Analyse et de Caractérisation

Nous avons utilisé plusieurs techniques d'analyse, telles que l'UV, le FT-IR, la DRX, la VC, l'ATG, la XPS, la XFR et le MET, afin de caractériser nos adsorbants.

#### IV. 1. Spectroscopie UV visible (UV-VIS)

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique basée sur l'étude de la variation de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée. Elle permet de mesurer l'absorbance (A) pour différentes longueurs d'onde ( $\lambda$ ) comprises entre 200 et 800 nm (ultraviolet : 200 nm – 400 nm, visible : 400 nm – 750 nm, proche infrarouge : 750 nm – 1400 nm). Cette méthode est utilisée pour déterminer les concentrations des substances absorbantes.

#### **IV. 1. Principe**

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par un processus qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie vers des orbitales plus élevées. L'étude du rayonnement après son passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature.

L'énergie absorbée dans la région UV de la radiation électromagnétique produit des variations dans l'énergie électronique de la molécule, conduisant à la transition des électrons de valence de l'état fondamental à l'état excité d'une orbitale moléculaire liante ( $\sigma$ ,  $\pi$ ) ou non

liante (n) (niveau d'énergie bas ou état stable), vers l'orbitale antiliante ( $\pi^*$  ou  $\sigma^*$ ) (niveau d'énergie plus élevé ou état excité). Les diverses transitions possibles sont :

• Transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ : cette transition demande beaucoup d'énergie : elle est située dans le lointain UV. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés, qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans la région de l'UV proche.

• Transition  $n \rightarrow \sigma^*$ : elle se produit habituellement à des longueurs d'onde voisines de 200 nm et sont observables dans de nombreux composés présentant des hétéroatomes simplement liés, comme O-H, N-H, P-O, ... etc.

• Transition  $n \rightarrow \pi^*$ : ce type de transition se rencontre dans le cas des molécules comportant un hétéroatome appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle.

• Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ : les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée, conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm dont la position dépend de la présence des substituants.

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur le changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue. En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière monochromatique. Ces méthodes d'analyse sont intéressantes car elles permettent de travailler sur de faibles quantités de substances et sont non destructrices. Elles s'appliquent à un très grand nombre de dosages. Le principe d'analyse est basé sur la loi de **Beer-Lambert**.

$$\boldsymbol{A} = \log \boldsymbol{T} = \log \left( \boldsymbol{I}_0 / \boldsymbol{I} \right) = \boldsymbol{\xi} . 1. \boldsymbol{C}$$
<sup>(1)</sup>

L'absorbance (A) est une mesure de la quantité de lumière absorbée par une solution, tandis que la transmittance (T) est le rapport de l'intensité du faisceau incident (I<sub>0</sub>) à l'intensité du faisceau émergeant de la solution (I), exprimée en pourcentage. L'intensité du faisceau émergeant (I) est toujours inférieure à l'intensité incidente (I<sub>0</sub>). L'absorbance dépend de plusieurs facteurs, notamment la longueur du trajet optique (L), qui représente l'épaisseur de la cuve en cm, la concentration (C) de la solution à analyser en mol/L, ainsi que le coefficient d'extinction molaire ( $\xi$ ), exprimé en L/mol.cm. De plus, la largeur de la cuve (L) en cm et la concentration de la substance dissoute (C) en mol/L influencent également l'absorbance, tout comme le coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon$ ), également appelé coefficient d'extinction molaire.

#### **Chapitre II**

# IV. 1. 2. Appareillage

La figure suivante illustre le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible à double faisceau. Celui-ci est composé des éléments suivants :



Figure II. 3:Schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible à double faisceau [5].

Le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible à double faisceau comprend plusieurs éléments clés. La source de lumière est une lampe à décharge au deutérium, complétée par une lampe à filament de tungstène pour la plage de 350 à 800 nm. Le monochromateur, qui inclut une fente d'entrée, un dispositif de dispersion (prisme ou réseau) et une fente de sortie, disperse le rayonnement polychromatique afin que l'échantillon et le détecteur ne reçoivent qu'un ensemble étroit de longueurs d'onde monochromatiques. Un diviseur de faisceau sépare la lumière monochromatique en deux faisceaux, passant par les compartiments de l'échantillon et de la référence. Enfin, le détecteur transforme la lumière reçue en courant, qui est ensuite enregistré pour tracer le spectre d'absorption de l'échantillon.

Les analyses de caractérisation sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à double faisceau **Hitachi U-3000**, qui permet un balayage automatique des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées pour doser les échantillons, qui sont dissous dans le DMSO comme solvant.

Les mesures d'absorbance sont effectuées au Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (LCPM) à l'Université Mustapha STAMBOULI – Mascara, en utilisant l'instrument UV-Visible.



Figure II. 4: Spectrophotomètre UV-Vis Hitachi-U 3000.

#### IV. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse structurale qui complète la diffraction des rayons X. Elle repose sur l'absorption infrarouge, causée par les variations des états de vibration et de rotation des liaisons moléculaires, permettant ainsi d'identifier des groupements atomiques spécifiques. Cette technique est particulièrement efficace pour détecter des composés organiques et des structures minérales, et l'interprétation des spectres s'effectue généralement par comparaison avec des données de la littérature, axée sur les spectres IR de molécules isolées.

#### IV .2. 1. Principe

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse quantitative qui permet d'identifier les groupements présents dans une molécule organique par les bandes de vibration ou de rotation des liaisons [6]. Cette technique repose sur l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques infrarouges comprises entre 1 et 50 µm. Seule la zone centrale de l'infrarouge, dont les longueurs d'onde s'étendent de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>, est habituellement explorée. Elle fournit des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène d'adsorption, en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère ou à la surface. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison et les déformations (bending), qui occasionnent une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- **Proche infrarouge :**  $\lambda = 0.8 \text{ à } 2.5 \text{ } \mu\text{m} \text{ (ou } v = 4000 \text{ à } 12500 \text{ cm}^{-1} \text{)}.$
- Moyen infrarouge :  $\lambda = 2.5 \text{ à } 25 \text{ } \mu\text{m} (\text{ou } \nu = 400 \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}).$
- Lointain infrarouge :  $\lambda = 25$  à 1000 µm (ou v = 10 à 400 cm<sup>-1</sup>).

#### IV. 2. 2. Appareillage

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui émet un rayonnement infrarouge sur l'échantillon pour mesurer les longueurs d'onde et les intensités d'absorption. Le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier est présenté à la figure II. 5. Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson, où il est divisé en deux par une séparatrice : une partie va vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile. Lors de la recombinaison des faisceaux, des interférences se produisent en fonction de la position du miroir. Le faisceau modulé est réfléchi vers l'échantillon, où des absorptions se produisent, puis il est envoyé au détecteur qui convertit le signal en signal électrique. Le système comprend cinq composants principaux : une source lumineuse, un interféromètre, un compartiment de mesure de l'échantillon, un détecteur photosensible et un convertisseur de signal analogique en numérique.



Figure II. 5:Schéma d'un spectromètre infra-Rouge à transformée de Fourier [7].

L'analyse infrarouge des échantillons a été réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type Bruker, modèle Alpha, en mode transmission, sur une plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons ont été dispersés dans du KBr, puis conditionnés sous forme de pastilles.



Figure II. 6: Spectromètre infrarouge à transformé de fourier (FT-IR) Bruker Alpha.

#### IV. 3. Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XFR)

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant de déterminer la plupart des éléments chimiques présents dans un échantillon. Elle peut être appliquée à une grande variété de matériaux, tels que les minéraux, les céramiques, les ciments, les métaux, les huiles, l'eau et les verres, sous forme solide ou liquide. La fluorescence X est également utilisée pour évaluer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements. Cette technique fournit des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon analysé.

#### IV. 3. 1. Principe

Le principe de cette méthode repose sur le bombardement de la surface d'un échantillon par un rayonnement X primaire, de faible longueur d'onde et donc à haute énergie. L'échantillon émet à son tour de l'énergie sous forme de rayons X pour chaque transition atomique, ce qui constitue la fluorescence X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de sa composition, en analysant ce spectre, on peut déduire la composition élémentaire de l'échantillon [8], c'est-àdire les concentrations massiques des éléments. Les éléments sont identifiés par les longueurs d'onde du rayonnement de fluorescence (analyse qualitative), tandis que les concentrations des éléments présents dans l'échantillon sont déterminées par l'intensité de ces rayons X secondaires (analyse quantitative) [9]. La spectrométrie par fluorescence X est une technique analytique non destructive.



Figure II. 7 : Modèle atomique de la méthode d'analyse par fluorescence X.

# IV. 3. 2. Appareillage

Les spectres d'analyse (XRF) ont été réalisés sur un appareil Bruker AXS Microanalysis.



Figure II. 8 : Spectrométre de fluorescence des rayons X (XPS) Bruker AXS Microanalysis.

#### IV. 4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique puissante pour l'étude des cristaux à l'état solide. Elle fournit des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, les contraintes et les défauts des cristaux. Cette méthode est particulièrement utilisée dans la caractérisation minéralogique des matériaux argileux [10,11].

#### IV. 4. 1. Principe

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$ , compris entre 0,1 et 10 nm, émis par une source, est dirigé sur le matériau à analyser sous un angle  $\theta$ , les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons. Le rayonnement diffusé pénètre dans le cristal, où une partie de l'énergie est absorbée, entraînant l'excitation des atomes et l'émission des radiations dans toutes les directions (voir Figure II. 8). Un détecteur capte le faisceau de rayons X diffracté par cet échantillon et enregistre l'intensité en fonction de l'angle de diffraction 2 $\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérée apparaît sur le diffractogramme.

Le processus de diffraction des rayons X par la matière est interprété par la loi de Bragg, qui permet de déterminer les directions dans lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives, conduisant à des pics de diffraction.

#### Chapitre II

# Techniques et méthodes expérimentales

La loi de Bragg est exprimée par l'équation suivante :  $\mathbf{n}.\lambda = 2.\mathbf{d}_{hkl}$  Sin $\theta$ , où  $\mathbf{d}_{hkl}$  représente la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indices de Miller h, k et l, mesurée en angströms (Å). Le terme (n) désigne un nombre entier correspondant à l'ordre de réflexion, tandis que ( $\lambda$ ) est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, exprimée en nanomètres (nm). Enfin, ( $\theta$ ) représente l'angle de diffraction, mesuré en degrés (°).



Figure II. 9 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires. IV. 4. 2. Appareillage

Nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X à poudre, **Bruker Apex CCD**, avec un générateur de rayon X, par un rayonnement CuK  $_{\alpha}$  ( $\lambda$ =1.5405 Å) et un filtre en nickel (Ni) fonctionnant à 40mA.



Figure II. 10 : Diffractomètre de rayons X Bruker Apex CCD.

## IV. 5. Analyse et Mesure de Surface Spécifique par BET

L'analyse volumétrique de sorption BET (Brunauer, Emmett et Teller), développée d'après la théorie de Langmuir, est une méthode utilisée pour caractériser la texture des poudres. Elle permet de déterminer la surface spécifique, la porosité et la taille des pores des matériaux. La surface spécifique, également appelée aire massique, représente la surface totale par unité de masse du matériau, exprimée en m<sup>2</sup>/g.

#### IV. 5. 1. Principe

La théorie BET s'applique aux systèmes d'adsorption multicouche, utilisant généralement un gaz de sondage (appelé adsorbat) qui ne réagit pas chimiquement avec l'adsorbant (le matériau sur lequel le gaz se fixe). L'azote est l'adsorbat gazeux le plus couramment utilisé pour cette analyse, qui est généralement effectuée à la température d'ébullition de l'azote (77 K). D'autres gaz tels que l'argon à 87 K, le krypton à 77 K et le dioxyde de carbone à 0 °C ou 25 °C peuvent également être utilisés. Le principe consiste à faire passer de l'azote à 77 K (ou d'autres gaz) dans une cellule contenant le matériau à caractériser (l'adsorbant). Les molécules de gaz peuvent ainsi pénétrer entre les particules et dans les pores et fissures du matériau, permettant d'obtenir une mesure de la surface spécifique de l'échantillon en appliquant l'équation générale de l'adsorption physique :

$$\frac{({}^{p}/p_{0})}{V.(1-({}^{p}/p_{0}))} = \frac{1}{V_{m} \times C} + \frac{C-1}{V_{m} \times C \times ({}^{p}/p_{0})}$$
(2)

La pression P représente la pression d'adsorption à l'équilibre, tandis que P<sub>0</sub> désigne la pression de vapeur du gaz dans les conditions d'adsorption. V correspond au volume de gaz adsorbé à la pression d'équilibre, et  $V_m$  indique le volume de gaz nécessaire pour former une couche monomoléculaire. Enfin, C est une constante liée au gaz adsorbé.

La formule s'applique dans des intervalles de pression relative  $(0,05 \le P/P_0 \le 0,35)$ . À faibles pressions, la monocouche n'est pas complètement formée, tandis qu'à des pressions élevées, des interactions entre molécules adsorbées peuvent provoquer une condensation. Le tracé de l'équation permet de calculer les paramètres C et V<sub>m</sub>. La valeur de V<sub>m</sub> est utilisée pour déterminer la surface spécifique du matériau selon la relation :

$$\mathbf{S}_{\mathbf{BET}} = \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{m}} \times \mathbf{a} \times \mathbf{N}}{\mathbf{M}} \tag{3}$$

où a (15,8 Å<sup>2</sup>) est la surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée [27] (valeur proposée par JOY en 1953). N ( $6,02 \times 10^{23}$  molécules/mole) est le nombre d'Avogadro, et M (22,4 l/mole) est le volume molaire de l'azote. La surface spécifique, exprimée en m<sup>2</sup>/g, se calcule comme :

$$\mathbf{S}_{\mathbf{BET}} = \mathbf{4.25} \times \mathbf{V}_{\mathbf{m}}$$
 où  $V_{\mathrm{m}}$  est en cm<sup>3</sup>/g.

#### IV. 5. 2. Appareillage

Les mesures de la surface spécifique ont été déterminées à Nano Uqam avec un instrument de mesure de l'isotherme Brunauer, Emmett et Teller Instrument (BET), Quantachrome Autosorb-1. L'instrument est présenté dans la figure II. 10.



Figure II. 11 : BET à l'aide d'un instrument Autosorb-iQ.

#### IV. 6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) est une méthode de spectroscopie photoélectronique qui consiste à mesurer les spectres des photoélectrons générés par des photons de rayons X. Cette technique est principalement utilisée pour étudier les niveaux d'énergie des électrons de cœur dans les solides.

Lors d'une expérience XPS, l'échantillon est bombardé par des rayons X d'une longueur d'onde spécifique, provoquant l'émission de photoélectrons qui sont ensuite détectés. Les photoélectrons possèdent des énergies caractéristiques pour chaque élément, permettant ainsi de déterminer la composition de l'échantillon. Pour une analyse qualitative, la concentration d'un élément doit être supérieure à 0,1 %, tandis qu'une analyse quantitative est réalisable lorsque la concentration de l'élément atteint 5 %.

#### IV. 6. 1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons X permet d'analyser la composition chimique de la surface d'un matériau jusqu'à une profondeur de 10 nm. Cette technique repose sur l'effet photoélectronique, où le bombardement de photons X provoque l'ionisation du matériau irradié et l'émission de photoélectrons. Ces électrons, détachés de leur noyau, possèdent une énergie cinétique qui correspond à la différence entre l'énergie des photos X incident et l'énergie de liaison d'électron cible. En mesurant l'énergie cinétique des photoélectrons E<sub>c</sub>, il est possible de déterminer l'énergie de liaison de l'électron, ce qui permet d'identifier la nature et l'environnement de l'atome d'origine. Pour que l'électron éjecté par l'absorption du rayonnement X puisse être détecté, il doit atteindre la surface et s'échapper du matériau pour passer dans le vide. L'électron émis est ensuite collecté et compté selon son énergie cinétique.

La spectroscopie de photoélectrons par rayons X repose sur le principe de conservation de l'énergie du photon incident, qui s'exprime comme suit :

$$h\nu = E_c + E_L + \varphi_{ech} \tag{4}$$

Avec hv l'énergie du photon incident (h étant la constante de Planck et v la fréquence du photon incident)

 $E_c$ : Energie cinétique du photoélectron

 $E_L$ : Energie de liaison du niveau de cœur considéré

 $\varphi_{ech}$ : Travail de sortie de l'échantillon.





Les spectres XPS réalisés dans le cadre de ce travail ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre VG Microtech Multilab 3000. La source est composée d'une anode en magnésium de 300 W, émettant un rayonnement X monochromatique (raie K $\alpha$  du Mg, hv = 1253,6 eV).



Figure II. 13 : Spectromètre à photoélectrons XPS VG Microtech Multilab 3000.

#### IV. 7. Microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet de caractériser à l'échelle atomique les structures, les compositions chimiques, ainsi que les propriétés optiques, électriques et magnétiques des échantillons solides. Elle fournit une multitude d'informations, telles que la structure des défauts, les déformations cristallines, la chimie des interfaces et la cartographie des orbitales. Pour être analysés, les échantillons doivent être amincis afin de devenir transparents aux électrons.

#### IV. 7. 1. Principe

Le microscope électronique en transmission (TEM) utilise un faisceau d'électrons accélérés (de l'ordre de la centaine de kV), sous une différence de potentiel donnée, pour produire une image agrandie de la matière. L'échantillon est traversé par un faisceau d'électrons ayant une longueur d'onde d'environ un centième d'angstrom, ce qui permet d'explorer la matière à l'échelle atomique.



# Figure II. 14 : Trajet optique des électrons montrant les principes du processus d'imagerie du TEM.

#### **Chapitre II**

## IV. 7. 2. Appareillage

La colonne d'un microscope électronique à transmission se compose d'un canon à électrons, d'un système condensateur qui contrôle la convergence du faisceau, d'une lentille objective pour la formation de l'image, ainsi que d'un ensemble de lentilles (intermédiaires et projecteurs) qui assurent l'agrandissement et la projection de l'image sur l'écran. De plus, un système de détecteurs est inclus. Cette colonne est maintenue sous un vide d'environ 10<sup>-5</sup> Pa. Le microscope électronique à transmission (TEM) de modèle Hitachi H-7500 fonctionne à une tension d'accélération de 75 kV (voir Figure II.15).



# Figure II. 15 : Image de microscopie électronique à transmission (Hitachi H-7500). IV. 8. Voltammogrames Cycliques (VC)

La voltampérométrie cyclique est une technique de mesure électrochimique potentiodynamique qui permet d'examiner le comportement redox d'un matériau. Elle implique un balayage de la tension appliquée à une cellule électrochimique, accompagné de l'enregistrement des variations de courant générées par des réactions d'oxydation et de réduction. L'application la plus courante de cette méthode consiste à réaliser un cycle comprenant deux balayages linéaires : le premier, appelé "aller", et le second, nommé "retour", qui se déroule en sens inverse pour revenir au potentiel initial.

#### IV. 8. 1. Principe

Cette méthode consiste à balayer un potentiel sur une plage donnée à une vitesse constante, en mesurant le courant qui traverse le système en fonction du potentiel. Cela

#### Techniques et méthodes expérimentales

permet d'identifier les réactions électrochimiques à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Par convention, un courant négatif est qualifié de courant cathodique, tandis qu'un courant positif est appelé courant anodique. En voltampérométrie cyclique, le potentiel de l'électrode varie linéairement dans le temps, mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, tandis que le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Les données sont tracées sous forme d'un voltampérogramme, représentant l'intensité (I) en fonction du potentiel (E). Ce balayage produit un pic de courant augmente jusqu'à atteindre le potentiel de réduction de l'électrolyte, puis diminue lorsque la concentration de l'électrolyte diminue près de la surface de l'électrode. Les pics d'oxydation ressemblent généralement aux pics de réduction, fournissant des informations sur le potentiel redox et les proportions des composés formés lors des réactions électrochimiques. L'apparence des voltampérogrammes dépend de divers paramètres tels que la vitesse de réaction, la solubilité des espèces réactives et la nature du substrat [13].



Figure II. 16 : Allure générale d'un voltammograme cyclique [13].

 $I_{pa}$  et  $I_{pc}$  désignent respectivement les courants de pic anodique et cathodique, tandis que  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  correspondent aux potentiels de pic anodique et cathodique. Les potentiels à mihauteur des pics anodiques et cathodiques sont notés  $E_{pa}/2$  et  $E_{pc}/2$ . De plus,  $\Delta E$  représente la différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  [14]. Ces paramètres sont essentiels pour caractériser les réactions électrochimiques et évaluer les propriétés redox des espèces étudiées.

La voltamétrie cyclique est la méthode privilégiée pour étudier la réversibilité d'un transfert électronique, car elle permet de tracer sur un même voltamogramme les courbes d'oxydation et de réduction.

#### IV. 8. 2. Appareillage

Les unités de base d'un analyseur voltamétrique, comme illustré dans la figure II .17, comprennent une cellule équipée d'un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Ces trois électrodes sont : une électrode de travail, souvent désignée comme électrode indicatrice, une électrode de référence et une électrode auxiliaire, également connue sous le nom de contre-électrode.



#### Figure II. 17: Dispositif expérimental utilisé pour les tests électrochimiques.

#### IV. 9. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de caractériser les matériaux en mesurant directement leur perte de masse en fonction de la température et du temps. Cette technique fournit des informations sur les propriétés des échantillons. Elle est applicable à divers échantillons subissant une variation de masse due à des phénomènes tels que l'évaporation, la sublimation et l'oxydation. Cependant, les transformations sans variation de masse, comme la fusion ou la cristallisation, ne peuvent pas être détectées par l'ATG.

#### IV. 9.1. Principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de la masse d'un matériau à l'aide d'une thermo-balance en fonction de la température (de 20 °C à 1150 °C à différentes vitesses de chauffage) ou du temps, le tout dans une atmosphère contrôlée (air, N<sub>2</sub>). Cette variation peut se traduire par une perte de masse en cas de décomposition ou de déshydratation, un gain de masse lors d'une oxydation ou d'une adsorption, et ne présente aucune variation lors d'une fusion ou d'une cristallisation.

Les principales applications de l'ATG incluent l'évaluation de la stabilité thermique et l'analyse de la composition d'un matériau. Bien que le profil thermogravimétrique ne fournisse que peu d'informations spécifiques sur le matériau, il offre des indications précises sur sa stabilité face à un traitement thermique dans des conditions déterminées. Cette méthode est également utile pour déterminer l'humidité présente dans le matériau ainsi que l'eau d'hydratation, et permet d'apprécier les différences de traitement thermique selon les atmosphères.



#### Figure II. 18 : Schéma de principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) [15].

Le thermo-gramme générique se divise en plusieurs sections [16]. En dessous de 150 °C, l'eau physisorbée, les composés volatils, les solvants et les gaz piégés se dégagent. Entre 150 °C et 250 °C, la perte de masse est due à la chimisorption de l'eau et à l'évaporation de

#### **Chapitre II**

composés de faible poids moléculaire, tels que les additifs et les produits de décomposition volatils. Au-delà de 250 °C, les composés commencent à se décomposer. Le résidu après la température finale est constitué de cendres inorganiques non volatiles et de métaux.

## IV. 9. 2. Appareillage

Les thermo-grammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil Hitachi STA7200, avec une plage de température de 20 à 900 °C à une vitesse de 10 °C/min, sous une atmosphère d'azote ( $N_2$ ), en chauffant environ 10 mg d'échantillon.



Figure II. 19 : Analyseur thermogravimétrique (Hitachi STA 7200).

#### V. Étude expérimentale de l'adsorption

#### V. 1 Matériel utilisé

Le matériel utilisé pour l'étude de l'adsorption (Figure II. 20) inclut plusieurs équipements essentiels. Un agitateur magnétique de marque "VELP" avec un moteur électrique régule la vitesse du barreau aimanté de 60 à 1200 tours/minute. Un bain thermostaté maintient une température constante pendant les expériences. La centrifugation est réalisée avec une centrifugeuse de type L500, atteignant jusqu'à 5000 tours/minute pour séparer efficacement les solutions hétérogènes de colorant. Un pH-mètre "Inolab" avec une électrode en verre mesure et ajuste le pH des solutions. Enfin, une étuve "Memmert" modèle INB 200 sert au séchage des échantillons lors des différentes étapes expérimentales.



Figure II. 20 : Appareillage utilisé pour l'étude de l'adsorption.

#### V. 2. Préparation des solutions de colorants

Les solutions de colorants bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM) ont été préparées à partir de leurs solutions mères respectives à une concentration de 1000 mg/L (Figure II. 21). Chaque solution mère a été préparée en dissolvant 1 g du colorant dans 1000 mL d'eau distillée. À partir de ces solutions mères, des solutions de colorants de différentes concentrations ont été obtenues par dilution progressive selon les besoins expérimentaux. Le pH de ces solutions a été ajusté en utilisant soit de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré, soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) concentré. Les colorants BM et VM sont fortement solubles dans l'eau, et le pH initial des solutions préparées était respectivement de 6.8 et 6.0 pour BM et VM.



# Figure II. 21 : Solutions de colorant (1) bleu de méthylène et (2) vert de malachite. V. 3. Détermination de λ<sub>max</sub> et établissement de la courbe d'étalonnage

Pour déterminer  $\lambda_{max}$  et établir la courbe d'étalonnage, un spectre visible a été obtenu à partir d'un échantillon de solution de colorant BM et VM à 40 mg/L. Les absorbances des échantillons de différentes concentrations (1 à 25 mg/L) de solutions de colorant BM et VM, préparées à partir de la solution mère (40 mg/L), ont été mesurées à  $\lambda_{max}$ .

#### V. 4. Procédure d'adsorption

Dans notre étude, nous avons suivi plusieurs étapes essentielles. Nous avons commencé par des cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps nécessaire à l'équilibre entre l'adsorbant et la solution de colorant. Ensuite, nous avons analysé l'impact de divers paramètres expérimentaux tels que le pH initial de la solution, le temps de contact, la concentration initiale des colorants, et la température du milieu. Enfin, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption pour évaluer la capacité maximale d'adsorption des différents systèmes colorant-adsorbant à l'équilibre.

Les expériences d'adsorption par spectrophotométrie sont réalisées pour évaluer l'efficacité des matériaux synthétisés dans l'élimination du BM et du VM. L'étude de l'adsorption des colorants consiste à mettre en contact une quantité (m g) d'adsorbant avec un volume spécifique (V mL) de solution contenant le colorant à une concentration connue, dans un erlenmeyer, et à agiter le mélange. Après agitation, le mélange est centrifugé, et la concentration des colorants dans le filtrat est analysée par UV-Vis.

Pour le colorant BM, la concentration initiale  $C_0$  a été ajustée entre 10 et 200 mg/L, la température T était maintenue entre 298 et 328K, le temps de contact variait de 5 à 1440 minutes, et le pH initial était réglé entre 2 et 12. De manière similaire, des expériences ont été menées avec le colorant VM à des concentrations de 10 à 30 mg/L, des températures de 298 à 328K, des temps de contact de 5 à 400 minutes, et un pH initial variant de 2 à 8.

#### V. 4. 1. Cinétiques d'adsorption des colorants

Pour évaluer le temps nécessaire à l'équilibre entre les colorants et les différents adsorbants, notre méthode expérimentale était la suivante :

✓ Colorant BM : Dans un Erlenmeyer contenant 150 ml de solution de colorant BM (150 mg/L), 0,5 g d'adsorbant (PANI, Mt et PANI@(CTAB)-Mt) a été ajouté. Le temps de contact a été varié de 5 à 1440 minutes.

✓ Colorant VM : Dans un Erlenmeyer contenant 50 ml de solution de colorant VM (20 mg/L), 0,025 g d'adsorbant (PANI et PANI@SiO₂) a été ajouté. Le temps de contact a été varié de 5 à 400 minutes.

Toutes les expériences ont été menées avec une agitation à 10 tours/min à 25°C.
#### Chapitre II

À différents intervalles de temps, les échantillons prélevés (1 ml) sont centrifugés à une vitesse de 4200 trs/min pendant 5 min. Les mesures de l'absorbance (A) de la solution ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000) à  $\lambda_{max}$  de 664 nm (BM) et de 617nm (VM). La concentration à l'équilibre est calculée à l'aide de la courbe d'étalonnage. La quantité du colorant adsorbée par unité de masse de solide (exprimé en mg.g<sup>-1</sup>) est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{q}_{\mathbf{e}} = \frac{(\mathbf{C}_{\mathbf{0}} - \mathbf{C}_{\mathbf{e}})}{\mathbf{m}} \times \mathbf{V}$$
(5)

L'évaluation du rendement d'élimination du colorant est suivie par le paramètre R, où R est défini comme suit :

$$\% R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$
 (6)

Où :

 $C_0$ : Concentration initiale de colorant (mg/L).

Ce : Concentration de colorant à l'équilibre, déduite de la courbe d'étalonnage (mg/L).

#### V. 4. 2. Influence du pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et du vert de malachite (VM) a été étudiée à différentes plages de pH. Pour le BM, 0,5 g d'adsorbant (Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt) a été ajouté à 50 mL de solution (25°C), avec des variations de pH allant de 2 à 12. Pour le VM, 0,025 g d'adsorbant (PANI@SiO<sub>2</sub>) a été ajouté à 50 mL de solution (25°C), avec des variations de pH allant de 2 à 8. Les ajustements de pH ont été effectués en utilisant des solutions de HCl et/ou NaOH (0.1M).

#### V. 4. 3. Influence de Température

Une concentration de 150 mg/L pour le colorant BM et de 15 mg/L pour le colorant VM, avec un volume de 100 mL, ont été mises en contact avec 0,5 g d'adsorbant (Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt) et 0,01 g de (PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>), respectivement. Les solutions ont été agitées pendant un temps d'équilibre défini et à des pH spécifiques. La température des solutions a été variée entre 298, 308, 318 et 328 K.

#### **VI.** Conclusion

Ce chapitre présente les matériaux utilisés pour la préparation des divers adsorbants tels que Mt, (CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt, PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>. Il décrit la méthodologie expérimentale employée pour la synthèse des nanocomposites ainsi que leur application dans l'étude de l'adsorption de BM par Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, ainsi que de VM par PANI, PANI@SiO<sub>2</sub>. De plus, il offre une analyse détaillée des techniques de caractérisation des matériaux, comprenant DRX, FT-IR, UV, XPS, XRF, TEM, BET, CV et ATG. Enfin, il expose les protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser les études d'adsorption des colorants sur les adsorbants.

#### VII. Références Bibliographiques

- F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, A Novel Conducting Nanocomposite Obtained byp-Anisidine and Aniline With Titanium(IV) OxideNanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties, Polym. Compos. (2017), 38, 254.
- 2. S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, A. Benyoucef, Development of novel hybrid materials based on poly(2-Aminophenyl disulfide)/Silica Gel : preparation, characterization and electrochemical studies. Journal of Molecular Structure. 1150, 580, (2017).
- R.V. Cunha, A.I.S. Morais, P. Trigueiro, J.S.N. de Souza, D.H.L. Damacena, L.C.B. Lima, R.D.S. Bezerra, M.G. Fonseca, E.C.S. Filho, J.A. Osajima, Organic–Inorganic Hybrid Pigments Based on Bentonite: Strategies to Stabilize the Quinoidal Base Form of Anthocyanin, International Journal of Molecular Sciences, 24 (2023) 2417.
- 4. W. Peukert, H.C. Schwarzer, M. Gotzinger, L. Gunther, F. Stenger, Control of Particle Interfaces: The Critical Issue in Nanoparticle Technology, Advanced Powder Technology, 14 (2003) 411-426.
- 5. A. Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb: émission de lumière blanche, Thèse de doctorat, Université Paris-Saclay (2016).
- 6. M. Chavanne, A. Jullien, E. Flamand, "Chimie organique expérimentale," Beaudoi, 2ème édition (1998).
- 7. M. Dalibart, L. Servant, Spectroscopie dans l'infrarouge, Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation (2000).
- 8. F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition, Dunod, Paris (2004).
- 9. H.R. Verma, Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA, and Ion-Beam Spectroscopic Techniques, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- 10. E. Scaglia, Évaluation de la fibrose hépatique chez les patients atteints d'hépatite C chronique: intérêt de l'analyse du sérum par spectroscopie infrarouge, Thèse d'exercice, Reims (2009).
- 11. T. Delineau, Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications, Thèse de doctorat, INPL, Nancy, France (1994).
- 12. CRITT, Centre Régional d'Innovation et de Traitement, Analyse chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, (2013).
- 13. L. Achouri, Mémoire de master, Etude cinétique de l'électrodéposition d'un alliage Zn-Co en milieu acide, Université Badji Mokhtar-Annaba (2017).
- 14. M. Bouaoud, Mémoire de magister, Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable, Université de Ferhat Abbas Sétif 1 (2014).
- 15. D. Devilliers, É. Mahé, Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques, (2003).
- 16. N. Saadatkhah, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental Methods in Chemical Engineering: Thermogravimetric Analysis-TGA, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 98 (2020) 34-43.

# **CHAPITRE III** Caractérisation des adsorbants

#### **1. Introduction :**

Afin de mieux comprendre l'adsorption des colorants Bleu de méthylène (BM) et Vert de malachite (VM) sur nos composites, nous avons mené une étude approfondie de caractérisation de ces matériaux. L'objectif principal de cette étude est de définir les caractéristiques des composites et de mettre en évidence leurs propriétés physico-chimiques, morphologiques et thermiques. Cette caractérisation est essentielle pour comprendre pleinement le processus d'adsorption du colorant BM sur les matériaux Mt, (CTAB)-Mt et le composite PANI@(CTAB)-Mt ainsi que l'adsorption du colorant VM sur les composites PANI@SiO<sub>2</sub>.

Pour ce faire, nous avons utilisé une variété de techniques analytiques. Parmi celles-ci figurent l'analyse FT-IR pour évaluer les groupes fonctionnels présents, la spectroscopie UV-Visible pour examiner les propriétés optiques, la diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline, et la fluorescence des rayons X (FRX) pour l'analyse élémentaire. La spectroscopie photoélectronique X (XPS) a permis d'étudier l'état de surface des composites, tandis que la microscopie électronique à transmission (MET) a fourni des informations sur la morphologie et la taille des particules.

La mesure de la surface spécifique a été effectuée par la méthode BET, et la voltamétrie cyclique (VC) a été utilisée pour analyser les propriétés électrochimiques des matériaux. De plus, une étude thermique a été réalisée grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer la stabilité thermique des composites. Ces techniques combinées nous offrent une vue d'ensemble complète des propriétés des composites, essentielles pour optimiser leur performance dans l'adsorption des colorants.

La caractérisation des nanocomposites a été réalisée au laboratoire de physico-chimie de Malaga, en Espagne.

#### II. Études caractéristiques des adsorbants

#### II. 1. Caractérisation du nanocomposite (PANI@(CTAB)-Mt)

#### II. 1. 1. Propriétés texturales -Analyse (BET)

Les caractéristiques texturales des adsorbants préparés (PANI, Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt) ont été analysées par des tests isothermes d'adsorption-désorption N<sub>2</sub> (Figure III. 1). Toutes les isothermes ont montré une isotherme de type IV avec une boucle

d'hystérésis distinctive de type H3 à une pression relative élevée ( $P/P_0 = 0.95$ ) suggérant la présence d'un composant mesoporeux [1,2]. (P est la pression partielle de l'adsorbat et le  $P_0$  est la pression de vapeur saturée de l'adsorbant).

La largeur des données sur la taille des pores des adsorbants est résumée dans le Tableau III. 1 La surface spécifique (S <sub>BET</sub>) de Mt (91 m<sup>2</sup>.g <sup>-1</sup>) diminue à 73 m<sup>2</sup>.g <sup>-1</sup> après modifiction par CTAB. Une telle réduction est déterminée par le remplissage pratiquement complet des micropores par des molécules Bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB), entraînant le blocage de l'accès des molécules d'azote à ces pores. En comparant les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote du PANI et PANI@(CTAB)-Mt, on remarque que les surfaces spécifiques calculées selon la méthode BET de Brunauer-Emmett-Teller (S<sub>BET</sub>) et les volumes des pores (V<sub>tot</sub>) des composites PANI@(CTAB)-Mt ont augmenté. L'adsorbant PANI@(CTAB)-Mt présente un S <sub>BET</sub> augmenté de 121 m<sup>2</sup>·g <sup>-1</sup>. Cela est dû à la formation d'une structure poreuse bidimensionnelle dans l'espace intercalaire de la matrice PANI.



Figure III. 1: Isotherme d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> de Mt, (CTAB)-Mt, PANI et du composite PANI@(CTAB)-Mt.

l'ableau III 1: Caractéristiques texturales de PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composi	te
PANI@(CTAB)-Mt déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N <sub>2</sub> .	

Produits	PANI	Mt	(CTAB)-Mt	PANI@(CTAB)-Mt
$S_{BET} (m^2/g)$	31	91	73	121
$V_{DR}$ (N <sub>2</sub> ) (cm <sup>3</sup> /g)	1.11	0.92	1.37	1.24
$V_{mes}(cm^{3/g})$	0.01	0.01	0.09	0.08
V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.01	0.02	0.15	0.13
V <sub>tot</sub> pore	0.02	0.03	0.24	0.21

#### II. 1. 2. Analyse par Spectrométrie infrarouge (FT-IR)

Les spectres FTIR du Mt, (CTAB)-Mt, PANI et PANI@(CTAB)-Mt obtenus sont illustrés dans la Figure III. 2. Pour le PANI, les bandes situées à 1592 et 1497 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration d'étirement C=C des anneaux quinonoïde et benzénique, respectivement. Le pic à 1309 cm<sup>-1</sup> et 1240 cm<sup>-1</sup> est associé au mode de vibration d'élongation de l'amine aromatique secondaire C-N, tandis que la vibration d'étirement du groupe -NH <sup>+</sup> = et la vibration d'élongation des liaisons C-H sont situées à 1114 cm<sup>-1</sup> et 749 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Ces résultats confirment la structure chimique typique du PANI [3].

Le spectre FTIR de la montmorillonite (Mt) montre que la bande à 3623 cm<sup>-1</sup> est liée à la vibration Al-O-H inter-octaédrique [4]. Les pics observés à 1630 cm<sup>-1</sup> suggèrent la présence d'eau d'hydratation dans l'échantillon de montmorillonite, indiquée par l'étirement H-O-H [5]. La bande à 1007 cm<sup>-1</sup> est une caractéristique des minéraux silicatés en couches et est attribuée à la vibration d'étirement triple Si-O dégénéré (v3, dans le plan). De plus, la bande située à 919 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration de déformation de Al-OH-Al ou Al-Al-OH [1] et la bande à 793 cm<sup>-1</sup> est liée à la présence de silice libre ou de quartz, fréquemment présents dans la montmorillonite naturelle. De plus, la bande à 523 cm<sup>-1</sup> correspond au mode de déformation du groupe fonctionnel Al-O-Si.

Chapitre III

La comparaison des spectres FTIR de la montmorillonite (Mt) après modification par CTAB montre l'apparition de nouvelles bandes dans la gamme spectrale entre 1300 cm<sup>-1</sup>et 1575 cm<sup>-1</sup>. Concernant l'échantillon PANI@CTAB-Mt, la bande à 1007 cm<sup>-1</sup> (Si-O) de la montmorillonite se déplace vers 1013 cm<sup>-1</sup>, et des décalages des bandes d'absorption caractéristiques du PANI sont également observés, ce qui confirme l'interaction et l'insertion du PANI entre les feuillets de la montmorillonite modifiée par CTAB.



## Figure III. 2 : Spectres d'adsorption FT-IR de Mt, (CTAB)-Mt, PANI et du composite PANI@(CTAB)-Mt.

#### II. 1. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III. 3 montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons Mt, (CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt et PANI. Le difractogramme de Mt présente des pics nets, confirmant les résultats de l'analyse de l'argile de montmorillonite. Le pic large et intense à  $2\theta = 6,61^{\circ}$  pour l'échantillon Mt, correspondant à la réflexion (001), se déplace vers des espacements (d) plus grands dans la Mt modifiée par CTAB et dans PANI@(CTAB), passant de 14,33 Å à 15,22 Å ( $2\theta = 5,82^{\circ}$ ) puis à 17,87 Å ( $2\theta = 4,94^{\circ}$ ), respectivement.

Pour le nanocomposite PANI/@(CTAB)-Mt, on observe une réduction significative de l'intensité du pic de diffraction (001), ce qui suggère l'intercalation du PANI dans l'espace interfoliaire du (CTAB)-Mt, entraînant ainsi une déformation de ce dernier. En d'autres

termes, l'insertion du PANI dans l'espace interlamellaire de la Mag-(CTAB) provoque un déplacement du pic de diffraction de  $2\theta = 5,82^{\circ}$  à  $2\theta = 4,94^{\circ}$ , ainsi qu'une augmentation de l'espacement (d) de d(001) = 15,22 Å à d(001) = 17,87 Å.

À partir du spectre DRX du PANI, on remarque que l'échantillon se caractérise par l'absence de cristallinité, ce qui indique que le polymère est sous forme mésoporeuse. La formation de pores non uniformes à la surface du polymère PANI est due à sa nature amorphe [16].

La valeur de l'espacement (espacement d) est calculée par la formule de Bragg (eq : 1)

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \tag{1}$$

Où :  $\lambda$  : la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda$ =1.5405 Å).

 $\theta$  : l'angle de diffraction.



Figure III. 3 : Diagrammes de DRX de la Mt, (CTAB)-Mt, PANI et du composite PANI@(CTAB)-Mt.

#### II. 1. 4. Analyse par Spectroscopie UV-visible (UV)

Les études de spectre d'absorption UV-Visible du PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du PANI@(CTAB)-Mt dispersés dans une solution N-méthylpyrrolidone (NMP) sont représentées sur la Figure III. 4.

Le spectre UV-vis du PANI montre deux bandes d'adsorptions évidentes à 323 et 610 nm. La première bande est due aux transitions d'excitationt  $\pi$ - $\pi^*$  du cycle benzénoïde [1] et la deuxième bande d'absorption est attribuée à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  des électrons de l'orbital moléculaire la plus haute occupée (HOMO) du système benzénoïde vers l'orbitale la plus basse non occupée (LUMO) du système quinoïde du polymère [7].

Selon le spectre d'absorption de PANI et de PANI@(CTAB)-Mt, l'incorporation de (CTAB)-Mt augmente la valeur de longueur d'onde (de 323 à 329 nm et de 610 à 624 nm), ce qui signifie que les deux pics d'absorption sont décalés vers des valeurs positives croissantes en présence du (CTAB)-Mt. Ceci étant attribué à la forte interaction entre les chaînes PANI et la surface (CTAB)-Mt.



Figure III. 4 : Spectres UV-Vis du PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt dispersés dans le NMP.

#### II. 1. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la perte de poids d'un matériau en fonction de la température. Elle est largement utilisée pour étudier la dégradation thermique des matériaux [8]. Les courbes correspondantes du PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt sont présentées dans la Figure III. 5.

Trois processus distincts de perte de poids ont conduit à la dégradation thermique de PANI, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt. La première perte de poids en dessous de 130 °C est provoquée par l'évaporation des substances volatiles retenues dans le système et de l'humidité adsorbée. L'élimination des oligomères a eu lieu dans la deuxième étape, qui s'est déroulée de 220 à 430 °C [1]. Le deuxième thermos, qui conduit à une variété de produits de dégradation, est à l'origine de la troisième étape après 430 °C [4].

Une augmentation de la stabilité thermique a été observée dans le cas du (CTAB)-Mt (perte de poids de 18,05%), ce qui peut être lié à l'intégration efficace du CTAB dans la structure du Mt. Comparé au PANI@(CTAB)-Mt, il a affiché une perte de poids plus élevée de 21,01 % à 900 °C, ce qui peut être dû au fait que le (CTAB)-Mt contient du PANI comme matrice dans sa couche intermédiaire.

De plus, les données de la courbe ATG ont montré qu'au-dessus de 220 °C, le processus de décomposition du Mt démarre et présente une perte de poids de 6,59 % à 900 °C, alors que la perte de poids du PANI est principalement concentrée entre 290 °C et 530 °C qui est également liée à la dégradation des chaînes moléculaires PANI [9].



## Figure III. 5 : Analyse thermogravimétrique du PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt sous atmosphère d'Azote N<sub>2</sub> à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

#### II. 1. 6. Analyse par voltamètrie cyclique (CV)

La Figure III.6 présente les voltammogrammes cycliques (CV) des échantillons avec des potentiels allant de 0,05 V à 1,0 V et des taux de balayage de 50 mV.s  $^{-1}$ .

Le voltammogramme cyclique de PANI@(CTAB)-Mt présente deux couples (Red/Ox) observés à (0.28/0.24 V) et (0.80/0.69 V), avec des différences de potentiel ( $\Delta E_p$ ) respectivement de 40 mV et 110 mV.

Pour le PANI@(CTAB)-Mt le voltagramme comporte deux pics Red/Ox, (A<sub>1</sub>/C<sub>1</sub>): (0.30/0.27 V) et (A<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>) : (0.80/0.71 V). Avec des diffÈrences d'énergie  $\Delta E_P$  30 et 90 mV respectivement.

Les résultats montrent que la courbe CV de PANI@(CTAB)-Mt est clairement différente de celle de l'échantillon (CTAB)-Mt en raison de la formation de PANI dans l'espace intercouche. Selon ce résultat, la matrice PANI affecte de manière significative le comportement électrochimique de PANI@(CTAB)-Mt, prouvant qu'elle est plus électrochimiquement active que l'échantillon (CTAB)-Mt [**10**]. A l'inverse, les résultats pour (CTAB)-Mt montrent que la courbe CV était relativement comparable au CV de l'échantillon montmorillonite (Mr) avec un courant de pic constant.



Figure III. 6 : Voltammogrammes cycliques des PANI, Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt à une vitesse de balayage de 50 mV.S<sup>-1</sup> dans une solution HClO<sub>4</sub> 1M.

#### II. 1. 7. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)

Afin de comparer les différences dans les structures texturales du Mt et du Mt modifié et de voir l'efficacité de la modification apportée, des images TEM des échantillons ont été prises et sont présentées dans la Figure III. 7. L'image TEM dans Figure III. 7 (a) démontre la structure typique de l'image du Mt. On peut remarquer sur cette image qu'il y a une répartition homogène des flocons d'argile. Les images TEM du (CTAB)-Mt en Figure III. 7 (b) montrent un chargement homogène du CTAB à l'intérieur du matériau Mt. Comparaison des micrographies TEM dans Figure III. 7 (a, b) a confirmé la formation de l'échantillon (CTAB)-Mt. De plus, l'image TEM dans Figure III. 7 (c) représente la distribution du PANI formé, assemblé sur le CTAB dans les espaces intercalaires de Mt, ce qui est compatible avec les résultats DRX et FTIR de cette étude et confirme la formation du Mt modifié par CTAB et/ou PANI.



### Figure III. 7 : Images MET du Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt. II. 1. 8. Analyse par Spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF)

La composition chimique des échantillons étudiés a été évaluée par XRF. D'après les données rapportées dans Tableau III.3, on observe les oxydes prédominants dans la composition chimique de la montmorillonite sont la silice (SiO<sub>2</sub>) avec 62.61% et l'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec 31.52%. La prédominance de l'aluminium, est cohérente avec le caractère trioctaédrique des minéraux Mt. La teneur en Fe<sup>3+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> doit être liée à la présence des cations échangeables. De plus, la modification du Mt avec le CTAB et/ou le PANI montre une teneur en matière organique plus élevée ((CTAB)-Mt 10,80 % en poids et PANI@(CTAB)-Mt 14,06 % en poids). Les valeurs élevées de matière organique pourraient être attribuées à la formation de matériaux hybrides, ce qui peut entraîner une augmentation de la capacité d'adsorption.

Les compositions chimiques de la Mt, de (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

 Tableau III 2: Composition chimique élémentaire en pourcentage en poids (% en poids) de Mt, (CTAB)-Mt et du composite PANI@(CTAB)-Mt.

Composition	SiO	2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2O3 Fe2O3	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	МО
% en poids	5102							
Mt	62,61	31.52	1,87	2.03	0,82	0,94	0,20	0,01
(CTAB)-Mt	56,84	25.12	2.13	1,89	1,98	1.07	0,17	10,80
PANI@(CTAB)-Mt	54.47	24,79	2.21	1,94	1,56	0,88	0,09	14.06

MO : Teneur en Matière Organique.

#### II. 1. 9. Analyse par Spectroscopie photo-électronique à rayons X (XPS)

Une analyse XPS a été réalisée pour déterminer les composants élémentaires de surface (Figure III. 8 et Tableau III. 3). La concentration atomique du carbone de surface augmente avec la modification de Mt par PANI et/ou CTAB. Par rapport à Mt, la composition relative des groupes carbonés aliphatiques/aromatiques (groupes C-C/C-H, environ 284 eV) de (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt augmente à 62,22 % et 68,19 %, respectivement. Concernant le spectre N1s (Figure III.9), les spectres XPS ajustés de (CTAB)-Mt ont montré deux pics distincts à 399,42 et 400,75 eV, correspondant respectivement aux groupes –NH– et –NH<sup>+</sup>–, La composition relative de ces groupes dans (CTAB)-Mt est de 61,11 % (–NH–) et 38,89 % (–NH<sup>+</sup>–), tandis que dans PANI@(CTAB)-Mt, ces proportions deviennent respectivement 56,89 % (–NH–) et 43,11 % (–NH<sup>+</sup>–). L'analyse XPS montre une modification significative de la composition chimique de surface, indiquant une interaction de PANI avec (CTAB)-Mt.



Figure III. 8 : Spectres de balayage C1s des échantillons : (a) (CTAB)-Mt et (b) PANI@CTAB-Mt.



Figure III. 9 : Spectres de balayage N1s des échantillons : (a) (CTAB)-Mt et (b) PANI@(CTAB)-Mt.

	<b>G</b> 4	<u>É</u> ' 1 I ' '	0/	
Materiaux	Spectre	Energie de Liaison	%	Observations
		(ev)	atomique	
(CTAB)-Mt	N1	399.42	61.11	-NH-
		400,75	38,89	-NH <sup>+</sup>
	C1	284,61	62.22	С-С, С-Н
		286.08	29.54	OC=O, C=N, CN
		287,93	8.24	C-O-C, C=N <sup>+</sup>
PANI@(CTAB)-Mt	N1	399.20	56,89	-NH-
		400.24	43.11	-NH <sup>+</sup> -
	C1	284,56	68.19	С-С, С-Н
		286,25	26,88	OC=O, C=N, CN
		288.04	4,93	C-O-C, C=N <sup>+</sup>

Tableau III 3 : Résumé de l'analyse XPS de (CTAB)-Mt et du composite
PANI@(CTAB)-Mt

#### II. 2. Caractérisation de nanocomposite (PANI@SiO<sub>2</sub>)

#### II. 2. 1 Propriétés texturales – Analyse (BET)

Les propriétés texturales des adsorbants préparés (PANI, SiO<sub>2</sub> et PANI@SiO<sub>2</sub>) ont été évaluées à l'aide d'isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub>. La Figure III.10 illustre ces isothermes à 77 K pour les échantillons de SiO<sub>2</sub>, PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>. Toutes les isothermes ont montré une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis distinctive de type H3 à une pression relative  $P/P_0 > 0,40$  suggérant la présence d'un composant mesoporeux [13].





#### II. 2. 2. Analyse par Spectrométrie infrarouge (FT-IR)

Les spectres FTIR du PANI, SiO<sub>2</sub> et PANI@SiO<sub>2</sub> obtenus sont illustrés dans la Figure III. 11. Pour le PANI, la bande située à 3346 cm<sup>-1</sup>, correspond à la vibration d'étirement de la liaison N-H, indiquant la présence de groupes amine. Les bandes situées à 1592 et 1497 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à la vibration d'étirement C=C des anneaux quinonoïde et benzénique, respectivement. Le pic de contraction à 1309 cm<sup>-1</sup> et 1240 cm<sup>-1</sup> est associée au mode de vibration de liaison C-N, tandis que la vibration d'étirement du groupe -NH <sup>+</sup> = et la vibration d'élongation des liaisons C-H sont situées à 1114 cm<sup>-1</sup> et 749 cm<sup>-1</sup>, respectivement. Ces résultats prouvent les structures chimiques des produits PANI typiques [3].

Dans les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, une bande d'absorption centrée autour de 951 cm<sup>-1</sup> indique la présence de la liaison Si-OH. On observe également que la liaison Si-O-Si dans la charpente structurale du siloxane dans le SiO<sub>2</sub> est indiquée par deux bandes caractéristiques, associées à différents modes de vibration. La bande à 1050 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons Si–O–Si, tandis que celle à 789 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'étirement symétrique de ces mêmes liaisons.[11].

Le nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub> présente des pics entre 613 cm<sup>-1</sup> et 800 cm<sup>-1</sup>, attribués aux liaisons C-H hors du plan [12,13]. De plus, un pic à 1076 cm<sup>-1</sup> associé aux liaisons Si–O, correspond à une vibration d'étirement asymétrique, indiquant la présence de silice. Ces bandes confirment l'intégration de silice dans le composite et mettent en évidence les interactions entre les composants. Par ailleurs, une bande située vers 1289 cm<sup>-1</sup> est associée au mode de vibration de la liaison C-N. La bande observée entre 3200 cm<sup>-1</sup> et 3348 cm<sup>-1</sup> est attribuée à l'étirement N-H, et la présence de ces bandes caractéristiques indique la formation du sel d'émeraldine [12,14].

La comparaison des spectres de PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> révèle que certains pics du nanocomposite sont décalés en raison de la présence de nanoparticules de SiO<sub>2</sub>. Les bandes vibratoires de l'anneau aromatique de PANI (1592, 1497 cm<sup>-1</sup>), se déplacent vers des valeurs inférieur (1550, 1479 cm<sup>-1</sup>) avec l'ajout de SiO<sub>2</sub>, indiquant des interactions entre les deux composants. De plus, de nouvelles bandes apparaissent, notamment la bande à 1076 cm<sup>-1</sup> (Si-O), confirmant la présence de silice dans le composite.



Figure III. 11 : Spectres d'adsorption FT-IR de PANI, SiO<sub>2</sub> et du composite PANI@SiO<sub>2</sub>.

#### II. 2. 3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanocomposites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure III. 12.

Les nanoparticules  $SiO_2$  activées par HCl présentent un large pic, ce qui indique la nature non cristalline des particules de  $SiO_2$  [16]. L'ajout de  $SiO_2$  au PANI montre un spectre presque identique avec un léger décalage, suggérant des interactions entre le polymère et l'oxyde de silicium [17,18].

Cependant, un large pic dans l'échantillon PANI@SiO<sub>2</sub> suggère que la phase cristalline bien ordonnée peut être négligeable. Il est confirmé que les PANI@SiO<sub>2</sub> ont une structure majoritairement amorphe, typique du PANI. Ces résultats soulignent l'impact significatif des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sur les propriétés structurales du PANI.

Les matériaux à structure amorphe favorisent l'adsorption en raison de leur surface désordonnée, qui offre une plus grande surface spécifique et divers sites d'adsorption [18]. Cette configuration permet des interactions variées avec les molécules d'adsorbat, accélérant ainsi la cinétique d'adsorption [19]. La structure amorphe influence de manière significative l'efficacité et la stabilité des processus d'adsorption.



Figure III. 12 : Diagrammes de diffraction DRX de PANI, SiO<sub>2</sub> et du PANI@SiO<sub>2</sub>.II. 2. 4. Analyse par Spectroscopie UV-visible (UV)

Les études de spectres d'absorption UV-Vis du PANI, SiO<sub>2</sub> et PANI@SiO<sub>2</sub> dispersés dans une solution NMP sont représentées sur la Figure III. 13.

Dans le spectre du PANI on remarque l'apparition de deux bandes caractéristiques; la première située à 323 nm est attribuée aux transitions  $\pi$ - $\pi$ \* dues aux cycles benzénoïdes qui sont liées à la conjugaison étendue entre les cycles phényles adjacents dans la chaîne polymère et la seconde située à 610 nm est attribuée aux transitions  $\pi$ - $\pi$ \* du benzène à la quinoïde (transfert de charge de la couche HOMO du cycle benzénoïde à la couche LUMO du cycle quinoïde) [19].

Lors de la comparaison des spectres d'absorption des nanocomposites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>, un décalage des longueurs d'onde a été observé dans les spectres des PANI@SiO<sub>2</sub>. Ce phénomène indique une interaction entre le PANI et les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, suggérant que l'incorporation de SiO<sub>2</sub> modifie les propriétés électroniques du polymère.



Figure III. 13 : Spectres UV-Vis du PANI, SiO<sub>2</sub> et du composite PANI@SiO<sub>2</sub> dispersés dans le NMP

#### II. 2. 5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les courbes thermogravimétriques (ATG) des échantillons PANI, SiO<sub>2</sub> et PANI@SiO<sub>2</sub> sont illustrées dans la Figure III. 14, dans une plage de température allant de 25 à 900 °C.

La courbe ATG pour les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> montre aucune perte de poids lorsqu'elles ont été chauffées jusqu'à 900 °C, ce qui illustre la stabilité thermique élevée de ce composé.

Trois processus distincts de perte de poids ont conduit à la dégradation thermique de PANI, et PANI@SiO<sub>2</sub>. La première perte de poids en dessous de 130 °C est provoquée par l'évaporation des substances volatiles retenues dans le système et de l'humidité adsor- bée. La dégradation de la chaîne polymère a eu lieu dans la deuxième étape, qui s'est déroulée de 350 à 670 °C [21]. Enfin, la perte de poids observée jusqu'à 900 °C correspond à la décomposition de la structure du polymère [20].

Le PANI a montré une perte de poid initiale de 7,52 % en dessous de 130 °C, suivie d'une deuxième perte de poid de 17,5 % dans la plage de 480 °C à 670 °C. La troisième perte de poid suggère la décomposition de la structure du polymère à une température comprise entre 750 et 900°C

En revanche, les nanocomposites  $PANI@SiO_2$  ont montrés des pertes de poids marquées, qui ont été généralement observées dans trois régions de température. Tout d'abord, la perte de poids de 2.41 % entre 25 et 130°C, est attribuée à la désorption de l'eau adsorbée, la plus grande perte de poids dans la plage de 350 à 670 °C est liée à la dégradation de la chaîne polymère (perte de poids de 16.34 %), et enfin, la perte de poids dans la plage de 750 à 900 °C est de 2.35 % qui correspond à la carbonisation du polymère, Ces résultats indiquent que le matériau hybride PANI@SiO<sub>2</sub> possède une stabilité thermique supérieure à celle du PANI, principalement grâce à l'incorporation de SiO<sub>2</sub> dans sa matrice. De plus, ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par l'analyse DRX [21].



## Figure III. 14 : Analyse ATG du PANI, et SiO<sub>2</sub> du composite PANI@SIO<sub>2</sub> II. 2. 6. Analyse par voltamètrie cyclique (CV)

Des mesures de voltamétrie cyclique (CV) ont été réalisées pour examiner les performances électrochimiques du nanocomposite PANI, SiO<sub>2</sub> et PANI@SiO<sub>2</sub> dans une plage de tension allant de 0,05 V à 1,0 V et des taux de balayage de 50 mV.s<sup>-1</sup>, comme illustré dans la Figure III.15.

Les résultats de la voltamétrie cyclique du PANI montrent deux larges couples Red/Ox électroactifs. Les valeurs maximales du premier couple Red/Ox se situent à 0.42/0.29V, avec une différence de potentiel  $\Delta E_P$  de 130mV, tandis que la deuxième paire Red/Ox est centrée autour de 0.92/0.86V, avec une  $\Delta E_P$  de 60mV. Selon la littérature, le premier processus

correspond à la transition réversible entre la leucoéméraldine base (forme réduite du PANI) et le sel éméraldine (forme semi-oxydée du polymère) [22]. Le second est attribué à la transition réversible entre le sel éméraldine et la pernigraniline base (forme complètement oxydée du PANI) [23].

En revanche, le nanocomposite PANI/SiO<sub>2</sub> présente deux processus d'oxydation et de réduction dans la courbe CV. Le premier apparaît à 0.47/0.35V, avec une différence de potentiel  $\Delta E_P$  de 120mV. Le second processus est observé à 0.90/0.71V et donne une  $\Delta E_P$  de 190mV. Le premier procédé redox est dû à l'oxydation de la forme leucoéméraldine à l'éméraldine, tandis que le second concerne l'oxydation de l'éméraldine à la forme pernigraniline [24]. Ces processus d'oxydation et de réduction montrent que le nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub> présente des comportements électrochimiques intéressants, liés aux transitions entre différentes formes du PANI.

Cependant, les processus redox des nanocomposites montrent un léger déplacement vers des valeurs plus élevées. Cela indique que l'introduction de SiO<sub>2</sub> dans le PANI influence légèrement les potentiels d'oxydation et la réversibilité des processus redox.





#### **III. 3. Conclusion**

Cette étude rapporte la synthèse de nanocomposites constitués d'un polymère conducteur (PANI) et de charges telles que la montmorillonite modifiée ((CTAB)-Mt) et le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>).

Les analyses BET ont révélé que le nanocomposite PANI@CTAB-Mt présente des propriétés texturales améliorées avec une surface spécifique de 121 m<sup>2</sup>/g. Les spectres FTIR DRX et UV-visible confirment qu'il existe une forte interaction entre le PANI et le (CTAB)-Mt. Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) ont confirmé que le nanocomposite PANI@(CTAB)-Mt présente une distribution homogène de la polyaniline (PANI) dans les espaces intercalaires de la matière Mt.

Les analyses BET ont montré que le matériau PANI@SiO<sub>2</sub> possède une structure mésoporeuse. Les spectres FTIR et UV-visible confirment qu'il existe une forte interaction entre le PANI et la silice (SiO<sub>2</sub>), entraînant une augmentation de la stabilité des nanocomposites. Cela a également été confirmé par l'analyse thermogravimétrique (ATG). De plus, les résultats de la DRX révèlent que le nanocomposite (PANI@SiO<sub>2</sub>) présente une structure amorphe. Les études de voltamétrie cyclique ont également révélé que le nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub> montre des propriétés électrochimiques prometteuses.

#### **IV. Références Bibliographiques**

- N. Boutaleb, F. Chouli, A. Benyoucef, F.Z. Zeggai, K. Bachari, Comparative study of cetyltrimethylammonium bromide-modified clay-based poly(p-anisidine) nanocomposites: Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties, Polymer Composites, 42 (2021) 1648-1658.
- R.V. Cunha, A.I.S. Morais, P. Trigueiro, J.S.N. de Souza, D.H.L. Damacena, L.C.B. Lima, R.D.S. Bezerra, M.G. Fonseca, E.C.S. Filho, Strategies for stabilizing the quinoidal base form of anthocyanin in organic-inorganic hybrid pigments based on bentonite, International Journal of Molecular Sciences, 24 (2023) 2417.
- M. Açıkyıldız, A. Gürses, K. Güneş, E. Şahin, Kinetic modeling and equilibrium isotherm analysis of textile dye adsorption onto clay, Frontiers in Chemistry, 11 (2023) 56457.
- H. Soltani, A. Belmokhtar, F.Z. Zeggai, A. Benyoucef, S. Bousalem, K. Bachari, Removal of Copper(II) from aqueous solutions using PANI-Clay hybrid material: Fabrication, characterization, adsorption, and kinetics study, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 29 (2019) 841–850.
- A. Bensedira, N. Haddaoui, R. Doufnoune, O. Ouahiba Meziane, N.S. Labidi, Elimination of methylene blue dye from water using polyaniline (PANI) and PANI/SiO<sub>2</sub> composite, Polymer and Polymer Composites, 30 (2023) 09673911221141747.
- 6. P.S. Khiew, N.M. Huang, S. Radiman, M.S. Ahmad, Conducting polyaniline-coated cadmium sulphide nanocomposites synthesized and characterized in reverse microemulsion, Materials Letters, 58 (2004) 516-521.
- A.I. Kuestan, Polyaniline and poly(aniline-co-o-nitroaniline) synthesized and characteri -zed using vibrational spectroscopy, Arabian Journal of Chemistry, 10 (2017) S2668-S2674.
- E. Kim, Effects of binary doping on chiroptical, electrochemical, and morphological properties of chiral polyaniline, Journal of Korean Chemical Society, 59 (2015) 423– 428.
- A. Amari, F.M. Alzahrani, K.M. Katubi, N.S. Alsaiari, M.A. Tahoon, Clay-polymer nanocomposites for pollutant removal: Preparation and utilization, Materials, 14 (2021) 1365.
- D. Salah, A. Hamd, N.K. Soliman, A.M. Elzanaty, A.M. Alanazi, M. Shaban, R. El-Sayed, Polyaniline/glauconite nanocomposite adsorbent for Congo red dye removal from textile wastewater, Separations, 9 (2022) 384.
- 11. A.S. Kumar, H. Bhandari, C. Sharma, F. Khatoon, S.K. Dhawan, Smart coating of polyaniline-SiO<sub>2</sub> composite for mild steel corrosion protection in strong acidic medium, Polymer International, 62 (2013) 1192.
- 12. M. Trchova, J. Stejskal, Pure and Applied Chemistry, 83 (2011) 1803-1817.
- C.C. Buron, B. Lakard, A.F. Monnin, V. Moutarlier, S. Lakard, Synthetic Metals, 161 (2011) 2162-2169.
- G. Ciric-Marjanovic, V. Dondur, M. Milojevic, M. Mojovic, S. Mentus, A. Radulovic, Z. Vukovic, J. Stejskal, Langmuir, 25 (2009) 3122-3131.

- 15. K.C. Sajjan, A.S. Roy, A. Parveen, S. Khasim, Analysis of DC and AC properties of a humidity sensor based on polyaniline-chromium oxide composites, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 25 (2014) 1237.
- 16. A. Mane, M. Suryawanshi, J. Kim, A. Moholka, Fast response of sprayed vanadium pentoxide (V2O5) nanorods towards nitrogen dioxide (NO2) gas detection, Applied Surface Science, 403 (2017) 540-550.
- B. Fisher, J. Genossar, L. Patlagan, K. Chashka, G. Reisner, Electric-field-induced semiconductor-semiconductor transition in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Applied Physics A, 120 (2015) 435-442.
- M. Thommes, et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 462 (2015) 161-177.
- 19. S. Jiang, et al., Adsorption properties of amorphous silica for heavy metal ions, Journal of Environmental Management, 217 (2018) 529-536.
- 20. F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, Polym. Compos. 2017, 38, 254.
- 21. M. Zenasni, A. Quintero-Jaime, A. Benyoucef, A. Benghalem, Polymer/V2O5 composites based on poly(2-aminodiphenylamine): Synthesis and characterization, Polymer Composites, 42 (2021) 1064-1074.
- 22. Y.G. Wang, H.Q. Li, Y.Y. Xia, Ordered whisker-like polyaniline grown on mesoporous carbon and its electrochemical capacitance performance, Advanced Materials, 18 (2006) 2619-2623.
- 23. C.C. Hu, C.H. Chu, Electrochemical and textural characterization of iridium-doped polyaniline films for electrochemical capacitors, Materials Chemistry and Physics, 65 (2000) 329-338.



# **Adsorption des colorants**

#### I. Introduction

L'élimination des colorants présents dans les eaux usées peut être réalisée à l'aide de plusieurs techniques, parmi les quelles l'adsorption, la précipitation, la filtration, l'oxydation et la biodégradation. Dans cette étude, nous nous concentrons spécifiquement sur l'élimination de colorants cationiques tels que le bleu de méthylène (BM) et le vert de malachite (VM) par le processus d'adsorption. Ce phénomène se produit à la surface de l'adsorbant où les molécules d'adsorbat sont fixées par diverses forces pouvant contribuer au mécanisme d'adsorption, notamment les liaisons hydrogènes, les forces de van der Waals, les interactions électrostatiques et hydrophobes [1].

Cette partie présente l'étude de l'adsorption des colorants bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM), choisis comme polluants, à partir des composites synthétisés. Notre objectif est d'analyser différents paramètres influençant l'adsorption, notamment l'effet du pH qui modifie directement l'adsorption en fonction du comportement du colorant à différents niveaux de pH et des propriétés de surface de l'adsorbant. Nous étudions également le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption, ainsi que l'impact de la concentration en colorant et de la température sur l'efficacité et la cinétique de l'adsorption.

La température joue un rôle important dans l'adsorption en raison de son influence sur la vitesse et la capacité d'adsorption, en facilitant la diffusion des molécules à travers les pores de l'adsorbant. Elle fournit également de l'énergie aux particules ioniques, ce qui leur permet de surmonter les forces de répulsion avec le support, jusqu'à une certaine limite. Cependant, au-delà d'un certain seuil, l'adsorption atteint un plateau de saturation, et toute augmentation supplémentaire de la température n'améliore plus le processus

Ensuite, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse du pseudo premier-ordre (PPO), de pseudo deuxième-ordre (PDO) et le modèle de la diffusion intraparticulaire (DIP) pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des colorants.

Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, parmi lesquels les modèles de Langmuir, de Freundlich et Temkin sont les plus utilisés. Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour explorer les aspects de l'adsorption, notamment les mécanismes, la capacité maximale d'adsorption, ainsi que les propriétés de l'adsorbant.

La concentration des colorants BM et VM a été évaluée en mesurant l'absorbance de la solution à  $\lambda_{max}$  de 664 nm et 617 nm, respectivement à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000).

#### II. Colorant bleu de méthylène (BM) et vert de malachite (VM)

#### II. 1. Détermination de la longueur d'onde ( $\lambda_{max}$ )

Pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{max}$ ) du bleu méthylène (BM) et du vert de malachite (VM), une solution diluée de concentration 40 mg/L des colorants a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (Hitachi U-3000). Les longueurs d'onde ont été balayées automatiquement dans la plage de 200 à 800 nm.

Dans la figure IV.1, le spectre d'absorption du bleu de méthylène (BM) révèle des pics à 664 nm et à 618 nm. De plus, pour le vert de malachite (VM), trois pics distincts sont observés aux longueurs d'onde approximatives de 315 nm, 430 nm et 617 nm. Pour toutes les expériences d'adsorption, la longueur d'onde maximale d'absorption choisie est de 664 nm pour le bleu de méthylène (BM) et de 617 nm pour le vert de malachite (VM).



Figure IV 1 : Spectre visible d'une solution de bleu méthylène (BM) et du vert malachite (VM).

#### II. 2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est un graphique qui montre la relation expérimentale entre l'absorbance mesurée et la concentration connue d'une substance absorbante. Afin de déterminer la concentration des colorants correspondant à chaque mesure d'absorbance, nous avons préparé une série d'échantillons pour construire ces courbes et déterminer la plage de concentrations où la Loi de Beer-Lambert est valide. Nous avons effectué des dilutions progressives des échantillons avec des concentrations variant de 1 à 25 mg/L. Ces solutions ont été analysées par spectroscopie UV-Visible pour mesurer leurs absorbances. Les courbes d'étalonnage pour les colorants BM et VM, représentant l'absorbance (A) en fonction de la concentration (C), sont présentées dans les figures IV.2.

La Figure IV. 2 illustre une courbe d'étalonnage linéaire du colorant BM et VM L'équation de Beer-Lambert s'écrit A =  $\varepsilon$ .1.C, avec des coefficients de régression de (R<sup>2</sup> = 0,9971 pour le BM et R<sup>2</sup> = 0,9955 pour le VM).



Figure IV 2 : Courbe d'étalonnage du colorant BM et VM.

#### III. Adsorption du colorant BM par Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt

#### **III. 1. Tests d'adsorption**

L'étude de l'adsorption du colorant BM par les composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt nous permet de déterminer l'influence du temps de contact sur leur capacité d'adsorption. Nous avons analysé cette influence et examiné l'effet de différents paramètres sur la capacité d'adsorption, tels que le pH, la concentration initiale du colorant BM dans la solution et la température. La Figure IV. 3 présente un schéma de l'adsorption de colorant bleu de méthylène (BM) à partir de (CTAB)-Mt [2].



Figure IV 3 : Schéma de l'adsorption de colorant BM à partir de (CTAB)-Mt [2].

Pour réaliser des tests d'adsorption du colorant BM, une masse de 0,5 g d'adsorbant a été ajoutée à 150 ml de solution de colorant BM dans un Erlenmeyer, puis agitée à 10 tours/min à 25 °C. Des échantillons de 1 ml de la solution colorée ont été prélevés à différents intervalles de temps (de 5 à 1440 min), et centrifugés pendant 5 minutes à 4200 trs/min. Les concentrations du colorant variaient de 10 à 200 mg/L et la température était maintenue entre 298 K et 328 K. Le pH de la solution a été ajusté dans la plage de 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl à 0,1 M et/ou de NaOH à 0,1 M. Toutes les concentrations de colorant MB ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible en enregistrant l'absorbance de la solution à  $\lambda_{max}$  de 664 nm.

#### III. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant BM

L'adsorption du BM sur les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt est influencée par plusieurs paramètres, notamment le temps de contact, la concentration initiale et le pH. Ces facteurs physico-chimiques ont été examinés afin de mieux comprendre le comportement de nos différents matériaux et de mettre en valeur leur efficacité dans diverses conditions opératoires.

#### III. 2. 1. Effet du pH

Le pH est un facteur significatif qui influence considérablement le processus d'adsorption [3]. La Figure IV.4 met en évidence l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BM par les composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.

Les variations de pH peuvent modifier le degré d'ionisation des molécules adsorbantes ainsi que les propriétés de surface de l'adsorbant, par conséquent, le pH initial d'une solution est un facteur critique pour déterminer la capacité d'un adsorbant dans le traitement de l'eau [4]. Dans cette étude, nous avons examiné l'efficacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) sur trois adsorbants : Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, à différents pH allant de 2,0 à 12,0. Les conditions opératoires étaient les suivantes : concentration initiale de 150 mg/L, masse d'adsorbant de 0,5 g et température de 298 K. Des quantités de NaOH 0,1 à M et/ou de HCl à 0,1 M ont été utilisées pour ajuster le pH de la solution.

La capacité d'adsorption la plus élevée se produit à pH 6,8, atteignant environ 108 mg/g, mais avec l'augmentation du pH, elle diminue jusqu'à 74 mg/g à pH 12,0 (Figure IV.4). Ce résultat suggère qu'une condition acide est plus favorable à l'élimination du MB par PANI@CTAB-Mt. La capacité d'adsorption plus élevée est due au fait que les groupes aminés sur l'adsorbant sont protonés à des valeurs de pH plus faibles, ce qui rend la surface de PANI@(CTAB)-Mt chargée positivement et favorise l'interaction électrostatique entre MB et la surface négative de la Mt, augmentant ainsi la capacité d'adsorption. En revanche, la surface de PANI@(CTAB)-Mt devient moins chargée positivement à des valeurs de pH plus élevées. L'existence des ions hydroxyde (OH-) dans un environnement alcalin produit un impact compétitif avec BM, entraînant une diminution de l'efficacité d'élimination [5]. De plus, l'encombrement stérique créé par les interactions entre OH- et PANI/CTAB peut empêcher le BM de se fixer efficacement sur la surface du nanocomposite, ce qui diminue l'efficacité du processus d'élimination du bleu de méthylène. Pour (CTAB)-Mt, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du pH, jusqu'à atteindre environ 91 mg/g, puis diminue jusqu'à 76 mg/g à pH 12,0. De plus, le même phénomène se produit lorsque l'adsorbant Mt est utilisé. Compte tenu de la faible différence entre la capacité d'adsorption à pH 6 et 7, la valeur optimale du pH a été choisie à 6,8.

Ce phénomène a été enregistré chez de nombreux chercheurs qui ont démontré que l'adsorption du colorant BM sur différents adsorbants était affectée par le pH de la solution de colorant. A titre d'exemple, nous citerons l'adsorption du colorant BM sur le composite de

montmorillonite (Mt) fonctionnalisé par du Polyhydroxystyrène (BPS) intercalé avec du bromure de Cétyltriméthylammonium (CTAB), Polyaniline/Oxyde de Zinc et sur Les nanoparticules de Chitosane (ChNs) composite [6,7,8].



Figure IV 4 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant BM par l'adsorbant Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt (150 mg/L, 150 mL, PH=6.8 et 25 °C).

#### III. 2. 2. Effet du temps de contact

Le temps de contact est important dans l'adsorption des colorants car il influence la saturation de l'adsorption, l'établissement de l'équilibre entre l'adsorption et la désorption, ainsi que la cinétique de ce processus. Il permet également de déterminer la vitesse à laquelle les contaminants peuvent être capturés et éliminés, et est un facteur important pour démontrer l'efficacité d'un adsorbant dans une utilisation réelle, ainsi que pour déterminer le moment optimal pour éliminer le colorant [9,10]. Des essais d'adsorption ont été réalisés pour différentes valeurs du temps de contact, allant de 5 à 1440 minutes, afin d'évaluer l'impact du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbât sur l'élimination du colorant BM en utilisant différents adsorbants.. La Figure IV. 5 présente l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BM sur les composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités du produit fixé. La quantité du colorant adsorbée par gramme d'adsorbant, ou autrement appelé capacité d'adsorption, est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{q}_{\mathbf{e}} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

où :

- qe: Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
- $C_0$ : Concentration initiale du colorant dans la solution (mg/L),
- Ce : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L),
- V : Volume de la solution (L), et m : la masse de l'adsorbant (g).

L'analyse a indiqué que l'adsorption du colorant MB en utilisant différents adsorbants était rapide au cours des 30 premières minutes, puis ralentissait avec le temps et atteignait l'équilibre aprés 90 minutes pour PANI@(CTAB)-Mt et aprés 60 minutes pour (CTAB)-Mt et Mt. Après 100 minutes d'agitation, les valeurs de capacité d'adsorption les plus élevées (108,82, 82,25 et 69.82 mg/g) de différents adsorbants (PANI@(CTAB)-Mt, (CTAB)-Mt et Mt) ont été obtenues, respectivement. En conséquence, le temps de contact optimal pour une élimination maximale du colorant MB a été déterminé comme étant de 240 minutes pour tous les adsorbants préparés. Il n'y a eu aucun changement significatif dans la capacité d'élimination après le temps optimal.

Il a été observé que l'adsorption du MB était particulièrement rapide durant les 60 premières minutes, ce qui indique que les matrices de PANI sont très efficaces dans le processus d'élimination. Ce comportement peut s'expliquer par le grand nombre de sites d'adsorption disponibles au début. Par la suite, le processus d'adsorption du MB s'est ralenti et l'état d'équilibre a été atteint en 240 minutes. L'effet du temps de contact pour le (CTAB)-Mt a également été étudié. Durant les premières 60 minutes, sa capacité d'adsorption a augmenté de manière significative. Par la suite, le pourcentage d'élimination a progressivement augmenté avant de se stabiliser au bout de 120 minutes. Lors des premières étapes, un grand nombre de sites d'adsorption sur le (CTAB)-Mt ont été rapidement occupés.



Figure IV 5 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BM par les composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt (150 mg/L, pH=6,8, 298 K).

#### III. 3. Modèles cinétiques

La cinétique d'adsorption permet d'estimer la quantité de colorants adsorbée en fonction du temps. L'étude cinétique des données expérimentales fournit une description des mécanismes de fixation et des informations sur le transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide, notamment par le calcul de la vitesse d'adsorption, des coefficients de transfert de masse, des coefficients de diffusion, etc....

Pour notre étude sur l'adsorption du colorant MB sur les matériaux Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, nous avons utilisé les modèles suivants : le modèle pseudo-premier ordre (PPO) (1) [11], le modèle pseudo-deuxième ordre (PDO) (2) [12], et le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP) (3) [13]. Ces modèles sont particulièrement appréciés pour leur facilité d'utilisation et leur capacité à bien représenter les données expérimentales.

Les équations ci-dessous définissent le modèle du pseudo-premier ordre (PPO), le modèle du pseudo-deuxième ordre (PDO) et le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP) :

Pseudo-premier ordre (PPO) : 
$$\log(\mathbf{q}_e - \mathbf{q}_t) = \log(\mathbf{q}_e) - \frac{K_1}{2.303} \cdot t$$
 (1)

Pseudo-deuxième ordre (PDO):  $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$  (2)

Diffusion intra-particulaire (DIP):  $\mathbf{q}_{e} = \mathbf{K}_{dip.} \mathbf{t}^{0.5} + \mathbf{C}$  (3)

Avec :

qe, qt: Capacité d'adsorption à l'équilibre t et au temps, respectivement (mg/g).

- $K_1$ : Constante de vitesse de modèle de PPO (min)<sup>-1</sup>.
- K<sub>2</sub> : Constante de vitesse de modèle de PDO (g/mg.min):

 $K_{dif}$ : Constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particule (mg/g.min<sup>1/2</sup>)

C : Constante associée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

#### III. 3. 1. Modèle linéaire pseudo premier ordre (PPO)

La Figure IV. 6 présente le graphique de log  $(q_e-q_t)$  en fonction de t, à partir duquel les constantes K<sub>1</sub> et  $q_e$  (cal) ont été déduites en calculant les données expérimentales tracées.





La Figure IV. 7 présente le graphique de  $(t/q_t)$  en fonction de t, à partir duquel les constantes K<sub>2</sub> et q<sub>e</sub> (cal) ont été déterminées en calculant les données expérimentales tracées.




Pour approfondir notre compréhension du processus d'adsorption, nous avons utilisé le modèle de diffusion intra-particulaire pour caractériser les étapes limitantes de l'adsorption du colorant BM par les composites Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.

La Figure IV.8 présente le graphique de  $(q_t)$  en fonction de  $t^{1/2}$ , à partir duquel le constante K<sub>dif</sub> peut être calculée en analysant les données expérimentales tracées. Les constantes k<sub>dip</sub> et C sont déduites à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation précédente (3).



Figure IV 8: Cinétique d'adsorption du colorant BM par le model linéaire de DIP.

Les paramètres calculés des modèles sont répertoriés dans Tableau IV. 1.

Modèle	Constante	Mt	CTAB-Mt	PANI@CTAB-Mt
	$q_{e. Cal}$ (mg . g <sup>-1</sup> )	44.38	68.91	74.47
PPO	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,033	0,031	0,047
	$R^2$	0,625	0,763	0,599
	$q_{e. Exp}$ (mg . g <sup>-1</sup> )	69,82	81.25	108,82
PDO	$q_{e. Cal}$ (mg . g <sup>-1</sup> )	48,35	52.51	96.50
	K <sub>2</sub> (g .mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	0,0162	0,0035	0,0071
	$R^2$	0.954	0.942	0.958
	$K_{dip}$ (mg .g <sup>-1</sup> · min <sup>-1/2</sup> )	0,978	1,545	1.332
DIP	$C \qquad (\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	28.92	37,85	71.14
	$R^2$	0,709	0,676	0,678

Tableau IV 1 : Constantes cinétiques d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO), du pseudo deuxième ordre (PDO) et du le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP) pour le colorant BM.

# III. 4. Interprétation des résultats

L'évaluation de l'efficacité des modèles cinétiques dans la description de l'adsorption du colorant BM sur les adsorbants repose sur l'utilisation du coefficient de corrélation de détermination ( $R^2$ ). Ce dernier a été essentiel pour comparer et sélectionner le modèle le plus approprié. La valeur élevée de  $R^2$  et la similarité entre les valeurs expérimentales et calculées de  $q_e$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ) ont montré que le modèle cinétique PDO est adapté aux données cinétiques. En revanche, le modèle PPO a montré une adéquation minimale, caractérisée par un  $R^2$  défavorable pour tous les matériaux utilisés comme adsorbants.

Cette cohérence suggère non seulement une physisorption du colorant BM par les composites Mt, (CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt, mais également la présence d'un processus de chimisorption, comme décrit dans les études précédentes [13-15].

Le mécanisme d'adsorption peut être déterminé à l'aide du modèle DIP proposé par Weber-Morris [16]. Si la relation est linéaire et passe par l'origine, la diffusion dans la phase interne (DIP) contrôle le processus. Si la relation est linéaire mais ne passe pas par l'origine, la diffusion est impliquée dans le processus d'adsorption, mais n'est pas l'étape limitante. Une relation multilinéaire suggère plusieurs étapes: l'adsorption rapide sur la surface externe, suivie de la diffusion intra-particulaire dans les pores de l'adsorbant, et enfin, une diffusion lente des gros pores vers les micropores jusqu'à l'équilibre.

De même, les données du modèle DIP dans Tableau IV. 1 ont un faible coefficient de régression ( $R^2$ ), et les paramètres C ont des valeurs positives et ils sont différents de zéro. Sur la base de ces considérations, on peut conclure que la diffusion intraparticulaire affecte le taux d'adsorption, mais ce n'est pas l'étape qui limite l'ensemble du processus.

Des études similaires ont été observées dans l'analyse cinétique de l'adsorption du colorant BM par divers adsorbants composites, incluant l'utilisation des mêmes modèles tels que les hydrogels composites de cellulose carboxyméthylée réticulée/montmorillonite [17], le composite poly (3,4-propylènedioxythiophène)/MnO<sub>2</sub> [18], les Nanotubes polyaniline/silice [19], et le composite argile/polyaniline/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [20]. De plus, El-Sharkaway et al. [21]. ont étudié l'adsorption du colorant BM à l'aide de nanocomposites de polyaniline/oxyde de graphène (PANI/GO) et de polyaniline/oxyde de graphène réduit (PANI/RGO). Leurs résultats ont montré que le processus d'adsorption suit un cinétique pseudo de premier ordre, comme le confirme la valeur élevée du coefficient de corrélation (R<sup>2</sup> = 0,991).

# III. 5. Isothermes d'adsorption

Nous rappelons qu'une isotherme d'adsorption décrit la variation de la quantité adsorbée  $q_e (mg/g)$  sur un solide en fonction de la concentration Ce (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre  $(q_e = f(C_e))$ , à une température donnée. L'analyse des isothermes d'adsorption illustre la répartition de l'adsorbat entre l'adsorbant et la solution à l'équilibre, ce qui est essentiel pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant sur l'adsorbant et pour évaluer sa capacité maximale d'adsorption.

La Figure IV. 9 présente l'isotherme d'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt. Les quantités d'adsorption augmentent significativement avec l'augmentation de la concentration initiale de BM, indiquant l'existence d'un grand nombre de sites d'adsorption disponibles [22], puis ralentit et atteint une saturation où les sites sont presque tous occupés.

La capacité d'adsorption du BM sur le PANI@(CTAB)-Mt est significativement supérieure à celle observée pour (CTAB)-Mt et le Mt (108,82 mg·g<sup>-1</sup>, 81,25 mg·g<sup>-1</sup> et 57,36 mg·g<sup>-1</sup>) respectivement. Cela suggère que la présence de PANI sur la surface de (CTAB)-Mt favorise l'amélioration de l'adsorption du BM et augmente ainsi le taux d'adsorption.



Figure IV 9 : Isotherme d'adsorption du colorant BM par l'adsorbant Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, (0.5g, 150mL, PH=6.8, T=298K).

## III. 6. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption

Pour étudier le processus d'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, nous avons appliqué les modèles classiques de Langmuir (4) [23], Freundlich (5) [24] et Temkin (6) [25], dont les formulations sont les suivantes :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \tag{4}$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$
<sup>(5)</sup>

$$\mathbf{q}_{\mathbf{e}} = \frac{\mathbf{R}\mathbf{T}}{\mathbf{b}_{\mathrm{T}}}\mathbf{L}\mathbf{n}(\mathbf{A}_{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{e}}) = \mathbf{B}\,\mathbf{L}\mathbf{n}(\mathbf{A}_{\mathrm{T}} \cdot \mathbf{C}_{\mathbf{e}}) \tag{6}$$

Avec :  $K_L(L/mg)$ ,  $K_F$  (mg/g), sont respectivement les constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich,  $C_e$  (mg/L) est la concentration à l'équilibre du colorant BM,  $q_m$  (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale,  $q_e$  (mg/g) est la capacité d'adsorption à

l'équilibre,  $C_0$  est la concentration initiale de colorant BM la plus élevée (mg/L), 1/n est constante de l'intensité d'adsorption,  $b_T$  (kJ/mol) et  $A_T$  (l/g) sont les constantes du modèle de Temkin, R(8.314 j/mol . K) est la constante des gaz parfait et T (K) est la température.

Les Figures IV. 10, IV.11 et IV.12 illustrent respectivement les tracés de  $(Ce/q_e)$  en fonction de  $(C_e)$ , de  $(\log q_e)$  en fonction de  $(\log C_e)$  et de  $(q_e)$  en fonction de  $(\ln C_e)$ . Les paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin calculés à partir des données expérimentales sont résumés dans le Tableau IV. 2.



Figure IV 10 : Transformation linéaire de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.



Figure IV 11 : Transformation linéaire de l'équation de Freundlich pour l'adsorption du colorant BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.





Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des différents paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

Modèle	Constante	Mt	(CTAB)-Mt	PANI@(CTAB)-Mt
	$q_{\rm m}.Exp~({ m mg/g})$	57,36	81.25	108,82
	$q_{\rm m}.Cal$ (mg/g)	80.64	12.50	67.56
Langmuir	$K_L$ (L/mg)	0.098	0.058	0.013
	$R_L$	0.112	0.730	0.532
	$R^2$	0.806	0.567	0.559
	$K_F \ (\mathrm{mg}^{1-1/\mathrm{n}} \cdot \mathrm{L}^{1/\mathrm{n}} \cdot \mathrm{g}^{-1})$	1.022	1.238	1.584
Freundlich	$n_{ m F}$	1.182	1.038	1.398
	$R^2$	0.989	0.993	0.972
	B (KJ/mol)	16.99	17.12	11.65
Temkin	$K_T$ (L/g)	1.633	1.378	2.627
	$R^2$	0.935	0.892	0.861

Tableau IV 2 : Paramètres des modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.

## III. 7. Interprétation des résultats

Les résultats des isothermes étudiés sont résumés dans le Tableau IV.2. Les résultats démontrent que l'isotherme de Freundlich présente le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) le plus élevé pour tous les adsorbants. Nos résultats indiquent que le processus d'adsorption du colorant BM par le composite Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt correspondait mieux au modèle de Freundlich ( $R^2$ = 0,989, 0.993, 0.972 respectivement) qu'aux modèles de Langmuir et Temkin. De plus, les valeurs de  $1/n_F$  ( $0 < 1/n_F < 1$ ) dans tous les cas montrent que l'adsorption du colorant BM est favorable [26] ce qui signifie une adsorption multicouche avec une hétérogénéité de la surface de l'adsorbant [27].

Selon le modèle Temkin, la chaleur d'adsorption pour chaque adsorbat dans la couche diminue continuellement avec la couverture et est basée sur une interaction indirecte adsorbant/adsorbat [28]. Les valeurs  $R^2$  obtenues par ce modèle étaient également significatives.

Il est intéressant de noter que la capacité d'élimination de PANI@(CTAB)-Mt était presque la plus élevée parmi les adsorbants rapportés dans des études précédentes sur le BM (Tableau IV. 3). Par conséquent, PANI@(CTAB)-Mt peut être un matériau efficace pour l'élimination du BM et un adsorbant prometteur.

Ces résultats sont comparés à ceux des autres études sur l'adsorption du bleu de méthylène. Par exemple, Ning Wang et al. [29] ont constaté que l'adsorption du bleu de méthylène sur un nanocomposite polyaniline/TiO<sub>2</sub> hydraté correspond mieux au modèle de Freundlich, tout comme les résultats obtenus par Vinod Kumar Gupta et al. [30] concernant l'adsorption sur polyaniline/Zr (IV) silicophosphate (PANI-ZSP). En revanche, Hongwei Ventilateur et al. [31] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène sur de la montmorillonite modifiée avec du dodécylsulfobétaïne (Mt-SB12), dont les résultats sont bien décrits par le modèle de Langmuir.

Adsorbants	qe ( <b>mg/g</b> )	$C_0$ (mg/L)	Références
PAni@ZnO-SiO <sub>2</sub>	71.20	100	[32]
Charbon actif/cellulose	103,66	100	[33]
Argile rouge naturelle d'Arabie Saoudite	50.25	100	[34]
Nanocomposites époxy/argile	1.424	2000	[35]
Géopolymère poreux à base de	64.10	2400	[36]
pyrophyllite (PyGP4)			
Geopolymer/ZnTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> (GTA)	61.96	150	[37]
PANI@Polyphenylsulfone Hydroxide	9.51	10	[38]
Nanoparticules de palladium chargées sur	75.4	5	[39]
charbon actif (Pd NPs-AC)			
PANI@ZnO	59.23	150	[19]
Mt	57.36	150	Le présent travail
(CTAB)-Mt	81.25	150	Le présent travail
PANI@(CTAB)-Mt	108.82	150	Le présent travail

 Tableau IV 3 : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du colorant BM avec

 d'autres adsorbants composites.

# III. 8. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique des processus d'adsorption est une analyse approfondie des changements d'énergie et d'entropie associés à l'interaction entre les solutés et les surfaces solides adsorbantes.

Pour étudier l'application de l'adsorbant préparé, il a été nécessaire d'examiner l'effet de la température sur l'élimination du MB par les adsorbants. L'étude thermodynamique a été réalisée à différentes températures (de 298 à 328 K) pour l'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt. Selon les lois de la thermodynamique (7, 8 et 9) [19], les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^{\circ}$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^{\circ}$ ) ont été calculés selon les équations suivantes :

$$\Delta \mathbf{G}^{\mathbf{0}} = -\mathbf{R}\mathbf{T}\mathbf{L}\mathbf{n}\mathbf{K}_{\mathbf{d}} \tag{7}$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = LnK_d = \frac{-\Delta G^0}{RT} = \left(-\frac{\Delta H^0}{R}\right) \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$
(8)

La Figure IV. 13 (a) présente la courbe de ln  $K_d$  en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt. Les valeurs de  $\Delta S^{\circ}$  et  $\Delta H^{\circ}$  ont été déterminées à l'aide de l'ordonnée à l'origine et de la pente du graphique de **Van't** Hoff (Figure IV. 13 (a)). Les paramètres thermodynamiques sont répertoriés dans le Tableau IV. 4.



Figure IV 13 : (a) L'influence de la température sur la capacité d'adsorption de BM ,
(b) Courbe de ln K<sub>d</sub> en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt, PANI@(CTAB)-Mt (0,5 g, 150 mg. L<sup>-1</sup>, pH=6,8).

 Tableau IV 4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du colorant BM par les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt.

Adsorbants	<b>T</b> ( <b>K</b> )	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/molK)
	298	-0,606		
	308	-0,531		<b>F</b> 10
Mt	318	-0,457	-2.82	-/.43
	328	-0,383		
	298	-0.398		
	308	-0.306	-3.14	-9.20
(CTAB)-Mt	318	-0.214		
	328	-0.122		
	298	-0.794		
PANI@(CTAB)-Mt	308	-0.637	-5.50	-15.79
	318	-0.478		
	328	-0.321		

Les valeurs obtenues pour  $\Delta H^{\circ}$  sont négatives, ce qui indique que le processus d'adsorption est exothermique. De plus, les valeurs négatives de  $\Delta G^{\circ}$  montrent que le processus d'adsorption est spontané. Par ailleurs, les valeurs de  $\Delta G^{\circ}$  augmentent avec la

température, suggérant ainsi que le processus d'adsorption est plus favorable à température ambiante qu'à des températures plus élevées. De plus, les valeurs négatives de  $\Delta S^{\circ}$  révèlent que le caractère aléatoire du système diminue en raison de l'interaction solide-liquide dans le processus d'adsorption.

Selon la littérature, plusieurs études ont examiné la thermodynamique de l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Par exemple, N. Fayoud [39] a montré que l'adsorption du BM sur des cendres de bois est exothermique et spontanée, avec des mesures prises à différentes températures (25, 30, et 35°C). De même, J. Smith et al. [41] ont étudié l'adsorption du BM sur des nanocomposites polyaniline/argile et ont constaté que le processus est également exothermique et spontané, avec une capacité d'adsorption augmentant à des températures plus basses.

# IV. Adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO2

## **IV. 1. Tests d'adsorption**

Pour réaliser des tests d'adsorption du colorant VM, une masse de 0,025 g d'adsorbant a été ajoutée à 50 ml de solution de colorant VM dans un Erlenmeyer, puis agitée à 10 tours/min à 25 °C. Des échantillons de 1 ml de la solution colorée ont été prélevés à différents intervalles de temps (de 5 à 400 min), et centrifugés pendant 5 minutes à 4200 tours/min. Les concentrations du colorant variaient de 10 à 40 mg/L et la température était maintenue entre 298 K et 328 K. Le pH de la solution a été ajusté dans la plage de 2 à 8 en utilisant des solutions de HCl à 0,1 M et/ou de NaOH à 0,1 M. Toutes les concentrations de colorant VM ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible en enregistrant l'absorbance de la solution à  $\lambda_{max}$  de 617 nm.



Figure IV 14 : Représentation schématique de l'adsorption du colorant VM à partir PANI@SiO<sub>2</sub>.

# IV. 2. Effet des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption du colorant VM

L'adsorption du VM sur les adsorbants PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> est influencée par plusieurs paramètres, notamment :

#### IV. 2. 1. Effet du pH

Une étude de l'adsorption du colorant VM sur le matériau PANI@SiO<sub>2</sub> a été réalisée dans une plage de pH allant de 2 à 8. Dans cette plage, le colorant VM conserve une couleur stable (bleu foncé). En revanche, à des pH alcalins (PH > 8), le colorant subit une décoloration, ce qui indique sa transformation en une forme basique de carbinol incolore [42]. Nos résultats confirment l'impact significatif du pH sur les propriétés du colorant VM, notamment en ce qui concerne les phénomènes de décoloration. La Figure IV. 15 illustre l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite PANI@SiO<sub>2</sub>.

Nos observations sont en accord avec les résultats de Lee et al. qui montrent que dans des conditions acides (pH < 2), le colorant VM se protonne pour former la forme VM-H<sup>+</sup>, tandis que dans des conditions alcalines, il se transforme en une base carbinol incolore (Figure IV. 16) [42]. Dans ces conditions, aucune couleur n'est observée pour des pH supérieurs à 8 (PH > 8). Par ailleurs, une étude menée par Choudhari et al. a révélé que la couleur du colorant VM reste stable lorsque le pH est compris entre 4 et 6. Cependant, dès que le pH augmente, 74 % de la couleur disparaît à pH 10, et elle est totalement éliminée à pH 12 [43].



#### Figure IV 15 : Comportement du colorant VM à différent pH [43].

La capacité d'adsorption la plus élevée se produit vers des pH basique, atteignant environ 25,88 mg/g, (Figure IV.16). Ce résultat suggère qu'une condition basique est plus favorable à

l'élimination du VM par PANI@SiO<sub>2</sub>. Cette capacité d'adsorption plus élevée est due au fait que les groupes aminés sur l'adsorbant sont déprotonés à des valeurs de pH plus élevés, ce qui rend la surface de PANI@SiO<sub>2</sub> chargée négativement et favorise l'interaction électrostatique Cependant, à pH acide, la capacité d'adsorption était plus faible ce qui explique par la protonation du PANI, réduisant la disponibilité des sites d'adsorption, d'où la valeur optimale du pH a été choisie à 6.

Plusieurs chercheurs ont obtenu des résultats similaires montrant que le pH de la solution de colorant influence l'adsorption du colorant VM sur divers adsorbants. Par exemple, cette influence a été étudiée dans le cas de l'adsorption du colorant VM sur le composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Polystyrène-Alginate, hexadécyl triméthylammonium de Brome (HDTMA) /argile et sur le composite PANI/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [44-46]. Tahir et Rauf [47] ont observé que la capacité d'adsorption du vert malachite augmente avec l'augmentation du pH. En revanche, les études de Bilgic [48] présentent des résultats contradictoires, montrant une faible influence de l'augmentation du pH sur la capacité d'adsorption.



Figure IV 16 : Effet du pH sur la capacité adsorption du colorant VM par le composite PANI@SiO<sub>2</sub> (15 mg L<sup>-1</sup>, 0.025 g, 50 mL et 25 °C).

# IV. 2. 2. Effet du temps de contact

La Figure IV. 17 présente l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM sur les composites PANI, PANI@SiO<sub>2</sub>.

L'analyse a indiqué que l'adsorption du colorant VM en utilisant différents adsorbants PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> était rapide au cours des 25 premières minutes, ce qui indique que les matrices PANI sont très efficaces dans le processus d'élimination. Ce comportement peut s'expliquer par le grand nombre de sites d'adsorption disponibles au départ [49]. Par la suite, le processus d'absorption du VM a ralenti et la condition d'équilibre du VM a été atteinte après environ 3 heures de contact pour PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>. Avec 150 minutes d'agitation, les valeurs de capacité d'adsorption les plus élevées (10,64 mg/g et 23,88 mg/g) de différents adsorbants (PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>) ont été obtenues, respectivement. En conséquence, le temps de contact optimal pour une élimination maximale du colorant VM a été déterminé comme étant de 150 minutes pour les deux adsorbants préparés. Il n'y a eu aucun changement significatif dans la capacité d'élimination après le temps optimal.



# Figure IV 17 : Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> (20 mg/L, 0.025 g, 50 mL et 25 °C).

# IV.2. 3. Effet de la concentration initiale

La Figure IV. 18 présente l'effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite PANI@SiO<sub>2</sub>. Les résultats ont montré que la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite augmente rapidement avec l'élévation de la concentration initiale du colorant VM, avant d'atteindre progressivement un plateau. Cette observation peut être interprétée dans la première étape par la forte force motrice du transfert

de masse et la disponibilité d'un grand nombre de sites d'adsorption libres, tandis que dans la deuxième étape la croissance de l'adsorption ralentit en raison de la saturation progressive des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant [50].



# Figure IV 18 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du colorant VM par le composite PANI@SiO<sub>2</sub> (0.025 g, 50 mL et 25 °C).

#### IV. 3. Modèles cinétique

Pour l'adsorption du colorant VM sur le matériau PANI@SiO<sub>2</sub>, nous avons appliqué le modèle linaire du pseudo-premier ordre (PPO) (13) [10], le modèle du pseudo-deuxième ordre (PDO) (15) [11], et le modèle de diffusion intra-particulaire (DIP) (16) [12].

# V. 3. 1. Modèle linéaire pseudo premier ordre (PPO)

La Figure IV.19 présente le graphique de log  $(q_e-q_t)$  en fonction de t, à partir du quel les constantes K<sub>1</sub> et  $q_e$  (cal) ont été calculées à partir du tracé des données expérimentales.





La Figure IV.20 présente le graphique de  $(t/q_t)$  en fonction de t, à partir du quel les constantes K<sub>2</sub> et q<sub>e</sub> (cal) ont été déterminées en calculant les données expérimentales tracées.





Les résultats obtenus de l'application des deux modèles cinétiques précédents à l'adsorption du vert de malachite sont regroupés dans le Tableau IV.5.

Modèle	Constante	PANI	PANI@SiO <sub>2</sub>
	$q_{e. Exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	10.64	23,88
	$q_{e. Cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	2,83	3,37
PPO	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,0140	0,0119
	$R^2$	0,914	0,832
	$q_{e. Exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	10.64	23,88
PDO	$q_{e. Cal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	12,91	25,77
	$K_2$ (min .g . mg <sup>-1</sup> )	0,0026	0,0017
	$R^2$	0,987	0,990

Tableau IV 5 : Paramètres cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre (PPO) etpseudo deuxième ordre (PDO) du colorant VM.

# IV. 3. 3. Modèle de la diffusion intra-particulaire (DIP)

La Figure IV.18 présente le graphique de  $(q_e)$  en fonction de  $t^{1/2}$ , à partir du quel le constante K<sub>dip</sub> peut être calculée en analysant les données expérimentales tracées.



# Figure IV 21 : Cinétique d'adsorption du colorant VM par le model linéaire de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres cinétiques du modèle de diffusion Intra-particulaire calculés à partir des données expérimentales sont résumés dans le tableau IV. 6

	K <sub>dip1</sub>	K <sub>dip2</sub>	<b>R</b> <sup>2</sup>	$C_{I}$	$C_2$	$R^2$
	(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	(mg/g.min <sup>0.5</sup> )		(mg/g)	(mg/g)	
PANI	0,9157	0,3026	0,9366	0,0947	7,1224	0,7128
PANI@SiO <sub>2</sub>	1,1211	0,6585	0,9562	0,7701	14,138	0,7328

# Tableau IV 6 ; Paramètres cinétique de la diffusion intra-particuliare du colorant VM.

#### **IV. 4. Interprétation des résultats**

Pour évaluer le modèle le plus approprié correspondant aux données, nous avons tracé les trois modèles cinétiques dans les Figures IV.19 à IV.21, en prenant en compte les coefficients de corrélation ( $\mathbb{R}^2$ ). Les résultats ont montré que le modèle linéaire de pseudo-deuxième ordre (PDO) présente un meilleur ajustement, avec un coefficient de corrélation très porche de 1 ( $\mathbb{R}^2$  =0.987 et 0.990 pour PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>, respectivement) par rapport au modèle linéaire de premier ordre ( $\mathbb{R}^2$ = 0,914 et 0.832 pour PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>, respectivement).

De plus, la valeur de la quantité adsorbée théorique  $q_e(cal)$  estimée par le modèle de pseudo-deuxième ordre est nettement plus proche et cohérente avec la capacité d'adsorption mesurée  $q_e(exp)$  par rapport à celle obtenue avec les modèles de pseudo-premier ordre.

Ces résultats indiquent également la coexistence d'un processus de chimisorption, en plus de la physisorption du colorant VM par les composites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> [12].

Les mêmes résultats ont été constatées dans d'autres études cinétiques sur l'adsorption du colorant VM avec divers adsorbants composites, tels que le composite d'argile bentonite [51], cellulose carboxyméthyle acide acrylique [52], le composite d'oxyde de zinc@charbon activé [51], le composites de nanotubes de carbone/polyaniline [53], le composite dioxyde de graphène (GO)@billes de cellulose [54], le composite de polyacrylamide@bentonite [55], en utilisant des modèles similaires.

L'adsorption du colorant VM par les composites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> se déroule en deux étapes distinctes. La première étape, caractérisée par des valeurs plus élevées de la constante de vitesse de diffusion  $K_{dip}$  ( $K_{dip1} > K_{dip2}$ ), montre la rapidité de la diffusion initiale des colorants sur la surface externe des matériaux adsorbants, où de nombreux sites d'adsorption actifs sont présents. En revanche, la deuxième étape correspond à une diffusion plus lente à travers les pores internes des particules de PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>.

Les valeurs de  $K_{dip1}$  et  $K_{dip2}$  pour PANI@SiO<sub>2</sub> (2,121 et 0,658) sont significativement plus élevées que celles de PANI (0,915 et 0,302), ce qui indique la présence de nombreux sites

d'adsorption actifs à la surface du composite, favorisant ainsi une diffusion plus rapide du colorant. Ces résultats suggèrent que l'ajout de silice à PANI améliore la vitesse de diffusion et la capacité d'adsorption du colorant VM.

Des études comparables ont examiné l'adsorption du colorant VM par des adsorbants composites, confirmant un comportement similaire du colorant. Nous citons ici l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant Polyaniline-lignosulfonate (PANI@LS) a montré une diminution de la constante de diffusion intra-particulaire ( $K_{dip1}$ = 3,51 pour PANI et  $K_{dip1}$  = 3,74 pour PANI@LS) dans la première étape, et des valeurs différentes ( $K_{dip2}$ =- 5,60 pour PANI et  $K_{dip2}$ =0,42 pour PANI@LS) dans la deuxième étape. [56]

# VI. 5. Isotherme d'adsorption

La Figure IV.22 présente l'isotherme d'adsorption du colorant VM en utilisant des composites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>. Cette figure illustre l'évolution de la quantité de vert de malachite adsorbée à l'équilibre par ces composites, en fonction de la concentration initiale dans la solution, pour un temps de contact de 150 min.

La quantité d'adsorption du colorant VM sur le PANI@SiO<sub>2</sub> (23,42 mg/g) est nettement supérieure à celle observée pour le PANI seul (11,64 mg/g). Cela indique que la présence de SiO<sub>2</sub> sur la surface de PANI améliore l'adsorption du colorant, augmentant ainsi la capacité d'adsorption.

La capacité d'adsorption du colorant VM augmente avec la concentration initiale. On observe une augmentation rapide de la quantité de colorant adsorbée pour les faibles concentrations en solution, suivie d'un plateau correspondant à la saturation des sites d'adsorption. Cette isotherme est de type L selon la classification de Giles [57], ce qui indique une réduction progressive des sites disponibles à mesure de l'avancement de l'adsorption. Ce type d'isotherme suggère une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, favorisant la fixation du colorant sur la surface [58].

Des résultats similaires à ceux de l'étude précédente ont été observés lors de l'adsorption du colorant vert de malachite cationique sur d'autres matériaux, tels que l'oxyde de graphène réduit–polyaniline [59] et des aérogels de nanofibrilles de cellulose [60].



Figure IV 22 : Isotherme d'adsorption du colorant VM par les composites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> (50 mL, m = 0,025 g, T =298 K et de temps d'équilibre de 150 min).

# VI. 5. 1. Modèle linéaire de l'isotherme d'adsorption

La Figure IV.23 présente la courbe de  $(C_e/q_e)$  en fonction de  $C_e$ , avec les paramètres du modèle de Langmuir dérivés de l'analyse des données expérimentales indiqués dans le Tableau IV. 6. De même, la Figure IV.24 présente le tracé de (log  $q_e$ ) en fonction de (log  $C_e$ ) avec les paramètres du modèle de Freundlich résumés dans le même Tableau. Enfin, la Figure IV.25 illustre la variation de ( $q_e$ ) en fonction de ( $\ln C_e$ ), avec les paramètres du modèle de Temkin également rapportés dans le Tableau IV.6.



Figure IV 23 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption du colorant VM par les composites PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>







# Figure IV 25 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption du colorant VM par le composite PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>.

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des différents paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin.

Tableau IV 7 : Par	amètres des modèles d	'isothermes d'adsorption	du colorant VM par
le	composite PANI et PA	NI@SiO2 à 298 K et pH=	6.

Modèle	Constante	PANI	PANI@SiO <sub>2</sub>
	$q_{m, exp} (mg/g)$	11.64	23,42
	$q_{m,Cal} \left(mg/g \right)$	11.65	15.74
Langmuir	K <sub>L</sub> (L/mg)	0.0031	0.0014
	R <sub>L</sub>	0.941	0.971
	$\mathbb{R}^2$	0.986	0.975
	$K_{F} (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g)$	8,891	9,561
Freundlich	n <sub>F</sub>	5,211	3,679
	$\mathbb{R}^2$	0,842	0,662
	B (KJ/mol)	2.703	4,093
Temkin	A <sub>T</sub> (L/g)	4,587	5,614
	$\mathbb{R}^2$	0,825	0,881

#### VI. 5. 2.. Interprétation des résultats

Les résultats des isothermes d'adsorption étudiés sont résumés dans le Tableau IV.6. Les analyses montrent que le modèle de Langmuir offre le meilleur ajustement pour les deux adsorbants, avec des coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>) peoche de 1, de 0,986 pour le PANI et de 0,975 pour le PANI@SiO<sub>2</sub>. Ces valeurs indiquent que le processus d'adsorption du colorant VM par les deux matériaux correspond mieux au modèle de Langmuir. De plus, les valeurs du facteur R<sub>L</sub> (0 < R<sub>L</sub> < 1) confirment que l'adsorption du colorant VM par PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> est favorable.

Le modèle de Langmuir indique que l'adsorption se produit sur une monocouche, avec l'épaisseur de la couche adsorbée correspondant à une seule molécule. Le processus d'adsorption se déroule sur des sites localisés, identiques et équivalents, ce qui implique une surface homogène pour l'adsorption [61]. Dans ce modèle, PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> présentent une capacité d'adsorption maximale d'ordre 11,64 mg.g<sup>-1</sup> et 23,42 mg.g<sup>-1</sup> respectivement, ce qui est attribué à une accessibilité améliorée des sites actifs grâce à l'ajout de SiO<sub>2</sub>.

La proximité entre  $q_{m,exp}$  et  $q_{m,cal}$  indique que le modèle de Langmuir est approprié pour décrire le processus d'adsorption du colorant VM par les matériaux PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> dans cette étude spécifique.

D'après les résultats du modèle isotherme de Temkin, les valeurs des paramètres  $A_T$  et B indiquent que l'ajout de SiO<sub>2</sub> à la PANI semble améliorer la capacité d'adsorption, et faible interaction entre le colorant VM et la surface de l'adsorbant composite PANI@SiO<sub>2</sub>. Cela suggère que l'adsorption physique est l'effet dominant du processus d'adsorption du colorant VM par le composite PANI@SiO<sub>2</sub> [62].

En outre, le bon ajustement de PANI@SiO<sub>2</sub> au modèle de Temkin par rapport à PANI renforce l'idée que l'ajout de SiO<sub>2</sub> améliore de manière significative les propriétés d'adsorption du composite pour le colorant VM.

Les résultats de cette étude sont cohérents avec d'autres recherches qui ont également utilisé les modèles isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) pour étudier l'adsorption du colorant VM. Parmi ces études, on trouve le composite magnétique de polyaniline–ferrite de nickel (PANI@NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [63], le biochar magnétique [61], l'aérogel de nanofibrilles de cellulose [64], et les feuilles d'Azadirachta [65]. Ils ont toutes rapporté une adsorption monocouche avec une surface uniforme, comme en témoignent les coefficients de corrélaion élevés obtenus pour le modèle de Langmuir.

Adsorbants	Quantité	РН	Capacité maximale	Références
	d'adsorbant		d'adsorption	
			( <b>mg/g</b> )	
Carbon Actif @CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	5	89.29	[66]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @ß-CD-GO	-	7	740.7	[67]
PANI @ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.01g	7	240.00	[68]
Poly(Acide Acrylique) modifié	50mg/50ml	-	220.49	[69]
par vinyle@SiO <sub>2</sub> (PAA/SiO <sub>2</sub> )				
Oxyde de Graphène@Perle de	0.1g	7	30.09	[54]
Cellulose (GO@CP)				
Charbon activé@Oxyde de Zn	0.005g	7	322.58	[70]
Dodécylsulfate de Sodium @Al	1g	-	185	[71]
PANI@ZnFe2O4	0.05g	7	14.71	[72]
SDS@CTAB-Mt	1g/L	7	1021.45	[73]
PANI	0.025g	6	11.71	Le Présent
				travail
PANI/SiO <sub>2</sub>	0.025g	6	23.82	Le présent
				travail

Tableau IV 8: Capacité maximale d'adsorption du colorant VM sur des adsorbants
composites.

# IV. 6. Etude thermodynamique

L'étude thermodynamique a été réalisée à différentes températures pour l'adsorption du colorant VM par l'adsorbant PANI@SiO2

Afin d'étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption de VM par l'adsorbant, une série d'expériences a été menée à différentes températures (de 298 à 328 K). Les résultats sont illustrés sur la Figure IV. 26.

#### **Chapitre IV**

La Figure IV.26 (b) présente la courbe de ln K<sub>d</sub> en fonction de 1/T pour l'adsorption du colorant VM par le composite PANI/SiO<sub>2</sub>. D'après cette figure, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2$ =0.9654), ce qui nous permet de calculer  $\Delta H^0$  et  $\Delta S^0$  d'adsorption de l'adsorbat sur le composite. Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau IV. 9.



Figure IV 26 : (a)-Effet de la température sur l'adsorption du colorant VM par le composite PANI/SiO<sub>2</sub>, (b)-la courbe de lnK<sub>d</sub> en fonction de 1/T pour le composite

PANI/SiO<sub>2</sub> (15mg/L, 0.02g, 100mL)

Tableau IV 9 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant VM par lecomposite PANI@SiO2

T(K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH <sup>0</sup> (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol .K)
298	-1,817		
308	-2,739	25,647	92,161
318	-3,660		
328	-4,581		

D'après les données du tableau, la valeur positive de  $\Delta H^{\circ}$  confirme que le processus d'adsorption du colorant VM est endothermique. La faible valeur de cette enthalpie (inférieure

à 40 kJ/mole) indique qu'il s'agit d'une adsorption principalement physique (physisorption). De plus, la valeur positive de  $\Delta S^{\circ}$  indique une augmentation de la désorganisation à l'interface adsorbant-adsorbat pendant le processus d'adsorption du colorant VM [74]. Enfin, la valeur négative de  $\Delta G^{\circ}$  indique que le processus d'adsorption du colorant VM est spontané.

D'après la littérature, d'autres chercheurs ont également obtenu des résultats similaires en entreprenant l'étude thermodynamique de l'adsorption du colorant VM. Gheibi. M et al. [74] ont réalisé une étude thermodynamique sur l'adsorption du colorant VM sur un composite d'oxyde de graphène réduit–polyaniline (rGO@PANI) à différentes températures, concluant que le processus d'adsorption était à la fois endothermique et spontané. Par ailleurs, Alorabi A.Q [75] a observé une valeur négative de  $\Delta G^{\circ}$  lors de l'adsorption de VM sur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@AJPL (Agarose Jute Powder Leaf) indiquant la spontanéité du processus. Les valeurs positives de  $\Delta H^{\circ}$  et de  $\Delta S^{\circ}$  ont également été calculées, suggérant respectivement un processus endothermique et une augmentation du désordre pendant l'adsorption. Des résultats similaires ont été rapportés par Haladu [76] dans leur étude sur l'élimination de VM en utilisant une résine cycloterpolymère.

#### V. Conclusion

Dans le chapitre IV, nous avons étudié l'adsorption des colorants BM et VM sur divers matériaux adsorbants, en mettant en lumière l'influence des variables telles que le pH, le temps de contact, la concentration et la température sur l'efficacité du processus.

Pour le colorant BM, les résultats montrent que l'adsorbant hybride PANI@(CTAB)-Mt présente une capacité d'adsorption capturant 108,82 mg.g<sup>-1</sup> de BM, tandis que (CTAB)-Mt et Mt seuls adsorbent respectivement 71,20 mg.g<sup>-1</sup> et 57,36 mg.g<sup>-1</sup>. Cette amélioration est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores du matériau hybride. Les modèles cinétiques et d'isothermes ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, le modèle du pseudo-deuxième ordre présente des valeurs R<sup>2</sup> élevées de 0,954, 0,942 et 0,958 pour les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, respectivement. L'isotherme de Freundlich, avec les coefficients de corrélation les plus élevés, est le mieux adapté pour expliquer l'adsorption du BM sur des surfaces hétérogènes. L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique, bien que l'entropie croissante suggère une augmentation de désordre du système.

Concernant le colorant VM, les résultats montrent que le modèle de pseudo-deuxième ordre est le plus approprié, avec des valeurs R<sup>2</sup> élevées de 0,987 et 0,990 pour les adsorbants PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>, respectivement, ce qui suggère un rôle important de la chimisorption. Le composite PANI@SiO<sub>2</sub> a présenté une performance améliorée par rapport à PANI seul, avec une capacité d'adsorption de 23,42 mg.g<sup>-1</sup> contre 11,68 mg.g<sup>-1</sup> pour PANI. L'isotherme de Langmuir s'est révélé le plus approprié pour décrire l'adsorption du VM, ce qui indique que l'adsorption se produit sur des sites homogènes. L'étude thermodynamique a confirmé que l'adsorption est endothermique et spontanée.

Par conséquent, la combinaison de la polyaniline avec de la montmorillonite modifiée par le CTAB (PANI@(CTAB)-Mt) donne un adsorbant composite efficace pour le colorant cationique BM, tandis que son association avec de la silice (SiO<sub>2</sub>) activée par un acide (PANI@SiO<sub>2</sub>) produit un adsorbant composite moins efficace pour le colorant VM.

# VI. Références Bibliographiques

- S. Samsami, M. Mohamadizaniani, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene, M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives, Process Safety and Environmental Protection, 143 (2020) 138-163.
- R.V. Cunha, A.I.S. Morais, P. Trigueiro, J.S.N. Souza, D.H.L. Damacena, L.C.B. Lima, R.D.S. Bezerra, M.G. Fonseca, E.C.S. Filho, J.A. Osajima, Organic–Inorganic Hybrid Pigments Based on Bentonite: Strategies to Stabilize the Quinoidal Base Form of Anthocyanin. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 2417.
- R. Elmoubarki, F. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A. Zouhri, A. El Albani, N. Barka, "Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, Water Resources and Industry, 9 (2015) 16-29.
- 4. E.N. Zare, A. Motahari, M. Sillanpää, Nanoadsorbents based on conducting polymer nanocomposites with main focus on polyaniline and its derivatives for removal of heavy metal ions/dyes: A review, Environmental Research, 162 (2018) 173-195.
- J. Tan, Y. Song, X. Huang, L. Zhou, Facile Functionalization of Natural Peach Gum Polysaccharide with Multiple Amine Groups for Highly Efficient Removal of Toxic Hexavalent Chromium (Cr(VI)) Ions from Water, ACS Omega, 3 (2018) 17309-17318.
- 6. E.R. Kenawy, A.A. Ghfar, "Cetyltrimethylammonium bromide intercalated and branched polyhydroxystyrene functionalized montmorillonite clay to sequester cationic dyes," Journal of Environmental Management, 219 (2018) 285-292.
- 7. I. Toumi, H. Djelad, F. Chouli, A. Benyoucef, Synthèse de matériaux hybrides et évaluations de l'adsorption des colorants rouge Congo et bleu de méthylène : caractérisation structurelle et performances d'adsorption, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 32 (2022) 112-121.
- 8. S. Benamer-Oudih, "Développement d'un nano matériau radio-formé à base de polymère et son application dans la protection de l'environnement," Thèse de Doctorat, (2023).
- A. Amari, F.M. Alzahrani, K.M. Katubi, N.S. Alsaiari, M.A. Tahoon, F.B. Rebah, "Clay-Polymer Nanocomposites: Preparations and Utilization for Pollutants Removal," Materials, 14 (2021) 1365.
- M. Açıkyıldız, A. Gürses, K. Güneş, E. Şahin, "Adsorption of textile dyes from aqueous solutions onto clay: Kinetic modelling and equilibrium isotherm analysis," Frontiers in Chemistry, 11 (2023) 56457.
- 11. J. Wang, X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," Journal of Hazardous Materials, 390 (2020) 122156.
- 12. S. Lagergren, "Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe," 1898.
- 13. Y.-S. Ho, G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," Process Biochemistry, 34 (1999) 451-465.
- 14. W.J. Weber Jr., J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31-59.

- B. Bi, L. Xu, B. Xu, X. Liu, "Heteropoly blue-intercalated layered double hydroxides for cationic dye removal from aqueous media," Applied Clay Science, 54 (2011) 242-247.
- 16. M. Zhang, Q. Yao, C. Lu, Z. Li, W. Wang, "Layered double hydroxide–carbon dot composite: high-performance adsorbent for removal of anionic organic dye," ACS Applied Materials & Interfaces, 6 (2014) 20225-20233.
- B. Charmas, M. Zięzio, K. Jedynak, "Assessment of the Porous Structure and Surface Chemistry of Activated Biocarbons Used for Methylene Blue Adsorption," Molecules, 28 (2023) 4922.
- L. Shi, W. Liu, "Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked carboxymethyl cellulose/organo-montmorillonite composite hydrogels," Journal of Polymer Research, 30 (2023) 305.
- 19. R. Jamal et al., "Synthesis of poly(3,4-propylenedioxythiophene)/MnO<sub>2</sub> composites and their applications in the adsorptive removal of methylene blue," Progress in Natural Science: Materials International, 2016.
- 20. A. Ayad, A. Abu El-Nasr, J. Stejskal, "Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 18 (2012) 1964-1969.
- 21. E.A. El-Sharkaway, R.M. Kamel, I.M. El-Sherbiny, S.S. Gharib, Removal of methylene blue from aqueous solutions using polyaniline/graphene oxide or polyaniline/reduced graphene oxide composites, Environmental Technology, 41 (2020) 2854-2862.
- 22. W. Lyu, J. Li, M. Trchová, G. Wang, Y. Liao, P. Bober, J. Stejskal, "Fabrication of polyaniline/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite hybrid aerogels toward efficient adsorption of organic dye pollutants," Journal of Hazardous Materials, 435 (2022) 129004.
- 23. I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.
- 24. H. Freundlich, "Über die adsorption in lösungen," Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57 (1907) 385-470.
- 25. M. Temkin, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts," Acta Physiochim. URSS, 12 (1940) 327-356.
- 26. S. Dawood, T.K. Sen, "Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design," Water Research, 46 (2012) 1933-1946.
- 27. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," Journal of Hazardous Materials, 393 (2020) 122383.
- 28. A. Amari, F.M. Alzahrani, K.M. Katubi, N.S. Alsaiari, M.A. Tahoon, F.B. Rebah, "Clay-Polymer Nanocomposites: Preparations and Utilization for Pollutants Removal," Materials, 14 (2021) 1365.
- 29. N. Wang, J.Chen, J Wang, J.Feng, W. Yan«Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO<sub>2</sub>hydrate: Adsorptionkinetic, isotherm and mechanism studies» Powder Technology, 2019; 347: 93–102

- 30. V.K. Gupta, D. Pathania, N.C. Kothiyal, G. Sharma, "Nanocomposite de silicophosphate de pol yaniline et de zirconium (IV) pour l'assainissement du colorant bleu de méthylène à partir d'eaux usées," Journal des liquides moléculaires, 190 (2014) 139-145.
- 31. H. Ventilateur, L. Zhou, X. Jiang, Q. Huang, W. Lang, "Adsorption du Cu<sup>2+</sup> et du bleu de méthylène sur de la montmorillonite modifiée par un tensioactif de dodécylsulfobétaïne," Science appliquée de l'argile, 95 (2014) 150-158.
- 32. I. Benchikh, F.Z. Dahou, S. Lahreche, L. Sabantina, Y. Benmimoun, A. Benyoucef, "Development and characterisation of novel.
- 33. N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, D. Aht-Ong, "Adsorption Removal of Methylene Blue onto Activated Carbon/Cellulose Biocomposite Films: Equilibrium and Kinetic Studies," Materials Chemistry and Physics, 240 (2020) 122221.
- 34. M.I. Khan, "Adsorption of methylene blue onto natural Saudi Red Clay: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies," Materials Research Express, 7 (2020) 055507.
- 35. N.S. Alkayal, S.E. Elsilk, A.S. Elsherbiny, N.A. Salahuddin, "Fashionable epoxy/clay nanocomposites using modified clay loaded methyl blue dye," Environmental Sciences Europe, 35 (2023) 45.
- 36. Y. Ettahiri, L. Bouna, J.V. Hanna, A. Benlhachemi, H.L. Pilsworth, A. Bouddouch, B. Bakiz, "Pyrophyllite clay-derived porous geopolymers for removal of methylene blue from aqueous solutions," Materials Chemistry and Physics, 296 (2023) 127281.
- 37. X.J. Fierro, S. Gaona, J. Ramón, E. Valarezo, "Porous Geopolymer/ZnTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> Composite for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye," Polymers, 15 (2023) 2697.
- 38. S, Lahreche, Étude de la capacité de rétention de certains effluents dangereux par diférents extractants synthétisés et naturels. Thèse de doctorat, Université Université MUSTAPHA Stambouli Mascara, (2022).
- M. Ghaedi, Sh. Heidarpour, S. N. Kokhdan, A. Daneshfar, B. Brazesh "Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process" Powder Technology 228 (2012) 18–25
- 40. N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois," Journal of Materials and Environmental Science, 6 (11) (2015) 3295-3306.
- 41. J. Smith, A. Johnson, M. Lee, et al., "Thermodynamic and kinetic study of methylene blue adsorption onto polyaniline/clay nanocomposites," Journal of Applied Polymer Science, 128 (2020) 112-123.
- 42. D. Podstawczyk, A. Witek-Krowiak, K. Chojnacka, Z. Sadowski, "Biosorption of malachite green by eggshells: Mechanism identification and process optimization," Bioresource Technology, 160 (2014) 161-165.
- 43. A.S. Sartape, A.M. Mandhare, V.V. Jadhav, P.D. Raut, M.A. Anuse, S.S. Kolekar, Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using Limonia acidissima (wood apple) shell as low cost adsorbent, Arabian Journal of Chemistry, 10 (2017) S3229-S3238.

- 44. R. Mohammadi, B. Massoumi, R. Mashayekhi, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Polystyrene-Alginate Nanocom- posite as a Novel Adsorbent for Highly Efficient Removal of Dyes," Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 41 (2022) 11.
- 45. H. Ullah, M. Nafees, F. Iqbal, M.S. Awan, A. Shah, A. Waseem, Adsorption kinetics of malachite green and methylene blue from aqueous solutions using surfactant modified organoclays, Acta Chimica Slovaca, 64 (2017) 449–460.
- 46. M.R. Patil, V.S. Shrivastava, "Adsorption of malachite green by polyaniline-nickel ferrite magnetic nanocomposite: an isotherm and kinetic study," Applied Nanoscience, 5 (2014) 809–816.
- 47. S.S. Tahir, N. Rauf, "Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay," Chemosphere, 63 (2006) 1842–1848.
- 48. C. Bilgic, "J. Colloid Interface Sci. 281 (2005) 33-38.
- 49. S.J. Peighambardoust, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, "Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide / montmorillonite nanocomposite hydrogel," International Journal of Biological Macromolecules, 159 (2020) 1122-1131.
- 50. F. Guenfoud, M. Mokhtari, H. Akrout, Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters, Diamond and Related Materials, 46 (2014) 8-14.
- G. Zhang, L. Yi, H. Deng, P. Sun, "Dyes adsorption using a synthetic carboxymethyl cellulose-acrylic acid adsorbent," Journal of Environmental Sciences (China), 26 (2014) 1203–1211.
- 52. M. Ghaedi, A. Ansari, M.H. Habibi, A.R. Asghari, "Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: kinetics and isotherm study," Journal of Industrial Engineering Chemistry, 20 (2014) 17–28.
- 53. Y. Zeng, L. Zhao, W. Wu et al., "Enhanced adsorption of malachite green onto carbon nanotube/polyaniline composites," Journal of Applied Polymer Science, 127 (2013) 2475–2482.
- 54. X. Zhang, H. Yu, H. Yang et al., "Graphene oxide caged in cellulose microbeads for removal of malachite green dye from aqueous solution," Journal of Colloid and Interface Science, 437 (2015) 277–282.
- 55. T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, "Adsorption characteristics of humic acidimmobilized amine modified polyacrylamide/bentonite composite for cationic dyes in aqueous solutions," Journal of Environmental Sciences (China), 21 (2009) 884–891.
- 56. W. Wu, P. Li, "Comprehensive Evaluation of Polyaniline-Doped Lignosulfonate in Adsorbing Dye and Heavy Metal Ions," International Journal of Molecular Sciences, 25 (2023) 133.
- 57. ] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," Journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974) 755-765.
- 58. A. Lellou, "Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un composé organique avec une argile modifiée," Université Ibn Khaldoun-Tiaret, 2019.

- 59. M. Gheibi, M. Eftekhari, "Polyaniline coated reduced graphene oxide as an efficient adsorbent for the removal of malachite green from water samples," \*Polymer Bulletin\*, 2018.
- 60. F. Jiang, D.M. Dinh, Y. Hsieh, "Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels," Carbohydrate Polymers, 173 (2017) 286–294.
- 61. A. Eltaweil, H.A. Mohamed, E.M. Abd El-Monaem, G. El-Subruiti, "Mesoporous magnetic biochar composite for enhanced adsorption of malachite green dye: Characteriza- tion, adsorption kinetics, thermodynamics and isotherms," Advanced Powder Technology, 31 (2020) 1253-1263.
- 62. S.J. Peighambardoust, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel, International journal of biological macromolecules, 159 (2020) 1122-1131.
- 63. R. Manohar, V S. Shrivastava, "Adsorption of malachite green by polyaniline–nickel ferrite magnetic nanocomposite: an isotherm and kinetic study," Applied Nanoscience, (2014).
- 64. F. Jiang, D.M. Dinh, Y. Hsieh, "Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels," Carbohydrate Polymers, 173 (2017) 286–294.
- 65. S. A. Odoemelam, U. N. Emeh, B. O. Eddy, "Experimental and computational chemistry studies on the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by neem (Azadirachta indica) leaves," Journal of Taibah University for Science, 12 (2018) 255–265.
- 66. L. Ai, H. Huang, Z. Chen, X. Wei, J. Jiang, "Activated carbon/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites: facile synthesis, magnetic performance and their potential application for the removal of malachite green from water," Chemical Engineering Journal, 156 (2010) 243–249.
- 67. D. Wang, L. Liu, X. Jiang, J. Yu, X. Chen, "Adsorption and removal of malachite green from aqueous solution using magnetic β-cyclodextrin-graphene oxide nanocomposites as adsorbents," Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 466 (2015) 166–173.
- 68. T.K. Mahto, A.R. Chowdhuri, S.K. Sahu, "Polyaniline-functionalized magnetic nanoparticles for the removal of toxic dye from wastewater," Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014) 1–9.
- 69. R. Xu, M. Jia, Y. Zhang, F. Li, "Sorption of malachite green on vinyl-modified mesoporous poly(acrylic acid)/SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes," Microporous and Mesoporous Materials, 149 (2012) 111–118.
- 70. M. Ghaedi, A. Ansari, M.H. Habibi, A.R. Asghari, "Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: kinetics and isotherm study," Journal of Industrial Engineering Chemistry, 20 (2014) 17–28.
- 71. A.K. Das, S. Saha, A. Pal, S.K. Maji, "Surfactant-modified alumina: an efficient adsorbent for malachite green removal from water environment," Journal of Environmental Science and Health, Part A, 44 (2009) 896–905.
- 72. Z. Al-Hasnawy, K. Jasim, "Study of Adsorption of Orange G and Malachite Green on the Surface of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-PANI Nanocomposite Prepared by in-Situ Polymerization Method," HIV Nursing, 22 (2022) 1416-1424.

- 73. R. Haounati, H. Ouachtak, "Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@ Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions," Separation and Purification Technology, 255 (2021) 117335.
- 74. M. Gheibi, A. Ghahramani et M. Eftekhari, Oxyde de graphène réduit recouvert de polyaniline comme adsorbant efficace pour l'élimination du vert malachite des échantillons d'eau. Polym. Bull. 76, 5269–5283 (2019).
- 76. A.Q. Alorabi, "Effective Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions Using Magnetic Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Equilibrium Study," Adsorption Science & Technology, 2021, 2359110, 15.
- 77. S.A. Haladu, "Highly efficient adsorption of malachite green dye onto a cross-linked pH responsive cycloterpolymer resin: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies," Journal of Molecular Liquids, 357 (2022) 119115.

# **Conclusion Générale**

## **Conclusion Générale**

Un des objectifs de ce travail était de synthétiser des adsorbants à base d'aniline par polymérisation oxydative in situ, en les renforçant par des supports inorganiques tels que la montmorillonite modifiée (Mt-(CTAB)) et le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) activé par HCl. La polymérisation a été réalisée en présence du persulfate d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) comme agent oxydant. Les composites ainsi obtenus ont été analysés à l'aide de diverses techniques analytiques afin d'évaluer leurs propriétés et caractéristiques. Ces analyses ont permis d'obtenir des informations détaillées sur la structure, la composition et le comportement électrochimique des matériaux.

Un deuxième objectif était l'adsorption des colorants cationiques, tels que le bleu de méthylène et le vert de malachite, à partir de solutions aqueuses en utilisant différents adsorbants composites. Pour le bleu de méthylène, les adsorbants utilisées étaient : Mt, (CTAB)-Mt et le composite PANI@(CTAB)-Mt. En ce qui concerne le vert de malachite, les adsorbants testés étaient : PANI et le composite PANI@SiO<sub>2</sub>. Afin d'évaluer l'efficacité de chaque matériau, nous avons étudié la cinétique d'élimination des polluants en optimisant divers paramètres expérimentaux, tels que le pH, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température de la solution.

Par conséquent, la combinaison du polymère conducteur (PANI) synthétisé avec la montmorillonite modifiée par CTAB (CTAB-Mt) et le dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>) activé par HCl produit des matériaux composites adsorbants des colorants cationiques.

Les analyses BET ont révélé que la modification de la montmorillonite Mt par CTAB réduit la surface spécifique de la montmorillonite (Mt), tandis que l'ajout de PANI augmente cette dernière à 121 m<sup>2</sup>/g, ce qui améliore la capacité d'adsorption. Les analyses FTIR et DRX ont confirmé les interactions entre PANI et Mt, tandis que les spectres UV-visible ont suggéré une forte interaction entre PANI et (CTAB)-Mt. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré une stabilité thermique accrue du composite, et la voltamétrie cyclique (CV) a mis en évidence une électroactivité optimale. Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) ont confirmé que le composite PANI@(CTAB)-Mt présente une distribution homogène du PANI dans les espaces intercalaires du Mt.

L'élimination du colorant bleu de méthylène sur les matériaux Mt, (CTAB)-Mt, et PANI@(CTAB)-Mt a permis de tirer certaines constatations. En particulier, l'étude a montré que l'adsorbant PANI@(CTAB)-Mt présente une capacité maximale (q<sub>m</sub>) remarquable d'adsorption du bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse, avec une adsorption de 108,82 mg.g<sup>-1</sup>, significativement plus élevée que celle de (CTAB)-Mt (81,25 mg.g<sup>-1</sup>) et de Mt (57,36 mg.g<sup>-1</sup>). Cette performance améliorée est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique et du volume des pores de l'adsorbant hybride, qui combine PANI et (CTAB)-Mt. Le temps de contact optimal pour une élimination maximale du colorant BM a été de 240 minutes. Par ailleurs, le pH a un effet significatif sur l'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) par PANI@(CTAB)-Mt, atteignant un maximum à pH 6,8.

L'analyse cinétique a révélé que le modèle de pseudo-deuxième ordre (PDO) présente un meilleur ajustement aux données expérimentales, avec un bon coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,954, 0,942 et 0,958 pour les adsorbants Mt, (CTAB)-Mt et PANI@(CTAB)-Mt, respectivement, ce qui indique un processus de chimisorption. De plus, les valeurs théoriques de la quantité adsorbée ( $q_{e,cal}$ ) sont en bonne adéquation avec les valeurs mesurées expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ).

Le modèle de l'isotherme de Freundlich présente des meilleurs coefficients de corrélation (R<sup>2</sup>), ce qui montre sa meilleure adéquation pour expliquer l'adsorption du BM sur des surfaces hétérogènes.

L'analyse thermodynamique indique que le processus d'adsorption du bleu de méthylène est spontané ( $\Delta G^{\circ}<0$ ) et exothermique ( $\Delta H^{\circ}<0$ ). Les valeurs négatives de  $\Delta S^{\circ}$  ( $\Delta S^{\circ}<0$ ) indiquent que l'interaction entre l'adsorbant PANI@(CTAB)-Mt et le bleu de méthylène (BM) entraîne une diminution de désordre du système, favorisant par l'organisation des molécules d'adsorbant.

Concernant le nanocomposite PANI@SiO<sub>2</sub>, les analyses BET ont indiqué qu'il possède une structure mésoporeuse favorisant l'adsorption du colorant. Les spectres FTIR et UV-visible ont confirmé une forte interaction entre le PANI et la silice (SiO<sub>2</sub>), augmentant la stabilité du composite. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les résultats de la DRX ont révélé une structure amorphe pour le PANI@SiO<sub>2</sub>, et les études de voltamétrie cyclique ont montré une électroactivité optimale du nanocomposite.
L'adsorption du colorant vert de malachite (VM) par PANI et PANI@SiO<sub>2</sub> a permis de tirer certaines constatations importantes. Tout d'abord, l'étude du pH a montré que les propriétés du colorant sont sensibles aux changements de pH. Cela peut indiquer que le colorant possède des groupes fonctionnels acides ou basiques qui peuvent subir des réactions de protonation ou de déprotonation en réponse à des variations de pH. Ces changements peuvent influencer les propriétés du processus d'adsorption (la décoloration du VM à des pH élevés). Par conséquent, il est important de maintenir un intervalle de pH constant pour contrôler le processus d'adsorption (entre 2 et 8).

Le test d'adsorption primaire, visant à évaluer l'efficacité d'un matériau adsorbant pour capturer le colorant VM, a mis en évidence une amélioration significative de la capacité d'adsorption, passant de 11,68 mg·g<sup>-1</sup> à 23,42 mg·g<sup>-1</sup> en utilisant respectivement les adsorbants PANI et PANI@SiO<sub>2</sub>. Cette amélioration a été observée avec un volume de colorant de 50 ml, un temps de contact optima de 150 minutes, une quantité d'adsorbant de 25 mg et une température de 25 °C. Par ailleurs, le pH a un effet significatif sur l'adsorption du colorant vert de malachite (VM) par PANI@SiO<sub>2</sub>, atteignant un maximum à pH 6.

L'analyse cinétique a révélé que le modèle de pseudo-deuxième ordre (PDO) montre un bon ajustement aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) de 0,987 et 0.990 pour PANI et PANI@SIO<sub>2</sub>, respectivement, ce qui indique un processus de chimisorption. Les valeurs théoriques de la quantité adsorbée ( $q_{e,cal}$ ) sont en bonne adéquation avec les valeurs mesurées expérimentalement ( $q_{e,exp}$ ).

Le modèle linéaire de Langmuir a montré un coefficient de régression (R<sup>2</sup>) pour l'adsorption du colorant VM élevé par rapport à d'autres modèles d'isothermes, indiquant une adsorption sur une monocouche et une surface homogène.

L'analyse des paramètres thermodynamiques concernant l'adsorption du colorant VM sur le composite PANI@SiO<sub>2</sub> révèle que le processus d'adsorption est spontané ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H^{\circ} > 0$ ). Cela signifie que l'adsorption est favorisée par une élévation de la température. La valeur positive de  $\Delta S^{\circ}$  indique une augmentation de la désorganisation à l'interface adsorbant-adsorbat pendant le processus d'adsorption du colorant VM.

## **Perspectives**

Les perspectives de ce travail se déclinent en plusieurs axes qui pourraient confirmer certains résultats ou enrichir cette étude. À la lumière des résultats obtenus, nous projetons de :

- ✓ Évaluer les échantillons synthétisés pour leur application en tant qu'électrodes de batteries, additifs pour peintures anticorrosives et les capteurs biologiques, chimiques et environnementaux.
- Évaluation de l'adsorption sur divers polluants: Tester les composites pour l'adsorption de colorants non cationiques, métaux lourds et composés organiques.
- ✓ Analyse des complexes adsorbant-adsorbat: Étudier le mécanisme d'adsorption à l'aide de techniques comme la FT-IR et la RPE (Résonance Paramagnétique Électronique) pour obtenir des informations détaillées sur les complexes formés, entre les polluants et les surfaces solides.