

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Génie des Procédés

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau

THESE de DOCTORAT de 3^{ème} cycle

Spécialité : Chimie

Option : Environnement et Développement Durable

Intitulée

Adsorption du phénol et ses dérivés par un polymère conducteur
fonctionnel à base de polyaniline et polypyrrol.

Présentée par : BELALIA Asma

Le

Devant le jury :

Président	BENKOUIDER Ali Mustapha	Pr	Université M. S. de Mascara
Examineur	BOUSALEM Smain	Pr	Centre Universitaire Ain Temouchent
Examineur	BENOSMAN Ahmed Soufian	M.C.A	École Supérieur des Sciences Appliquées Tlemcen
Co-Encadreur	ZEHRAF Abdelhafid	M.C.A	Université M. S. de Mascara
Encadreur	BENYOUCEF Abdelghani	Pr	Université M. S. de Mascara

Année Universitaire : 2018-2019.

Remerciements

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau,
Université de Mustapha Stambouli Mascara.*

*Je suis très reconnaissante à monsieur **BENYOUCEF Abdelghani**, professeur à l'Université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour avoir encadré cette thèse en me laissant une grande liberté et beaucoup d'autonomie. Je le remercie également pour sa disponibilité, la pertinence de ses remarques, la confiance qu'il m'a toujours témoignée et pour sa rigueur notamment lors de la rédaction de cette thèse.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à M. **BENKOUIDER Ali Mustapha** professeur à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara qui m'a fait honneur de présider ce jury.*

*Je remercie aussi chaleureusement M. **BOUSALEM Smain** professeur au centre universitaire d'Aïn Témouchent d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. **BENOSMAN Ahmed Soufian**, Maître de conférences à l'Ecole Supérieure des Sciences Appliquées Tlemcen, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Mes remerciements vont à M. **ZEHRAF Abdelhafid** Maître de conférences à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour sa générosité, gentillesse et pour avoir contribué à l'aboutissement de ce travail*

Dédicaces

Je dédie cette thèse à:

- *Mes très chers parents*

- *Mon mari*

- *Ma petite princesse salsabile*

- *Mes chers frères et sœurs*

- *Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de*

ce travail

SOMMAIRE GENERAL

AVANT PROPOS

RESUME

Abréviation

Liste de figures

Liste de tableaux

INTRODUCTION GENERALE..... 01

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 04

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Partie I : Pollution de l'eau

I.1. Introduction 07

I. 2. Principales sources de pollution 07

I. 3. Principaux polluants..... 07

I.4. Types de pollution..... 08

I. 4. 1. Pollution chimique 09

I.4. 2. Pollution physique 09

I. 4. 3. Pollution microbiologique 09

Partie II : phénol et ses dérivés

II. 1 Historique 10

II. 2. Définition..... 10

II. 3. Préparation du phénol 11

II. 4. Caractéristiques du phénol..... 12

II. 5. Propriétés physiques	12
II. 5. 1. Structure de la molécule du phénol	12
II. 5. 2. Constantes physiques	13
II. 5. 3. Spectroscopie UV Visible	14
II. 6. Propriétés chimiques.....	14
II. 6. 1. L'oxydation	14
II. 6. 2. Acidité	14
II. 6. 3. Basicité	15
II. 7. Classification des phénols	15
II. 7. 1. Phénols simples	15
II. 7. 1. 1. Chloropénols.....	16
II. 7. 2. Polyphénols	16
II. 8. Utilisation du phénol	17
II. 9. Toxicité des phénols	18
II. 9. 1. Effet sur l'homme.....	18
II. 9. 2. Effet sur l'environnement.....	18
II. 10. Travaux effectués pour la dégradation du phénol	19
II. 11. Hygiène et sécurité au travail	20
II. 11. 1. Stockage.....	20
II. 11. 2. Manipulation.....	20
II. 11. 3. Norme en vigueur	21

Partie III L'adsorption

III. 1. Introduction	22
III. 2. Phénomène d'adsorption	22
III. 2. 1. Définition	22
III. 2. 2. Classification des phénomènes d'adsorption	23
a) Adsorption chimique	23
b) Adsorption physique	23
III. 3. Description du mécanisme d'adsorption	24
III. 4. Facteurs influençant l'adsorption	25
III. 4. 1. Influence du pH	25
III. 4. 2. Influence de la température	25
III. 4. 3. Influence de la polarité	26
III. 4. 4. Influence de la surface spécifique des adsorbants	26
III. 4. 5. Influence de la solubilité	26
III. 4. 6. Influence de la nature de l'adsorbant	26
III. 4. 7. Influence de la nature de l'adsorbat	26
III. 5. Applications	26
III. 6. Isothermes d'adsorption	27
III. 6.1. Classification des isothermes d'adsorption	27
III. 6. 1. 1. Isothermes de type S	28
III. 6. 1. 2. Isothermes de type L	28
III. 6. 1. 3. Isothermes de type H	28
III. 6. 1. 4. Isothermes de type C	29

III. 6. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	29
III. 6. 2.1. Capacité d'adsorption.....	29
III. 6. 2. 2. Isotherme de LANGMUIR.....	30
III. 6. 2. 3. Isotherme de FREUNDLICH.....	32
III. 6. 2. 4. Isotherme de Temkin.....	33
III. 6. 2. 5. Isotherme de Dubinin-Raduskevich.....	33
III. 6. 2. 6. Isotherme de B. E. T.....	34
III. 6. 2. 7. Isotherme de Toth.....	35
III. 6. 3. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	35
III. 6. 3. 1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	36
III. 6. 3. 2. Modèle de pseudo-second ordre.....	37
III. 6. 3. 3. Modèle d'Elovich.....	38
III. 6. 3. 4. Modèle de la diffusion intra particule.....	38
III.6.3. 5. Modèle de diffusion dans le film liquide.....	39
III. 7. Etude thermodynamique.....	39
III. 7. 1. Caractérisation thermique de l'adsorption.....	39
III. 8. Types d'adsorbant.....	40
III. 8. 1. Réseau poreux.....	41
III. 8. 2. Charbons actifs.....	42
III. 8.3. Argile.....	43
III. 8. 4. Zéolithe.....	44
III. 8. 5. Alumine activée.....	44
III. 8. 6. Gel de silice.....	45

III. 8. 7. Adsorbants à base de polymère	45
PARTIE IV : Polymères Conducteurs	
IV. 1. Introduction générale	46
IV. 2. Type de polymères conducteurs	47
IV. 2. 1. Polymère conducteur électronique.....	47
IV. 2. 1. a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE).....	48
IV. 2. 1. b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	48
IV. 2. 2. Polymères conducteurs ioniques.....	48
IV. 3. Dopage des polymères conducteurs	48
IV. 3. 1. Dopage chimique	50
IV. 3. 2. Dopage électrochimique	50
IV. 3. 3. Dopage par implantation ionique.....	51
IV. 4. Application des polymères conducteurs	51
IV. 5. Synthèse des polymères conjugués	52
IV. 5. 1. Synthèse par voie chimique	52
IV. 5. 2. Synthèse par voie électrochimique	52
IV. 6. Polyaniline	53
IV. 6. 1. Généralités	53
IV. 6. 2. Synthèse de la polyaniline.....	54
IV. 6. 2. a. Synthèse par voie chimique.....	55
IV. 6. 2. b. Synthèse par voie électrochimique	55
IV. 6. 3. Dopage de la polyaniline.....	55
IV. 6. 4. Modification de la PANI.....	58

IV. 6. 4. a. Synthèse de nanocomposites polymère/ CuO	58
IV. 6. 4. b. Synthèse de nanocomposites polymère/ Al ₂ O ₃	59
IV. 6. 4. c. synthèse des nanocomposites polymère/ ZnO	59
IV. 6. 5. Applications de la polyaniline	60
IV. 7. Polypyrrole.....	61
IV. 7. 1. Solubilité du polypyrrole	61
IV. 7. 2. Dopage du polypyrrole.....	62
IV. 7. 3. Méthodes de synthèse du polypyrrole.....	64
IV. 7. 3. 1. Synthèse par voie chimique du polypyrrole	64
IV. 7. 3. 1. Synthèse par voie électrochimique du polypyrrole	65
IV. 7. 4. Modification de polypyrrole	65
IV. 7. 4. 1. Synthèse de nanocomposite polypyrrole/ZrO ₂	65
IV.7. 4. 2. Synthèse de nanocomposite polypyrrole/SiO ₂	66
IV. 7. 5. Applications du polypyrrole	66
Conclusion	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	68

Chapitre II : MATERIELES ET METHODES

II. 1. Introduction	89
II. 2. Produits utilisés.....	89
II. 3. Description des expériences	91
II. 4. Techniques de caractérisation.....	91
II. 4. 1. Diagrammes de Diffraction aux Rayons X.....	91
II. 4. 1. 1. Généralités	92

II. 4. 1. 2. Principe	93
II. 1. 1. 3. Méthode	94
II. 1. 1. 4. Champ d'application	94
II. 4. 2. Spectrométrie UV-vis	95
II. 4. 2. 1. Principe	95
II. 4. 2. 2. Instrumentation dans l'UV-vis	95
II. 4. 3. Spectrométrie Infrarouge	97
II. 4. 3. 1. Généralités	97
II.4. 3. 2. Principe	97
II. 4. 4. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR).....	98
II. 4. 4. 1. Interprétation des spectres IR	99
II. 4. 5. Voltammétrie cyclique	100
II. 4. 5. 1. Principe.....	100
II. 4. 5. 2. Cellule électrochimique	101
II. 4. 5. 2. 1. Électrode de référence	102
II. 4. 5. 2. 2. Contre Electrode (Électrode Auxiliaire)	103
II. 4. 5. 2. 3. Électrode de Travail	103
II. 4. 5. 2. 4. Appareillage.....	104
II. 4. 6. Calcul de la conductivité électrique.....	107
II. 4. 6. 1. Principe de la méthode	107
II. 4. 7. Prosimètre a gaz	108
II. 4. 7. 1. Généralité.....	108
II. 4. 7. 2. Description de l'équipement	110

Références bibliographiques 111

Chapitre III : Synthèses des adsorbants

III. 1. Introduction 113

Partie I

Synthèse et caractérisations de polyaniline et polyaniline/SiO₂

I. 1. Synthèse du polyaniline 114

I. 2. Synthèse du nanocomposite PANI/SiO₂ 114

I. 3. Études de caractérisation des adsorbants 115

 I. 3. 1. Analyse par diffraction aux rayons X : 115

 I. 3. 2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) 116

 I. 3. 3. Caractérisation par voltammétrie cyclique 117

 I. 3. 4. Point de Charge Zéro PH_{pzc} 119

 I. 3. 5. Caractérisation texturale 119

Partie II

Synthèse et caractérisation de polypyrrole et polypyrrole/SiO₂

II. 1. Choix de polypyrrole 122

II. 2. Synthèse chimique du polypyrrole 122

II. 3. Synthèse chimique du nanocomposite ppy/SiO₂ 122

II. 4. Études caractéristiques des adsorbants 123

 II. 4. 1. Analyse par Diffraction des rayons X 123

 II. 4. 2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) 124

 II. 4. 3. Caractérisation par voltammétrie cyclique 126

 II. 4. 4. Point de Charge Zéro PH_{pzc} 126

 II. 4. 5. Caractérisation texturale 127

CONCLUSION	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	130

Chapitre IV

Adsorption du phénol par PANI et PANI-SiO₂

IV. 1. Introduction	132
IV. 2. Etude de l'élimination du phénol	132
IV. 2. 1. Effet du pH sur l'élimination du phénol	135
IV. 2. 2. Effet du temps sur l'élimination du phénol.....	137
IV. 2. 3. Isothermes d'adsorption.....	138
IV. 2. 4. Cinétique d'adsorption.....	140
CONCLUSION	142
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

Chapitre V

Adsorption du 3-chlorophénol par PPY et PPY-SiO₂

V. 1. Introduction	144
V. 2. Etude de l'élimination du phénol	144
V. 2. 1. Effet du pH sur l'élimination du phénol.....	147
V. 2. 2. Effet du temps sur l'élimination du phénol	148
V. 2. 3. Isothermes d'adsorption.....	149
V. 2. 4. Cinétique d'adsorption.....	151
CONCLUSION	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	154
CONCLUSION GENERALE	155

Résumé

L'étude de l'adsorption de deux polluants organiques (phénol et 3-chlorophénol) par la polyaniline (PANI, PANI-SiO₂) et le polypyrrole (PPY, PPY-SiO₂) nécessite la synthèse préalable des quatre adsorbants par une polymérisation chimique oxydante en milieu acide (acide chlorhydrique) en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les adsorbants développés ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'adsorption physique des gaz. Pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons

L'adsorption a été dans des conditions expérimentales bien déterminées. Les polluants s'adsorbent selon le modèle de Langmuir pour la PANI-SiO₂ et le PPY-SiO₂, l'augmentation des sites actifs joue un rôle très important au niveau de la rétention. En outre, Le pH et la température semblent avoir d'effet notable sur l'adsorption de phénol et 3-chlorophénol pour les quatre adsorbants.

L'étude de la cinétique a révélé que l'adsorption de phénol et 3-chlorophénol sur les quatre échantillons suit le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre.

Mots clés : Adsorption, polymère conducteur, Polyaniline, Polypyrrol, Oxydation chimique, Voltammétrie cyclique, Phénol, 3-chlorophénol, Polluant organique.

Abstrait

The study of the adsorption of two organic pollutants (phenol and 3-chloropenol) by polyaniline (PANI), PANI-SiO₂ and polypyrrole (PPY), PPY-SiO₂ requires the prior synthesis of the four adsorbents by an oxidizing chemical polymerization in acidic medium (hydrochloric acid) using ammonium persulfate as oxidant.

The adsorbents developed have been characterized using various analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and physical adsorption of gases. To further explore the advantages of these materials for real applications, we have studied the electrochemical properties of these sample electrodes.

The adsorption was under specific experimental conditions. Pollutants are adsorbed according to the Langmuir model for PANI-SiO₂ and PPY-SiO₂, the increase of active sites plays a very important role in the retention. In addition, pH and temperature appear to have a marked effect on the adsorption of phenol and 3-chlorophenol for the four adsorbents.

The study of kinetics revealed that the adsorption of phenol and 3-chlorophenol on the four samples follows the kinetic model of the pseudo-second order.

Key words: Adsorption, conductive polymer, Polyaniline, Polypyrrol, Chemical oxidation, Cyclic voltammetry, Phenol, 3-chlorophenol, Organic pollutant.

ملخص

تتطلب دراسة امتزاز اثنين من الملوثات العضوية (الفينول وثلاثي الكلوروفينول) بواسطة بوليانيولين (PANI)،
SiO₂ (PANI- SiO₂) والبولي برول (PPY، PPY-SiO₂) التوليف المسبق للامتصاصات الأربعة بواسطة بلورة كيميائية
مؤكسدة في الوسط الحمضي (حمض الهيدروكلوريك) باستخدام كبريتات الأمونيوم كأكسدة.

تتميز المواد الممتصة المطورة باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة مثل حيود الأشعة السينية (XRD) ، وتحليل
فورييه الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FTIR) والامتزاز المادي للغازات. لاستكشاف مزايا هذه المواد للتطبيقات الحقيقية ،
درسنا الخواص الكهروكيميائية لعينات الأقطاب الكهربية هذه.

كان الامتزاز تحت ظروف تجريبية محددة. يتم امتصاص الملوثات وفقاً لنموذج Langmuir الخاص بـ PANI-
SiO₂ و PPY-SiO₂ ، وتلعب زيادة المواقع النشطة دوراً مهماً للغاية في الاحتفاظ بها. بالإضافة إلى ذلك ، يبدو أن درجة
الحموضة ودرجة الحرارة لها تأثير ملحوظ على امتصاص الفينول وثلاثي الكلوروفينول للامتصاصات الأربعة.

كشفت دراسة الحركية أن امتصاص الفينول و 3-كلوروفينول على العينات الأربعة يتبع النموذج الحركي للترتيب
الزائف الثاني.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، البوليمرات الموصلة ، بوليانيولين ، بولي برول ، الأكسدة الكيميائية ، قياس الجهد الدوري ،
الفينول ، 3 كلوروفينول ، ملوث عضوي

Abréviations

PANI : Polyaniline.

PPY: Polypyrrole

PT : Polythiophène

PPP : Poly (para-phénylène)

PEDOT : Poly (3,4-éthylènedioxythiophène)

ZnO : Oxyde de zinc

Al₂O₃ : Oxyde d'aluminium

CuO : Oxyde de cuivre

SiO₂ : Gel de silice

PANI/ZnO : Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort ZnO

PANI/Al₂O₃ : Nanocomposite à matrice polyaniline et renfort Al₂O₃

PANI/ CuO : nanocomposite à matrice polyaniline et renfort CuO

PPY / ZrO₂ : nanocomposite à matrice poly (pyrrole) et renfort ZrO₂.

PPY / SiO₂: nanocomposite à matrice poly (pyrrole) et renfort SiO₂.

APS: persulfate d'ammonium

NMP: N-méthyle 2-pyrrolydone.

VME: Volume moyenne d'exposition

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

DRX : Diffraction aux Rayons X

IRTF : Infrarouge a Transformé de Fourie

B.E.T:L'adsorption physique de gaz, appelée communément (BRUNAUER, EMMET Et TELLER)

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

DCO : la Demande Chimique en Oxygène

Ph : phénol

3CLPh : 3-chlorophénol

WPO : Wet Peroxide Oxidation

O.M.S : Organisation Mondiale de la santé

IUPAC : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

C: concentration au temps t

C₀ : concentration initiale (mg.L⁻¹)

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)

ΔH (KJ.mol⁻¹) : Variation d'enthalpie

ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) : Variation d'entropie

ΔG : Variation de l'énergie libre de Gibbs.

β : Représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant

λ : Longueur d'onde (nm)

σ : Conductivité électrique [S/cm]

ρ : Densité [g/cm³]

Liste des figures

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

Numéro de figure	Titre des figures	page
1	Molécule du phénol	11
2	Structure du phénol [10]	11
3	Spectre UV du phénol	14
4	Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur	23
5	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [58].	25
6	Classification des isothermes d'adsorption [71] S : Sigmoide; L :Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante	27
7	Classes des isothermes [75]	29
8	a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif [119] b) Vue schématique d'un grain de charbon actif [120].	43
9	Structure des argiles	44
10	Structure conjuguée des PCI, avec (a) : polyacétyle, (b) :polypyrrole, (c) : polythiophène, (d) : polyphénylène vinylène et (e) : polyaniline. [147]	48
11	Processus du dopage chimique réversible [150].	50
12	Principaux polymères conducteurs et leurs conductivités [153]	51
13	Schéma de la polyaniline	53
14	Structure de polyaniline synthétisée	54
15	Dopage de type acide de la PANI-EB	57
16	Schéma de préparation des nanocomposites polymère/Al ₂ O ₃ . [207]	59
17	Schéma de préparation de nanocomposites PANI/ZnO [211]	60
18	Structure du polypyrrole	62
19	Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid [229]	62
20	Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron [233]	63
21	Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.	64

Chapitre II : MATERIELES ET METHODES

Numéro de figure	Titre des figures	page
1	Equipement Bruker CCD-Apex	92
2	Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires	93
3	Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur [7]	95
4	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	98
5	Spectromètre infrarouge à transformé de Fourier Bruker Alpha (Résolution allant jusqu'à 1 cm^{-1}) - Université d'Alicante	99
6	Sens de lecture du voltampérogramme	101
7	Photographie de la cellule électrochimique à trois électrodes de la voltammétrie cyclique	102
8	Schéma d'un montage pour la caractérisation par la voltammétrie cyclique	105
9	Potentiostat HQ Instruments model 101, relié à un enregistreur XY Philips model PM 8133	105
10	Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques	106
11	Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes	107
12	Prosimètre Autosorb® -6 de Quantachrome	110

Chapitre III : Synthèses des adsorbants

Numéro de figure	Titre des figures	page
1	Images de synthèse du PANI	114
2	Présentation schématique de synthèse du nanocomposite PANI-SiO ₂	115
3	Schémas de diffraction DRX de: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂	116
4	Spectres d'adsorption FT-IR de: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂	117

5	Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂ dans une solution de HClO ₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.s ⁻¹	118
6	N ₂ isothermes d'adsorption à 77 K de: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂	120
7	Spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO ₂ ,ppy/ SiO ₂	124
8	Spectres d'adsorption FT-IR de: PPY, SiO ₂ et PPY-SiO ₂	125
9	Réponses électrochimiques de ppy et nanocomposites ppy/SiO ₂	126
10	N ₂ isothermes d'adsorption à 77 K de: PPY, SiO ₂ et PPY-SiO ₂	128

Chapitre IV Adsorption du phénol par PANI et PANI-SiO₂

Numéro de figure	Titre des figures	page
1	Effet du pH sur l'adsorption du Ph par: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂ . [Ph] = 500 mg.l ⁻¹ , temps d'adsorption = 24 h.	135
2	Présentation schématique de: (a) Synthèse de nanocomposite PANI-SiO ₂ . (b) Mécanisme d'adsorption du Ph issu du PANI-SiO ₂ .	137
3	(a): Quantité de Ph adsorbé par le temps et (b): Quantité de Ph% résiduel en fonction du temps. [Ph] = 500 mg.l ⁻¹ en pH = 2.	138
4	Isothermes d'adsorption de Ph par: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂ et pH = 2, T =298 K, m = 0,1 g de temps d'adsorption et d'équilibre 180 min	139

Chapitre V : Adsorption de 3-chlorophénol par PPY et PPY-SiO₂

Numéro de figure	Titre des figures	page
1	Effet du pH sur l'adsorption de Ph par: PPY, SiO ₂ et PPY-SiO ₂ . Concentration initiale de Ph = 500 mg.L ⁻¹ , temps d'adsorption =24 h.	147
2	Quantité de Ph adsorbé avec le temps	149
3	Isothermes d'adsorption de Ph par: PPY, SiO ₂ et PPY-SiO ₂ et pH= 2, T =298 K, m = 0,1 g de temps d'adsorption et d'équilibre 300 min.	150

Liste des tableaux

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

Numéro de tableau	Titre des tableaux	page
1	Constantes physiques du phénol	13
2	différences entre l'adsorption physique et chimique [57].	24
3	Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [115]	41
4	Répartition des pores d'un adsorbant [116]	42
5	familles de polymères conjugués [144]	47

Chapitre III : Synthèses des adsorbants

Numéro de tableau	Titre des tableaux	page
1	Caractérisation superficielle de: PANI, SiO ₂ et PANI / SiO ₂	120
2	Caractérisation superficielle de: PPy, SiO ₂ et PPy-SiO ₂	127

Chapitre VI : Adsorption du phénol par PANI et PANI-SiO₂

Numéro de tableau	Titre des tableaux	page
1	Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de Ph sur: PANI, SiO ₂ et PANI-SiO ₂ à 298 K et PH=2	140
2	Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption de premier et second ordre, pour des valeurs calculées ($q_{e, cal}$) et expérimentales ($q_{e, exp}$) à 298 K, pH = 2 et [Ph] = 500 mg.l ⁻¹ .	141

Chapitre V : Adsorption de 3-chlorophénol par PPY et PPY-SiO₂

Numéro de tableau	Titre des tableaux	page
1	Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de 3ClPh sur: PPY, SiO ₂ et PPY-SiO ₂ à 298 K et pH = 2,5.	151
2	Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption des premier et deuxième ordres, pour les valeurs calculées ($q_{e, cal}$) et expérimentales ($q_{e, exp}$) à 298 K, pH = 2,5 et [3ClPh] = 500 mg.l ⁻¹ .	152

Introduction générale

La pollution de l'eau causée par les métaux toxiques et les composés organiques reste un problème environnemental et public sérieux. Les ions de métaux lourds, les composés aromatiques (y compris les dérivés phénoliques et les composés aromatiques polycycliques) et les colorants se retrouvent souvent dans l'environnement en raison de leur large utilisation industrielle [1, 2]. Ils sont des contaminants communs dans les eaux usées et beaucoup d'entre eux sont connus pour être toxiques ou cancérogènes. Par conséquent, l'élimination des colorants des eaux usées a été une préoccupation environnementale importante pour minimiser la pollution de l'eau et du sol [3]. L'un des différents procédés pour l'élimination des colorants de l'adsorption des eaux usées est l'échangeur d'ions qui est la méthode la plus importante et la plus économique [4].

Dans cette étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc. [5].

Parmi ces polluants, le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels on le trouve dans les eaux usées des usines de transformation du charbon, des raffineries du pétrole, des industries papetière.

De nombreuses méthodes ont été développées pour le traitement des eaux polluées par le phénol. Toutefois, l'adsorption s'avère la technique de choix pour l'élimination de ce polluant.

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

L'utilisation des polymères conducteurs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ces matériaux, par leur bonne résistance mécanique et chimique et par leurs propriétés électrochimiques et redox [6].

Parmi ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) et le polypyrrole (PPy) [7-16] ont attiré un intérêt particulier du fait que leurs propriétés électriques peuvent être contrôlées par le changement réversible de l'état d'oxydation de la chaîne principale et par protonation des atomes d'azote imine [17].

Comme l'un des polymères conducteurs les plus importants, la polyaniline PANI est probablement le plus ancien polymère organique synthétique connu. Les Chaînes de PANI ont deux sortes d'unités structurales: quinoïde et benzénique. Ces deux unités peuvent être transformées l'un dans l'autre par des procédés d'oxydo-réduction. Récemment la PANI a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de la découverte de sa haute conductivité électrique. La PANI est un polymère conducteur unique pour ses propriétés: électrique, optiques et électro-optiques et ses nombreuses applications potentielles [18]. La Polyaniline est la plus attrayante, car elle est moins cher et régit au dopage acide / base. Cette dernière propriété permet à la polyaniline d'être utilisé dans des capteurs de vapeurs chimiques et de gaz toxiques ou polluants [18,19]

Le polypyrrole est parmi ces polymères conducteurs, il est largement utilisé en raison de sa stabilité typique, sa synthèse simple et non coûteuse et sa conductivité relativement élevée. Il est constitué d'une alternance régulière de simples et doubles liaisons, sa conductivité dépend de la délocalisation des électrons le long du squelette et de son dopage par les ions métalliques.

Ce travail de thèse consiste en la synthèse par oxydation et la caractérisation du Polyaniline, polyaniline-SiO₂ ; polypyrrole et polypyrrole-SiO₂ en vue de les utiliser comme adsorbants pour le phénol en solution aqueuse. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. Tous les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, à travers cette analyse (BET), pour explorer plus avant les

avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons(VC), le point de zéro charge (pH_{pzc}).

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en quatre parties :
 - ✓ La première donne un aperçu sur la pollution de l'eau,
 - ✓ La deuxième est réservée aux notions sur le phénol, leurs propriétés physicochimiques et les différents procédés d'éliminations.
 - ✓ La troisième partie discute le phénomène d'adsorption et la modélisation de ce phénomène
 - ✓ Et la dernière partie les généralités sur les polymères conducteurs.
- Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de caractérisations utilisées le long de ce travail.
- Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de polyaniline, polypyrrole, polyaniline- SiO_2 et polypyrrole - SiO_2 .
- Le quatrième chapitre portera sur l'adsorption du phénol par la polyaniline et polyaniline- SiO_2 . Les résultats de certains paramètres comme le temps de contact et le pH sur l'adsorption de phénol,
- Dans le dernier chapitre, on étudie aussi la cinétique de l'adsorption du 3-chlorophénol par le polypyrrole et polypyrrole – SiO_2 , L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, le pH, seront exposées. Les isothermes, les modèles d'adsorption suivie d'une étude cinétiques et thermodynamiques sont également présentées dans ce chapitre et le quatrième chapitre.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'études.

Les références bibliographiques sont présentées à la fin de chaque chapitre.

Références bibliographiques

- [1] Collins, P.J., Kotterman, M.J., Field, J.A., Dobson, A.D. Oxidation of anthracene and benzo[a]pyrene by laccases from *Trametes versicolor* *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 4563, 1996.
- [2] Majcherczyk, A., Johannes, C., Hüttermann, A. Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by laccase of *Trametes versicolor*. *Enzyme Microb. Technol.* **22**, 335, 1998.
- [3] Ali, H. Biodegradation of synthetic dyes—a review. *Water, Air and Soil Pollution*. **213**, 251, 2010.
- [4] Janardanan, C., Vinisha, V.P. Investigation on polyaniline enriched tin cerium phosphate thermally stable fibrous composite ion exchange for environmental remediation. *International Journal of Advanced Chemistry*. **2**, 6, 2014.
- [5] M. Marchand, La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques synthèse bibliographique, *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, 229-264. 1989.
- [6] G. Paasch, *Synth. Met.*, 119; 233–234. 2001.
- [7] D. Kumar, *Eur. Polym. J.*, 35, 1919–1923. 1999.
- [8] W. Chang, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, *Electrochem. Soc.*, 140 ; 60. 1993
- [9] Y. Wang, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.*, 425, 183-189, 1997.
- [10] R. Senthurchelvan, Y. Wang, S. Basak and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1) 44-51, 1996.
- [11] C. Wei, S. German, S. Basak and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (4) 60-62, 1993.
- [12] Madhumita Bhaumika, Arjun Maity, V.V. Srinivasan, Maurice S. Onyango, *Chem. Eng. J.*, 181–182, 323–333. 2012.

- [13] Potsangbam Albino Kumara, Saswati Chakraborty, Manabendra Rayb, Chem. Eng. J., 141 130–140,2008.
- [14] Sufia Hena, J. Hazard. Mater., 181, 474–479, 2010.
- [15] Mehmet Emin Argun, J. Hazard. Mater, 150, 587–595, 2008.
- [16] Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, J. Hazard. Mater., 141, 77–85,2007.
- [17] Hossein Eisazadeh, J. Appl. Polym. Scie., 104, 1964–1967, 2007.
- [18] T. Merian. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz, l'ammoniac[en ligne]. Thèse de Doctorat.France: Université du Maine, 2009, Pp 8-9 Disponible sur:<<http://cyberdoc.univ-lemans.fr/theses/2009/2009LEMA1021.pdf>> consulté le (03/06/2014).
- [19] M.E. Azim Araghi. M.J. Jafari.Electrical and gas sensing properties of polyaniline-chloroaluminium phthalocyanine composite thin films.The European Physical Journal Applied Physics, 2010, Vol. 10402, N° 52, Pp 10401.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en quatre parties:

- La première partie présente une revue bibliographique sur la pollution de l'eau,
- La deuxième partie est consacré à l'étude bibliographique sur l'historique du phénol. On présentera les différents travaux concernant l'élimination du phénol par différentes techniques.
- La troisième partie Nous avons présenté des généralités sur les différentes techniques les plus utiles et les plus répandues de traitements en particulier l'adsorption, qui est une méthode de dépollution non destructive.
- La quatrième partie donne des notions sur les polymères organiques conducteurs, leur dopage, le principe de conduction leur application sont décrits. Une attention particulière est apportée au polymère conducteur, de choix utilisé dans notre étude à savoir le polypyrrole et la polyaniline.

Partie I

Pollution de l'eau

I. 1. Introduction

Dans cette partie de l'étude, on s'intéresse aux polluants organiques ayant une forte solubilité dans l'eau. Les polluants organiques solubles sont les plus nombreux et les plus dangereux. Les plus répandus classés en phénol, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides forment de loin la première cause de pollution des ressources en eaux. La majorité des polluants organiques provient des effluents d'usines de grandes activités industrielles : le raffinage du pétrole, les charbonnages, la synthèse organique et la manufacture des produits synthétiques, la fabrication des pesticides, l'industrie textile, l'industrie de la pâte à papier, etc. [1].

I. 2. Principales sources de pollution

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les rejets des procédés industriels qui utilisent de l'eau dans la composition, la fabrication et le nettoyage d'un produit [2-3].

I. 3. Principaux polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau : il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la

stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH, présence de tensio-actifs). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et notamment la présence de polluants différents impliquent donc de mettre en oeuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [3-4].

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques dont les poissons par asphyxie.
- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques...
- Des pollutions azotées et phosphorées.
- Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé [3].

I. 4. Types de pollution

La pollution de l'eau est l'ensemble de nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). Pour mieux évaluer la pollution, il existe des paramètres qui permettent d'estimer l'ampleur de celle-ci en fonction de son type [5].

I.4.1. Pollution chimique

Elle est due à l'entrée d'un élément (ou plusieurs) indésirable dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis. Deux types de paramètres permettent d'évaluer l'état de cette pollution :

-Les paramètres globaux : ils résultent de la juxtaposition des effets de plusieurs substances en même temps comme le PH, la conductivité, la turbidité, la Demande Chimique en Oxygène (DCO),...etc. La DCO d'une eau représente l'ensemble de toutes les espèces chimique oxydables, organiques et minérales, dissoutes ou en suspension,

-Les paramètres spécifiques qui caractérisent un composé particulier ou plusieurs de propriétés chimiques semblables.

I. 4. 2. Pollution physique

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau. Le rejet d'eau chaude des centrales nucléaires dans les cours d'eau constitue la préoccupation de nombreux pays.

I. 4. 3. Pollution microbiologique

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques [6].

L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes sont responsables des principales maladies hydriques. Les parasites sont eux aussi la cause de plusieurs autres maladies (hépatite infectieuse, méningite,...etc.) [5].

Partie II

Phénol et ses dérivés

II. 1 Historique

En 1650, Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvrit le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme "une huile vive et rouge sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides". Environ deux siècles après, en 1834 son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvint à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme "acide carbolique" (Karbolsäure). Ensuite, En 1841 Auguste Laurent, un chimiste français fut le premier à préparer le phénol pur. Il le nomme acide phénolique. En 1843, le chimiste français, Charles Frédéric Gerhard inventa le nom de «phénol», nom qui a peu à peu détrôné celui d'acide phénique. Le mot « phénol » est tout à fait conforme à la nomenclature officielle [7].

Le phénol a été produit, durant la première guerre mondiale, pour des applications militaires. Il est utilisé dans la synthèse des résines, plus tard il est devenu un objet de nombreuses études et plusieurs applications. Il intervient dans plusieurs procédés de fabrication de divers composés: sous produit de raffinage de pétrole, produits pharmaceutiques, colorants,... [8].

II. 2. Définition

Le phénol est un composé organique aromatique composé de noyau benzénique relié avec un groupement hydroxyle ($-OH$). Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est relativement simple, le groupement hydroxyle est lié à un atome de carbone du cycle benzénique (**figure 1**). Le phénol est présent dans de nombreux végétaux. Dans les laboratoires, il est couramment utilisé comme un produit chimique pour diverses activités. Il peut être trouvé directement en tant que réactif commercial ou bien préparé dans le cadre d'un mélange dans le laboratoire.

A l'heure actuelle le phénol est généralement préparé par le procédé Hock qui consiste à oxyder l'isopropylbenzène par le dioxygène de l'air. Le sous-produit de la réaction est la

propanone qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Par la suite, le phénol est séparé de l'acétone [9].

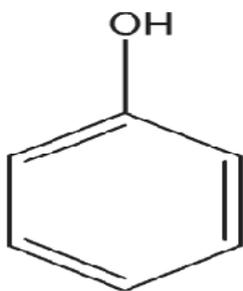


Figure 1 : Molécule de phénol.

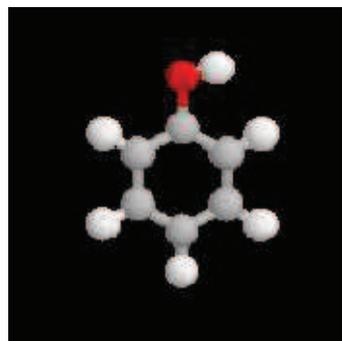
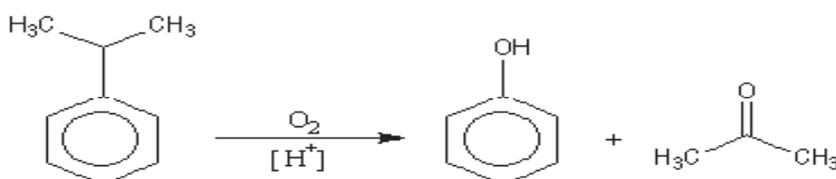


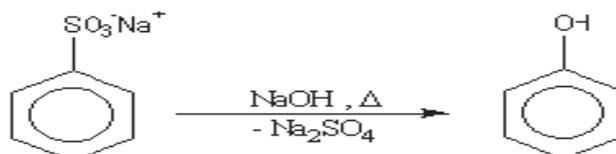
Figure 2: Structure de phénol [10].

II. 3. Préparation du phénol

A l'heure actuelle le phénol est préparé par oxydation de l'isopropylbenzène ou cumène par l'oxygène de l'air (procédé Hock). Le sous-produit de la réaction est la propanone (acétone) qui est également un produit important utilisé notamment comme solvant. Ce procédé particulièrement avantageux illustre une des caractéristiques de la chimie industrielle moderne : limiter le coût des réactifs (ici O_2 de l'air) et valoriser au maximum les sous produits [11].



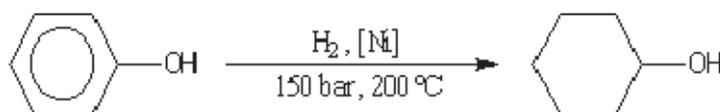
La réaction est de type radicalaire. Le radical benzilique formé possède une certaine stabilité. Il se forme intermédiairement un hydroperoxyde de cumène qui est ensuite décomposé grâce à une catalyse acide. Un procédé plus ancien consistait à effectuer la fusion alcaline d'un sel d'acide sulfonique.



Les substitutions nucléophiles sur un cycle aromatique non désactivé sont toujours difficiles, la réaction nécessite une température élevée ($250\text{ °C} < T < 300\text{ °C}$ et soude très concentrée) [10].

II. 4. Caractéristiques du phénol

Le phénol est un produit de synthèse. Pur, il se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. C'est un composé toxique ($VME = 19\text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en utilisant des gants et des lunettes de protection. Ses solutions (acide phénique) ont été parmi les premiers antiseptiques utilisés en médecine. On l'utilise dans l'industrie comme réactif de base dans la synthèse du cyclohexanol dont la coupure oxydante conduit au Nylon 6,6 [11].



Utilisation de la substance ou du mélange comme matières premières dans l'industrie chimique, fabrication, traitement, répartition, usage de laboratoire, utilisations dans les revêtements, utilisation comme liants et agents de démoulage, utilisation dans la production et le traitement de caoutchouc, utilisation dans la production de polymères, utilisation dans le traitement de polymère, traitement des résines phénoliques (utilisations des résines phénoliques des utilisateurs en aval) [12].

II. 5. Propriétés physiques

II. 5. 1. Structure de la molécule du phénol

L'énergie de résonance évaluée grâce à la réaction d'hydrogénation vaut 167 kJ.mol^{-1} . Elle est donc plus élevée que pour le benzène (150 kJ.mol^{-1}). On interprète ce résultat par la participation d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène à la résonance. Les mesures aux rayons X montrent que la molécule est plane ce qui autorise une délocalisation maximale.

Cette participation à la délocalisation électronique se traduit aussi par le raccourcissement de la longueur de la liaison C-O et par l'augmentation de l'énergie de cette liaison par rapport à celle d'un alcool comme le cyclohexane.

II.5. 2. Constantes physiques :

Les températures de changement d'état des phénols sont plus élevées que celle des hydrocarbures de même masse molaire. On l'interprète par le fait que ces composés sont associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Le phénol lui même est un solide à la température ordinaire.

Tableau 1: Constantes physiques du phénol.

Température de fusion TF(°C)	Température d'ébullitions TE (°C)	Solubilité dans l'eau s/H ₂ O (g.l-1) (20 °C)
41	181	93

La miscibilité avec l'eau dépend beaucoup de la température. Elle est totale si $T > 63^{\circ}\text{C}$.

Les principales caractéristiques du phénol sont [13] :

- Masse molaire : 94,11 g/mole
- pKa : 9.9 à 20°C
- Point de fusion : 41°C
- Point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique
- Densité (liquide) : 1,049
- Densité (solide) : 1,071
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g/L (20°C)
- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone , hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

II.5. 3. Spectroscopie UV Visible

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption).

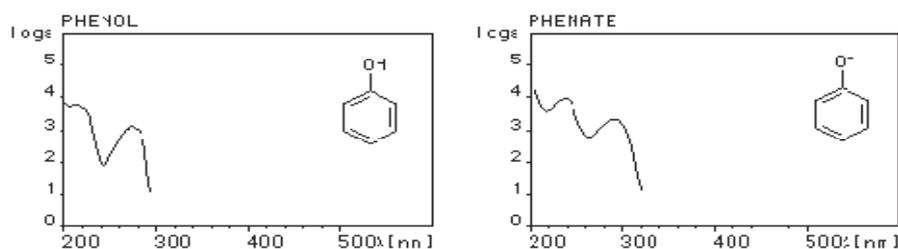
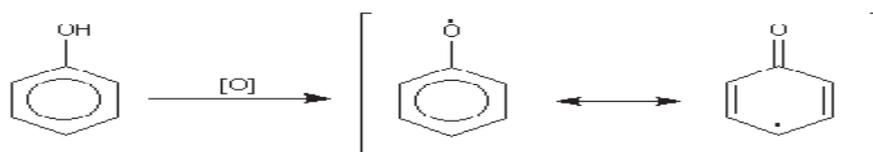


Figure 3 : Spectre UV du phénol.

II.6. Propriétés chimiques

II. 6. 1. L'oxydation

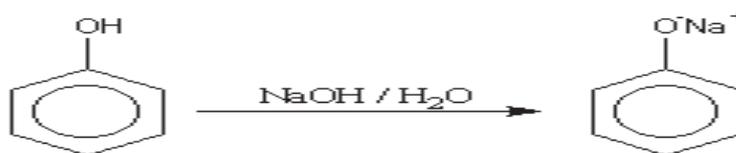
L'oxydation du phénol peut avoir lieu sous l'action de très nombreux oxydants : Fe^{3+} , O_2 , etc. symbolisés par $[\text{O}]$. Elle conduit à la formation de radicaux phénoxyles relativement stables, qui évoluent pour donner par couplage des produits complexes souvent colorés, dont la structure est mal définie. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air. [14].



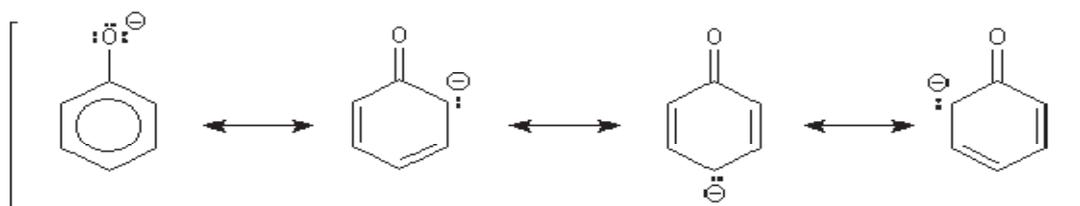
II.6. 2. Acidité :

Les phénols ont une acidité comparable à celle des thiols : $\text{p}K_a$ de l'ordre de 10. Ils sont moins acides que les acides carboxyliques ($\text{p}K_a = 5$) mais plus acides que les alcools ($\text{p}K_a=16$). Leur acidité dépend de la nature des substituants. En général, les substituants électrons attracteurs augmentent l'acidité en stabilisant l'ion phénate, alors que les substituants électrons donneurs le déstabilisent.

Le sodium réagit directement pour donner le phénate de sodium et un dégagement d'hydrogène :



L'ion phénate est fortement stabilisé par conjugaison [15]:



II.6. 3. Basicité :

Les phénols sont des bases beaucoup plus faibles que les alcools :

$pK_a(\text{phO}^-/\text{phOH}) = -7$. On peut l'interpréter par une protonation de l'oxygène beaucoup plus difficile que chez les alcools du fait de la délocalisation du doublet [16].

II.7. Classification des phénols

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [17]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux. [18]

II.7.1. Phénols simples

Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol, les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïque, les nitrophénols... [18]

Dans la prochaine section nous expliquerons un exemple de ce type de phénols tels que les chlorophénols.

II.7. 1. 1. Chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lequel le noyau phénolique est substitué en différentes manières par un ou plusieurs atomes de chlore remplaçant l'hydrogène du cycle aromatique. Par conséquent nous comptons 19 congénères des chlorophénols qui sont: (2 ; 3 ; 4)-chlorophénol, 2,(3 ; 4 ; 5 ; 6)-dichlorophénol, 3,(4 ; 5)-dichlorophénol, 2,3,(4 ; 5 ; 6)-trichlorophénol, 2,4(5 ; 6)-trichlorophénol,3,4,5-trichlorophénol, 2,3,4 (5 ; 6)-tétrachlorophénol, 2,3,5,6-tétrachlorophénol et penta-chlorophénol [19].

Les chlorophénols servent pour produire des intermédiaires dans la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols comme les herbicides, les colorants, les pigments et les résines phénoliques.

Dans les stations d'épuration, les phénols peuvent se retrouver dans les eaux de surface destinées à la préparation d'eau potable. Après désinfection de cette eau par le chlore ou ses dérivés, les composés phénoliques peuvent générer des chlorophénols. Aussi, certains chlorophénols sont utilisés comme fongicides, antiseptiques, désinfectants et agents anti gommage pour l'essence. D'une autre part, comme la plupart des composés phénoliques, les chlorophénols sont toxiques pour les milieux aquatiques. A certains seuils ils sont capables d'entraîner des changements histopathologiques mutagènes et cancérigènes [20].

II.7.2. Polyphénols

Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [21].

Les polyphénols regroupent un vaste ensemble de substances chimiques. Les polyphénols naturels sont des familles de substances chimiques largement distribués dans les végétaux. Ils ne sont pas directement impliqués dans un processus métabolique quelconque et sont donc considérés comme des métabolites secondaires. Ils sont présents dans diverses substances naturelles: sous forme d'anthocyanine dans les fruits rouges, de proanthocyanidines dans le chocolat, d'acides cafeoylquinique et feruloylquinique dans le café, de flavonoïdes dans les agrumes, de catéchines comme l'épigallo-catéchine gallate du thé vert, de quercitrine dans les pommes, ...etc [22]. Le polyphénol se présente comme un

composé de base, constituant plusieurs produits synthétiques simples possédant une fonction alcool supplémentaire comme l'hydroquinone, catéchol et sous forme de polyphénols polymériques comme les colorants, les plastiques et les résines à base de bisphénol.

Au-delà de leur implication reconnue dans «l'effet-santé» de l'aliment, les polyphénols naturels participent aussi pleinement aux caractéristiques organoleptiques des denrées et jouent un rôle important sur la durée de vie des aliments. Ils peuvent générer des problèmes de couleurs ou d'instabilité colloïdale au cours du temps. Concernant les polyphénols simples, dans une perspective écologique, le pyrocatechol et l'hydroquinone sont dangereux pour les écosystèmes et notamment pour les eaux car ils sont peu biodégradables et en partie toxiques pour les poissons. Le contact cutané avec le catéchol ou l'hydroquinone provoque une dermatite eczémateuse chez l'homme. Une respiration de fortes doses de catéchol peut entraîner une dépression du système nerveux et l'ingestion répétée de l'hydroquinone à faible quantité n'entraîne qu'une affection oculaire. Dans le cas de polyphénols polymériques, par exemple le bisphénol nuit beaucoup au système hormonal de l'organisme. Cette molécule peut, en effet, agir en tant qu'analogue d'oestrogène dans les systèmes biologiques. Les oestrogènes sont des molécules organiques dérivées du cholestérol. Chez la femme, ils jouent un rôle important dans la croissance et la fonction de reproduction, mais aussi dans la féminisation. Chez l'homme, ils sont présents à plus faibles doses et jouent un rôle dans la croissance et le développement [23,24].

II. 8. Utilisation du phénol

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique [25]. Environ deux millions de tonnes phénol sont utilisées annuellement dans la communauté européenne [26]. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- Le raffinage des pétroles ;
- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol....) ;
- Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc [25, 27, 28].

II. 9. Toxicité des phénols

Les phénols sont probablement les composés organiques les plus souvent associés à des problèmes organoleptiques [29]. Leur toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique [30].

La toxicité des eaux phénoliques est due à leur pouvoir réducteur élevé et à leur demande biochimique en oxygène qui confère à ces eaux les éléments de pollution [25].

II.9. 1. Effet sur l'homme

Le phénol est rapidement absorbé (70 à 80% en 6 heures) par toutes les voies sensorielles, puis rapidement distribué dans les tissus. Le phénol dénature les protéines et détruit les parois cellulaires. Les organes ciblés sont le cerveau, les reins, le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale [26,31]. On distingue deux types d'intoxication qui sont:

- a) intoxication aiguë
- b) l'intoxication chronique.

Le phénol et ses solutions concentrées exercent une action caustique sur la peau; c'est d'abord une sensation de brûlure qui est ressentie, suivie d'une perte de sensibilité locale de la peau [27, 29].

Les autres problèmes que le phénol peut provoquer sont :

- Les maux de tête et vomissements.
- La faiblesse musculaire et l'étourdissement.
- Les troubles de la vision et de l'audition.
- la respiration rapide et irrégulière et la mort pouvant survenir par défaillance respiratoire.
- la perte de conscience [26, 27, 32].

II. 9. 2. Effet sur l'environnement

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Il s'oxyde à l'air, ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par les impuretés à effet catalytique [23].

Les études de toxicité réalisées chez les différentes espèces de mammifères montrent que, quelle que soit la voie d'intoxication, les effets systématiques sont identiques et apparaissent rapidement : contraction musculaire, convulsions sévères et perte de conscience [27]. Le phénol déprécie la saveur des poisons et les rend inconsommables.

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement, même dilué, il continue à former des solutions toxiques. A partir des concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la micro-faune [27]. La limite maximale pour la république du BENIN est de 1 mg /L dans les eaux résiduaires quant aux normes américaines, elles n'admettent pas plus d'un micro -gramme par litre d'eau [26, 30].

II. 10. Travaux effectués pour la dégradation du phénol

Parmi les travaux effectués pour la dégradation du phénol :

- Les procédés d'oxydation en phase liquide, semblent apporter une solution efficace et moins coûteuse. Sur ce principe, Alejandre et ses collaborateurs ont étudié l'activité catalytique du cuivre et du nickel dans la réaction d'oxydation du phénol en milieu aqueux; ils ont montré que ces catalyseurs sont très actifs en oxydation. Le taux de conversion du phénol dépend des conditions de préparation du catalyseur et la réaction d'oxydation est très sélective en CO₂ [33].
- Des catalyseurs à base de métaux lourds supportés sur des argiles montmorillonites [34] de la silice [35] ont montré une grande activité catalytique dans l'oxydation du phénol, par le peroxyde d'hydrogène. A pression atmosphérique et T = 80°C, la dégradation du phénol est totale et rapide (15 mn).
- Matos et ses collaborateurs ont effectué une oxydation photocatalytique du phénol à l'aide d'une suspension de TiO₂ et de charbon actif; ils ont montré que l'addition du charbon actif sur TiO₂ augmente l'efficacité de la photocatalyse[36].
- La cinétique de décomposition du phénol par le peroxyde d'hydrogène sous rayonnement UV est étudiée par M.Rodriguez et ses collaborateurs [37], B.Tryba et ses collaborateurs [38] sur des catalyseurs à base de fer : Fe-TiO₂ et Fe-C-TiO₂,
- La réaction de photo-Fenton en phase hétérogène a été étudiée, par F. Martinez et ses collaborateurs [39]. L'élimination du phénol en solution aqueuse est effectuée à température ambiante, sous irradiation UV-vis (313 nm) à un pH neutre. La concentration en peroxyde d'hydrogène joue un rôle important dans la stabilité du

catalyseur. A 0.5g/L du catalyseur, une remarquable minéralisation organique est observée.

- Barrault et ses collaborateurs ont effectué une oxydation catalytique du phénol par le peroxyde d'hydrogène sur des argiles pontées par des espèces mixtes (Al-Cu), et ont montré que la teneur en cuivre et la méthode de préparation du catalyseur avaient une grande influence sur l'activité catalytique [40].
- Une étude sur le traitement d'une solution phénolique par le peroxyde d'hydrogène avec le Fe-ZSM-5 comme catalyseur a été effectuée par Fajerwerg et ses collaborateurs [41]. A 90°C et sous pression atmosphérique une élimination totale du phénol.
- Falcon et ses collaborateurs ont développé dans leur laboratoire, le procédé WPO : "Wet Peroxide. Oxidation"; ils ont montré que les systèmes utilisant le Fe, Cu, Mn en phase homogène permettent une oxydation complète des acides carboxyliques dans les conditions suivantes : T = 100°C, pH =3, P=1atm, temps de la réaction 1h, la quantité stoechiométrique de H₂O₂ est 1,5 [42].

II.11. Hygiène et sécurité au travail

II.11.1. Stockage [43] :

- ✓ Stocker le phénol dans des locaux frais, bien ventilés, à l'abri des rayons solaires et de toute source de chaleur et à l'écart des produits oxydants.
- ✓ Conserver le phénol à l'abri de l'humidité et des récipients fermés et étiquetés soigneusement.

II.11.2. Manipulation

- ✓ Instruire le personnel des risques présentés par le produit, des précautions à observer et des mesures à prendre en cas d'accident.
- ✓ Eviter l'inhalation de vapeurs, des aspirations seront mises en place pour capter les vapeurs à leurs sources.
- ✓ Eviter tout contact avec la peau et les yeux.
- ✓ En cas de souillure des sols, récupérer immédiatement le phénol en l'épongeant avec un matériau absorbant, laver à grande eau la surface ayant été souillée.

II.11.3. Norme en vigueur

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S), indique comme teneur des phénols dans l'eau destinée à la consommation de 0.5 micro gramme/litre [44], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en phénol pour les rejets industriels à 0.5 milligramme/litre [45].

Partie III

L'adsorption

III.1. Introduction

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées [42]. En effet, l'adsorption des espèces toxiques sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité [43]. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi [44]. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant [45]. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible [46].

III.2. Le phénomène d'adsorption

III.2. 1. Définition

Dans le domaine de la dépollution, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

C'est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [47-48]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbat. Il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [47-49] (Figure 4).

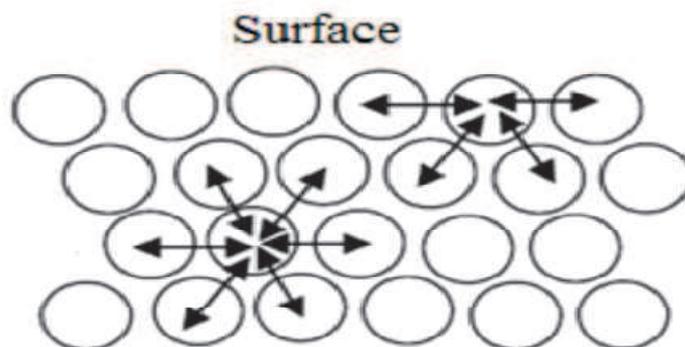


Fig 4: Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur.

III.2. 2. Classification des phénomènes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [50, 51].

a) Adsorption chimique (ou chimisorption) : elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [52]. Ils existent des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées).

b) Adsorption physique (ou physisorption) : contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [52, 53, 54]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles- dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [55,56]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant.

Tableau 2: différences entre l'adsorption physique et chimique [57].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5à10Kcal/mol	20à100Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

III. 3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. **La figure 5** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

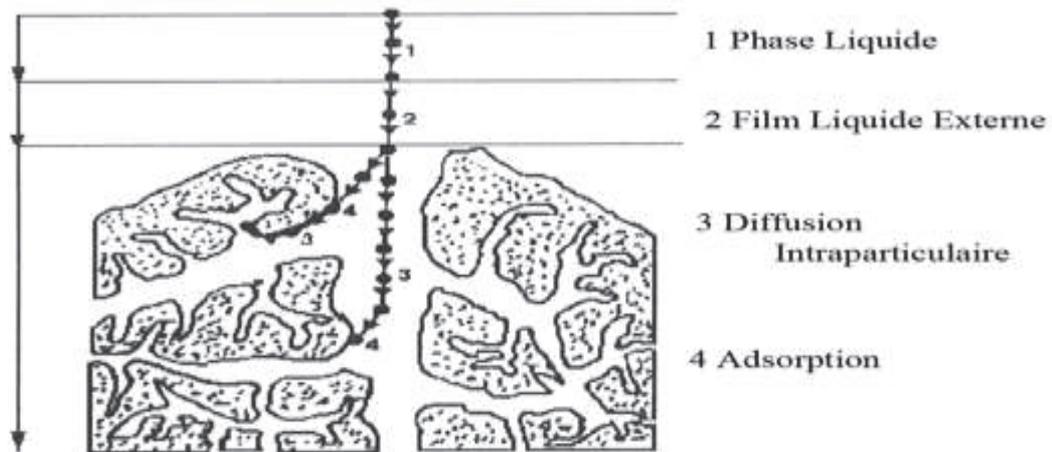


Figure 5: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [58].

III. 4. Facteurs influençant l'adsorption :

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III. 4.1. Influence du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus de l'adsorption. Don le pH initial de la solution à traiter a un effet sur la quantité adsorbée. En effet il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, et le degré d'ionisation de l'adsorbat [59].

III. 4.2. Influence de la température :

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant Par contre,

pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [60,61].

III. 4.3. Influence de la polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'aluminium est un adsorbant polaire, et le graphite est un adsorbant non polaire [62].

III. 4. 4. Influence de La surface spécifique des adsorbants :

L'adsorption est un phénomène de surface qui est directement lié à la surface spécifique. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique de l'adsorbant [63].

III. 4. 5. Influence de La solubilité :

L'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés [64].

III. 4. 6. Influence de la nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [57].

III. 4. 7. Influence de la nature de l'adsorbat :

La nature de l'adsorbat est caractérisée par sa polarité, la taille des molécules, sa solubilité et la nature des groupements fonctionnels [65].

III. 5. Applications

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général

uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [66].

III. 6. Isothermes d'adsorption:

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non..., et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [67,68].

III. 6.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [69]. En quatre principales classes (**figure 6**) Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [70].

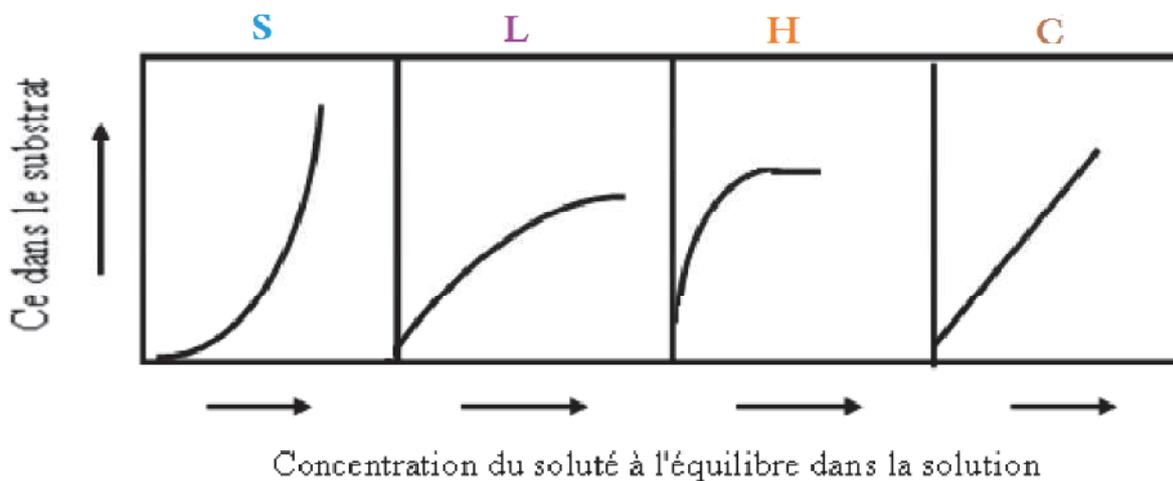


Fig 6 : Classification des isothermes d'adsorption [71].

S : Sigmoïde ; L : Langmuir ; H : Haute affinité ; C : partition Constante

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [72]:

- ❖ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique
- ❖ l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ❖ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ❖ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ❖ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

III. 6. 1. 1. Isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [73].

III. 6. 1. 2. Isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [74]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [73].

III. 6. 1. 3. Isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

III. 6. 1. 4. Isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l.kg^{-1}$) [73]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

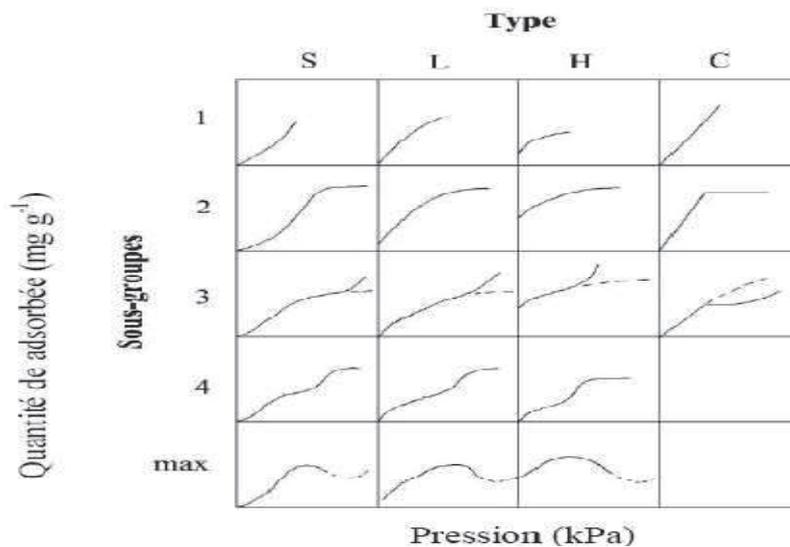


Fig 7: Classes des isothermes [75].

III. 6. 2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés sont également été proposés [76, 77, 78].

III. 6. 2. 1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un biosorbant définit la quantité de polluants que le matériau peut adsorber pour des conditions opératoires déterminées. Elle est le principal paramètre retenu en vue d'estimer le pouvoir sorbant d'un adsorbant. Elle est exprimée en milligramme (mg) ou milli mole (mmol) de polluants adsorbés par gramme (g) de matériau sec [79].

L'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau, passe par la description des réactions d'équilibre produites entre l'adsorbant et l'adsorbat, au terme d'un temps de contact. Cette description est réalisée au moyen d'isothermes d'adsorption.

La capacité d'adsorption d'un solide dépend [80] :

- De la surface développée ou surface spécifique du matériau ;
- De la nature des liaisons adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction ;
- Du temps de contact entre le solide et les solutés.

La capacité d'adsorption augmente lorsque :

- La surface spécifique de l'adsorbant augmente ;
- Le poids moléculaire du soluté augmente ;
- Le pH diminue pour autant que cette diminution de pH s'accompagne d'une augmentation de la solubilité des solutés.

$$Q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}}$$

Q_t : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale (mg/L) à $t = 0$.

C_t : Concentration du polluant (mg/g) à l'instant du processus d'adsorption.

$m_{\text{adsorbant}}$: masse d'adsorbant (g).

v : Volume de la solution (litre).

III. 6. 2. 2. Isotherme de LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir [81], a été proposée en 1918. Ce modèle est valable moyennant les hypothèses suivantes:

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- Tous les sites sont identiques,

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption. L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante:

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

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l),

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

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

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

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

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m + K_L}$. L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L , calculé par l'équation suivante :

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

Où :

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Tel que si :

$R_L = 0 \rightarrow$ L'adsorption est irréversible ;

$(0 < R_L < 1) \rightarrow$ L'adsorption est favorable,

$(R_L = 1) \rightarrow$ L'adsorption est linéaire

$(R_L > 1) \rightarrow$ L'adsorption est défavorable

III. 6. 2. 3. Isotherme d'adsorption de FREUNDLICH

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation [82]. Son équation s'écrit :

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$$

Avec :

K : constance de Freundlich ($l. g^{-1}$)

n : coefficient de Freundlich

C_e : Concentration à l'équilibre ($g.l^{-1}$)

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)

k et **n** sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [83]:

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

III. 6. 2. 4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que l'logarithmique, comme appliqué dans l'équation Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [84,85].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \cdot \ln(A_T C_e)$$

Avec :

b_T et A_T sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : Constante des gaz l'universel (8,314 KJ/mol),

C_e : La concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/L),

T : La température absolue.

III. 6. 2. 5. Isotherme de Dubinin-Raduskevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Raduskevich en 1947 [85,86, 87]. Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption [88]. L'équation est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$$

L'équation peut être linéarisée sous forme :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$$

Avec q_m la capacité maximum théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide et ε , le potentiel de Polanyi, correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \left(\frac{1}{C_e}\right)\right)$$

La constante β représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution [86]. β et E (KJ.mol^{-1}) sont liés par la relation:

$$E = \frac{1}{(2\beta)^2}$$

Ainsi, en traçant $\ln q_e$ en fonction de ε^2 il est possible d'obtenir la valeur de q_m (mol.g^{-1}) et β . E permet de savoir si l'adsorption suit un mécanisme d'échange d'ions ou si c'est une adsorption physique. Si E est comprise entre 8 et 16 KJ.mol^{-1} , le processus suit une adsorption par échange d'ions, tandis que pour les valeurs de $E < 8 \text{ KJ.mol}^{-1}$, le processus d'adsorption est de nature physique et si $E > 16 \text{ KJ.mol}^{-1}$ le processus est dominé par la diffusion intraparticulaire [86,87].

III. 6. 2. 6. Isotherme de BET

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [89,90] :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]}$$

Où

C : concentration au temps t

C_0 : concentration initiale (mg.l^{-1})

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

q_m : capacité de rétention monomoléculaire (mg.g^{-1}).

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci dessous:

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left(\frac{C}{C_0}\right)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux.

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique [91].

III. 6. 2. 7. Isotherme de Toth

Toth [92] a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme de BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [93]. L'équation du modèle Toth est représentée par

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T + C_e^{mT}}\right)^{\frac{1}{mT}}}$$

Avec,

q_e la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}),

C_e la concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1}),

q_{mT} la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg.g^{-1}),

K_T et m_T sont les paramètres de Toth.

III. 6.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend

de la nature du système étudié [94]. Une représentation simple peut se faire par trois modèles [95].

1. Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles (situation rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite).
2. Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux (situation assez fréquente rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces interfoliaires accessibles).
3. Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores). La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [96, 97] considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption

III. 6. 3. 1 Modèle de pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible [98]. L'expression de pseudo-premier ordre, est de la forme [99] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposée [100, 101] l'intégration de l'équation donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

Ou:

K_1 : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹);

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

III. 6. 3. 2. Modèle de pseudo-second ordre

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [102]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^n$$

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$). L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption h ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$) [103].

$$h = K_2 q_e^2$$

III. 6. 3. 3. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich décrit principalement l'adsorption chimique sur des adsorbants très hétérogènes, mais elle ne donne aucun mécanisme d'interaction précis pour adsorbat - adsorbant [104]. Ce modèle est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t)$$

En simplifiant l'équation d'Elovich [105]: dans les conditions initiales: $\alpha \beta \gg 1$, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation s'écrit comme suit :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

Où :

α : Le taux d'adsorption initiale en (mg/g min)

β : Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)

III. 6. 3. 4. Modèle de la diffusion intra particule

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [106] et qui sont les suivantes:

- Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micros et macro pores;
- Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

❖ Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris [107]. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption pendant laquelle la quantité adsorbée reste inférieure à 20 % de la capacité maximale.

Le modèle de la diffusion intra particule est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{0.5} + x_i$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2})

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹)

X_i : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

III.6.3.5. Modèle de diffusion dans le film liquide

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [108] :

$$-\log(1 - (q_t / q_e)^2) = k_d t$$

K_d : constante de vitesse (s^{-1})

III. 7. Etude thermodynamique

III.7.1. Caractérisation thermique de l'adsorption

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG ($KJ.mol^{-1}$), qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable, la condition est donc que l'énergie libre soit négatif ($\Delta G < 0$).

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [109]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

En règle générale, la variation d'énergie libre pour la physisorption est comprise entre -20 et 0 kJ, / mol, cependant, chimisorption est comprise dans une gamme de -400 à -80 kJ/mol. Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation précédente

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ associée à la relation de Vant' Hoff :

$\Delta G = - RT \ln K$ [110], nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [111] :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

K : constante de distribution de sorption

R : constante des gaz parfaits 8, 31 J.mol⁻¹.K⁻¹

T : température K

III.8. Grands types d'adsorbants

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 2000 m²/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. [112] Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [113]. La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [114]. Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

Tableau 3 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [115].

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques (m².g⁻¹)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

III.8.1. Le réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par (IUPAC) est fondée sur leur taille, dont il existe trois catégories de pores :

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

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (**tableau 4**) Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau 4. Répartition des pores d'un adsorbant [116].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

III.8.2. Charbons actifs

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [117].

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. [118]. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus. [118]

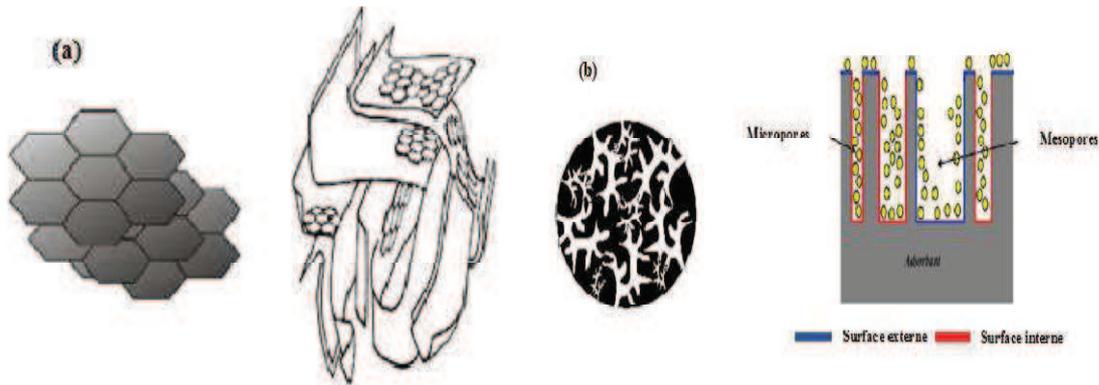


Fig 8. a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif [119].

b) Vue schématique d'un grain de charbon actif [120].

III. 8. 3. Argiles

Il existe plusieurs définitions des argiles, le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des sols et des roches, ou en physique du sol; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres [121]. L'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme des débris rocheux de formule générale $(Al_2O_3, XSiO_2, YH_2O)$.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par [122, 123] :

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

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [124, 125]. Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .

- Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques.

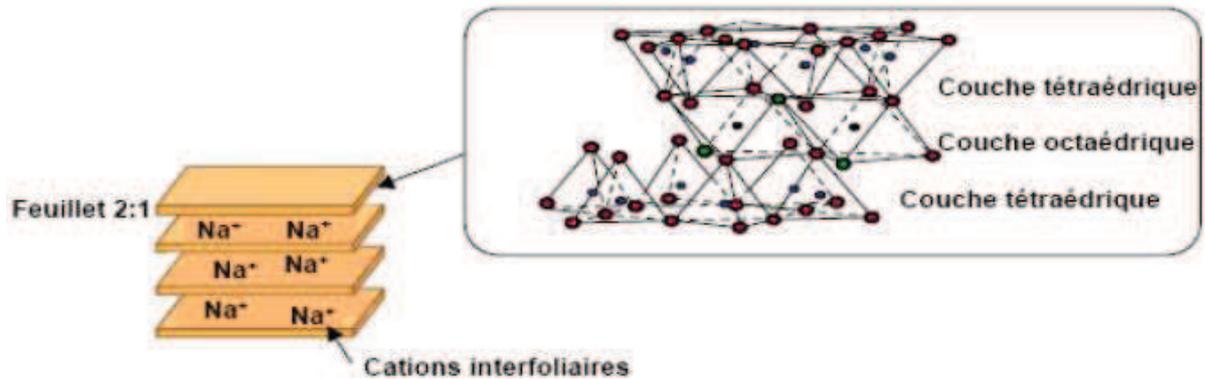


Fig 9. Structure des argiles

III. 8. 4. Zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité [126].

III. 8. 5. Alumine activée

Les aluminés activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [127].

III.8. 6. Gel de silice

Le gel de silice est l'un des adsorbants pour l'eau les plus étudiés grâce à son caractère hydrophile et sa grande affinité à l'eau même aux faibles humidités. Les molécules d'eau sont adsorbées sur la surface de la silice par la formation des liaisons hydrogènes avec les groupes silanol Si-OH [128]. La capacité d'adsorption de l'eau du gel de silice est de 0,4 à 0,45 g/g à 25 °C à haute pression partielle de l'eau. Par contre, les températures de régénération du gel de silice restent relativement basses pour un maximum de 150 °C [128]. Lorsque la température dépasse 200 °C, les groupes silanol se détachent de la surface de la silice [129].

L'imprégnation des gels de silice par les sels hygroscopiques est un moyen simple et efficace pour améliorer leur capacité d'adsorption de l'eau. Le gel de silice/CaCl₂ peut atteindre une capacité d'adsorption de l'eau de 1,06 g/g à 30 °C mais cette capacité diminue à 0,23 g/g à 70 °C [130]. Le gel de silice/LiBr peut avoir une capacité d'adsorption de l'eau de 0,80 g/g à 25 °C [128]. Le gel de silice/LiCl, à une humidité relative de 80% et à 30 °C, a une capacité d'adsorption de l'eau de 0,70 g/g [129]. Par contre, l'imprégnation diminue leurs températures de régénération comme pour le cas des gels de silice imprégnés par le CaCl₂ pour lesquels la température de régénération diminue jusqu'à 90 °C, pouvant même descendre jusqu'à 75 °C pour la silice modifiée par le nitrate de calcium [131].

III.8.7. Adsorbants à base de polymère

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques. C'est généralement des matériaux méso-poreux.

PARTIE IV**Polymères Conducteurs****IV.1. Introduction générale**

Le premier polymère conducteur découvert en 1956 est le polynitrure de soufre $(SN)_x$ [132]. Ce polymère présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux (de l'ordre de 1000 S/cm). Cette propriété remarquable suscite l'intérêt d'étudier d'autres polymères qui peuvent présenter des propriétés électriques analogues. En 1967, un étudiant de troisième cycle de Shirakawa à l'institut de Technologie de Tokyo a tenté de synthétiser le polyacétylène. Un film argenté a été produit à la suite d'une erreur, Expliqué par l'utilisation en excès du catalyseur Ziegler-Natta, $(n-Bu-O)Ti-Et_3Al$. L'analyse de ce film a révélé le même niveau de conductivité que les semi-conducteurs conventionnels. En 1977[133]. Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa ont découvert qu'en traitant le polyacétylène avec des vapeurs d'iode ou de brome ou avec AsF_5 , il était possible d'augmenter sa conductivité de plusieurs ordres de grandeur pour atteindre la conductivité des métaux comme le cuivre et l'argent. Ce travail a été récompensé par le prix Nobel en 2000. Après le polyacétylène, plusieurs polymères présentant des structures conjuguées ont été étudiés. A partir des années 1980s, les poly hétérocycles conjugués (polypyrrole, polyaniline, etc.) ont été étudiés. Les polyhétérocycles ont été trouvés moins conducteurs mais beaucoup plus stables à l'air que le polyacétylène. C'est ainsi que développé le polypyrrole (PPy) [134], la polyaniline (PANI) [135], le polythiophène (PT) [136], le poly(para-phénylène) (PPP)[137], polyfluorène [138] ont été développés. Un des polymères les plus étudiés depuis ces 20 dernières années est le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT),[139-142] dont la conductivité peut atteindre 300 S/cm. Ce polymère, commercialisé par Bayer, est caractérisé par sa couleur transparent bleu foncé à l'état neutre qui devient bleu ciel à l'état dopé. Les propriétés du PEDOT, et surtout sa stabilité et sa transparence, font l'objet d'applications potentielles dans le domaine de l'électrochromisme et des cellules solaires [143].

Les polymères conjugués peuvent être répertoriés par familles de structures chimiques:

Tableau 5: familles de polymères conjugués [144].

Famille de polymère	Exemple
Polyénique	PA (polyacétylène)
Aromatique	PPP(poly-paraphénylène)
Aromatique hétérocyclique	PT(polythiophène), PPy(polypyrrole), P3AT (poly 3-alkylthiophène)
Aromatique hétéroatome	PANI(polyaniline) PPS(poly para-sulfure de phénylène)
Mixte	PPV(poly para-phénylènevinylène), PTV(poly para-thiénylènevinylène)

IV.2. Type de polymères conducteurs

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs : les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs ioniques.

IV.2.1. Polymère conducteur électronique

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

IV.2. 1. a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "charger", la conduction étant assurée par les charges des particules introduites [145,146].

IV.2. 1. b. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés; (figure10). Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [147].

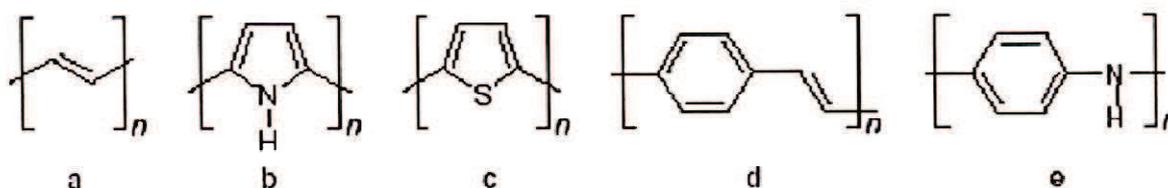


Fig 10: Structure conjuguée des PCI, avec (a) : polyacétylène, (b): polypyrrole
(c): polythiophène, (d): polyphénylène vinylène et (e): polyaniline [147].

IV.2.2. Polymères conducteurs ioniques

Il existe un moyen d'assurer la conduction électrique par des ions nobles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères / sels.

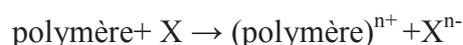
La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [145].

IV.3. Dopage des polymères conducteurs

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la

molécule (la géométrie) et par là même la modification des propriétés électroniques (la conductivité) et optique (la couleur) des polymères. Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10⁴ S.cm [148] ainsi les polymères deviennent conducteurs. Le dopage par des molécules accepteurs d'électrons correspond à une oxydation partielle du système π qui consiste en la création des sites déficitaires en électrons à l'intérieur du réseau, donc des trous positifs (polycations). La neutralité électrique est assurée par l'insertion de la quantité correspondante d'anions dans la matrice polymère.

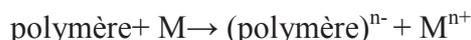
Dopage de type p :



Où X : I₂, Br₂, AsF₅, etc.

Le dopage par des molécules donneuses d'électrons produit une réduction partielle du polymère qui consiste en la création de sites riches en électrons (polyanions). La neutralité électrique est assurée par l'insertion de cations provenant du dopant.

Dopage de type n :



Où M : Na, Li, etc.

Chacun des trous ou des électrons contribue à la conductivité électrique des semi-conducteurs, comme porteurs de charge, en formant des défauts (déformations) qui se délocalisent le long des chaînes polymériques [149].

C'est la nature des porteurs de charge qui détermine le type de dopage du polymère. Le dopage **p** correspond à une conduction par mobilité des trous tandis que le dopage **n** correspond à une mobilité des électrons dans le polymère.

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique.

IV.3.1. Dopage chimique

Le dopage chimique consiste :

- d'une part, à extraire des électrons de la chaîne polymère (par oxydation) ou à injecter des électrons dans la chaîne polymère (par réduction) ;
- d'autre part, à introduire au voisinage de celle-ci des contre-ions, appelés dopants, de façon à assurer l'électro-neutralité.

Le polymère est donc un polyélectrolyte (chaîne polymère contenant une densité de charges positives ou négatives importante) entouré de contre-ions rendant l'ensemble électriquement neutre. Suivant la nature chimique du monomère (thiophène, aniline, pyrrole,...) et le mode de synthèse choisi, il sera possible d'obtenir le polymère soit directement sous sa forme conductrice (dopée) soit sous sa forme neutre (non-dopée).

Le dopage chimique contrairement au dopage des semi-conducteurs inorganiques est un processus réversible (Figure 11) [150].

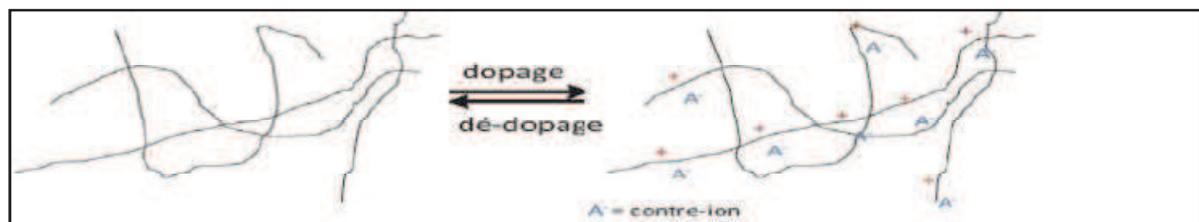


Fig 11. Processus du dopage chimique réversible [150].

IV.3.2. Dopage électrochimique

Le dopage électrochimique a été utilisé pour parvenir à doper partiellement et de manière homogène un polymère conducteur. Ici, le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et l'électrode de référence (Li, Pt), entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et facilement contrôlable que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique. A l'équilibre électrochimique, le taux de dopage est défini par la tension entre le polymère et la contre électrode [151].

IV.3.3. Dopage par implantation ionique

Il s'agit de bombarder les films de polymères par des ions alcalins (Na^+ , Cs^+ ...) et de générer ainsi, des défauts par rupture des liaisons chimiques. Cette technique peu utilisée car coûteuse et destructive, elle permet de doper des films de polyparaphénylène [152].

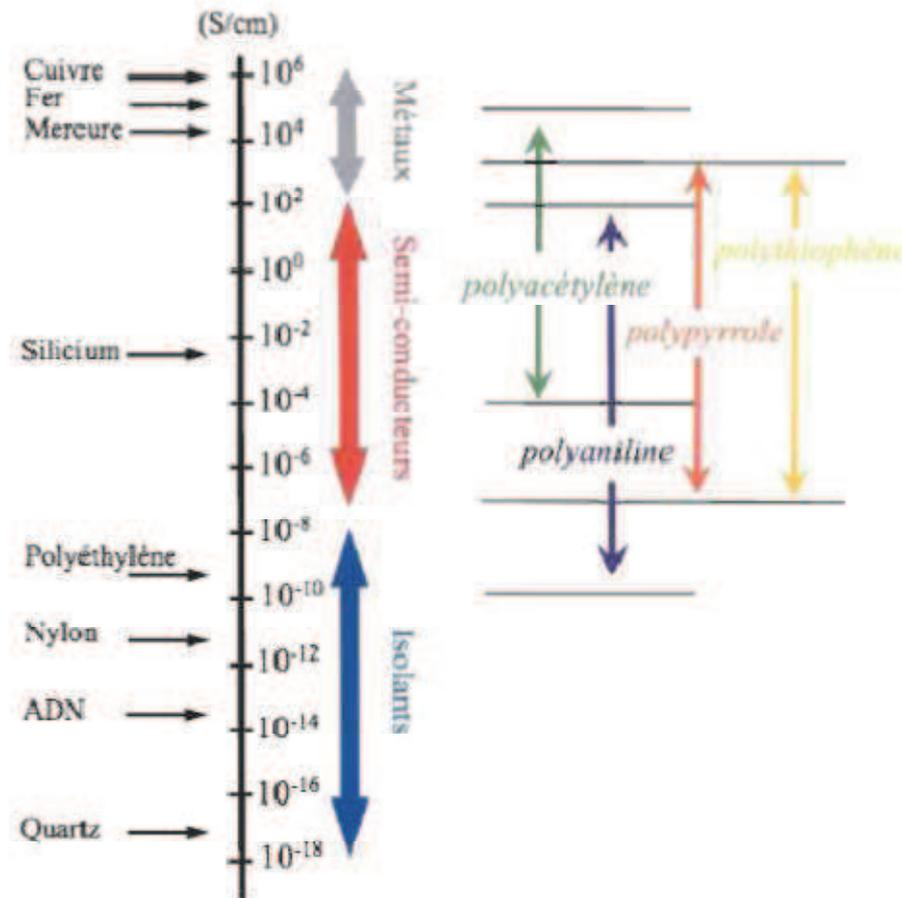


Fig 12. Les principaux polymères conducteurs et leurs conductivités [153].

IV.4. Application des polymères conducteurs

Le succès des polymères conducteurs dépend des considérations économiques tels que : leurs coût par rapport à celui des conducteurs inorganiques. Les polymères conducteurs intrinsèques sont des matériaux qui restent encore peu appliqués aux techniques industrielles courantes, mais commencent à percer ce domaine en début de ce millénaire, particulièrement par le biais des applications suivantes :

a) Incorporation dans les thermoplastiques où la première application potentielle consiste à remplacer les charges minérales conductrices par des polymères conducteurs pour les applications telles que les revêtements antistatiques [154-155-156], les revêtements électromagnétiques [154, 157] et les absorbants des micro-ondes, ondes radar, etc. [158].

b) Applications dans les générateurs électrochimiques : pour le stockage d'énergie des batteries et piles au lithium sont commercialisées [157].

c) Afficheurs électro-chromes (écrans plats, diodes).

d) Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) [158, 159].

e) Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) [160].

f) Protection contre la corrosion [154].

IV.5. Synthèse des polymères conjugués

IV.5.1. Synthèse par Voie chimique

Consiste à introduire des espèces chimiques, les dopants, à caractère oxydant (dopage type p) ou réducteur (dopage type n) dans la matrice polymère. Ces additifs vont alors réduire ou oxyder la chaîne du polymère entraînant l'apparition de charges mobiles qui seront d'autant plus nombreuses que le taux de dopant sera élevé. Ce mode de dopage amène aussi l'introduction de contre-ions qui assurent la neutralité du système. Ce type de dopage est généralement réversible, le taux de dopant pouvant atteindre entre 10% et 30% (un dopant pour 10 ou 3 unités monomère). Les avantages de la synthèse par voie chimique sont la possibilité de synthétiser des quantités considérables de polymère conducteur, d'éliminer les sels des métaux en fin de réaction, et elle est peu coûteuse [161].

IV.5.2. Synthèse par Voie électrochimique

Une autre possibilité pour introduire des porteurs de charges sur le polymère est de provoquer son oxydation ou sa réduction par application d'un potentiel. Le dopage n correspond à une réduction cathodique, le dopage p à une oxydation anodique. Les contre-ions sont alors apportés par un électrolyte. La technique la plus couramment utilisée pour oxyder et/ou réduire les polymères conjugués est la cyclovoltamétrie. Classiquement le

polymère conjugué est déposé sous forme de film sur une électrode de travail (par ex. platine). Le potentiel appliqué varie linéairement d'une valeur de départ à une valeur finale puis le cycle est fermé par retour au potentiel de départ. Le courant est enregistré simultanément. Lorsqu'on cycle un polymère conjugué sur une gamme de potentiel pertinente, on constate généralement la présence de vagues d'oxydation et de réduction permettant de remonter à la valeur du gap électrochimique du matériau. Si l'on calibre ces mesures par rapport à un couple redox connu (ex : ferrocène/férocinium), il est alors possible de déterminer les niveaux HOMO et LUMO du polymère [162, 163].

Parmi les polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants et plus utilisés sont la polyaniline et le polypyrrole vue de leur stabilité environnementale, leur facilité de préparation et leur intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques.

IV.6. Polyaniline

IV.6.1. Généralités

La polyaniline (PANI) est un des polymères conducteurs intrinsèques les plus intéressants vue sa stabilité environnementale, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimique. Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzéniques pontés par un hétéroatome d'azote.

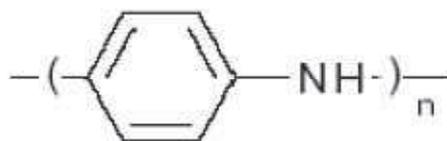


Fig 13. Schéma de la polyaniline.

La polyaniline peut exister dans plusieurs états d'oxydation dénombrés par Green et Woodhead [164]. Ces états vont de la leucoemeraldine uniquement constituée d'unités benzénoïde totalement réduite via la protoémeraldine, l'émeraldine, la nigraniline à la pernigraniline qui est la forme totalement oxydée de la polyaniline possédant uniquement des unités quinoïde (**figure 14**). Les différents états d'oxydation de la polyaniline neutre sont directement reliés à la présence des atomes d'azote sur la chaîne principale; ils jouent un rôle fondamental dans le processus de dopage, et sont ainsi responsables des différentes propriétés

physico-chimiques associées à la polyaniline. La polyaniline leucoéméraldine (PANI-LEB) et la polyaniline pernigraniline (PANI-PNGB) sont des polymères très instables à l'air et tendent tous les deux vers la forme éméraldine base (PANI-EB), qui est très stable chimiquement et thermiquement [165].

La structure de polyaniline est synthétisée par voie chimique ou électrochimique en fonction de son état d'oxydation peut être décrite par la formule suivante [166] :

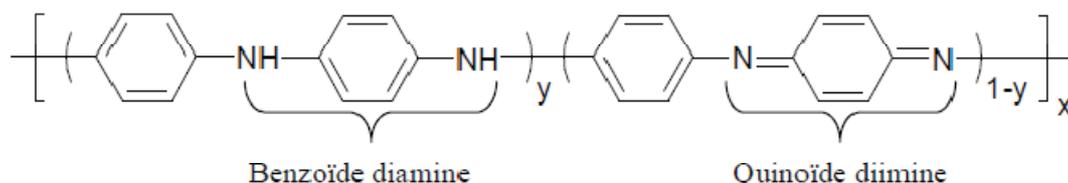


Fig 14 .Structure de polyaniline synthetisée.

Ainsi, les principales formes de la polyaniline en fonction de la valeur de y sont :

- la forme réduite, $y=1$: leucoéméraldine base (LEB, jaune)
- la forme semi-oxydée, $y=0,5$: éméraldine base (EB, bleue)
- la forme oxydée, $y=0$: pernigraniline base (PB, violette)

Pratiquement, nous n'allons nous intéresser qu'à la polyaniline éméraldine base (PANI-EB). Elle possède autant de "groupements benzène diamine" que de "groupements quinone diimine", elle correspond à l'état d'oxydation $y = 0.5$ [167]. La PANI-EB est semi-conductrice et son gap est estimé de l'ordre de 1.4eV [168]. Contrairement aux nombreux polyaromatiques, la polyaniline totalement oxydée n'est pas conductrice d'électrons. Elle le devient lorsqu'elle est modérément oxydée.

III.6. 2. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline est synthétisée par oxydation du monomère « l'aniline ». Dans la majorité des cas, l'oxydation se fait par voie chimique ou électrochimique. Il existe aussi d'autres méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme :

- La polymérisation par émulsion inverse [169],
- La polymérisation auto catalytique,

- La polymérisation enzymatique,
- La polymérisation photochimique [170].

III.6.2. a. Synthèse par voie chimique

Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables : le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) [171, 172], persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$ [172, 173], le tri chlorure ferrique ($FeCl_3$) [172], peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [174, 175], l'iodure de potassium KI [176]. Le rapport monomère/oxydant optimal n'est pas connu, mais une forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide ($0 < pH < 2$). L'aniline a été polymérisée en présence de l'acide chlorhydrique (HCl) et le persulfate d'ammonium $[(NH_4)_2S_2O_8]$ [172, 177], le polymère obtenu est soluble dans le N-méthylpyrrolidinone (NMP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [178, 179], ayant une masse moléculaire égale à 325000 g/mole [180].

III.6. 2. b. Synthèse par voie électrochimique

L'oxydation anodique de l'aniline peut être réalisée sur différents matériaux : platine, fer, cuivre, zinc, plomb...etc, à courant constant, à température ambiante. La polymérisation par voie électrochimique de ce type de polymère conducteur présente des inconvénients. Les quantités de polymère obtenues sont minimales, la technique est coûteuse, mais la particularité de ce processus c'est qu'il permet la synthèse des films de polymères conducteurs bien spécifiques, qui ne peuvent pas être synthétisés par d'autres voies [181].

III.6. 3. Dopage de la polyaniline

La polyaniline peut être dopée par oxydation chimique ou électrochimique de la leucoéméraldine ou bien par protonation de l'émeraldine base (PANI-EB) avec les réactions acide-base [182].

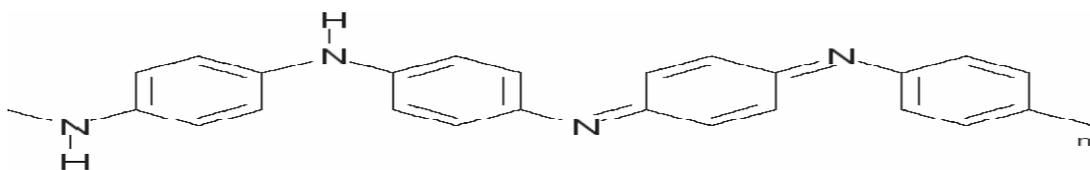
Lors du dopage par protonation, il y a transfert de protons (H^+) entre le dopant (un acide AH) et la base (la PANI-EB) et formation de charges partielles. Étant donné que la forme benzénique est plus stable que la forme quinone, la macromolécule protonée effectue un réarrangement redox interne pour ne laisser place qu'à des cycles énergétiquement équivalents de types benzéniques. Ce réarrangement entraîne la formation des polarons positifs, délocalisés sur plusieurs unités monomères de la chaîne polymère. La présence de

polarons positifs, suite au réarrangement des électrons, permet la complexation ionique entre le polymère chargé positivement et le contre-ion A^- de l'acide chargé négativement, assurant ainsi l'électroneutralité du système. Une fois dopée, la polyaniline est appelée émeraude sel (PANI-ES) (**figure 15**).

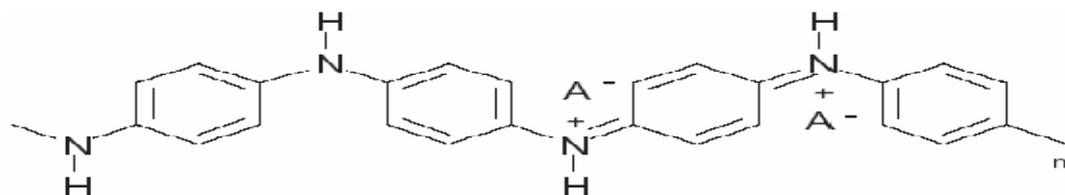
La protonation de la PANI-EB s'effectue sans modification du nombre d'électrons π du système [182], seul le nombre d'électrons des orbitales p impliquées dans la conjugaison diminue. Il s'agit donc d'une réaction d'oxydoréduction interne permettant le passage de l'état semi-conducteur à l'état conducteur ou métallique [183].

Cette réaction de protonation est rendue possible suite aux propriétés acido-basiques de la polyaniline : pK_a égaux à 2.5 et 5.5 attribués respectivement aux fonctions benzène amines et quinone imines [184, 185] de la PANI-EB. D'ailleurs, à cet effet, plusieurs études montrent que la protonation s'effectue prioritairement sur les sites imines [186] ($-N=$) de la structure. Le taux de dopage de la polyaniline se définit comme étant le rapport du nombre de protons H^+ ajoutés au nombre total d'atomes d'azote. Il est compris entre 0 et 50 % molaire par unité mère d'aniline (notons qu'un taux de 50 % équivaut à la protonation de tous les sites imines de la PANI-EB : dopage maximal et total).

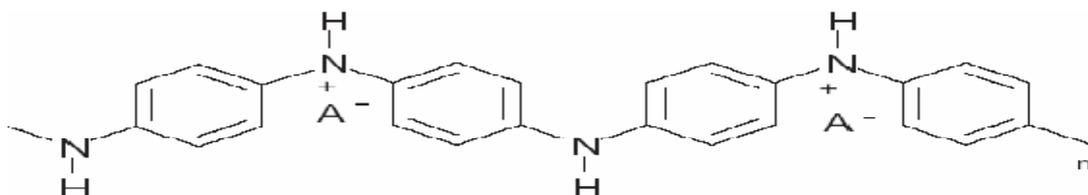
Etat isolant : PANI semi-oxydée éméraldine base



Dopage protonique par un acide AH



Réarrangement $\downarrow \uparrow$ redox interne



Etat conducteur

Fig 15. Dopage de type acide de la PANI-EB.

Plusieurs travaux portant sur l'effet du type de dopant de la polyaniline ont été rapportés dans la littérature. La procédure standard utilise l'acide hydrochlorique comme dopant [186, 187].

D'autres composés tels que énumérés ci-après ont aussi été utilisés:

- Les acides minéraux: l'acide sulfurique (H_2SO_4) [188], l'acide hydrofluorique (HF) [189], l'acide perchlorique ($HClO_4$) [190], etc;
- Les acides organiques à faibles poids moléculaires (acide formique, acide acétique, acide acrylique, etc.) [191];
- Les acides sulfoniques à longues chaînes et ayant une grande masse moléculaire: acide camphre sulfonique (CSA) [192-194], acide méthane sulfonique (MeSA) [195], acide p-Toluene sulfonique (PTSA), [196], acide dodecylbenzenesulfonique (DBSA) [197], etc.;
- Les acides phtaliques [198], etc.;
- Les esters des acides phosphoriques [199, 200].

Il a été démontré que la nature de l'ion dopant affecte les propriétés finales de la polyaniline telles que sa conductivité, sa cristallinité, sa solubilité, et par conséquent sa mise en œuvre [201]. Les acides sulfoniques, par exemple, donnent à la polyaniline d'intéressantes propriétés en termes de solubilité et de stabilité thermique. En effet, lorsque ces acides sulfoniques ont un groupe alkyle à longue chaîne, ils peuvent plastifier la polyaniline en augmentant la séparation inter-chaîne et facilitent ainsi la pénétration des molécules du solvant dans le réseau des chaînes de polyaniline. En plus, ces chaînes alkyls peuvent agir comme un groupe compatible avec le solvant pour améliorer la solubilité du polymère [202].

IV.6. 4. Modification de PANI

IV.6. 4. a.Synthèse de nanocomposites polymère/ CuO

Les nanocomposites (PANI) / CuO ont été préparés avec trois procédés différents de polymérisation initiée en surface. Dans un premier temps, les nanoparticules CuO ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée pendant 1h pour activé la surface de CuO. Après activation, les particules activées par HCl ont été séchées dans un four à 60° C pendant une nuit et conservées pour des études de caractérisation et de synthèse ultérieures.

Ensuite, 0,22 mole de monomère (ANI) et du sel de CuCl ont été dispersés dans 100 ml de HCl (1 M) avec 2,5 g de nanoparticules CuO activées par HCl. La solution a été

mélangée pendant 30 minutes, puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'ANI. Le rapport molaire d'APS: ANI: CuCl était de 1: 1: 1. La polymérisation a été effectuée à 25 ° C sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites PANI / CuO noires (dopées au HCl-CuCl) ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées sous vide à 60 ° C pendant 24h [203,204].

IV.6. 4. b. Synthèse de nanocomposites polymère/ Al_2O_3

Les synthèses sont effectuées à température ambiante avec un rapport de fraction molaire de monomère : oxydant égale à 1 [205].

Etant donné que la charge de surface d' Al_2O_3 est positive dans des conditions acides, une quantité de Cl^- est adsorbée sur la surface des nanoparticules pour compenser les charges positives. Dans les mêmes conditions acides [206], le monomère (aniline) est converti en ions cationique d'aluminium. Ceci conduit à des interactions électrostatiques entre les anions et les ions cationiques d'aluminium adsorbés.

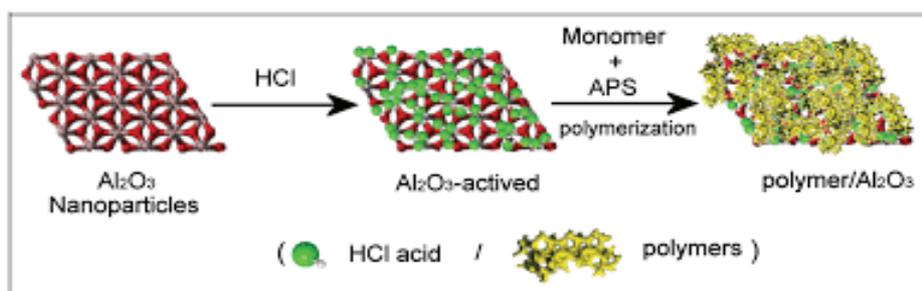


Fig 16 : Schéma de préparation des nanocomposites polymère/ Al_2O_3 [207].

IV.6. 4. c. Synthèse des nanocomposites polymère/ ZnO

Les nanocomposites PANI / ZnO ont été préparés avec trois procédés différents de polymérisation initiée en surface comme montré sur la figure 1. Dans un premier temps, les nanoparticules ZnO ont été dispersées dans HCl (1M) sous agitation mécanique simultanée et sonication pendant 1h pour activer la surface de ZnO . Après activation, les particules activées par HCl ont été séchées dans un four à 110 ° C pendant une nuit et conservées pour des études de caractérisation et de synthèse ultérieures.

Ensuite, 0.22 mole de monomère (ANI) et du sel de $ZnCl_2$ ont été dispersés dans 100 ml de HCl (1 M) avec 2,5 g de nanoparticules ZnO activées par HCl. La solution a été mélangée pendant 30 minutes, puis une quantité appropriée de APS dans une solution de HCl a été ajoutée goutte à goutte pour commencer la polymérisation chimique de l'ANI. Le rapport molaire d'APS: ANI: $ZnCl_2$ était de 1: 1: 1. La polymérisation a été effectuée à 25°C sous agitation pendant 24 heures. Les suspensions de nanocomposites PANI / ZnO noires (dopées au HCl- $ZnCl_2$) ont été filtrées, lavées avec du méthanol, puis séchées sous vide à 60° C pendant 24h [208-210].

La méthode de synthèse des nanocomposites des autres polymère/ZnO est effectuée avec le même procédé précédent pour la polyaniline.

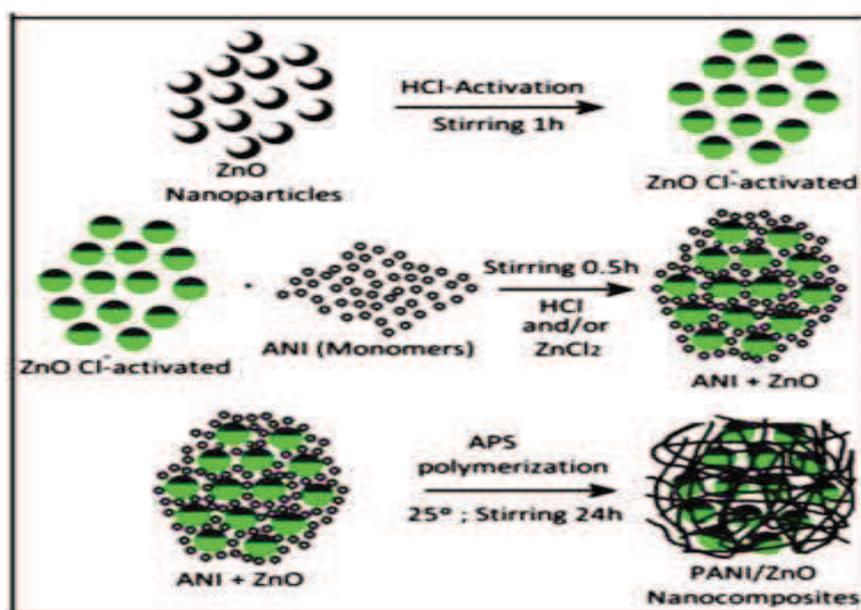


Fig.17 : Schéma de préparation de nanocomposites PANI/ZnO [211].

IV.6. 5.Applications de la polyaniline :

Au cours des dernières années, les polymères π -conjugués ont montré leurs utilités dans le domaine émergent de l'électronique plastique et présentent des avantages non négligeables vis-à-vis leurs analogues inorganiques. Parmi la gamme des polymères conjugués, la polyaniline est sans doute celui qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles dû à ses propriétés uniques et à son excellente stabilité sous sa forme éméraldine. De nombreux articles ont été signalés concernant les différentes méthodes de préparation, la caractérisation et les applications commerciales actuelles [212,213].

Les applications technologiques récentes et les plus prometteurs sont :

- ✓ Des piles à combustible et l'énergie solaire [214,215],
- ✓ des inhibiteurs de corrosion [216,217],
- ✓ des capteurs [218],
- ✓ les catalyseurs, l'administration de médicaments, systèmes de stockage d'énergie [219, 220, 221],
- ✓ les applications d'emballage [222].

IV.7. Polypyrrole

Le polypyrrole est un polymère conducteur, à l'état dopé, dont les propriétés électriques sont les plus stables en présence d'air [223,224]. Il présente toutefois une vulnérabilité à l'atmosphère lorsqu'il est à l'état neutre. Il y a un intervalle de la conductivité électrique σ dans le polypyrrole ($10^{-3} \text{ S cm}^{-1} < \sigma < 100 \text{ S cm}^{-1}$) selon la fonctionnalité et le modèle de substitution du monomère et de la nature du contre- ion ou dopant.

Cependant, les principaux problèmes avec l'utilisation pratique de polymère comme le polypyrrole incluent ses propriétés mécaniques faibles comme la fragilité. Mélangé à des polymères isolants, leurs propriétés mécaniques peuvent être améliorées en préservant leur conductivité [225].

IV.7. 1. Solubilité du polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique, la solubilité du polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide et de sa forte réticulation. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques [226,227].

Toutefois des travaux effectués ont montrés que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir.

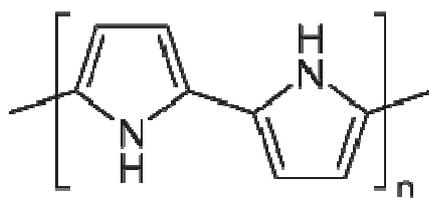


Fig 18: Structure du polypyrrole

Le polypyrrole est formé d'unités de pyrrole **Figure 18**, cette structure fournit un degré maximal de conjugaison et la capacité de donner des conductivités électriques élevées [228]. La forme finale du polypyrrole est celle d'une longue épine dorsale conjuguée.

Le polypyrrole a des structures de résonance qui ressemblent aux formes aromatiques ou de quinoid (**Figure 19**). Dans cet état neutre le polymère ne conduit pas et ne devient pas seulement conduisant quand il est oxydé. La charge liée à l'état oxydé est délocalisée typiquement au-dessus de plusieurs unités de pyrrole et peut former un cation radical (polaron) ou un dication (bipolaron) (**Figure 20**).

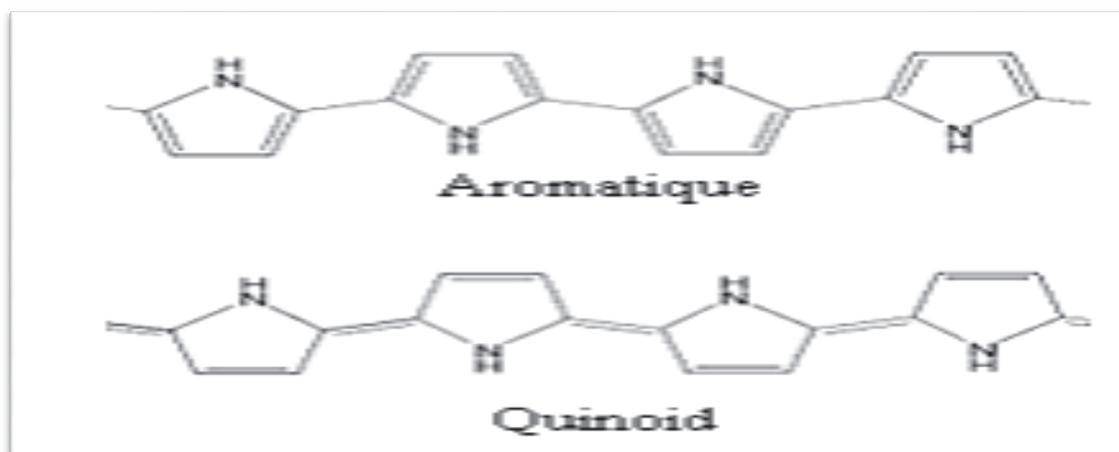


Fig 19: Structure chimique de polypyrrole sous les formes neutre aromatique et de quinoid [229].

IV.7. 3. Dopage du polypyrrole

La conductivité électrique des polymères conducteurs intrinsèques est liée à la présence d'un grand nombre d'électrons π conjugués permettant une délocalisation des fonctions d'onde correspondantes et donc la mobilité de porteurs de charges. Ceux-ci, de type polaron et/ou bipolaron sont présents en nombre beaucoup plus important que dans le cas des semi-

conducteurs; ils portent des charges positives compensées par des anions, appelés dopants (ou contre ions), insérés dans le polymère. La valeur du taux de dopage varie en fonction de la nature de l'agent oxydant, des concentrations en réactifs et de la nature du solvant. Les dopants typiques utilisés sont les anions suivants : AsF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , Cl^- [230]. Dans le cas du polypyrrole le dopant peut être soit le contre-ion (Cl^-) du sel métallique, soit un anion plus encombrant comme le dodécylbenzènesulfonate (DBS) [231].

Les polypyrroles dopés avec des produits organiques sont en général plus stables, notamment ceux dopés avec des ions arylsulfonates. Une conductivité stable est obtenue lorsqu'on utilise des dopants qui migrent peu, c'est à dire avec un fort encombrement stérique [232].

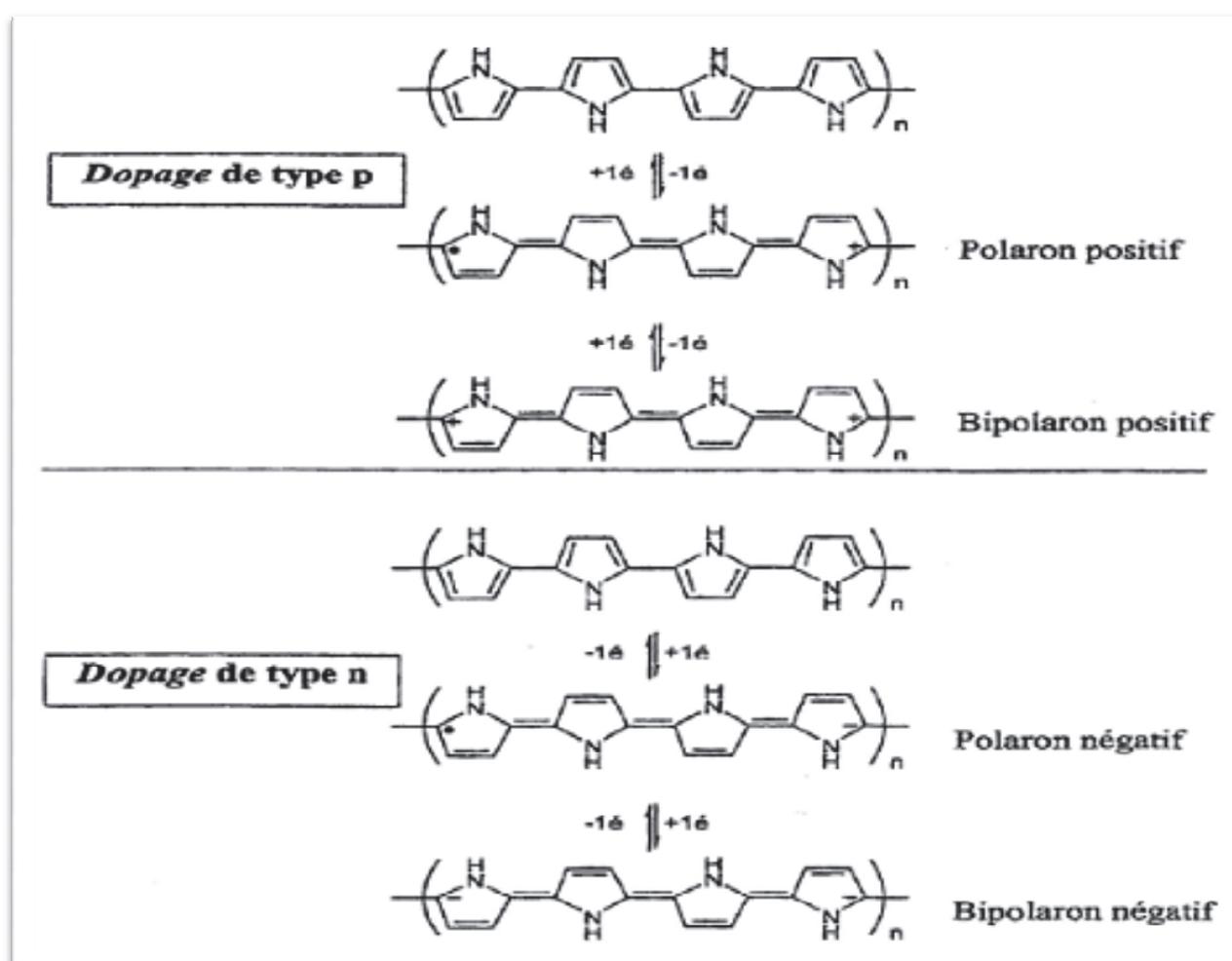


Fig 20. Structures chimiques de polypyrrole sous les formes oxydées de polaron et de bipolaron [233].

IV.7. 3. Méthodes de synthèse du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole à partir du pyrrole se fait par polymérisation de ce dernier, par voie chimique ou électrochimique [234]. La méthode chimique donne l'avantage et la possibilité d'une production de masse à des coûts très faibles, par contre, les méthodes électrochimiques produisent des matériaux dotés d'une meilleure conductivité.

IV.7. 3.1. Synthèse par voie chimique du polypyrrole

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution. Le solvant idéal est celui dans lequel l'oxydant et le monomère sont solubles et qui permet d'obtenir un polymère de bonne qualité, tel que l'eau, les alcools et l'éther. Il est préférable de choisir un métal de transition comme amorceur (un oxydant). Les composés à métaux de transition les plus utilisés sont à base de fer (III), tels que FeCl_3 [235] ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, et de cuivre (II), tels que CuBr_2 ou CuCl_2 . En pratique, Fe^{3+} est principalement utilisé sous la forme FeCl_3 qui n'induit pas de réaction secondaire et dont la forme réduite Fe^{2+} est facilement éliminable du polymère [236].

On peut obtenir du polypyrrole par simple mélange de deux solutions aqueuses concentrées de pyrrole et de chlorure ferrique, qui donne après quelques minutes une poudre noire caractéristique du polypyrrole : la polymérisation et l'oxydation sont simultanées, le polymère obtenu est sous une forme dopée. La réaction suivante est un schéma simplifié correspondant à la réaction de polymérisation de pyrrole en présence de FeCl_3 .

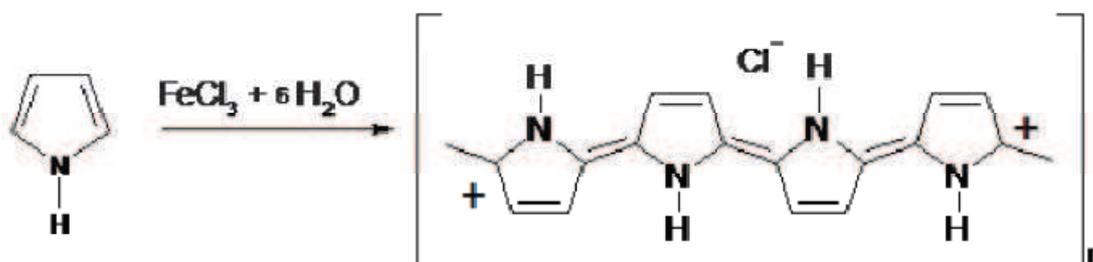


Fig 21. Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique.

IV.7. 3. 2. Synthèse par voie électrochimique du polypyrrole

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. [237]. Pour les polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince uniforme de polypyrrole. La solution d'électrolyse contient simplement le monomère et un sel et/ou un acide servant d'électrolyte support. La couche mince croît à la surface de l'électrode dans son état conducteur, ce qui permet le transfert de charge nécessaire à la poursuite du processus de croissance. Des épaisseurs de plusieurs millimètres peuvent être obtenues par des techniques galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique [238]. L'électropolymérisation donne l'avantage de former des films polypyrrole d'une forte conductivité, la possibilité de greffage direct du polypyrrole sur un substrat conducteur et la réalisation d'une première caractérisation in situ du polymère. Les films de polypyrrole préparés par une méthode électrochimique sont extrêmement souples et stables aussi bien dans l'air que dans l'eau. En revanche, l'électropolymérisation anodique est considérablement affectée par de nombreux facteurs tels que la nature et la composition de l'électrolyte, la taille et la forme des électrodes, ainsi que la géométrie de la cellule de réaction. Il est difficile d'établir une relation claire entre les conditions de synthèse et les propriétés du polypyrrole obtenu. De plus la polymérisation in situ est limitée par la taille des électrodes ce qui présente un inconvénient pour une production de masse.

IV.7. 4. Modification de polypyrrole

IV. 7. 4. 1. Synthèse de nanocomposite polypyrrole/ZrO₂

Le dioxyde de zirconium (ZrO₂) est un oxyde de métal de transition important et trouve de larges applications [239-240]. En outre, ZrO₂ présente un point de fusion élevé, un coefficient de dilatation thermique et une stabilité qui permettent son utilisation dans plusieurs autres applications d'ingénierie. Malheureusement, il y a très peu d'efforts pour développer des nanocomposites de polypyrrole / ZrO₂ jusqu'à présent.

Les nanocomposites polymère / ZrO₂ dérivés du polypyrrole (PPy) ont été synthétisés en une seule étape par la méthode d'oxydation chimique à la température ambiante.

La polymérisation a été effectuée en présence de nanoparticules de ZrO_2 fonctionnalisées par HCl et en utilisant du pyrrole, afin d'étudier l'effet de l'interface des nanoparticules et de la nature des monomères, sur la formation de nanocomposites.

IV.7. 4. 2. Synthèse de nanocomposite polypyrrole/ SiO_2

Armes et ses collaborateurs ont fait état d'une nouvelle approche. Ils ont montré que des nanocomposites colloïdaux se formaient lorsque du pyrrole ou de l'aniline étaient polymérisés par oxydation en présence de silice ultrafine (SiO_2) ou d'oxyde d'étain (IV) [241-242]. Plusieurs autres groupes de recherche ont depuis apporté une contribution importante à ce sous-champ, en utilisant soit des sols ultrafins de SiO_2 , soit différents types d'oxydes de métaux inorganiques [243-244-245].

Le matériau du gel de silice a attiré beaucoup d'attention au cours des dernières décennies en raison de ses propriétés uniques, telles qu'une excellente réactivité magnétique, une distribution uniforme de la taille des pores, une surface élevée, une faible cytotoxicité, etc. [246]. Pour cela, SiO_2 est un choix préférentiel pour séparer toutes les nanoparticules polymères du contact direct [246-247].

IV.7. 5. Applications du polypyrrole

Le domaine des applications du polypyrrole est extrêmement vaste, il a été utilisé dans la fabrication et le développement des biosenseurs, des piles rechargeables, des batteries, des films d'emballage antistatiques, des écrans électromagnétiques, des textiles et des tissus conducteurs, du plaquage électrique, et des catalyseurs [248, 249]. De plus le polypyrrole trouve d'importants potentiels pour des applications dans les domaines de la médecine et spécialement dans la fabrication de biomatériaux électriquement conducteurs.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présentée aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les polymères, pour notre étude nous avons utilisé polyaniline et polypyrrole.

Références bibliographiques

- [1] M. Marchand, La contamination des eaux continentales par les micropolluants organiques synthèse bibliographique, *Revue des Sciences de l'Eau*, 2, 229-264. 1989.
- [2] C. Ayral, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse Université Paul Sabatier Toulouse, 2009.
- [3] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Chapitre 1. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles. G. Crini, P.M. Badot, N. Morin Crini, G. Torri, Presses universitaire de Franche-Comté, Université de Franche-Comté .2007.
- [4] D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review, 33, 37-58. 2004.
- [5] A. Zahhaf ; Etude de l'adsorption et de l'electroadsorption des Metaux toxiques dans les eaux de surface sur differents adsorbants , thèse de doctorat ; universite **SIDI BEL ABBES**;2012.
- [6] Belhaj A. Les épidémies d'origine hydrique dans le monde- Synthèse Technique-ENGRET centre de Montpellier et OIE de Limoges, 1-16. 2001.
- [7] Z. Rappoport, "The Chemistry of Phenols", John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England. 2003.
- [8] M. Ehtash, "Purification des eaux polluées par du phénol dans pertracteur à disques tournants", Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France. 2011.
- [9] INERIS, " Phénol Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des riSques INERIS–DRC- 01-25590-01DR021. N°2-1, 1-47. 2005.
- [10] DUPUIS G. Cours de chimie générale et organique ,2001.
- [11] HART Harold, CONIA Jean-Marie. Introduction à la chimie organique, 2002.

- [12] Fiche de données de sécurité, conformément au règlement (CE) No. 1907/2006. P .1-4. 2011.
- [13] Marjorie. C. Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, 1977.
- [14] J. Besson et J. Guittou, «Manipulation d'Electrochimie». Edit, Masson., 1975.
- [15] OUAHES C .Chimie organique sciences biomédical et sciences de la nature. ALGER. P. 295-298, 2004.
- [16] ARRIS Sihem. Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales .Université de Mentouri CONSTANTINE. P. 37-38, 2008.
- [17] B. Charriere, "Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystème marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt", Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France ,1991.
- [18] A. Balaska. Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de types DAWSON .these de doctorat. Universite Badji Mokhtar-Annaba.2015
- [19] Organisation mondiale de la santé, "Environmental health criteria for chlorophenols",1987.
- [20] O. Gimeno, M. Carbajo, F. J. Beltrón and F. Javier Rivas, "Phenol and substituted phenols AOP remediation", Journal of Hazardous Materials B 119, 99-108. 2005.
- [21] L.A. Pacheco Palencia, "Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (Euterpe Oleracea Mart)", PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A ,2009.
- [22] L. Layton, "Reversing itself, FDA expresses concerns over health risks from BPA", Washington Post, U.S.A .2010.
- [23] D. Podlipna, M.Cichna-Marki, "Determination of bisphenol A in canned fish by sol-gel immunoaffinity chromatography, HPLC and fluorescence detection", European Food Research Technology 224, 629-634. 2007.

- [24] J. Moreira del Rio, "Photocatalytic degradation of phenolic compounds in water: irradiation and kinetic modeling", PhD thesis, University of Western Ontario, Canada 2011.
- [25] Technique d'ingénieur, « phénol », J6020-5000, 1997.
- [26] A. Pichard, « phénol », version N°=2, INERIS. 2005.
- [27] Internet.[http://www.wikipedia.org/wiki/phénol_\(groupe\)](http://www.wikipedia.org/wiki/phénol_(groupe)).
- [28] C.Ouahes, « chimie organique », office des publications universitaires: 10-92 ,codification :1.03.2687.
- [29] SPF Emploi, travail et concentration social, « ph éno l »,CRC/CL/0011-F Version 1.2004.
- [30] F.Oughlis , « Modélisation de phénomène d'adsorption du phénol sur la charbon commercial dans un réacteur turbulaire à lit fixe fonctionnant en circuit fermé»,mémoire de magistère ,université de bejaia. 2004.
- [31] Environnement Canada, santé canada, « loi canadienne sur la protection de l'environnement-phénol », ISBN 0-662-84220-0 NO de cat. EN 40-215/45F.
- [32] INRS, « fiche toxicologique N° =15-phénol », édition 1997.
- [33] A. Alejandre, F. Medina, P. Salagre, A. Fabregat J.E. Sueiras, Applied catalysis B : Environmental; 18: 307-315.1998.
- [34] M.N. Timofeeva, S.Ts. Khankhasaeva, S.V. Badmaeva, A.L. Chuvilin, E.B. Burgina, Applied Catalysis B : Environmental; 59: 243-248. 2005.
- [35] N. Crowther, F. Larachi; Applied Catalysis B. Environmental; 46:293- 305.2003.
- [36] J. Matos, J. Laine, J. Marie Hermann, Applied Catalysis B : Environmental; 18 :281-291. 1998.
- [37] M. Rodriguez, N. Ben.Abderrakik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Gimenez,, S. Splugas. Catalysis B : Environmental; 37 : 131-137,2002.
- [38] B.Tryba, W. Antoni, M. Inagakiet M. Toyoda, Applied catalysis B : Environmental; 63 : 215-221. 2006.

- [39] F.Martinez, G. Calleja, J. A.Melero , R. Molina. Applied catalysis B: Environmental; 60 : 181-190, 2005.
- [40] J. Barrault, C. Bouchoule, K. Echachoui, N. Frini-Srasra; Applied catalysis B: Environmental ; 15 : 269-270. 1998.
- [41] K. Fajerweg, J.N. Foussard, A. Perrard, et H. Debellefontaine. Wat. Sci. Technol ; 4 : 103- 110. 1997.
- [42] M. Falcon, K. Fajerweg, J.N. Foussard, E. Puech-Costes, M.T. Maurette .H. Debellefontaine, Environmental Technology; 16 : 501-513. 1995.
- [43] Goyer R.A and Lehlmén M.A. Toxicology of trace éléments. Edition John Willey and Sons. 1977.
- [44] O.M.S. Normes internationales pour l'eau de boisson, Genève. 1990.
- [45] Décret exécutif n°93-160 du 10 Juillet (1993). Réglementant les rejets effluents liquides industriels.
- [46] Commission de la prévention et de la lutte contre la pollution, Industrie de tannage du cuir. Conseil national de l'environnement. Ministère de l'environnement.
- [47] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Aït-Amar. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, J. Environ. Manage. 90, 3031-3039, 2009.
- [48] F. Boudrahem, F. A. Soualah, F. Aissani-Benissad. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, J. Chem. Eng. Data, 56, **1946-1955**, 2011.
- [49] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 198, 39-45, 2004.
- [50] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaethylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques.1994.

[51] Mechrafi E. Adsorption, desorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux 2002.

[52] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31, 385-427. 1980.

[53] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water treatment principles and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[54] W.J. Jr. Weber, P.M. McGinley, L.E. Katz, *Water Res.* 25, 499-528. 1991.

[55] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, A.C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14, 1880-1886. 1998.

[56] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 .33-62. (1980)

[57] NABIL, B., étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, in Département des Sciences Fondamentales. 2007, Université 20 Août 55, Skikda: Skikda, Algérie.

[58] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire.

[59] Nouara, Y., étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif in département de chimie. 2012, université mouloud mammeri, tizi ouzou Tizi ouzou, Algérie.

[60] A.ABID, B.GUIRIDA, Étude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur l'adsorption des métaux (calcium), Mémoire Master, Université de Ouargla, 2011, P 7-9

[61] S.BENDOU, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Mémoire de Magister, 2009, p 33

[62] F. BOUDRAHEM et H. AMIROUCHE, étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé à partir du marc de café et modélisation par plans d'expériences, mémoire de fin d'études, 2004.

[63] Hawley's condensed chemical dictionary 11^{ème} édition.

[64] M. BABANE, Elsevier, Paris, 2000.

- [65] M.L.SEKRIFA, etude coparative de la cacité d'acsorption du charbon active du noyau de dattes, thèse magister, anaba2000.
- [66] Julien Reungoat, (2007) Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels. Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse.
- [67] A. Benard, (2003) 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, 296p.
- [68] C. Blanchard, (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.
- [69] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire, 115, 1980.
- [70] E. Otabbong, « Chemistry of Cr in somme swedish soils: transformation and changes in pH and cation exchange capacity in two soils incubated with potassium chromate » Commun. In Soil Sci. Plant Anal., 21(9,10), 687- 703, 1990.
- [71] G.E. Schubert, E. Sinner, G. Otten, « Resistanze des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach folsäureinjektion » Virch. Arch. Abt. Path. Anat , 353, 207- 220, 1997.
- [72] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption. Aspects théoriques, Les Technique de l'Ingénieur, Opérations Unitaires; Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J 2 730,2003.
- [73] Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V. et Krimissa M. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, 2007, pp.294-275.
- [74] Edeline F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.

- [75] Naib N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [76] B. Serpaud, M. Al-Shukry, M. Casteigneau, G. Matejka, (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, 7, 343-365.
- [77] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, (1967) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309- 309. *Solid-Gas interface volume 1*, Edward Arnold Ltd, London.
- [78] C. Tien, (1994) *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering.
- [79] GUECHI El-Khamssa, 2013, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, these de doctorat, universite badji mokhtar-annaba.
- [80] Nouri, L., 2007. Elimination des ions métalliques à partir de solution aqueuse par le son de blé : influence de l'irradiation ultrasonore. Mémoire de magister, université badji mokhtarannaba.
- [81] M. Hemati. *Adsorption industrielle*. INP, E.A. 7: p.
- [82] H. Freundlich, W. Heller, (1939) The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2228.
- [83] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [84] YUPENG, G; JINGZHU, Z; HUI, Z; YANG, S; QI, J; WANG, Z; XU, H. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*. 66 (2), 2005, p. 123-128.
- [85] KAVITHA, D; NAMASIVAYAM, C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Biore. Tachno.* 98, 2007, p. 14-21.

- [86] ÖZCAN, A; MINE ÖNCU, E; SAFA ÖZCAN, A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions on natural sepiolite. *J. Colloid. Surf. A.* 277, 2006, p. 90-97.
- [87] ÖZCAN, A; SAFA ÖZCAN, A. Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solution on surfactant-modified sepiolite. *J. Hazard. Mater. B.* 125, 2005, p. 252-259.
- [88] HOESFALL, M; AYEBAEMI, I. Equilibrium Sorption Study of Al^{3+} , Co^{2+} and Ag^{+} in Aqueous Solutions by Fluted Pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f). *Wast. Bioma.* 52, 2005, p. 174-181.
- [89] HAMDAR, O; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 147, 2007, p. 401-411.
- [90] GHARBI, N. Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat, 2008.
- [91] L. SEID, Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{2+} et Cd^{2+} par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse, thèse de doctorat, 2015.
- [92] KENG-TUNG, W; PIN-HSUEH, W; FENG-CHIN, W; RU-LING, J; RUEY-SHIN, J. A novel approach to characterizing liquid-phase adsorption on highly porous activated carbons using the Toth equation. *J. Chem. Eng.* 221, 2013, p. 373-381.
- [93] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supportée photocatalytique sur TiO_2 . Thèse de doctorat, 2008.
- [94] C. W. Hansen, G. Furrer et R. Schulin, «Removal of heavy metals from mine water by natural zeolites». *Environ. Sci. Technol.* 39 4606-4613, 2005.
- [95] E. ERRAIS, « Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques ». Thèse Université de Strasbourg, France, 2011.
- [96] G. McKay, « Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith », *Adsorption*, 4, 361-372, 1998.

- [97] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajnbock, « The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333, 2001.
- [98] R. Calvet, « Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces », Edition France Agricole, 2003.
- [99] S. Lagergren, *K. Sven Vetenskapsakad Handl*, 24, 1, 1898.
- [100] S. Hoy, G. McKay, « A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time », *Process Safety Environment Protection*, 76, 313, 1998.
- [101] V.C. Srivastava , M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad , I.M. Mishra, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006.
- [102] C.C. Travis, E.L. Etnier, « A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of Environmental Quality*10, 3-17, 1981.
- [103] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams, « Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge-contaminated soils of different pH », *J. Sci. Food Agr.* 37, 961-968, 1986.
- [104] S. Y. Elovich and O. G Larionov, « Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR* », *Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209, 1962.
- [105] S.H. Chien, Clayton, W.R., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44 265–268, 1980.
- [106] A. Lopez, A. Iguaz, A. Esnoz and P. Virseda, « Thin Layer Drying Behaviour of VegetableWastes From Wholesale Market », *Drying Technology*, 18, 995 - 1006,2000.
- [107] W.J.Weber, B.M. vanvielt, *Ann. Arbor. Sci. Publ, Ann.Arbor*, 1,15,1980.
- [108] K. Urano, H. Tachikawa, *Ind.Eng.Chem.Res.*30 762, 1991.
- [109] S. Mechaels, « Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange », *engineg and process development*, 44, 1922-1929, 1952.

[110] M.M. Bouregghda, « Valorisation d'un déchet alimentaire: le marc de café, transformé en charbon actif. Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants textiles », thèse de Magister, université M'Hamed Bougara, 2001.

[111] A. Chakir, J. Bessiere, K. El Kacemi, B. Marouf, « A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite » *Journal of Hazardous Materials*, 95, 29-46, 2002.

[112] Djourdem.A, “ Elimination du phenol et du vert de malachite par la sciure de bois active”.Thèse de Magister. Department de chimie. Université de Mostaganeme.2009.

[113] L. Meljac, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés-modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne, 2004.

[114] M .A. SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.

[115] A. Elabed, , Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc ,2007.

[116] - Terzyk, 2003.

[117] Belayachi.H, ”Préparation et caractérisatin d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solution simples et binaires”. Thèse de Magister. Department de chimie. Université de Mostaganeme, 2009.

[118] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*. 4, 259-269. 1952.

[119] Bansal R. C., Donnet J. B., Stockeli H. F. *Active carbon*, Marcel Dekker. New York and Basel, 1988.

[120] Slasli M. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale; Thèse de Doctorat. Université de Neuchatel, 2002.

- [121] Koulouchi salim « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie, 2007.
- [122] Pédro G. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson, 1994.
- [123] Michel D. Annuaire des minéraux du Canada , 2003.
- [124] Millot G. Géologie des argiles. Edition Masson, Paris, 1964.
- [125] Fabries J et Weisbord A. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre, 1991.
- [126] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. 2000.
- [127] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press.1978.
- [128] E.-P. Ng, S. Mintova, Micropor. Mesopor. Mat, 114, 1, 2008.
- [129] Y. Yuan, H. Zhang, F. Yang, N. Zhang, X. Cao, Renew. Sust. Energ. Rev. 54, 761, 2016.
- [130] D. Zhu, H. Wu, S. Wang, International Journal of Thermal Sciences, 45, 804. 2006.
- [131] X. Zheng, T. S. Ge, R. Z. Wang, Energy, 74, 280,2014.
- [132]M. Goehring, Q. Rev. Chem. Soc, 10, 437,1956.
- [133] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C K Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 578, 1977.
- [134] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. commun .14, 635,1979.
- [135] J. Langer, J. Sol. Stat. Commun. 26, 839. 1978.
- [136] G. Tourillon, F. Garnier, Electroanal. Chem. Interfacial. Electrochem. 1982, 135, 173.

- [137] D. M. Ivory, G. G. Miller, J. M. Sowa, L. W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, *J. Chem. Phys.*, 1979, 71, 1506.
- [138] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991, 30(12B), L, 1941.
- [139] Bayer A G. Eur. Patent 339340, 1988.
- [140] F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Metal.* 1991, 831, 41.
- [141] G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.* 1992, 4, 116.
- [142] C. Winter, C. Reece, J. Hormes, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem. Phys.* 1995, 194, 207.
- [143] Y.H. Kim, M. L. Machala, C., May L. Müller-Meskamp, K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* 2011, ASAP, 1.
- [144] R Payerne., Structure et propriétés électroniques à différentes échelles de systèmes modèles de polymères conducteurs et semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble I, (2004), p 11.
- [145] S. Etienne et L. David ; Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris, (2002).
- [146] H.H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer et P. Decroly . *Materiaux polymeres : Propriétés mécaniques et physiques*, presser poly techniques et universitaires romandes, Lausanne, (2001).
- [147] O. Stephan, J. C. Vial, T. Ouisse et S. Panzo ; Physico-chimie des polymères semi-conducteurs : Application en dispositifs organiques électroluminescents, <http://www.Isp. Ujf-grenoble. Fr/vie-scientifique/LSPLOOL>.
- [148] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis,
- [149] A. Adhikari; "Conducting Polyaniline and Polypyrrole: Studies of their catalytic properties"; Thèse de Doctorat, Université de Pune, India (2004).
- [150] BOUHADID Myriam; Thèse: «Conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organiques conducteurs pour des applications dans le domaine des capteurs chimiques»; Université de PAU et des Pays de l'Adour; 2008.

- [151] BOHLI Nadra; Thèse: «Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique»; Université Bordeaux 1; 2009.
- [152] BALLETT Jérôme; Thèse: «Contribution à la réalisation de composants électroniques organiques à base de poly (3-octylthiophene)»; Université Paul Sabatier; 2006.
- [153] Lascelles, S.F., McCarthy, G.P., Butterworth, M.D., Armes, S.P., «Effect of synthesis parameters on the particle size, composition and colloid stability of polypyrrole-silica nanocomposite particles», *colloid and polymer science*, 276 (10) (1998), 893-902.
- [154] A. François, 'Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyanilines / polyméthacrylate de méthyle', Thèse de doctorat d'état, Université Joseph Fourier Grenoble, (2003).
- [155] W.R Salaneck, 'Science and applications of conducting polymers', Editor W.R. Salaneck, D.T Clark and E.J Samuelsen, Adam Hilger, New York (1990).
- [156] J.F. Feller, I. Linossier, G. Lévesque, 'Mesure des propriétés électriques d'un composite polymère conducteur', (CPC) PBT/EEA/NC, (2001).
- [157] W. C. Chen, T. C. Wen, C. C Hu, A. Gopalan, *Electrochim. Acta.*, 47, 1305, (2002).
- [158] R. Rajagopalan, J.O. Iroh, *Electrochim. Acta.*, 47, 1847, (2002).
- [159] C. Deslonis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, M.E. Orazem, V. Provost et B. Tribollet, *Electrochim. Acta.*, 44, 2087, (1999).
- [160] H. Kebiche, 'Synthèse et caractérisation électrique et électronique d'un polymère conducteur intrinsèque et son utilisation comme charge dans les composites polymères conducteurs extrinsèques (PCI/PCE)', Mémoire de magister université Ferhat Abbas Sétif (2004).
- [161] Adams et al. ; *Synt. Met.*, 76, 1996, 157.
- [162] Jonas, F.; Kraft, W and Muys, F.; *Macromol. Sym*, 100, 169, 1995.
- [163] Ruckenstein, E and Park, J.S, *Polymer Composites*, 12, 289, 1991.
- [164] A. G. Green and A. E. Woodhead, *Aniline-black and allied compounds. Part I*, *J. Chem. Soc.*, (1910), 2388-2403.

- [165] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 2, (1998), pp 277- 324.
- [166] Nicolas-Debarnot, D. and Poncin-Epaillard, F., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *AnalyticaChimicaActa*, V.475, (2003), 1-15.
- [167] A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang and A. F. Richter, Polyaniline: a new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 18 (1987) pp 285- 290.
- [168] J. L. Brédas, *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure* (1993), Editions. W. R. Salaneck, I. Lundströ.
- [169] Rao, P.S., Subrahmanya, S., and Sathyanarayana, D.N., Inverse emulsion polymerization: a new route for the synthesis of conducting polyaniline. *Synthetic Metals*, 2002. 128(3): p. 311-316.
- [170] Kim, Y., Fukai, S., and Kobayashi, N., Photopolymerization of aniline derivatives in solid state and its application. *Synthetic Metals*, 2001. 119(1-3): p. 337-338.
- [171] Smela, E. J. *Micromech. Microen*, **9**, 1, 1999.
- [172] Price, W.E.; Mirmohseni, A.; Too, C.O.; Wallace, G.G and Zhao, H. "Intelligent Membranes", in *Encyclopedia of Polymeric Materials*, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC press, 1996.
- [173] Burroughes, J and Bradley, D. *Nature*, **347**, 539, 1991.
- [174] Kaminorz, Y.; Smela, E.; Johansson, T.; Brehmer, L.; Andersson, M.R and Inganäs, O. *Synth. Met.*, **113**, 103, 2000.
- [175] Roncali, J. *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 711.
- [176] Sugimoto, R.; S. Takeda, H. B. Gu, and K. Yoshino, *Chem. Express*, 1986, **1**, 635.
- [177] Yamamoto, T. and Abla, M. *Synth. Met.*, 1999, **100**, 237. [32] S. Chuanyu, W. Yu. *Materials Science-Poland*. 32 (2014) 521-525.
- [178] M. Leclerc, K. Faïd, *Adv. Mat.* **9**, 1997, 1087-1094)

- [179] Groenendaal, L. B.; Friedrich, J.; Freitag, D.; Pielartzik, H. and Reynolds, J. R. *Adv.Mater.*, 2000, **12**, 481.
- [180] Roman, L. S.; Andersson, M. R.; Yohannes, T and Inganaes, O. *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 1164.
- [181] Otero, T. F, "Artificial Muscles, Electrodisolution and Redox Processes in Conducting Polymers.", in *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Vol. 4, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons, 1997.
- [182] A. Pron, P. Rannou, Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress in polymer science*, 27 pp135-190,(2002).
- [183] E. T. Kang, K. G. Neoh, K. L. Tan, Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, *Progress in Polymer Science*, Volume 23, Issue 2, pp 277- 324, (1998).
- [184] F. Arnaud, Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polymethacrylate de methyle, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [185] J. Planes, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Habilitation universitaire, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [186] J. Stejskal, I. Spurina, Polyaniline: thin films and colloidal dispersions, *Pure Appl.Chem.*, Vol. 77, No. 5, pp 815–826, (2005).
- [187] J. Stejskal, R. G. Gilbert, polyaniline : preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5, pp 857–867, (2002).
- [188] A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A. J Heeger, P. Smith, Electrically-conductive fibers of polyaniline spun from solutions in concentrated sulfuric acid, *Synthetic Metals*, Volume 26, Issue 4, pp 383-389, (1988).
- [189] M. Łapkowski, Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions, *Synthetic Metals*, Volume 35, Issues 1-2, pp 169-182, (1990).
- [190] J. Yano, T. Ohnishi, A. Kitani, Kinetic study of the constant-potential electropolymerization of aniline in perchloric acid solution, *Synthetic Metals*, Volume

101, Issues 1-3, pp 752-753, (1999).

[191] M. V. Kulkarni, A. K. Viswanath, U. P. Mulik, Studies on chemically synthesized organic acid doped poly(o-toluidine), *Materials Chemistry and Physics*, 89, pp 1–5, (2005).

[192] Y. Z. Wang, J. Joo, C-H. Hsu, A. J. Epstein, Charge transport of camphor sulfonic acid doped polyaniline and poly(o-toluidine) fibers: role of processing, *Synthetic Metals*, Volume 68, Issue 3, pp 207-211, (1995).

[193] E. R. Holland, S. J. Pomfret, P. N. Adams, L. Abell, A. P. Monkman, Doping dependent transport properties of polyaniline-CSA films, *Synthetic Metals*, Volume 84, Issues 1-3, pp 777-778, (1997).

[194] Y. F. Nicolau, P.M. Beadle, E. Banka, Spectrophotometric investigation of CSA protonated polyaniline solutions and films, *Synthetic Metals*, Volume 84, Issues 1-3, pp 585-586, (1997).

[195] S. K. Jeong, J. S. Suh, E. J. Oh, Y. W. Park, C. Y. Kim, A. G. MacDiarmid, Preparation of polyaniline free standing film by controlled processing and its transport property, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, pp 171-172, (1995).

[196] V. I. Krinichnyi, S.V. Tokarev, H-K. Roth, M. Schrödner, B. Wessling, EPR study of charge transfer in polyaniline highly doped by p-toluenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, Volume 156, Issues 21-24, pp 1368-1377, (2006).

[197] Y. Cao, A. J. Heeger, Magnetic susceptibility of polyaniline in solution in non-polar organic solvents and in polyblends in poly(methyl methacrylate), *Synthetic Metals*, Volume 52, Issue 2, pp 193-200, (1992).

[198] I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagórska, J. Nizioł, A. Pron, W. Luzny, Esters of 5-sulfo-phthalic acid as new dopants improving the solution processibility of polyaniline: spectroscopic, structural and transport properties of the doped polymer, *Synthetic Metals*, Volume 114, Issue 2, pp 125-131, (2000).

[199] A. Pron, J-E. Österholm, P. Smith, A. J. Heeger, J. Laska, M. Zagorska., Processable conducting polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 57, Issue 1, pp 3520-3525, (1993).

[200] A. Proń, W. Łużny, J. Laska, Thermally processable polyaniline protonated with diphenyl phosphate - preparation and structural aspects, *Synthetic Metals*, Volume 80, Issue 2, pp 191-193, (1996).

[201] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Secondary doping in polyaniline, *Synthetic Metals*, Volume 69, Issues 1-3, pp 85-92, (1995).

[202] T. E. Olinga, J. Fraysse, J. P. Travers, A. Dufresne et A. Pron, Highly conducting and solution-processable polyaniline obtained via protonation with a new sulfonic acid containing plasticizing functional groups, *Macromolécules* 33, pp 2107-2113, (2000).

[203] X. Wang, G. Chen, J. Zhang, Synthesis and characterization of novel Cu₂O/PANi composite photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability. *Catal Commun* 31, 57 (2013)

[204] Z.X. Xu, V.A.L. Roy, P. Stallinga, M. Muccini, S. Toffanin, H.F.Xiang, C.M. Che, High efficiency phosphorescent organic lightemitting diodes using carbazole-type triplet exciton blocking layer. *Appl Phys Lett* 90, 223509 (2007)

[205] F. Chouli, A. Benyoucef, A. Yahiaoui, C. Quijadab, E. Morallon. [Journal of Polymer Research](#). 19 (2012) 2-9.

[206] A. Bekhoukh. PANI-derived polymer/Al₂O₃ nanocomposites: Synthesis, characterization and electrochemical studies. *Journal Colloid and Polymer Science* 2016.

[207] P. IV. Shinde, P. P. Patil. Investigation on role of monomer(s) during electrochemical polymerization of aniline and its derivatives on low carbon steel by XPS. *Electrochimica Acta*. 78 (2012) 483-494. 368

[208] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef. A Novel Conducting Nanocomposite Obtained by p-Anisidine and Aniline With Titanium(IV) Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *Polymer Composites*. 38 (2017) E254-378 E260.

[209] F. Z. Dahou, M. A. Khaldi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, M. I. Farrahi. Nanocomposite of 2-Aminophenol with Aniline Using Copper-Montmorillonite: Synthesis, Characterization, Conductivity, and Electrochemical Study. *Advances in Polymer Technology* 35 (2016)

- [210] H. Sawada, R. Wang, A.W. Sleight. An electron density residual 384 study of zinc oxide. *Journal of Solid State Chemistry*. 122 (1996) 148-150.
- [211] S.Daikh F.Z.Zeggai A.Bellil A.Benyoucef, Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: Differences between the synthesized nanocomposites; V 121, P 78-84; 2018.
- [212] H. Yan, et al. / *Electrochimica Acta*, 182, 437-444, (2015).
- [213] X. Z. Gao, et al. / *Chemical Engineering Journal*, 283, 682-691, (2016).
- [214] Q. Liu, et al. / *Polymer Engineering & Science*, 55(2), 322-326, (2015).
- [215] A. Bahramian, & D. Vashaee, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 284-295, (2015).
- [216] T.J. Pan et al. / *Journal of Power Sources* 302, 180-188, (2016)
- [217] S. Jafarzadeh et al. / *Progress in Organic Coatings* 90, 154–162, (2016)
- [218] S. Meshram, et al. / In *Physics and Technology of Sensors (ISPTS)*, 2nd International Symposium on (196-199). IEEE, (2015).
- [219] L. Wang et al. / *Catalysis Communications* 74, 55–59, (2016)
- [220] W. Li et al. / *European Polymer Journal* 66, 513–519, (2015)
- [221] Y. Wang et al. / *Energy Conversion and Management* 98, 322–330, (2015)
- [222] A.M. Youssef, *RSC Adv.* 4, 6811–6820, (2014)
- [223] V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi, *Materials Science letters*, (1987),6, P 1283-1284.
- [224] M Omastova, J Pavlinec, *Polymer International*, (1996), 43, p 109.
- [225] K Anuar, H.N.M. Ekarmul Mahumud, L.M. Yee, and N. Hanipah, *Pacific Journal of Science and Technology*, (2006), 7, p 103-107.
- [226] J.W. Kim, F. Liu, H.J. Choi, S.H. Hong, J. Joo, *Polymer*, (2003), 44, p 289.

- [227] L Yee, A Kassim and E Mahmud, Atan Mohd Sharif and M Haron, *Analytical Sciences*, (2007), 11, p 133-138.
- [228] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev* , (2000), 29, p183-293.
- [229] P Saville, Technical Memorandum, DRDC Atlantic TM 2005-004, (2005), p 2.
- [230] Li S, Qiu Y, Guo X, Influence of doping anions on the ion exchange behavior of polypyrrole. *J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 2307-2314.
- [231] Armes S.P, Optimum reaction conditions for the polymerization of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution. *Syn. Met.* 1987, 20, 365-371.
- [232] Münstedt H, Ageing of electrically conducting organic materials. 1988, 29, p.296- 302.
- [233] J Bouchard, Nouveaux dérivés de polyfluorène : synthèse et propriétés électriques, thèse de doctorat, Université Laval, (2000), p 5.
- [234] Anuar K, Zarina B, Ekramul H.N.M.M, Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci)*, 114 (2), 155-162. 2002.
- [235] Yiqing L, Gaoquan S, Chun L, Yingqiu L, Thin Polypyrrole films prepared by chemical oxidative polymerization. *J. Appl. Polym. Sci*, 70, 2169-2172. 1998.
- [236] Planche M.F, Thieblemont J.C, Mazars N, Bidan G, Kinetic study of pyrrole polymerization with iron (III) chloride in water. *J. Appl. Polym.Sci*, 52, 1867-1877 .1994.
- [237] Adamcova Z, Dempirova L, Film-Forming Electropolymerization. *Prog. Org. Coat*, 16, 295-320. 1989.
- [238] Heinze J, Electronically conducting polymers. *Top. Curr. Chem*, 152, 1-47,1990.
- [239] Catauro M, Bollino F, Papale F, Mozzati MC, Ferrara C, Mustarelli P. ZrO₂/PEG hybrid nanocomposites synthesized via sol-gel: characterization and evaluation of the magnetic properties. *J Non-Cryst Solids* ;413:1-7, 2015.

- [240] C. Liu, Y.N. Wu, A. Yu, F. Li. Cooperative fabrication of ternary nanofibers with remarkable solvent and temperature resistance by electrospinning. *RSC Advances*. 4, 31400-31408, 2014.
- [241] S.H. Ko, I. Park, H. Pan, C.P. Grigoropoulos, A.P. Pisano, C.K. Luscombe, J.M. Fréchet. Direct Nanoimprinting of Metal Nanoparticles for Nanoscale Electronics Fabrication. *Nano Letters*. 7, 1869-1877, 2007.
- [242] S. Suwanboon, P. Amornpitoksuk, P. Bangrak, C. Random. Physical and Chemical Properties of Multifunctional ZnO Nanostructures Prepared by Precipitation and Hydrothermal Methods. *Ceramics International*. 40, 975- 983, 2014.
- [243] A. Choudhury. Polyaniline/Silver Nanocomposites: Dielectric Properties and Ethanol Vapour Sensitivity. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 138,318-325, 2009.
- [244] S. Zhang, C. Kim. Bending actuation in a single-layer carbon-nanofiber/polypyrrole composite film and its fabrication. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 25, 1791, 2011.
- [245] J. Li, H. Xie, Y. Li. Fabrication of gold nanoparticles/polypyrrole composite-modified electrode for sensitive hydroxylamine sensor design. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 16, 795–802, 2012.
- [246] M.A. Barik, M.K. Sarma, C.R. Sarkar, J.C. Dutta. Highly Sensitive Potassium-Doped Polypyrrole/Carbon Nanotube-Based Enzyme Field Effect Transistor (ENFET) for Cholesterol Detection. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 174, 1104–1114, 2014.
- [247] K.P. Ananth, A.J. Nathanael, S.P. Jose, T.H. Oh, D. Mangalaraj. A novel silica nanotube reinforced ionic incorporated hydroxyapatite composite coating on polypyrrole coated 316L SS for implant application. *Materials Science and Engineering: C*. 59, 1110-1124, 2016.
- [248] Campbell T.E, Hodgson A.J, Wallace G.G, Incorporation of erythrocytes into polypyrrole to form the basis of a biosensor to screen for rhesus (D) blood groups and rhesus (D) antibodies. *Electroanalysis*, 11 (4), 215-222.1999.

[249] Mollahosseini A, Noroozian E, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution. *Syn. Met*, 159, 1247-1254, 2009.

II. 1. Introduction

Nous allons décrire dans ce chapitre l'ensemble des réactifs et monomères utilisées au cours des différentes études. Les réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des nanocomposites dans le chapitre III proviennent des différents fournisseurs (Aldrich, Merck).

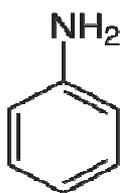
L'objectif de ce chapitre est de répertorier les modes opératoires de synthèse et de purification, que nous avons utilisées et en enfin les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis l'analyse et l'étude des propriétés des matériaux produits vont être aussi exposées.

II. 2. Produits utilisés

1. Monomères :

❖ **Aniline (Aldrich)** ; Connue également sous les noms de aminobenzène, phénylamine ou benzèneamine, est un composé organique aromatique de formule chimique $C_6H_5NH_2$. L'aniline est un liquide huileux incolore, d'odeur désagréable, et facilement inflammable. Elle peut s'oxyder lentement au contact de l'air, pour former une résine de couleur brun-rouge. Elle présente les caractéristiques suivantes:

✓ Formule brute: C_6H_7N



✓ Masse Molaire: $M = 93.12 \text{ g/mol}$

✓ Les propriétés physiques :

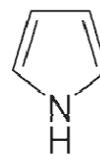
- Point de fusion : -6 °C

- Température d'ébullition : 184 °C

- Solubilité : dans l'eau à $20,34 \text{ g/l}$, miscible dans l'éthanol et l'acétone.

❖ **Pyrrole(Aldrich)** : Est un composé hétérocyclique simple et fondamental de la classe des métalloles, constitué d'un cycle aromatique de 5 atomes dont un atome d'azote. Le pyrrole est un composé aromatique qui possède une réactivité différente du benzène

- ✓ Formule brute: C_4H_5N
- ✓ Masse Molaire: $M= 67,09\text{g/mol}$



- ✓ Les propriétés physiques :

- Point de fusion : $-23,4\text{ }^\circ\text{C}$
- Température d'ébullition : $129,7\text{ }^\circ\text{C}$
- Solubilité : dans l'eau à $45\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$); miscible dans l'alcool, l'éther et les acides dilués.

2. **Les acides inorganiques** sont utilisés comme dopants: Solution d'acide chlorhydrique (HCl)(37 %) et Solution d'acide perchlorique (HClO_4) de qualité Merck qualité supérieure.

3. **Les solvants utilisés** pour le lavage des produits sont : l'acétone (Merck 99.9%), et Ethanol (Merck, 99.5%), - N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) (Aldrich).

4. **Le support** est Oxyde de Silicium SiO_2 et le phénol (Ph) ont été fournis par Sigma-Aldrich Company (Sigma-Aldrich 99%) ;

5. **L'oxydant** est Le persulfate d'ammonium (APS) ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) (Biochem chemopharma)

6. **le dédopant** est l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH (Merk).

7. l'eau déminéralisée distillée provenant d'un système ElgaLab water Purelab Ultra ;

8. **Polluants sont :**

- ✓ phénol de formule ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) est un polluant organique toxique (la solution du phénol a été préparée à partir du phénol solide (forme cristalline blanchâtre).
- ✓ 3-chlorophénol ou meta-chlorophénol de formule($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) Solide sous forme de cristaux en aiguille, blanc à odeur phénolique

II .3. Description des expériences :

❖ Synthèses des nanocomposites par polymérisation

Pour cette étude on fait quatre synthèses (voir le chapitre III):

- la synthèse de polyaniline
- la synthèse de nanocomposite polyaniline/SiO₂
- la synthèse de polypyrrole
- la synthèse de nanocomposite polypyrrole/SiO₂

II.4. Techniques de caractérisation:

Pour pouvoir caractériser nos produits, nous avons fait appel à des techniques d'analyses : UV-vis, IR, DRX, la conductivité et électrochimie.

II.4. 1. Diagrammes de diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure cristalline et l'orientation des cristaux des échantillons.

La diffraction des rayons X de tous les échantillons sont enregistrés à température ambiante en utilisant un diffractomètre à poudre pour rayons X Bruker CCD-Apex avec un rayonnement CuK α (présenté dans la figure 1).



Fig 1. L'équipement Bruker CCD-Apex

II.4.1.1. Généralités

Les rayons X sont indissociables de quelques grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale [1, 2].

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [3]. Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [4, 5]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

D'autres applications incluent l'analyse quantitative des composés cristallins, la détermination de la taille des cristaux, la détermination du coefficient de dilatation thermique ainsi que des calculs sur la symétrie du cristal et en particulier l'affectation des distances à certaines familles de plans et d'obtenir les paramètres réseau.

II.4. 1. 2. Principe

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et, principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois ($n = \text{nombre entier}$) leur longueur d'onde : $2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, d_{hkl} la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h , k et l , θ l'angle d'incidence du faisceau incident par rapport à ces plans, et n un entier. L'angle de diffraction, défini comme l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à 2θ .

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé. Les imperfections de la périodicité peuvent cependant limiter l'étendue des domaines diffractant en phase.

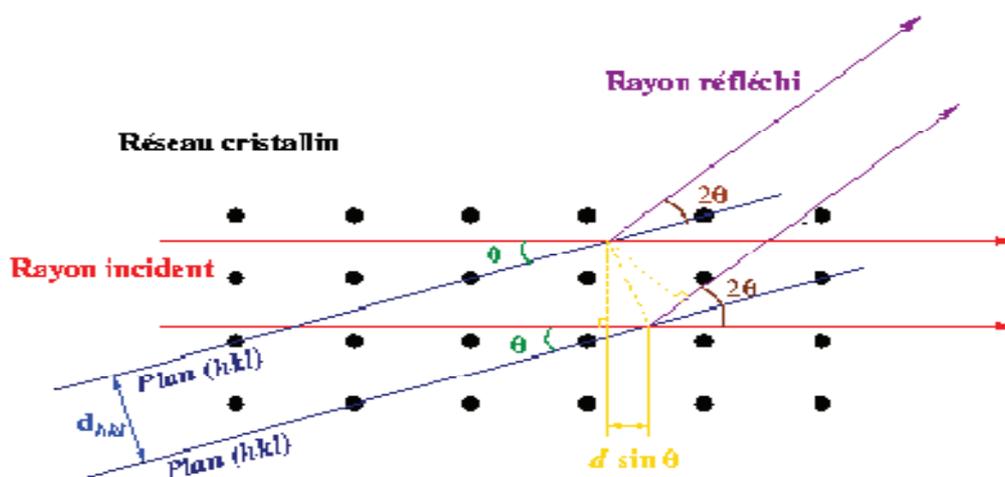


Fig 2. Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

II. 4. 1.3. Méthode

La diffraction des rayons X est une méthode de haute technologie pour l'analyse non destructive d'une large gamme de matériaux (les métaux, les minéraux, les polymères, les catalyseurs, les matières plastiques, produits pharmaceutiques, les revêtements à couche mince, la céramique et les semi-conducteurs). La demande fondamentale de la diffraction des rayons X est l'identification qualitative de la composition minéralogique d'un cristal de l'échantillon. Il est sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Des rayons X sont envoyés sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

II. 4.1. 4. Champ d'application

La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres), toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, la technique peut donc se révéler utile dans ces cas-là. Par contre, elle permet de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente. La technique est utilisée pour caractériser la matière. Cela concerne :

- la recherche : lorsque l'on crée un nouveau matériau, que l'on veut connaître le résultat d'une réaction chimique ou physique, en géologie (géochimie) et reconnaître la roche prélevée à un endroit,
- pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité du produit) : dans les cimenteries, les fabriques de céramiques...
- l'industrie pharmaceutique :
 - ✓ en recherche : les nouvelles molécules sont cristallisées, et les cristaux sont étudiés par diffractométrie de rayons X,
 - ✓ en production : cela sert notamment à vérifier que l'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente (on parle de polymorphisme).

II. 4. 2. Spectrométrie UV-vis

Nous avons utilisé un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Hitachi U-3000.

II. 4. 2. 1. Principe

Le principe de la spectroscopie UV Visible repose sur la transition d'un état fondamentale vers un état excité d'un électron d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme dans ce cas de photon. Dans l'état fondamentale, un atome ou une molécule se trouve dans son état de plus basse énergie, c'est-à-dire que tous les électrons sont répartis sur des orbitales atomiques de plus basse énergie avec pas plus de deux électrons par orbitale [6].

II. 4. 2. 2. Instrumentation dans l'UV-vis

Un spectrophotomètre est conçu autour de trois modules : ceux de la source et du système dispersif (souvent conçu comme un monochromateur), qui constituent la partie optique et celui qui est responsable de la détection. L'ensemble est réuni dans un bâti unique. Un compartiment échantillon est inséré sur le trajet optique après ou avant le système dispersif selon la conception du montage.

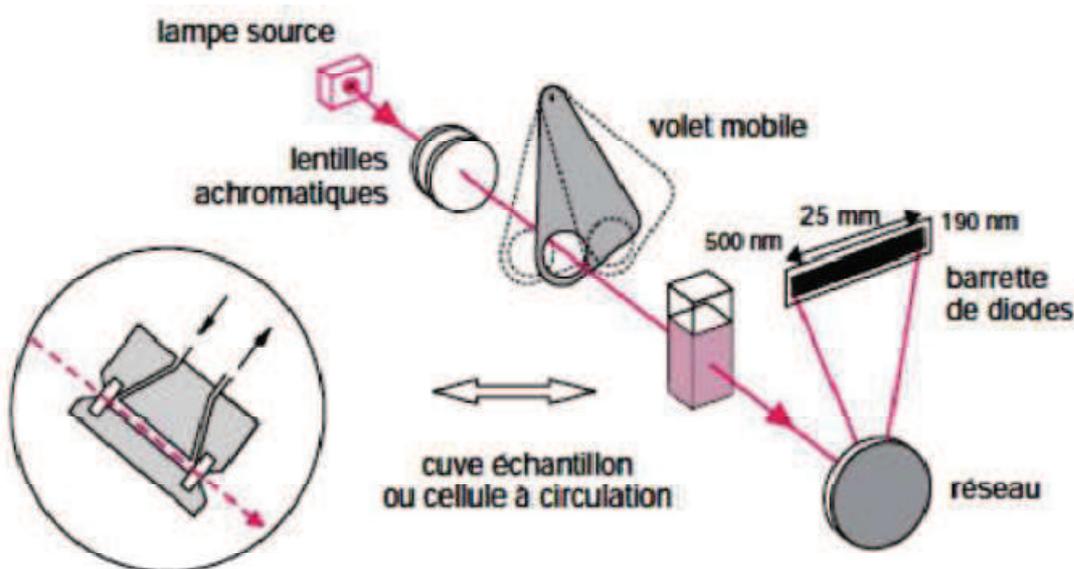


Fig 3 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type monofaisceau à monochromateur [7].

Les radiations émises par la source sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Ce dispositif permet d'extraire de la lumière émise par la source, un domaine étroit de son spectre d'émission. La longueur d'onde, ou plus exactement la largeur de la bande spectrale varie graduellement au cours du temps par pivotement du réseau. Le détecteur convertit en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde. On utilise soit un tube photomultiplicateur soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium) [7].

L'étude des spectres permet de tirer deux types d'informations :

- ✓ **Des informations qualitatives** : l'identification d'un composé est recherchée à partir de sa signature spectrale (celle-ci dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement), par attribution des absorptions aux différentes liaisons chimiques en présence.
- ✓ **Des informations quantitatives**: l'intensité de la bande d'absorption rend compte de la concentration du groupe chimique caractéristique de cette absorption. Dans des conditions idéales, c'est-à-dire dans le cas où un seul composé est responsable de l'absorption, en utilisant une gamme de longueurs d'onde appropriée et en maîtrisant le chemin optique, elle peut être modélisée par la loi de Beer-Lambert qui fournit une relation entre l'absorbance $A(\lambda)$ d'un échantillon et sa concentration molaire C :

$$A(\lambda) = \log 1/T(\lambda) = \xi(\lambda) * C * d \quad (4)$$

Avec

$\xi(\lambda)$: coefficient d'extinction molaire, fonction de la longueur d'onde λ .

d : longueur du chemin optique

Cependant, cette relation se complique dès que plusieurs composés sont présents dans un mélange car les absorbances des différents composés se combinent alors. En première approximation, l'absorbance mesurée est considérée comme étant la somme des absorbances dues à chaque composé. Cette hypothèse suppose que chaque absorption du spectre de mélange n'est due qu'à un seul composé du mélange. De plus, des phénomènes physiques tels que la diffusion dans le milieu influencent également les absorptions. Ainsi, le modèle de Beer-Lambert traduit bien le lien qui existe entre la grandeur mesurée (le spectre) et la

grandeur cherchée (la ou les concentrations des composés du mélange), mais le caractère approximatif de ce modèle appliqué à la spectrométrie, rend la démarche analytique complexe, car elle nécessite la connaissance des spectres d'interaction.

II. 4. 3. Spectrométrie Infrarouge

II. 4. 3. 1. Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible (400 à 900 nm) et des ondes hertziennes (1010 à 1011 nm). Le domaine infrarouge s'étend de 0,7 μm à 50 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,7 à 2,5 μm), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm) et le lointain infrarouge (25 à 50 μm). Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement moyen infrarouge coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement moyen-IR par une molécule et sa structure moléculaire sont mises en évidence. Même si les régions du proche IR et de l'IR lointain ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen-IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé [8].

II. 4. 3. 2. Principe

Une molécule peut être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'action de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se font à différentes fréquences (n vib) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Il est à noter que la plupart des fréquences des vibrations moléculaires correspondent à domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des n vib de la molécule. Cet état excité ne dure qu'une fraction de seconde et le retour à l'état fondamental libère l'énergie absorbée sous forme de chaleur. Les mesures par transformée de Fourier des absorbances permettent d'effectuer le dosage à des teneurs et quantités de matière très faibles. Cette technique permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes, d'effectuer l'analyse de

la composition chimique et d'accéder directement à la structure moléculaire des matériaux analysés [9].

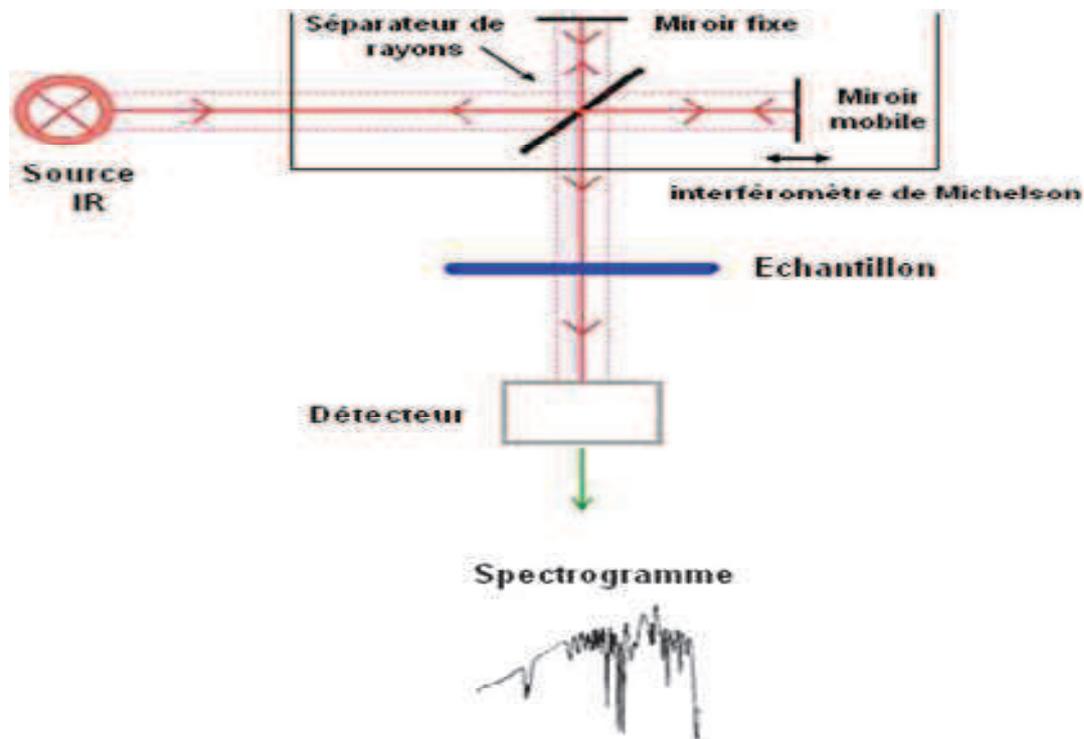


Fig 4 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

II. 4. 4. Spectromètres à transformée de Fourier (FTIR)

Les radiations issues de la source polychromatique viennent frapper une séparatrice, constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. Ce dispositif permet de générer deux faisceaux dont l'un se dirige vers un miroir fixe et l'autre vers un miroir mobile dont on fait varier la distance à la séparatrice. Ces deux faisceaux, recombinés ensuite sur le même trajet, traversent l'échantillon avant de venir frapper le détecteur qui reçoit l'intensité lumineuse globale. Lorsque le miroir mobile quitte sa position particulière, la lumière sortante a une composition spectrale qui dépend du déphasage entre les deux voies [7].

II. 4. 4. 1. Interprétation des spectres IR

Les spectres IR contiennent des informations pertinentes sur les caractéristiques physiques et chimiques des échantillons analysés. Ils sont composés de bandes d'absorption qui vont être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou du mélange à identifier. Les bandes d'absorption dans la zone ($800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) résultent des modes de vibration, ceux-ci, pouvant être attribués à des groupements fonctionnels fondamentaux. L'interprétation des spectres est empirique et consiste le plus souvent, en la comparaison des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie.

- ✓ **La position d'une bande** dépend à la fois de la nature du vibreur (et donc de la liaison) mais aussi de son environnement. Les liaisons entre atomes légers vibrent à plus haute fréquence que les liaisons entre les atomes plus lourds.
- ✓ **L'intensité d'une bande** dépend de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison. De même, de nombreux facteurs externes ou internes à la molécule ont une influence sur la fréquence de vibration : taille et électronégativité des atomes environnants, liaison hydrogène, etc.... Dans notre travail la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour étudier la composition chimique des échantillons en utilisant Bruker Alpha.



Fig 5 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker Alpha (Résolution allant jusqu'à 1 cm^{-1}) - Université d'Alicante.

II. 4. 5. Voltammétrie Cyclique

Cette technique permet la détermination de l'affinité électronique et le potentiel d'ionisation des matériaux organiques. Elle consiste en un balayage de la tension appliquée à une cellule électrochimique, associée à l'enregistrement des changements de courant engendrés par des réactions d'oxydation et de réduction. On obtient un voltammogramme (ou voltampérogramme) cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié.

Le processus d'oxydation correspond à l'extraction d'un électron du niveau HOMO (assimilé à la bande de valence) et le cycle de réduction correspond à l'addition d'un électron au niveau LUMO (assimilé à la bande de conduction).

II. 4. 5. 1. PRINCIPE

La voltammétrie cyclique (CV : cyclic voltammetry) est basée sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel. Le potentiel E appliqué à l'électrode de travail varie en fonction du temps et le courant i est mesuré en fonction du potentiel appliqué E dans des conditions qui permettent la réduction ou l'oxydation de l'espèce à l'électrode de travail choisie [10].

La courbe intensité de courant en fonction du potentiel appliqué à l'électrode ($i = f(E)$) obtenues (appelées voltammogrammes) permettent ainsi la mesure de l'oxydation et la réduction du composé.

Cette technique permet, en particulier, d'étudier la rapidité de la réaction redox en fonction du temps de mesure. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. La variation de potentiel E peut être linéaire ou modulée, donnant lieu à des techniques possédant des caractéristiques différentes [11,12]. Le courant i dans le circuit est principalement la somme de deux courants : le courant faradique, i_f , et le courant capacitif, i_c .

Le sens de lecture du voltampérogramme, c'est-à-dire le suivi chronologique de la mesure est indiqué par les flèches (**figure 6**). Si la valeur initiale E_i vaut - 0.1 V, la valeur finale E_f vaut 0.5 V et à $t_0 = 0$ correspond à l'instant initial où le potentiel de l'électrode de travail vaut $E(t_0) = E_i$, alors on a $E(t) = E_i + v \cdot t$ (où t est exprimé en S et v est la vitesse de balayage exprimée en $V.S^{-1}$). Cette relation est valable jusqu'à l'instant t' où $E(t') = E_f$, qui

met fin au balayage aller. Un balayage faisant varier le potentiel vers des valeurs plus positives est dit d'oxydation, tandis que celui évoluant vers des valeurs plus négatives est dit de réduction.

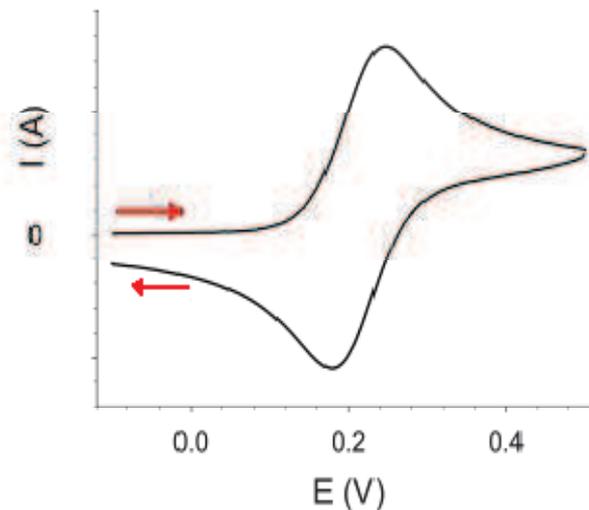


Fig 6 : Sens de lecture du voltampérogramme

II. 4. 5. 2. CELLULE ELECTROCHIMIQUE

L'appareillage permettant d'effectuer ces mesures est constitué d'une cellule comprenant trois électrodes plongées dans la solution à analyser à laquelle on ajoute un électrolyte inerte appelé électrolyte-support (**figures 7**). Les trois électrodes utilisées dans cette technique sont :

- Électrode de travail,
- Électrode de référence,
- Contre électrode.

Un balayage en potentiel à vitesse constante est imposé à la cellule. Le potentiel varie linéairement avec le temps. Le potentiel est donc égal à :

$$U=U_0 + vt$$

Avec :

- U_0 le potentiel initial (généralement le potentiel de repos de la cellule) (V),
- v la vitesse de balayage ($V \cdot s^{-1}$),
- t le temps (s).

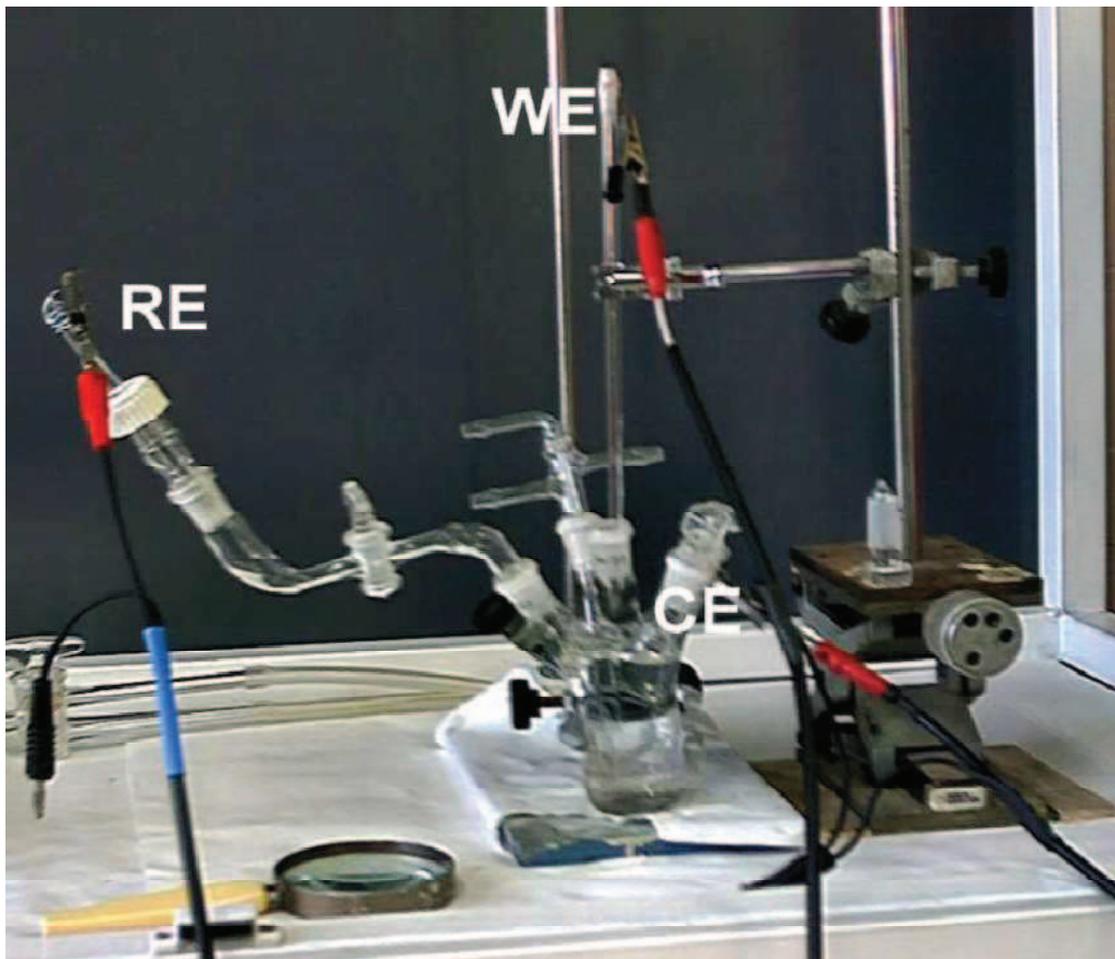


Fig 7 : Photographie de la cellule électrochimique à trois électrodes de la voltammétrie cyclique.

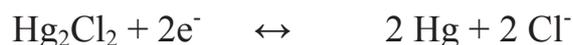
II.4. 5. 2. 1. ÉLECTRODE DE REFERENCE

Une électrode de référence par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail. Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'Électrode Normale à Hydrogène (ENH), correspondant au système électrochimique:



Dans la pratique, l'ENH étant d'une utilisation difficile, on lui préfère des électrodes de référence « opérationnelles » basées sur d'autres systèmes électrochimiques. Pour les solutions aqueuses, les deux principales sont :

- Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé, électrode de référence au calomel (ECS) :



- Ag/AgCl/KCl saturé, électrode de référence au chlorure d'argent (Ag/AgCl) :



II. 4. 5. 2. 2. Contre Electrode (Électrode Auxiliaire)

Afin de minimiser les effets de la chute ohmique, on introduit cette troisième électrode, généralement en platine, ce qui a pour conséquence de diminuer la déformation des voltampérogrammes et de boucler le circuit d'électrolyse. Il faut, tout de même, veiller à limiter la chute ohmique à une valeur raisonnable d'où la nécessité de rajouter, en complément de la contre électrode, un électrolyte-support à la solution à analyser.

II. 4. 5. 2. 3. Électrode De Travail

Elle est encore nommée électrode indicatrice, c'est à son contact que va se produire la réaction d'oxydation ou de réduction de l'analyse suite à la variation de potentiel. De nombreux matériaux peuvent être utilisés à cette fin, la seule contrainte étant qu'ils soient conducteurs. Plusieurs types d'électrode existent :

- **Électrode à film mince de mercure** TMPE (Thin Mercury Film Electrode), caractérisée par un champ de diffusion linéaire décrivant le flux des espèces électroactives,
- **Électrode à goutte de mercure tombante** DME (Dropping Mercury Electrode), caractérisée par un renouvellement des gouttes de mercure à un rythme contrôlé,
- **Électrode à goutte de mercure pendante** HMDE (Hanging Mercury Drop Electrode), caractérisée par une goutte de mercure stationnaire suspendue à un capillaire de verre, sur

laquelle est appliqué tout le balayage de tension, précédé généralement d'un enrichissement,

- **Électrode à goutte de mercure statique** SMDE (Static Mercury Drop Electrode). Elle réunit les propriétés de la DME et de la HMDE. Pendant la mesure, la surface de la goutte reste constante et statique (comme pour la HMDE) mais la phase complète de balayage de tension requiert plusieurs gouttes (renouvellement comme pour la DME).

II. 4. 5. 3. Appareillage

Le montage expérimental comporte la cellule de mesure avec les trois électrodes, le potentiostat, et une table traçante. La solution contenant le produit à analyser et un électrolyte support est introduite dans la cellule de mesure. Un barbotage d'azote élimine l'oxygène qui pourrait être gênant. Le potentiostat est programmé pour balayer automatiquement le potentiel à une vitesse choisie, et le cyclovoltammogramme est enregistré directement par la table traçante (**figure 8**).

Pour maintenir l'électrode de travail à un potentiel constant, il faut éviter de faire passer un courant par l'électrode de référence (ce qui changerait son potentiel). Ceci nécessite une troisième électrode: l'électrode auxiliaire. Le courant circule alors entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Le générateur particulier permettant de maintenir automatiquement le potentiel de l'électrode de travail, même sous courant, est appelé potentiostat (**Figure 9**).

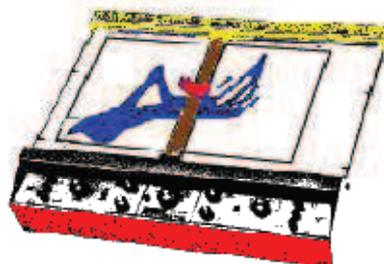
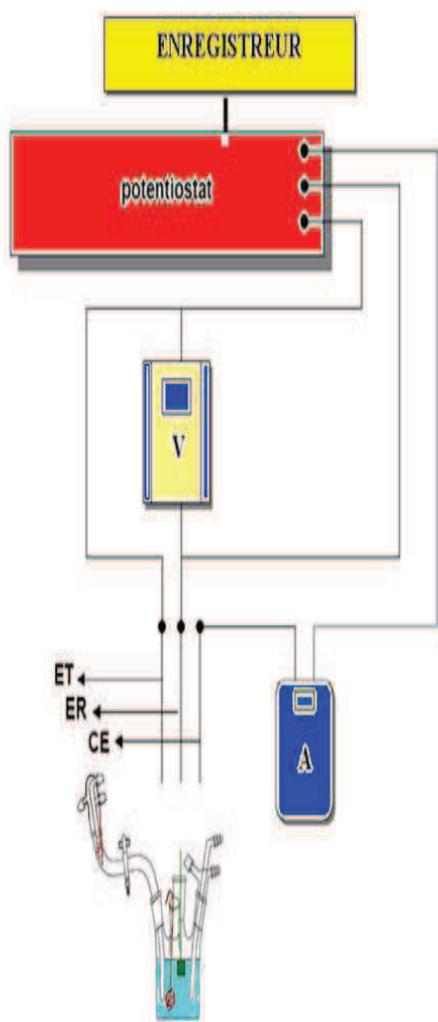


Table XY

- ET: Électrode de travail,
- ER : Électrode de référence,
- CE : Contre électrode,
- A : Ampèremètre,
- V : Voltmètre,
- **Table XY : Table traçante SEFRAM type**

TGM.

Fig 8 : Schéma d'un montage pour la caractérisation par la voltammétrie cyclique



Fig 9 : potentiostat HQ Instruments model 101, relié à un enregistreur XY Philips model PM 8133.

Un enregistreur trace le courant en fonction du potentiel. Le courant limite, ou courant de pic i_p , est donc directement proportionnel à la concentration de l'espèce oxydée dans la solution. En absence d'une réaction chimique, il y a seulement un courant capacitif. Dès qu'une réaction chimique se déroule à la surface de l'électrode de travail, le courant augmente. Il passe par un maximum avant d'atteindre un palier.

Cette forme particulière s'explique par l'évolution de la concentration de la substance électrochimiquement active au voisinage de l'électrode (**Figure 10**).

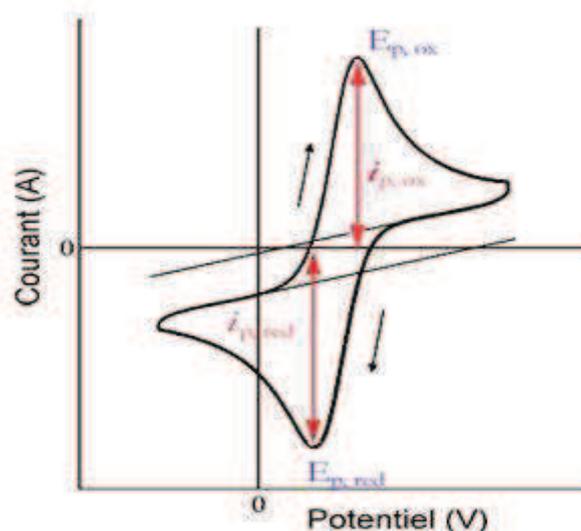


Fig 10: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs Caractéristiques.

Dans le cas d'une réaction réversible, on trouve un courant inverse au retour du balayage de potentiel. L'intensité du courant est la même, par contre les potentiels aux maximas sont décalés de $0,059/n$ Volt ($E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n$ (V) à 25°C , où n = nombre d'électrons échangés dans la réaction, pour une explication de ce phénomène) [13].

Si l'on observe les deux signaux symétriques, le produit de la réaction redox est stable pendant le temps de la mesure. On parle alors d'un système réversible. Par contre, si le produit initialement formé à l'électrode de travail se décompose avant le retour du balayage de potentiel, il n'y a pas de vague retour, ou encore elle est observée à un autre potentiel. On parle alors d'un système irréversible.

II. 4. 6. Calcul de conductivité électrique

II. 4. 6. 1. Principe de la méthode

Les valeurs de conductivités sont mesurées par la méthode des quatre points alignées équidistantes. Les mesures de conductivités sont obtenues après avoir la résistivité avec la méthode de quatre points en ligne [14]. Les échantillons sont séchés sous vide pendant 24h ; des pastilles (12.922 mm de diamètre) sont préparés en utilisant un moule FT-IR en appliquant une pression de 10 tn /cm².

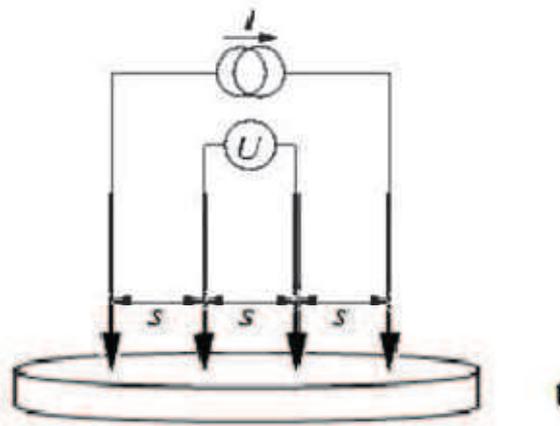


Fig 11: Montage de mesure de résistivité avec une sonde quatre pointes.

Un courant I est injecté par les pointes externes à l'aide d'une source de courant, crée ainsi une variation de potentiel. Une tension U peut donc être mesurée entre les deux pointes internes reliées à un voltmètre. La conductivité électrique est calculée par les équations suivantes :

$$R = \frac{V}{I}$$

Avec :

R : résistance de l'échantillon ;

I : courant ;

V : potentiel.

$$\rho = G \cdot R$$

Avec :

ρ la résistivité de l'échantillon ;

G facteur de correction dépend de la forme et dimensions de l'échantillon et dépend de la distance entre les quatre points $G = f(s/t)$.

La conductivité (S/cm) = 1/ résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ; Avec $S = \Omega^{-1}$

II. 4. 7. Prosimètre a gaz

II. 4. 7. 1. Généralité

L'adsorption physique de gaz, appelée communément BET (Brunauer, Emmet et Teller) [15], est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la texture poreuse d'un matériau.

La surface spécifique et les distributions de tailles des pores sont en effet des paramètres essentiels pour la caractérisation des solides, d'autant plus que des propriétés telles que la solidité, la rigidité, la perméabilité, la porosité, l'adsorption et la corrosion peuvent être liées à la structure poreuse d'un matériau.

Cette technique consiste à faire passer un gaz (l'adsorbat) dans une cellule contenant l'échantillon de solide de masse connue (l'adsorbant). Préalablement, un dégazage de l'échantillon est effectué sous vide à une température appropriée, puis la masse de l'échantillon dégazé est mesurée pour le calcul final de la surface spécifique.

L'isotherme est déterminée par l'introduction séquentielle de pressions connues de gaz (ici l'azote) dans la cellule et par la mesure de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression dans le système. La température du système reste constante et égale à celle de l'azote liquide.

Pour calculer la surface spécifique, il faut traiter sur un plan analytique l'isotherme d'adsorption déterminée expérimentalement qui permet de définir la quantité de gaz adsorbée sur la monocouche complète, puis calculer l'aire de la couche et donc la surface spécifique du solide.

L'équation générale pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide est :

$$V = \frac{V_m \cdot C' \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \cdot \left(1 + (C' - 1) \frac{P}{P_0}\right)}$$

Où

P est la pression d'équilibre d'adsorption (Pa),

P₀ est la pression de vapeur de l'adsorbat à la température de l'adsorption (Pa),

V est le volume adsorbé de gaz (m³),

V_m est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche complète sur la surface (m³),

C' est la constante d'adsorption du gaz utilisé.

L'équation B.E.T. peut être mise sous une forme linéaire pour des valeurs de pression relative P/P₀ comprises entre 0,05 et 0,3 [16] :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C'} + \left(\frac{C' - 1}{V_m \cdot C'} \right) \cdot \frac{P}{P_0}$$

Cette équation est appelée transformée linéaire B.E.T. de l'isotherme d'adsorption. Les valeurs de V_m et de C' sont obtenues à partir de la pente de la droite,

$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ et de son ordonnée à l'origine. Si l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz est connue (16,2 Å² pour l'azote), la surface spécifique du solide, S_{B.E.T.}, est obtenue grâce à la relation :

$$S_{B.E.T} = \frac{N_A \cdot A_{\text{gaz}} \cdot V_m}{V_{\text{mol}} \cdot m_{\text{solide}}}$$

Où

N_A est le nombre d'Avogadro,

V_{mol} est le volume molaire du gaz (m³·mol⁻¹),

m_{solide} est la masse de l'échantillon solide (kg).

La mesure du volume poreux total repose sur la mesure du volume d'azote adsorbé jusqu'à $p/p_0 = 0,98$.

Le modèle de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) permet de déterminer la distribution de taille de pores, et donc les volumes micro- et mésoporeux. Le volume mésoporeux peut également être obtenu par application du modèle B.J.H. (Barrett, Joyner et Halenda) [17].

II. 4. 7. 2. Description de l'équipement

Le matériel disponible est un équipement d'adsorption automatique adapté à la caractérisation de la texture poreuse (surface et porosité) des échantillons solides. Il s'agit d'un appareil de marque Autosorb® -6B (6 cellules d'analyse) de Quantachrome.



Fig 12 : Prosimètre Autosorb® -6 de Quantachrome

Il se caractérise par six postes de travail indépendant, et capable d'analyser six échantillons simultanément. Il est équipé d'un groupe de pompage turbo moléculaire qui assure un vide limite de 10^{-6} mbar. La mesure de pression est assurée par deux capteurs absolus. Les gaz utilisés sont le N_2 à 77 °K et le CO_2 à 273°K.

Références bibliographiques

- [1] McIntyre G. J. and Stansfield R. F. D. Crystal Diffractometers, Acta Cryst. A 44, 257-262. 1988.
- [2] Alexander L. Geometrical factors affecting the contours of X-ray spectrometer maxima. II. Factors causing broad-ening. J. Appl. Phys., 21, 126-136. 1950.
- [3] Delineau T. Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallochimique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, 597. 1994.
- [4] Guinier A. Théorie et technique de la radiocristallographie, 3ème ed., Dunod, Paris. 1964.
- [5] Brindley G.W. and Brown G. Crystal structures of clays minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society London, 495. 1980.
- [6] M. Essendoubi, Identification et typage par (micro)spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique. Thèse de doctorat. Unite de formation et de recherche de pharmacie. Universite de reims Champagne-Ardenne, 2007.
- [7] A. Chaieb. Etude structurale par diffraction X et optique linéaire et non linéaire de composites à base de nanocristaux semi-conducteurs (CdSe, ZnSe) dispersés dans des matrices hôtes organique (PMMA) et minérale (KBr, KCl). Thèse de doctorat. Université d'Angers, 2009.
- [8] J. W. Jeffry, Method In X-R Cristallography Et Radiographie PIII, 2000.
- [9] M. W. Buerger, In X-R Cristallography, New York, J. Wilen and Sons, INC, 1958.
- [10] Tiwangye N. An overview of electroanalytical methods to trace element speciation in natural waters. Symposium in Analytical Chemistry, Uganda. 1995.
- [11] Hubert H. Girault, Électrochimie : physique et analytique, Presses polytechnique et universitaires romandes.
- [12] Bard A. J., Faulkner L. R. Électrochimie, Principes, méthodes et applications, Masson. 1983.

[13] Nicholson R S and Shain I. Theory of stationary electrode polarography: single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. *Anal. Chem.* 36, 706-23. 1964.

[14] Y. Hattab, N. Benharrats. Copolymerization Of Styrene Tetrahydrofuran - Catalyzed By The Maghnite H⁺, *Oriental Journal Of Chemistry*, ISSN: 0970-020-X, Vol. 27 pp. 847-854. Cite par Belbachir M., Bensaoula A., U.S. Patent 6 (B1): 274-527, 2011.

[15] Brunauer S, Emmett P H and Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19. 1938.

[16] Zapatta-Massot, C. Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. Caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux, Thèse de l'INP Toulouse (France). 2004.

[17] Creangă M. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de l'INP Toulouse (France). 2007.

III. 1. Introduction

Le chapitre III comprend deux parties expérimentales qui étaient effectués au niveau du laboratoire des Sciences et techniques de l'eau, L'université de Mustapha Stambouli Mascara

1. La synthèse de polyaniline et polyaniline/SiO₂.
2. La synthèse de polypyrrole et polypyrrole/SiO₂.

Dans chaque partie, les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : FTIR, DRX, VC.

Partie I

Synthèse et caractérisations de polyaniline et polyaniline/SiO₂

I. 1. Synthèse de la polyaniline

Dans un ballon de 200 ml on met 50 ml de solution de HCl 1 M ont été ajoutés à 1 ml d'aniline et mélangés pendant 15 minutes dans un bain de glace. 2,45 g d'APS ont été ajoutés à 10 ml de solution de HCl 1M. La solution incolore résultante a été ajoutée à la première solution goutte à goutte. Au début, la couleur de la solution devient rose clair et après 24h dans un bain de glace, elle devient vert foncé. La solution résultante est le sel d'éméraldine. Ensuite, il a été filtré et lavé avec de l'eau distillée ainsi que de l'acétone plusieurs fois.

Le produit final a été maintenu dans 50 ml de NH₄OH 1M à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. Le précipité a été recueilli par filtration, lavé avec de l'eau désionisée et séché sous vide à 60 °C pendant 24 heures pour obtenir des échantillons sous forme de base d'éméraldine [1, 2].



Fig 1 : images de la synthèse de PANI

I. 2. Synthèse de nanocomposite PANI/SiO₂

Pour la préparation de nanocomposite, le rapport pondéral de l'aniline et de l'inorganique (SiO₂) a été pris comme étant 1:1. L'aniline a été adsorbée sur des nanoparticules dans une solution de HCl (0,1 M) et traitée à l'ultra son pendant 1 heure pour une dispersion homogène. La polymérisation a été initiée par addition goutte à goutte de 0,1 mol.L⁻¹ APS

dans de l'eau distillée. La polymérisation a été réalisée à une température de 5 °C pendant 24 heures.

Le nanocomposite synthétisé a été isolé du mélange réactionnel par filtration, lavé avec de l'eau distillée et de l'acétone pour éliminer l'oxydant et les oligomères. Le produit final a été lavé par 50 ml de NH_4OH 1M à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. Le précipité a été recueilli par filtration, lavé avec de l'eau désionisée et séché sous vide à 60 °C pendant 24 heures pour obtenir des échantillons sous forme de base d'émeraude [1, 2]. Les étapes impliquées dans la synthèse de PANI-SiO_2 sont illustrées sur la **figure 2**.

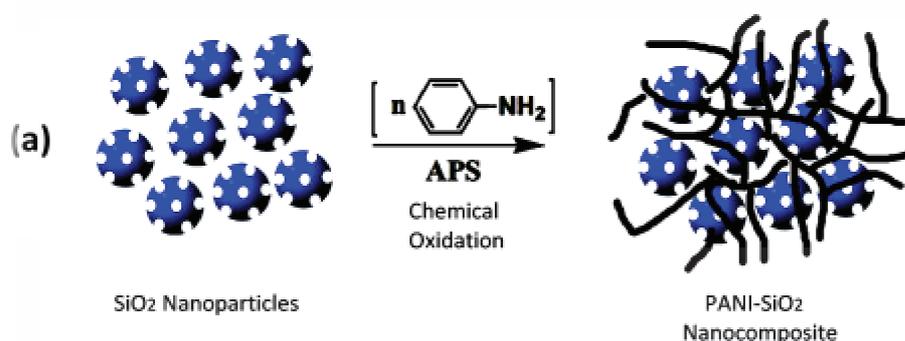


Fig. 2. Présentation schématique de Synthèse de nanocomposite PANI-SiO₂.

I. 3. Études caractéristiques des adsorbants

I. 3. 1. Analyse par Diffraction aux rayons X :

Les matériaux ont été analysés par DRX et les résultats sont présentés sur la figure 4. Les diagrammes de diffraction des nanocomposites PANI/SiO₂, SiO₂ et PANI sont présentés à titre de comparaison. Pure PANI montre deux pics de haute intensité à $2\theta = 8.08^\circ$ et $2\theta = 24.64^\circ$ qui est le pic caractéristique de PANI semi-cristallin typique [3].

En outre, diffractogramme DRX de SiO₂ montre un large pic dans la gamme de $2\theta=23.57^\circ$. Ce large pic confirme la nature non cristalline du gel de silice et est en accord avec les données JCPDS rapportées (carte n°01-086-1561). D'autre part, un large pic correspond à l'échantillon PANI/SiO₂ indique que le contenu de la phase cristalline bien ordonnée peut être négligée. Le pic principal de PANI a été décalé à $2\theta = 22,16^\circ$.

Il peut être confirmé que les PANI/SiO₂ ont une structure majoritairement amorphe, ce qui est une caractéristique typique de PANI. Ces résultats mettent en évidence l'effet des nanoparticules de SiO₂ sur les propriétés structurales de PANI. Ceci indique également la propriété avantageuse des adsorbants bien définis.

Nous pouvons observer dans les données DRX que PANI sur silice est déprotoné plus que le PANI d'origine. Ceci est également mis en évidence par le FTIR. Cela indique peut-être que le gel de silice lui-même a une réaction alcaline.

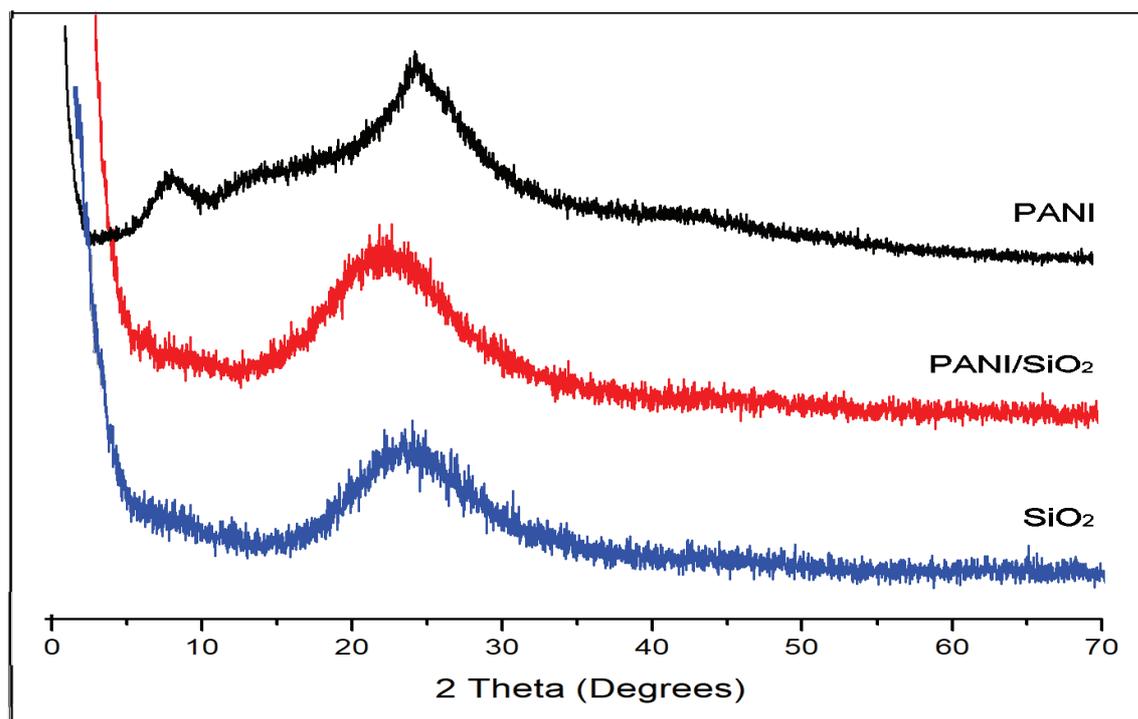


Fig. 3. Schémas de diffraction DRX de: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂.

I.3. 2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Les compositions d'adsorbants ont été confirmées par FTIR. Le spectre des échantillons d'adsorbants est présenté sur la **Figure.4** montre les bandes caractéristiques principales à 1588 et 1500 cm⁻¹ attribuées au mode d'étirement de C = N et C = C, les bandes à 1306 et 1235cm⁻¹ indiquant le C-N mode d'étirement de l'anneau benzénique et de la bande à 1162-1100 cm⁻¹ affecté à une vibration de flexion plane du mode C-H qui se trouve au cours de la protonation. De plus, pour le SiO₂, la large bande centrée autour de 3364 cm⁻¹ est attribuée pour étirer la vibration du groupe hydroxyle (-OH) du silanol (Si-OH) dans le SiO₂ et les molécules d'eau adsorbées à la surface du SiO₂. L'existence de la liaison Si-OH est soutenue par une bande

faible et épaulée centrée autour de 960 cm^{-1} , et la présence d'eau adsorbée les molécules sont supportées par la bande d'absorption centrée autour de 1750 cm^{-1} , ce qui est attribué à la vibration de flexion de la liaison O-H. La liaison Si-O-Si dans la charpente structurale du siloxane dans le SiO_2 est indiquée par deux bandes caractéristiques, associées à différents modes de vibration de la liaison, la bande centrée à 1062 cm^{-1} et la bande centrée à 795 cm^{-1} , qui sont respectivement attribués à la flexion symétrique des liaisons Si-O-Si et à la vibration d'étirement asymétrique [4].

En comparant les pics de PANI et PANI/ SiO_2 , il a été observé que certains pics de nanocomposite ont été décalés en raison de la présence de nanoparticules de SiO_2 dans la matrice PANI. Ces changements indiquent qu'une interaction existe entre les molécules PANI et les nanoparticules. Les pics ont également été observés dans des nanocomposites indiquant des interactions de nanoparticules avec des chaînes PANI.

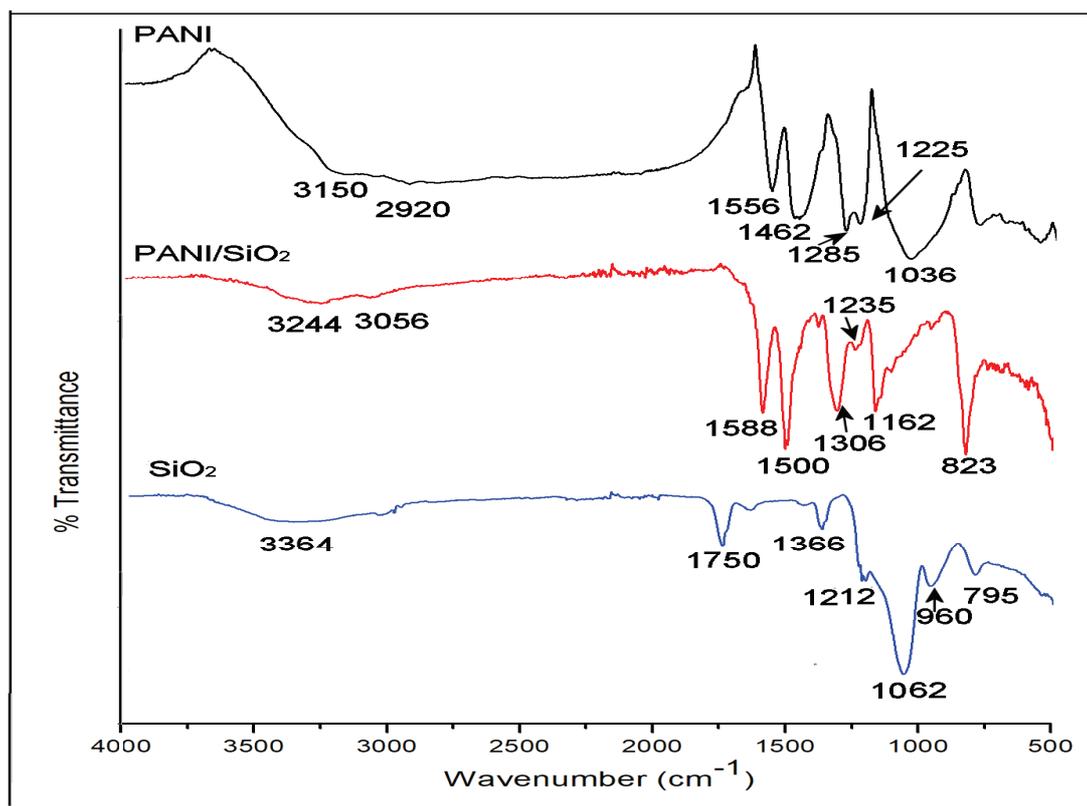


Fig.4. Spectres d'adsorption FT-IR de: PANI, SiO_2 et PANI- SiO_2 .

I.3. 3. Caractéristiques électrochimiques du voltampérogramme cyclique

Les caractéristiques électrochimiques du PANI synthétique, PANI/ SiO_2 et SiO_2 ont été étudiées par voltamétrie comme montré sur la figure 5.

Le voltammogramme cyclique (CV) des échantillons dans la solution 1M HClO₄ affiche des paires de pics redox (sous la vitesse de balayage de 50 mV .s⁻¹).

- La première paire redox de PANI et PANI/SiO₂ s'est révélée être respectivement 0,46/0,28V et 0,54/0,33V, ce qui correspond à la transition réversible entre la leucoéméraldine (forme réduite de polyaniline) et l'éméraldine (forme semi-oxydée du polymère) [5], la séparation potentielle crête-à-crête de la forme (ΔE_p) est 180mV et 210mV, consécutivement;
- les deuxièmes paires redox à 0,89/0,81V et 0,78/0,72V, sont successivement attribuées à la transition réversible entre l'éméraldine et la pernigraniline (forme entièrement oxydée du polymère) [6] et donne la valeur ΔE_p de 80mV et 60mV, respectivement. Ceci confirme que la réaction redox du couple éméraldine / pernigraniline est devenue plus réversible sur PANI/SiO₂ comparé à PANI. D'autre part, l'étude a également montré que SiO₂ n'est pas électroactif.

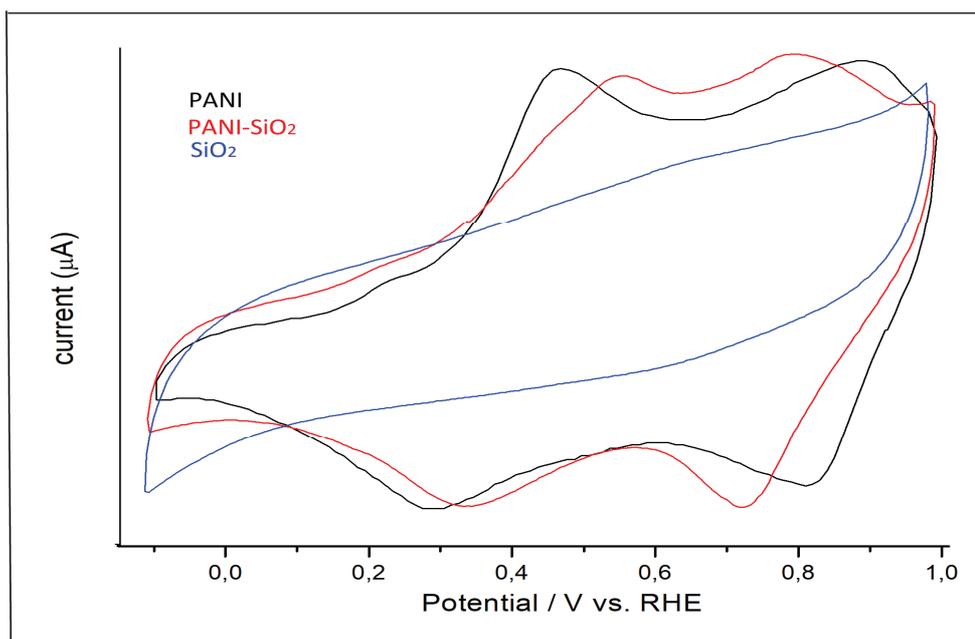


Fig. 5. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour une électrode en carbone graphite recouverte de: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ dans une solution de HClO₄ 1M. Vitesse de balayage 50 mV.s⁻¹.

I.3.4. Point de Charge Zéro pH_{pzc}

Le pH_{PZC} ou pH de point de charge nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans ces mécanismes. Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferrero-Garcia et al [7]. Et Sontheime et al [8].

Détermination du point de charge nul (PZC) Le point de charge zéro (pzc) de trois échantillons a été déterminé en utilisant la méthode décrite par Rao et al. [9]. La suspension d'adsorbant (100 mg) a été préparée dans 50 ml d'une solution de NaNO_3 10^{-3} M et ajustée à diverses valeurs de pH en utilisant des solutions diluées de NaOH et de HNO_3 . Après avoir donné (ou attendu) 1 h pour l'équilibrage, la valeur du pH initial a été mesurée. Ensuite, 1,0 g de NaNO_3 est ajouté à chaque aliquote pour amener la concentration finale d'électrolyte à 0,45M. Le pH final a été mesuré après 1 h d'agitation. Une courbe de $\text{pH}_{\text{final-initial}}$ par rapport à pH_{final} a été dessinée.

Le pH_{pzc} (point de charge zéro) de PANI était de 3,9, ce qui impliquait que les surfaces de PANI étaient chargées positivement en raison de la protonation des squelettes de polyaniline à pH inférieur à 3,9. La valeur pH_{pzc} pour PANI/SiO₂ nanocomposite est de 4,2. Cela signifie que le PANI/SiO₂ a une nature acide inférieure à 4,2, une nature basique supérieure à 4,2 et neutre à pH = 4,2. Enfin, le pH_{pzc} de SiO₂ est proche de 2,3; lorsque le pH de la solution est inférieur à 2,3, les nanoparticules possèdent des charges de surface positives et lorsque la solution de pH est supérieure à 2,3, le SiO₂ présente des charges de surface négatives.

I.3. 5. Caractérisation texturale

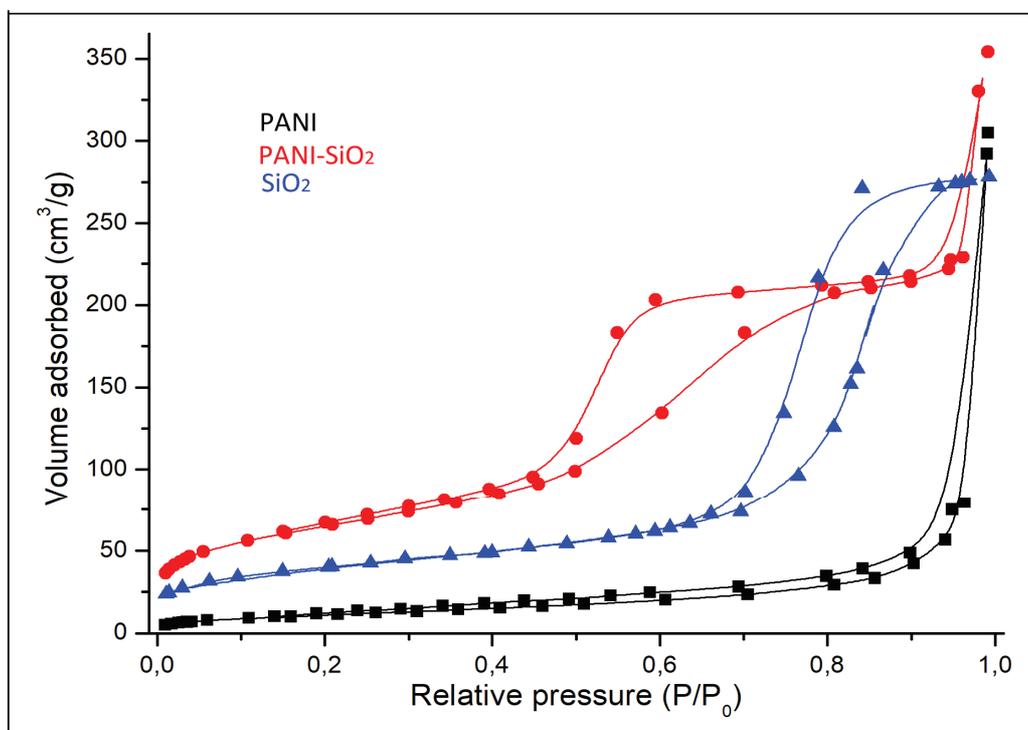
Les échantillons ont également été caractérisés en mesurant la surface. Les gaz (N_2 à 77K et CO_2 à 273K) ont été utilisés pour l'adsorption et les surfaces ont été calculées par la méthode BET de Brunauer-Emmett-Teller en utilisant Autosorb-6 Quantachrome Corporation. [10, 11].

La figure 6 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour les échantillons de SiO₂, PANI et PANI/SiO₂ et les données détaillées sont énumérées dans le tableau 1.

Tableau 1. Caractérisation superficielle de: PANI, SiO₂ et PANI / SiO₂

Echantillons	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR}} (\text{N}_2) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PANI	41.20	0.43	0.03
SiO ₂	282.92	2.27	0.19
PANI/SiO ₂	231.85	2.10	0.14

Sur la base de la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [12], les modèles d'isothermes d'adsorption-désorption appartiennent à un type II, indiquant que les PANI devraient être encore des poudres macroporeuses ou des puissances avec des diamètres de pores plus grands que les micropores. Cependant, il convient de noter qu'une petite boucle d'hystérésis est mise en évidence à une pression relative de 0,50 (P/P_0) dans PANI (Fig. 6), (P est la pression partielle de l'adsorbant et le P_0 est la pression de vapeur saturante adsorbante).

**Fig. 6.** N₂ isothermes d'adsorption à 77 K de: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂

Le nanocomposite PANI/SiO₂ s'est comporté comme une adsorption de type IV, qui possède une boucle d'hystérésis distincte [13]. On peut observer que la surface spécifique diminue de 282,92 m².g⁻¹ pour SiO₂ à 231,85 m².g⁻¹ pour le nanocomposite PANI/SiO₂ et 41,20 m².g⁻¹ pour PANI. Les volumes de mésopores diminuent également dans les échantillons SiO₂>PANI/SiO₂>PANI.

Partie II

Synthèse et caractérisation de polypyrrole et polypyrrole/SiO₂

II. 1. Choix de polypyrrole

Le polypyrrole peut être synthétisé soit par voie chimique ou électrochimique. Nous avons choisi d'utiliser le premier procédé en raison des avantages qu'il présente par rapport au premier à savoir: [14]

1. Facilité de synthèse.
2. Obtention de masses moléculaires élevées.
3. Procédé moins coûteux est plus simple.
4. la stabilité à long terme de sa conductivité électrique,
5. en présence d'air et faible toxicité,
6. la possibilité de former des composites, présentant des propriétés mécaniques optimales.

II.2. Synthèse chimique de polypyrrole

Dans un ballon de 200 ml on met 50 ml de solution de HCl 1 M ont été ajoutés à 1 ml de pyrrol et mélangés pendant 15 minutes à température ambiante. 2,45 g d'APS ont été ajoutés à 10 ml de solution de HCl 1M. La solution incolore résultante a été ajoutée à la première solution goutte à goutte. Au début, la couleur de solution devient du transparent au vert et enfin au noir, ceci indique le début de formation de polymère (polypyrrole). Après 24h d'agitation (pour permettre à toutes les molécules du monomère de réagir), on obtient une solution noire colloïdale.

Le produit résultant sous forme de poudre noire a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé et l'acétone, le produit final a été maintenu dans 50 ml de NH₄OH (0.5M) à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. Le précipité a été recueilli par filtration, lavé avec de l'eau dés ionisée et séché sous vide à 60°C pendant 24 heures (dont le but d'éliminer de la réaction de synthèse toute trace d'eau de lavage).

II. 3. Synthèse chimique de nanocomposite ppy/SiO₂

Pour cette synthèse de nanocomposite, le rapport pondéral de pyrrol et de l'inorganique (SiO₂) a été pris comme étant 1:1. Le pyrrol a été adsorbé sur des nanoparticules dans une solution de HCl (0,1 M) et traitée à l'ultra son pendant 1 heure pour une dispersion homogène. La polymérisation a été initiée par addition goutte à goutte de 0,1 mol.L⁻¹ APS dans de l'eau distillée. La polymérisation a été effectuée sous agitation pendant 24 heures à une température ambiante. Le nanocomposite synthétisé a été isolé du mélange réactionnel par filtration, lavé avec de l'eau distillée et de l'acétone (afin d'éliminer les traces des oligomères, excès d'oxydant et les monomères résiduelles aux nanocomposites finaux).

Le produit final sous forme de poudre noire a été lavé par 50 ml de NH₄OH 1M à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. Le précipité a été recueilli par filtration, lavé avec de l'eau désionisée et séché sous vide à 60°C pendant 24 heures (dont le but d'éliminer les molécules d'eau de lavage) on obtient une poudre noire de polymère.

II. 4. Études caractéristiques des adsorbants

II. 4. 1. Analyse par Diffraction aux rayons X :

Les spectres DRX de nanoparticule SiO₂ et le nanocomposite ppy/SiO₂ sont comparés à la figure 7.

Pour la nanoparticule de gel de silice qui a été activé par HCl, un large pic est observé à environ $2\theta = 24.2^\circ$ correspondant à la nature semi-cristalline de particules de SiO₂ [15].

Les résultats de l'analyse DRX ont montré que le nanocomposite est des complexes de ppy et de SiO₂. La position de pic à environ $2\theta = 22.66^\circ$ ce pic démontrant la structure semi-cristalline du SiO₂ enrobée par le polymère [15] ; cependant, l'analyse DRX pour ppy/SiO₂ a montré une intensité plus élevée des pics, ce qui peut être dû à l'apparition de la structure du polymère qui a changé après l'ajout de gel de silice.

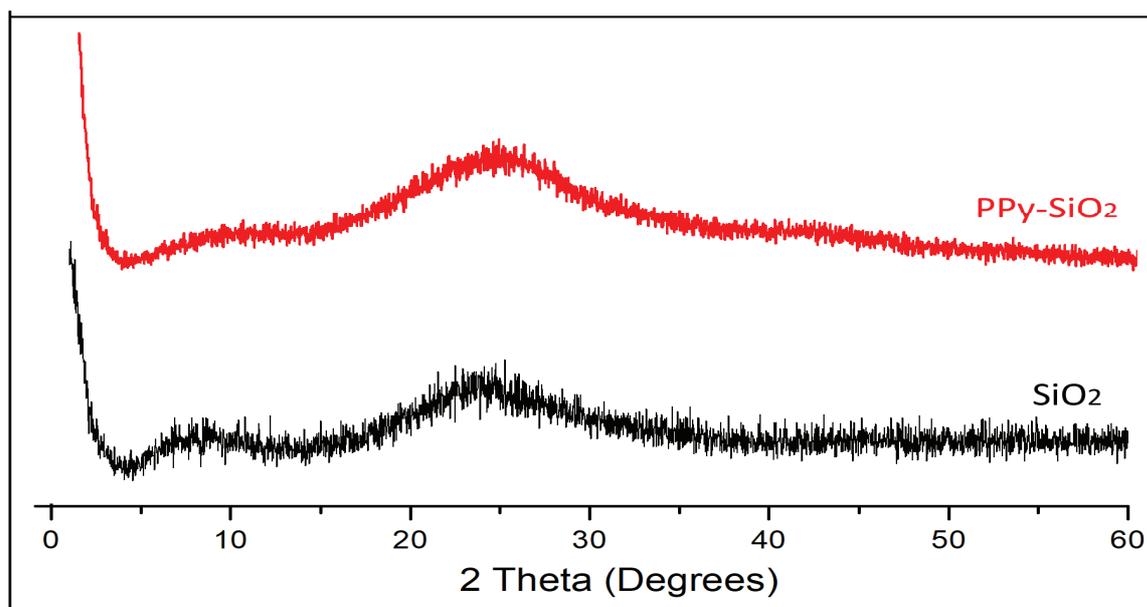


Fig.7. Les spectres de diffraction DRX des nanoparticules de SiO_2 , ppy/ SiO_2

II.4. 2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)

Les spectres FTIR des trois échantillons de ppy, ppy / SiO_2 et SiO_2 sont présentés sur la figure 8.

Le spectre de ppy/ SiO_2 montre les bandes caractéristiques principales à :

- ❖ 1586 et 1497 cm^{-1} attribuées au mode d'étirement de C = N et C = C,
- ❖ 1305 et 1215 cm^{-1} indiquant le C-N mode d'étirement de l'anneau benzénoïde
- ❖ à 1162 cm^{-1} est affecté à une vibration de flexion plane du mode C-H qui se trouve au cours de la protonation
- ❖ 1100 cm^{-1} est affecté aux vibrations de déformation dans le plan de NH^{2+} formées sur les chaînes de polypyrroles par protonation sur les chaînes de polypyrrole, qui se chevauchent les vibrations d'étirement asymétriques Si-O-Si de SiO_2 [16-17].

Pour le spectre de SiO_2 , les principales bandes d'absorption IR caractéristiques sont:

- ❖ Une large bande centrée autour de 3364 cm^{-1} est attribuée pour étirer la vibration du groupe hydroxyle (-OH) du silanol (Si-OH) dans le SiO_2 et les molécules d'eau adsorbées à la surface du SiO_2 [4].
- ❖ une bande faible épaulée centrée autour de 952 cm^{-1} qui indique l'existence de la liaison Si-OH.

- ❖ la bande d'absorption centrée autour de 1736 cm^{-1} qui qui montrer la présence d'eau adsorbée les molécules et ce qui est attribué à la vibration de flexion de la liaison O-H.
- ❖ la bande centrée à 1060 cm^{-1} et la bande centrée à 793 cm^{-1} , qui sont respectivement attribués à la flexion symétrique des liaisons Si-O-Si et à la vibration d'étirement asymétrique, La liaison Si-O-Si dans la charpente structurale du siloxane dans le SiO_2 est indiquée par deux bandes caractéristiques, associées à différents modes de vibration de la liaison.

Pour le polypyrrole pur, le spectre FT-IR est illustré à **la figure 8**, une large bande faible centrée sur $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ est due à la vibration caractéristique de l'étirement N-H, modes d'étirement $\text{C}=\text{N}$ et $\text{C}=\text{C}$ des anneaux quinonoïde et benzoïdes sont apparus à environ 1580 et 1458 cm^{-1} , respectivement [18-16].

L'apparition d'une large bande à 3263 cm^{-1} pour le composite PPy/SiO_2 peut être attribuée à l'interaction entre SiO_2 et le polypyrrole par liaison hydrogène entre un proton sur NH et un atome d'oxygène sur SiO_2 . Les résultats ci-dessus montrent une forte interaction entre le polypyrrole et les particules de SiO_2 du composite. [15]

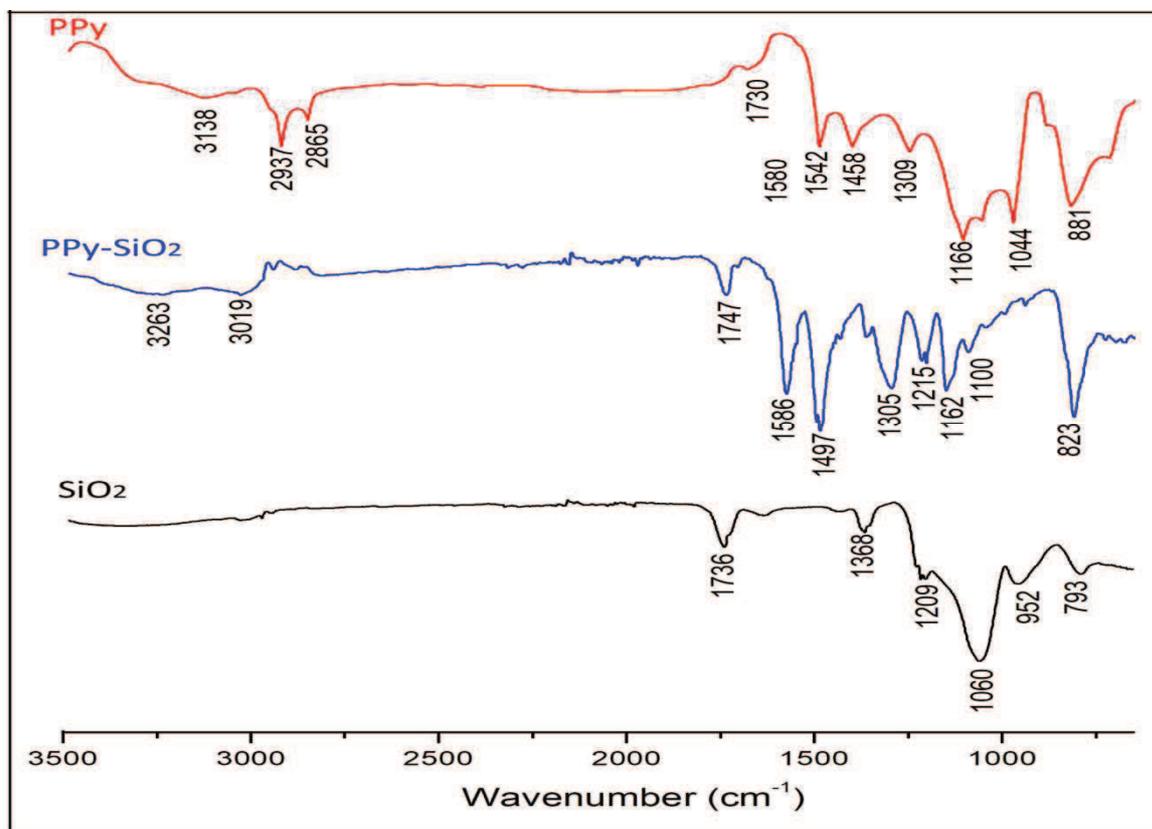


Fig.8. Spectres d'adsorption FT-IR de: PPY, SiO_2 et PPY-SiO_2 .

II.4.3. Caractéristiques électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques des échantillons ont été effectuées en utilisant la voltamétrie cyclique.

Il est à noter que le polypyrrole pur et le nanocomposite ppy/SiO₂ présente un processus redox à des valeurs de potentiel plus élevées (0,77 / 0,72 V) ce qui résulte une différence d'énergie potentiel $\Delta E_p = 50$ mV.

En ce qui concerne le nanocomposite PPY/SiO₂ une réponse électrochimique est présenté avec un seul processus redox apparait à environ (0.49/0.34V et 0.56/0.44V) avec une énergie de potentiel $\Delta E_p = 150, 120$ mV respectivement.

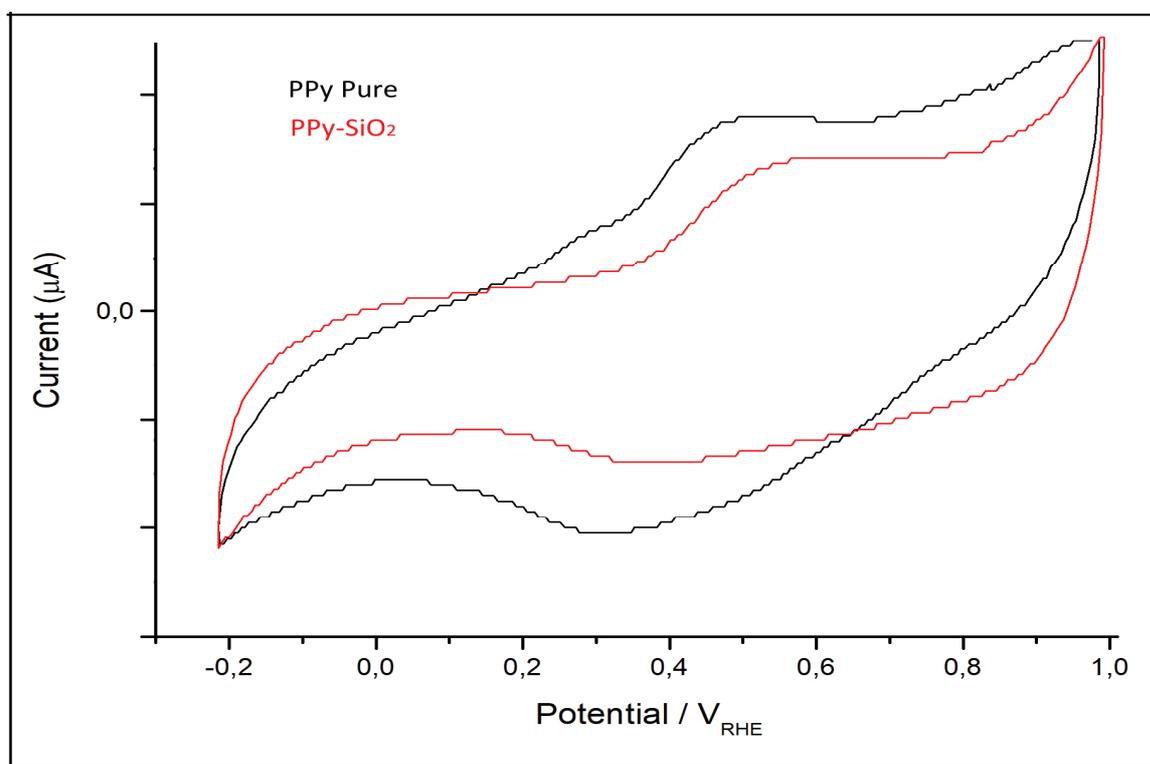


Fig. 9 : Réponses électrochimiques de ppy et nanocomposites ppy/SiO₂

II. 4. 4. Point de Charge Zéro PH_{pzc}

Le pH_{pzc} de PPY était de 3,4 ; ce qui impliquait que les surfaces de PPY étaient chargées positivement en raison de la protonation des squelettes de polypyrrole à pH inférieur à 3,4.

La valeur pH_{pzc} pour PPY/SiO₂ nanocomposite est de 4.0. Cela signifie que le PPY/SiO₂ a une nature acide inférieure à 4.0, une nature basique supérieure à 5 et neutre à $\text{pH} = 4.0$.

Enfin, le pH_{pzc} de SiO₂ est proche de 2,3; lorsque le pH de la solution est inférieur à 2,3, les nanoparticules possèdent des charges de surface positives et lorsque la solution de pH est supérieure à 2,3, le SiO₂ présente des charges de surface négatives.

II. 4. 5. Caractérisation texturale

Les échantillons ont également été caractérisés en mesurant la surface. Les gaz (N₂ à 77K et CO₂ à 273K) ont été utilisés pour l'adsorption et les surfaces ont été calculées par la méthode BET de Brunauer-Emmett-Teller en utilisant Autosorb-6 Quantachrome Corporation. [10, 11].

La figure 10 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour les échantillons de SiO₂, PPY et PPY/SiO₂ et les données détaillées sont énumérées dans le tableau 2.

Tableau 2. Caractérisation superficielle de: PPy, SiO₂ et PPY-SiO₂.

Echantillons	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{DR}} (\text{N}_2) / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
PPy	10.85	0.37	0.04
SiO ₂	282.92	2.27	0.19
PPY/SiO ₂	198.64	0.82	0.09

D'après les résultats de tableau, On peut observer que la surface spécifique diminue de 282,92 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour SiO₂ à 198.64 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le PPY/SiO₂ et 10.85 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour PPY. Les volumes de mésopores diminuent également dans les échantillons SiO₂ > PPY/SiO₂ > PPY.

Sur la base de la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [12], les modèles d'isothermes d'adsorption-désorption appartiennent à un type type II, indiquant que les PPY devraient être encore des poudres macroporeuses ou des puissances avec des

diamètres de pores plus grands que les micropores. Cependant, il convient de noter qu'une petite boucle d'hystérésis est mise en évidence à une pression relative de 0,50 (P/P_0) dans PPy (**Figure.10**), (P est la pression partielle de l'adsorbant et le P_0 est la pression de vapeur saturante adsorbante).

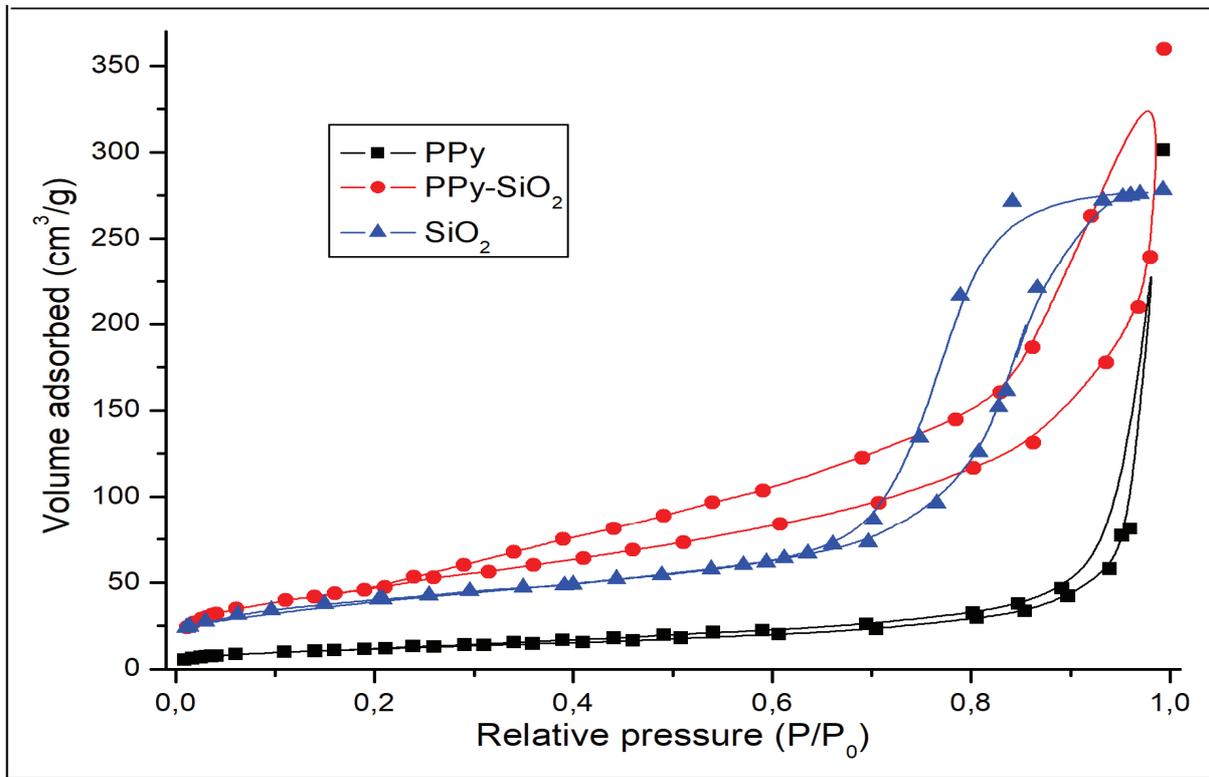


Fig. 10. N₂ isothermes d'adsorption à 77 K de: PPy, SiO₂ et PPy-SiO₂

Conclusion

PANI et PANI-SiO₂, PPY et PPY/SiO₂ ont été préparés par polymérisation chimique oxydante en milieu acide (acide chlorhydrique), en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant.

Les adsorbants développés ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'adsorption physique des gaz.

Pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons.

Références bibliographiques

- [1] Benyakhou, S., Belmokhtar, A., Zehhaf, A., Benyoucef, A. 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.
- [2] Chouli, F., Radja, I., Morallon, E., Benyoucef, A. A Novel Conducting Nanocomposite Obtained by p-Anisidine and Aniline With Titanium(IV) Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Electrochemical Properties. *Polymer Composites*. **38**, E254, 2017.
- [3] Sajjan, K.C., Roy, A.S., Parveen, A., Khasim, S. Analysis of DC and AC properties of a humidity sensor based on polyaniline-chromium oxide composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. **25**, 1237, 2014.
- [4] Kumar, A.S., Bhandari, H., Sharma, C., Khatoon, F., Dhawan, S.K. A new smart coating of polyaniline-SiO₂ composite for protection of mild steel against corrosion in strong acidic medium. *Polymer International*. **62**, 1192, 2013.
- [5] Wang, Y.G., Li, H.Q., Xia, Y.Y. Ordered Whisker-like Polyaniline Grown on the Surface of Mesoporous Carbon and Its Electrochemical Capacitance Performance. *Advanced Materials*. **18**, 2619, 2006.
- [6] Hu, C. C., Chu, C. H. Electrochemical and textural characterization of iridium doped polyaniline films for electrochemical capacitors. *Materials Chemistry and Physics*. **65**, 329, 2000.
- [7] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, A.C. Morena-Castilla, *Langmuir* **14**, 1880-1886, 1998.
- [8] H. Sontheimer, J.C. Crittende, R.S. Summers, *Activated carbon for water treatment*, DVGW Forschungsstelle Enger-Bunte Institut, Karlstuche, 1988.
- [9] Rao, V.S., Rao, K.S., Rao, M.N., Bora, U.S. Studies on the surface characterization of newly prepared activated carbon's carbons. *Asian Journal of Biochemical and Pharmaceutical Research*. **2**, 567, 2011.

- [10] Zehhaf, A., Benyoucef, A., Quijada, C., Taleb, S., Morallon, E. Algerian natural montmorillonites for arsenic(III) removal in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*. **12**, 595, 2015.
- [11] Mateos, F.J.G., Moulefera, I., Rosas, J.M., Benyoucef, A., Mirasol, J.R., Cordero, T. Alcohol Dehydrogenation on Kraft Lignin-Derived Chars with Surface Basicity. *Catalysts*. **7**, 308, 2017.
- [12] Gregg, S.J., Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed.; Academic Press: London, UK, (1982) pp. 3-12.
- [13] Burgess, C.G.V., Everett, D.H., Nuttall, S. Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure and Applied Chemistry*. **61**, 1845 (1989).
- [14] L. SEID. Thèse de doctorat « Synthèse, caractérisation et étude de l'adsorption des cations métalliques Co^{2+} et Cd^{2+} par le polypyrrole chimique et l'application d'électrodes modifiées en électrocatalyse ». UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SETIF-1, 2015.
- [15] G. Ruhi, et al. « Designing of corrosion resistant epoxy coatings embedded with polypyrrole/SiO₂ composite », *Prog.Org.Coat.* 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.013>.
- [16] Khalili et al « A Brief Study on Electrochemical Properties of Polypyrrole /Nano-SiO₂ » *Journal of Nanoanalysis* No. 01, Issue 01, 17-20, 2014.
- [17] Dinh Thi Mai Thanh et al « Synthesis, characterization and corrosion inhibitive ability of composites silica – polypyrrole » *Vietnam Journal of Chemistry, International Edition*, 55(6): 781-786, 2017.
- [18] H.Yuvaraj et al « Organic–inorganic polypyrrole-surface modified SiO₂ hybrid nanocomposites: a facile and green synthetic approach » Published online in Wiley InterScience: 27 May 2009.

IV .1. Introduction

Dans le but, d'examiner et d'étudier la capacité, la réaction et l'affinité de notre polymère synthétisé par voie chimique envers les polluants inorganiques de l'eau, parmi ces polluants, le phénol est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en phénol conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé.

L'objectif principal de ce chapitre est la mise en évidence de PANI et PANI/SiO₂ comme matériau adsorbant.

L'adsorption de Phénol à partir de solutions aqueuses par PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ a été évaluée par rapport à plusieurs conditions expérimentales. Ces derniers ont à voir avec l'effet du temps de contact et l'effet du pH. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

IV. 2. Etude de l'élimination du phénol

Les échantillons ont été séchés à 60 °C sous vide pendant 24 h avant l'adsorption. Ensuite, 0,1 g d'adsorbant a été mis en contact avec 25 ml d'une solution aqueuse de ph avec une concentration allant de 10 à 1000 mg.l⁻¹ à 25 °C et pendant 24 heures. Chaque expérience d'adsorption a été réalisée deux fois.

Les mêmes expériences d'adsorption ont été répétées à 298K. Les concentrations en soluté à l'équilibre ont été mesurées à l'aide du spectromètre UV-visible à double faisceau Unicam UV2-100 $\lambda = 270$ nm pour phénol. La quantité adsorbée de phénol a été calculée par la différence entre la concentration initiale et celle après un certain temps, équation:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000W}$$

Lorsque

Q_t est la quantité de ph adsorbée sur l'adsorbant à l'instant t (mg.g⁻¹),

C_0 est la concentration initiale en ions métalliques (mg.l⁻¹),

C_t est la concentration de Ph en solution à l'instant t (mg.l^{-1}),

V est le volume de Ph solution utilisé (ml),

W est le poids de l'adsorbant utilisé (g).

Afin d'analyser les données expérimentales d'adsorption de solutés phénoliques à partir de solutions aqueuses, la forme linéaire de l'équation isotherme de Langmuir-Freundlich bien connue, en tenant compte de l'hétérogénéité énergétique des solides [1], a été choisie.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_1 C_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}),

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1})

Q_m (mg.g^{-1}) et K_1 (l.mg^{-1}) sont des constantes de Langmuir étant Q_m la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant dans une monocouche et K_1 est lié à l'énergie libre d'adsorption [1]. Les propriétés essentielles de l'équation de Langmuir en termes de facteur de séparation adimensionnel (R_l) sont obtenues par:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_1 C_0}$$

Où C_0 (mg.l^{-1}) est la concentration initiale la plus élevée d'adsorbat, et K_1 (l.mg^{-1}) est la constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant adimensionnel R_l . La valeur de R_l indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ($R_l > 1$), linéaire ($R_l = 1$), favorable ($0 < R_l < 1$), soit irréversible ($R_l = 0$) [25].

Le modèle de Freundlich est souvent suggéré pour une sorption non idéale sur des surfaces hétérogènes et une sorption multicouche. La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}),

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1})

K_f ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$) et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques du système, correspondant respectivement à la capacité d'adsorption et à la force d'adsorption.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption de Ph, les modèles de cinétique de premier ordre et de second ordre ont été vérifiés. L'expression de taux de premier ordre [2] est exprimée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

Lorsque Q_e et Q_t sont les quantités de Ph adsorbé sur l'adsorbant (mg.g^{-1}), respectivement, à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}). Après intégration de $t = 0$ à t et de $Q_t = 0$ à Q_e , il devient l'équation de Lagergren:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Dans la plupart des cas, l'équation de premier ordre de Lagergren n'a pas été bien appliquée pendant toute la gamme des temps de contact et est généralement applicable sur les 20-30 premières minutes du processus d'adsorption.

Une expression de loi de taux de pseudo-deuxième ordre a également été utilisée; l'équation de la vitesse cinétique est exprimée par [3]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où k_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Aux conditions aux limites de $t = 0$ à t et de $Q_t = 0$ à Q_e , la loi de vitesse devient

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

IV. 2. 1. Effet du pH sur l'élimination du phénol

Nous pouvons dire que le pH est la principale raison de l'élimination du phénol sur l'élimination de phénol. Solution pH joue un rôle important dans le contrôle de la charge de surface avec les adsorbants, le degré d'ionisation de l'adsorbant dans la solution ainsi que la dissociation groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant [4]. De plus, le pH d'une solution peut avoir plusieurs effets sur la structure et l'activité de PANI. Les changements de pH peuvent non seulement doper la forme de polymère en chaîne. Mais, il peut également changer la forme ou les propriétés de charge du substrat de sorte que le substrat peut se lier au site actif. Les adsorptions de ph par PANI, PANI-SiO₂ et SiO₂ en fonction du pH sont représentées sur la **figure 1**. Par conséquent, l'adsorption de Ph est affectée par le pH de la solution en raison de la surface chargée avec les adsorbants, De plus. Les espèces et les caractéristiques moléculaires de ph dépendent du pH [5].

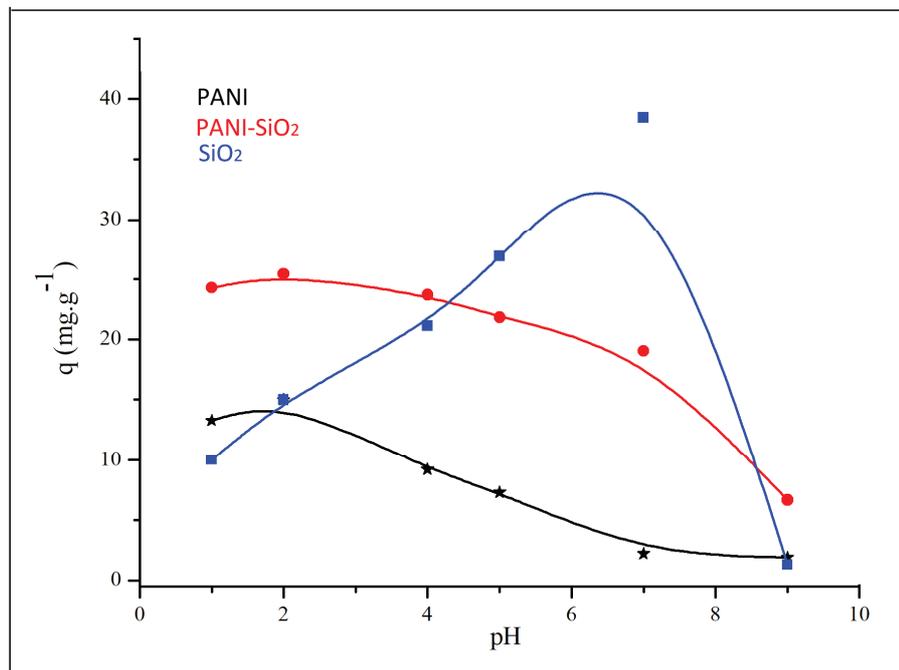


Fig.1. Effet du pH sur l'adsorption de Ph par: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂. [ph] = 500 mg.l⁻¹, temps d'adsorption = 24 h.

L'adsorption de ph par PANI augmente avec l'augmentation du pH à $\text{pH} \leq 2$ puis diminue. À $\text{pH} < 2$, produit un phénomène électrostatique entre les anions Ph et la charge de surface positive de la chaîne PANI (sel de polyaniline émeraldine) [6, 7]. Avec l'augmentation du pH, la charge positive des surfaces PANI diminue. Par conséquent, les répulsions électrostatiques entre les surfaces adsorbantes et l'adsorbat sont réduites, en outre. Pour l'adsorbant SiO₂ et dans la plage de pH comprise entre 1 et 7, la capacité d'adsorption passe de 9,98 mg.g⁻¹ à pH 1 à sa valeur maximale 38,45 mg.g⁻¹ à pH = 7, puis diminue rapidement dans la plage de pH > 7 à la valeur 1,28 mg.g⁻¹.

PANI-SiO₂ montre que le rapport d'élimination de ph augmente de 24,25 mg.g⁻¹ à 25,41 mg.g⁻¹ avec le pH de 1 à 2, puis diminue avec le pH de 2 à 7 (25,41 mg.g⁻¹ à 19,0 mg.g⁻¹); enfin, il diminue progressivement à 6,65 mg.g⁻¹ avec un pH de 9. Dans la valeur $\text{pH} < 2$, les adsorbants PANI-SiO₂ sont positivement chargés. En conséquence, l'électrostatique forte entre les adsorbants et l'adsorbat entraîne une augmentation du taux d'élimination, en particulier dans le cas du $\text{pH} = 2$. Pour le $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, il est raisonnable que la charge d'électrolyte entre en compétition avec l'ion phénoxyde les sites de liaison et vont influencer le potentiel interfacial de l'adsorbat, ce qui à son tour limiterait leur transfert à la surface de l'adsorbant [8].

Dans notre cas, les mécanismes d'élimination du ph par adsorption ont été jugés compliqués car ils impliquent plusieurs interactions possibles. Les interactions comprennent les interactions acide-base, la liaison hydrogène, l'échange d'ions, la complexation, la précipitation, l'adsorption physique et les interactions électrostatiques [9]. L'interaction électrostatique devrait être dominante pour l'élimination de ph avec PANI/ SiO₂ à $\text{pH} = 2$, en raison de l'existence de centres NH⁺ de sel PANI et aussi les interactions entre SiO₂ et PANI contribueraient également à augmenter l'adsorption. Il est bien connu que le degré d'ionisation d'un phénol dépend du pH du milieu aqueux. Le phénoxyde pourrait conduire à des interactions chimiques avec le squelette chargé positivement de l'adsorbant (figure 2).

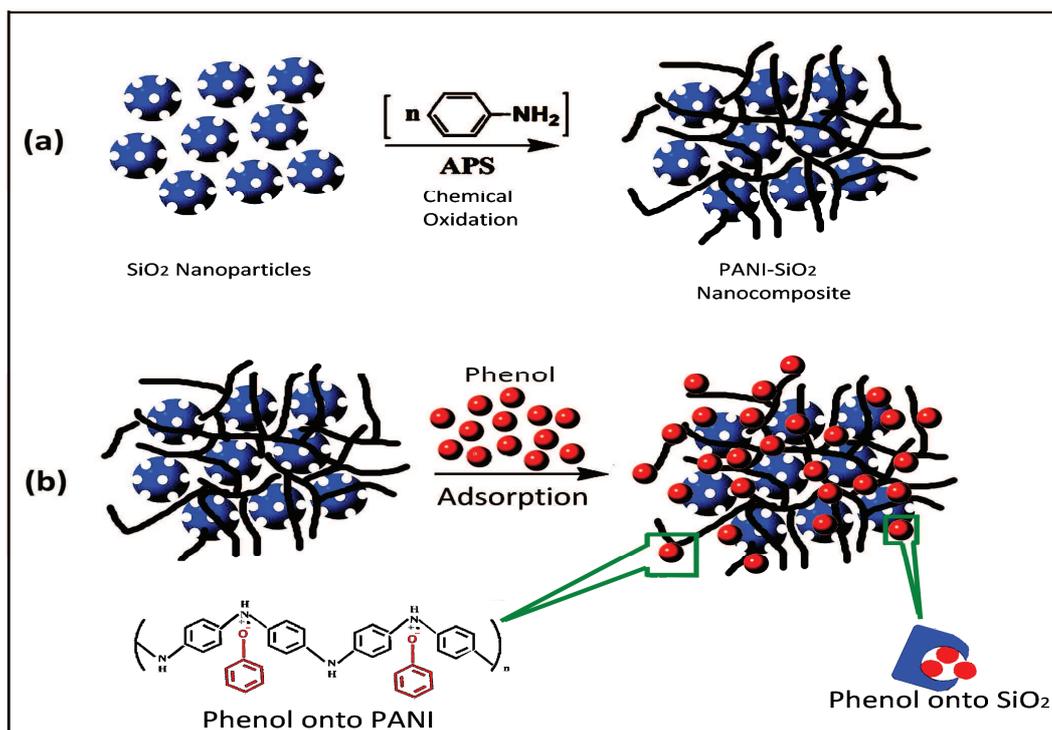


Fig. 2. Présentation schématique de: (a) Synthèse de nanocomposite PANI-SiO₂.

(b) Mécanisme d'adsorption du ph issu du PANI-SiO₂

IV. 2. 2. Effet du temps sur l'élimination du phénol

Comme le montre la Fig.3-(a), les quantités de Ph adsorbées sur les adsorbants (PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂) ont augmenté avec l'augmentation du temps jusqu'à 180 min à (14,98 mg.g⁻¹, 16,97 mg.g⁻¹ et 25,41 mg.g⁻¹) respectivement, puis est devenu constant par une augmentation supplémentaire du temps de contact. Ainsi, un temps de contact optimal de 180 min a été sélectionné pour des études ultérieures.

Le taux d'absorption de ph est rapide au début et en 180 min, 88.01% d'élimination sont complétés par PANI et 86.42% sont complétés par SiO₂ et 79.67% par PANI-SiO₂. Ces données ont indiqué que le temps raisonnable pour l'équilibre d'adsorption était de 180 minutes.

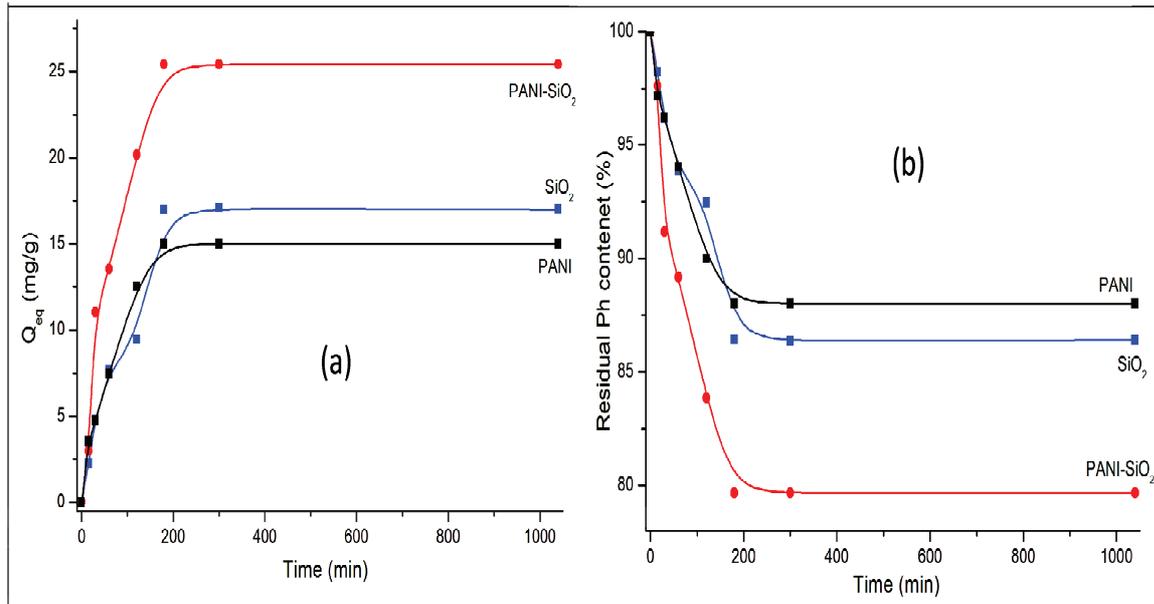


Fig.3. (a): Quantité de ph adsorbée avec le temps et **(b):** Quantité de ph% résiduel en fonction du temps. $[ph] = 500 \text{ mg. l}^{-1}$ en $\text{pH} = 2$.

La relation entre les quantités de Ph% résiduel en fonction du temps d'agitation a été représentée sur **la fig 3-(b)**. Il est évident que la concentration résiduelle diminue avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à 180 min pour les trois adsorbants. Les valeurs de R_L dans la présente enquête ont été trouvées à 0,03, 0,09 et 0,03 pour PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂, respectivement.

IV.2.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la distribution de l'adsorbant entre l'adsorbant et la solution lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre, ce qui est une donnée importante pour élucider le mécanisme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de ph sur PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ ont été montrées sur **la figure 4**. Les quantités d'adsorption de ph sur PANI-SiO₂ augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration de ph dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites.

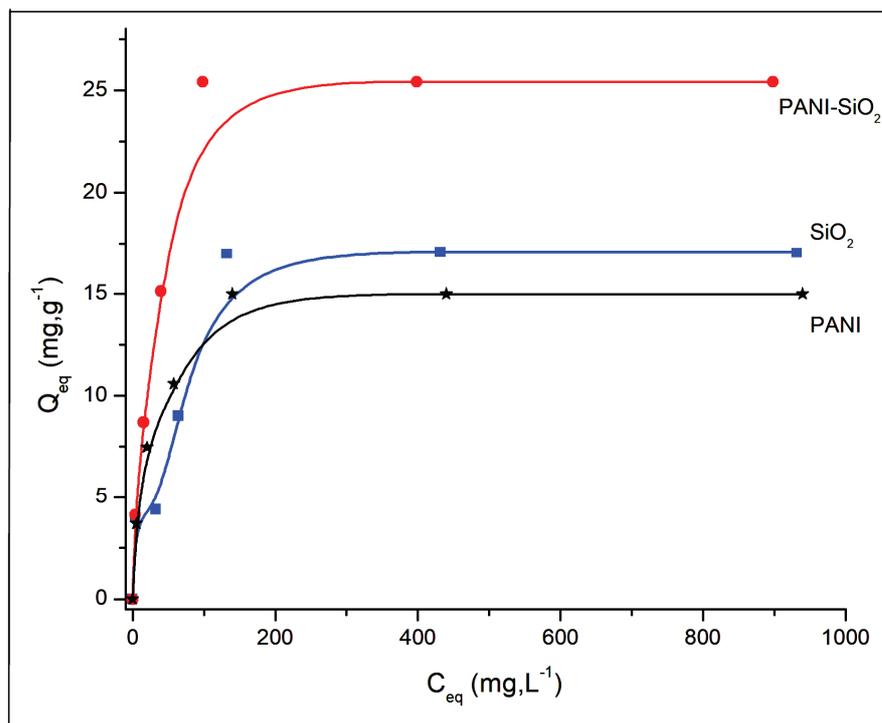


Fig.4. Isothermes d'adsorption de ph par: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ et pH= 2, T =298 K,

$m = 0,1$ g de temps d'adsorption et d'équilibre 180 min

La quantité d'adsorption de ph sur le PANI-SiO₂ est significativement plus élevée que celle de PANI et SiO₂ (25,41 mg.g⁻¹, 17,06 mg.g⁻¹ et 14,98 mg.g⁻¹) respectivement, suggérant que PANI sur la surface de SiO₂ contribuerait à l'amélioration de l'adsorption ph et augmenterait le taux d'adsorption. Dans ce cas, nous avons proposé un mécanisme possible pour l'adsorption des molécules de ph comme représenté sur la **figure 2-(b)**.

Les valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich avec les coefficients de corrélation non-linéaires (R^2) sont énumérées dans le tableau 2. D'après les études isothermes et l'analyse de régression, les données de sorption à l'équilibre pour trois échantillons d'adsorbants sont mieux adaptées aux modèles de Langmuir. La valeur inférieure de n obtenue pour PANI-SiO₂ est une indication d'un processus d'adsorption plus favorable par rapport aux nanoparticules de SiO₂ (**Tableau 1**).

Tableau 1. Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de ph sur: PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ à 298 K et pH=2.

Adsorbants	Paramètres de Langmuir				Parameters de Freundlich		
	q_m mg.g ⁻¹	K_L L.mg ⁻¹	R_L	R^2	$K_f \text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$	n	R^2
PANI	14.98	0.06	0.03	0.999	3.03	1.46	0.854
SiO ₂	17.02	0.02	0.09	0.990	2.32	3.15	0.805
PANI-SiO ₂	25.41	0.05	0.03	0.999	3.57	2.99	0.856

IV.2. 4. Cinétique d'adsorption

La cinétique est importante pour les études d'adsorption car elle permet de prédire la vitesse à laquelle un polluant est éliminé des solutions aqueuses et fournit des données précieuses pour comprendre le mécanisme des réactions de sorption. Les équations décrivant la cinétique de sorption sont généralement classées en deux groupes principaux basés sur des modèles de réactions chimiques et de diffusion. Ces modèles supposent la présence d'espace libre ou de sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

Dans la présente étude, deux équations cinétiques de sorption (pseudo premier ordre et pseudo second ordre) ont été utilisées. Les paramètres cinétiques calculés pour la sorption de Ph par PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ sont donnés dans le **tableau3**. Il semble que, des deux équations cinétiques testées, le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit le mieux la date cinétique de sorption de Ph par trois échantillons, basé sur le coefficient de corrélation R^2 . Cependant, le pseudo-deuxième modèle suggère que l'adsorption dépend de l'adsorbat ainsi que de l'adsorbant et implique un processus de chimisorption en plus de la physisorption.

Tableau 2. Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption de premier et second ordre, pour des valeurs calculées ($q_{e, cal}$) et expérimentales ($q_{e, exp}$) à 298 K, pH = 2 et [ph] = 500 mg.l⁻¹.

Adsorbants	$q_{e.Exp}$ (mg.g ⁻¹)	Modèle cinétique du premier ordre			Modèle cinétique du second ordre		
		k_1 min ⁻¹	$q_{e.Cal}$ mg.g ⁻¹	R^2	$k_{2.ads}$ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	$q_{e.Cal}$ mg.g ⁻¹	R^2
PANI	14.98	0.0147	15.47	0.77	0.0014	15.79	0.99
SiO ₂	17.06	0.0066	15.85	0.93	0.0007	18.55	0.98
PANI-SiO ₂	25.41	0.0131	24.93	0.98	0.0007	27.10	0.99

Conclusion

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination d'un polluant organique (phénol) par le procédé d'adsorption, on utilisant un polymère tel que la PANI et PANI/SiO₂

L'adsorption était un processus spontané, et le mécanisme principalement d'adsorption était adsorption physique et attribué à la surface SiO₂ et les anneaux aromatiques qui peuvent former des interactions de liaison avec l'ion phénoxyde.

Les quantités d'adsorption de ph sur PANI-SiO₂ augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration de ph dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites.

Les quantités de ph adsorbées sur les adsorbants (PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂) ont augmenté avec l'augmentation du temps jusqu'à 180 min.

Par conséquent, PANI-SiO₂ peut être utilisé comme un adsorbant efficace pour l'élimination simple et rapide des polluants organiques des échantillons d'eau, et obtenir une grande chance dans l'élimination des polluants.

Références bibliographiques

- [1] Mekhloufi, M., Zehhaf, A., Benyoucef, A., Quijada, C., Morallon, E. Removal of 8-quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environmental Monitoring and Assessment*. **185**, 10365, 2013.
- [2] Kul, A.R., Koyunchu, H. Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *J. Hazard. Mater.* **179**, 332, 2010.
- [3] Ho, Y.S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* **34**, 451, 1999.
- [4] Wawrzkiwicz, M., Hubicki, Z. Removal of Tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* **164**, 502, 2009.
- [5] Shao, D., Hu, J., Chen, C., Sheng, G., Ren, X., Wang, X. Polyaniline Multiwalled Carbon Nanotube Magnetic Composite Prepared by Plasma-Induced Graft Technique and Its Application for Removal of Aniline and Phenol. *J. Phys. Chem. C*. **114**, 21524, 2010.
- [6] Marican, A., Sánchez, V.C., John, A., Laurie, V.F., Santos, L.S. The binding of 4-ethylguaiacol with polyaniline-based materials in wine. *Food Chem.* **159**, 486, 2014.
- [7] Santos, L.S., Laurie, V.F., Amalraj, J., Sánchez, V.C., Nachtigall, F. Toxic Phenolic Compound Removal by Selective Binding of Phenolic Compounds Using Smart Polymers. U.S. Patent 8 927 042, 2015.
- [8] Zhang, J., Han, J., Wang, M., Guo, R. Fe₃O₄/PANI/MnO₂ core-shell hybrids as advanced adsorbents for heavy metal ions. *J. Mater. Chem. A*. **5**, 4058, 2017.
- [9] Azni, I. Possible Utilization of Silica Gel Sludge for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions: Laboratory Studies. *The Environmentalist*. **23**, 329, 2003.

V. 1. INTRODUCTION

L'objectif principal de ce chapitre est la mise en évidence de PPY et PPY/SiO₂ comme matériau adsorbant.

L'adsorption de (3ClPh) à partir de solutions aqueuses par PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂ a été évaluée par rapport à plusieurs conditions expérimentales. Ces derniers ont à voir avec l'effet du temps de contact et l'effet du pH. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

V. 2. Etude de l'élimination du 3-chlorophénol

Pour étudier le phénomène d'adsorption de 3ClPh par ppy, SiO₂ et ppy-SiO₂, on a appliqué le même protocole d'adsorption de phénol par PANI, SiO₂ et PANI dans le chapitre IV. 0,1 g d'adsorbant a été mis en contact avec 25 ml d'une solution aqueuse de Ph avec une concentration allant de 10 à 1000 mg.l⁻¹ à 25 °C et pendant 24 heures. Chaque expérience d'adsorption a été réalisée deux fois.

Les mêmes expériences d'adsorption ont été répétées à 298K. Les concentrations en soluté à l'équilibre ont été mesurées à l'aide du spectromètre UV-visible à double faisceau Unicam UV2-100 $\lambda = 270$ nm pour phénol. La quantité adsorbée de phénol a été calculée par la différence entre la concentration initiale et celle après un certain temps, équation:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000W}$$

Lorsque

Q_t est la quantité de ph adsorbée sur l'adsorbant à l'instant t (mg.g⁻¹),

C_0 est la concentration initiale en ions métalliques (mg.l⁻¹),

C_t est la concentration de ph en solution à l'instant t (mg.l⁻¹),

V est le volume de ph solution utilisé (ml),

W est le poids de l'adsorbant utilisé (g).

Afin d'analyser les données expérimentales d'adsorption de solutés phénoliques à partir de solutions aqueuses, la forme linéaire de l'équation isotherme de Langmuir-Freundlich bien connue, en tenant compte de l'hétérogénéité énergétique des solides [1], a été choisie.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_l C_m} + \frac{C_e}{Q_m}$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}),

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1})

Q_m (mg.g^{-1}) et K_l (l.mg^{-1}) sont des constantes de Langmuir étant Q_m la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant dans une monocouche et K_l est liée à l'énergie libre d'adsorption [1]. Les propriétés essentielles de l'équation de Langmuir en termes de facteur de séparation adimensionnel (R_l) sont obtenues par:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_l C_0}$$

Où C_0 (mg.l^{-1}) est la concentration initiale la plus élevée d'adsorbat, et K_l (l.mg^{-1}) est la constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant adimensionnel R_l . La valeur de R_l indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ($R_l > 1$), linéaire ($R_l = 1$), favorable ($0 < R_l < 1$), soit irréversible ($R_l = 0$) [25].

Le modèle de Freundlich est souvent suggéré pour une sorption non idéale sur des surfaces hétérogènes et une sorption multicouche. La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Où

Q_e est la quantité adsorbée (mg.g^{-1}),

C_e est la concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg.l^{-1})

K_f ($\text{mg}^{1-1/n}\text{l}^{1/n}\text{g}^{-1}$) et n sont les constantes de Freundlich caractéristiques du système, correspondant respectivement à la capacité d'adsorption et à la force d'adsorption.

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption de Ph, les modèles de cinétique de premier ordre et de second ordre ont été vérifiés. L'expression de taux de premier ordre [2] est exprimée comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

Lorsque Q_e et Q_t sont les quantités de Ph adsorbé sur l'adsorbant (mg.g^{-1}), respectivement, à l'équilibre et au temps t et k_1 est la constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}). Après intégration de $t = 0$ à t et de $Q_t = 0$ à Q_e , il devient l'équation de Lagergren:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

Dans la plupart des cas, l'équation de premier ordre de Lagergren n'a pas été bien appliquée pendant toute la gamme des temps de contact et est généralement applicable sur les 20-30 premières minutes du processus d'adsorption.

Une expression de loi de taux de pseudo-deuxième ordre a également été utilisée; l'équation de la vitesse cinétique est exprimée par [3]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

Où k_2 est la constante de vitesse de second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Aux conditions aux limites de $t = 0$ à t et de $Q_t = 0$ à Q_e , la loi de vitesse devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

V. 2. 1. Effet du pH sur l'élimination du 3chlorophénol

L'adsorption de 3ClPh par PPY, PPY-SiO₂ et SiO₂ en fonction du pH sont représentées sur la **figure 1**. Par conséquent, l'adsorption de 3ClPh est affectée par le pH de la solution en raison de la surface chargée avec les adsorbants, De plus. Les espèces et les caractéristiques moléculaires de 3ClPh dépendent du pH [1].

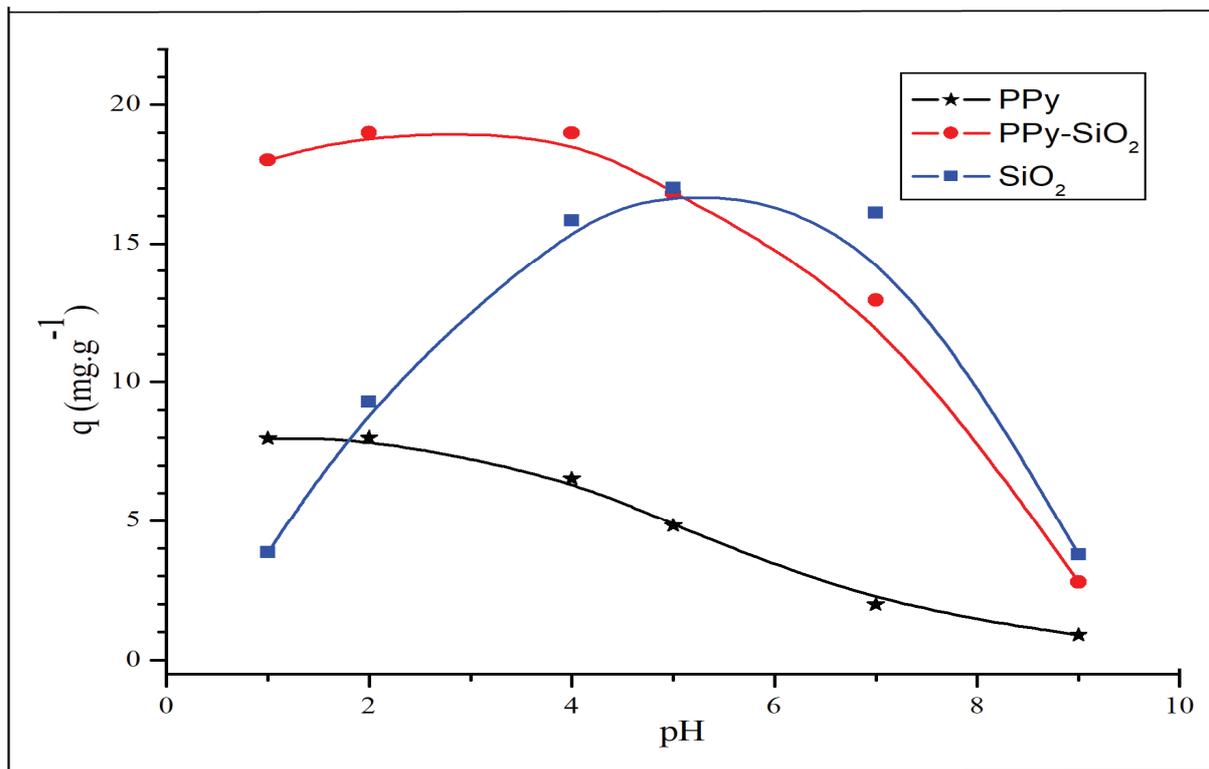


Fig 1 : Effet du pH sur l'adsorption de 3ClPh par: PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂.

[3ClPh] = 500 mg.l⁻¹, temps d'adsorption = 24 h.

L'adsorption de 3ClPh par PPY augmente avec l'augmentation du pH à pH ≤ 2.5. Avec l'augmentation du pH, la charge positive des surfaces PPY diminue. Par conséquent, les répulsions électrostatiques entre les surfaces adsorbantes et l'adsorbat sont réduites, en outre. Pour l'adsorbant SiO₂ et dans la plage de pH comprise entre 1 et 5, la capacité d'adsorption passe de 3,98 mg.g⁻¹ à pH 1 à sa valeur maximale 17 mg.g⁻¹ à PH 5, puis diminue rapidement dans la plage de pH > 7 à la même valeur à PH 1.

PPY-SiO₂ montre que le rapport d'élimination de 3ClPh augmente de 18 mg.g⁻¹ à 19 mg.g⁻¹ avec le pH de 1 à 2, puis diminue avec le pH de 2 à 7 (19 mg.g⁻¹ à 12.88 mg.g⁻¹); enfin, il diminue progressivement à 3.98 mg.g⁻¹ avec un pH de 9.

Dans la valeur pH $pH < 2,5$, les adsorbants PPY-SiO₂ sont positivement chargés. En conséquence, l'électrostatique forte entre les adsorbants et l'adsorbat entraîne une augmentation du taux d'élimination, en particulier dans le cas du pH = 2,5.

Pour le pH $> pH_{pzc}$, il est raisonnable que la charge d'électrolyte entre en compétition avec l'ion phénoxyde les sites de liaison et vont influencer le potentiel interfacial de l'adsorbat, ce qui à son tour limiterait leur transfert à la surface de l'adsorbant. [2]

Dans notre cas, les mécanismes d'élimination du 3ClPh par adsorption ont été jugés compliqués car ils impliquent plusieurs interactions possibles. Les interactions comprennent les interactions acide-base, la liaison hydrogène, l'échange d'ions, la complexation, la précipitation, l'adsorption physique et les interactions électrostatiques [3].

L'interaction électrostatique devrait être dominante pour l'élimination de 3ClPh Ph avec PPY/ SiO₂ à pH = 2,5 ; en raison de l'existence de centres NH⁺ de PPY et aussi les interactions entre SiO₂ et PPY contribueraient également à augmenter l'adsorption. Il est bien connu que le degré d'ionisation d'un 3ClPh dépend du pH du milieu aqueux.

V. 2. 2. Effet du temps sur l'élimination de 3ClPh

Comme le montre la **Fig.2**, les quantités de 3ClPh adsorbées sur les adsorbants (PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂) ont augmenté avec l'augmentation du temps jusqu'à 300 min à (7,80 mg.g⁻¹, 16,97 mg.g⁻¹ et 18,50 mg.g⁻¹) respectivement, puis est devenu constant par une augmentation supplémentaire du temps de contact. Ainsi, un temps de contact optimal de 300 min a été sélectionné pour des études ultérieures.

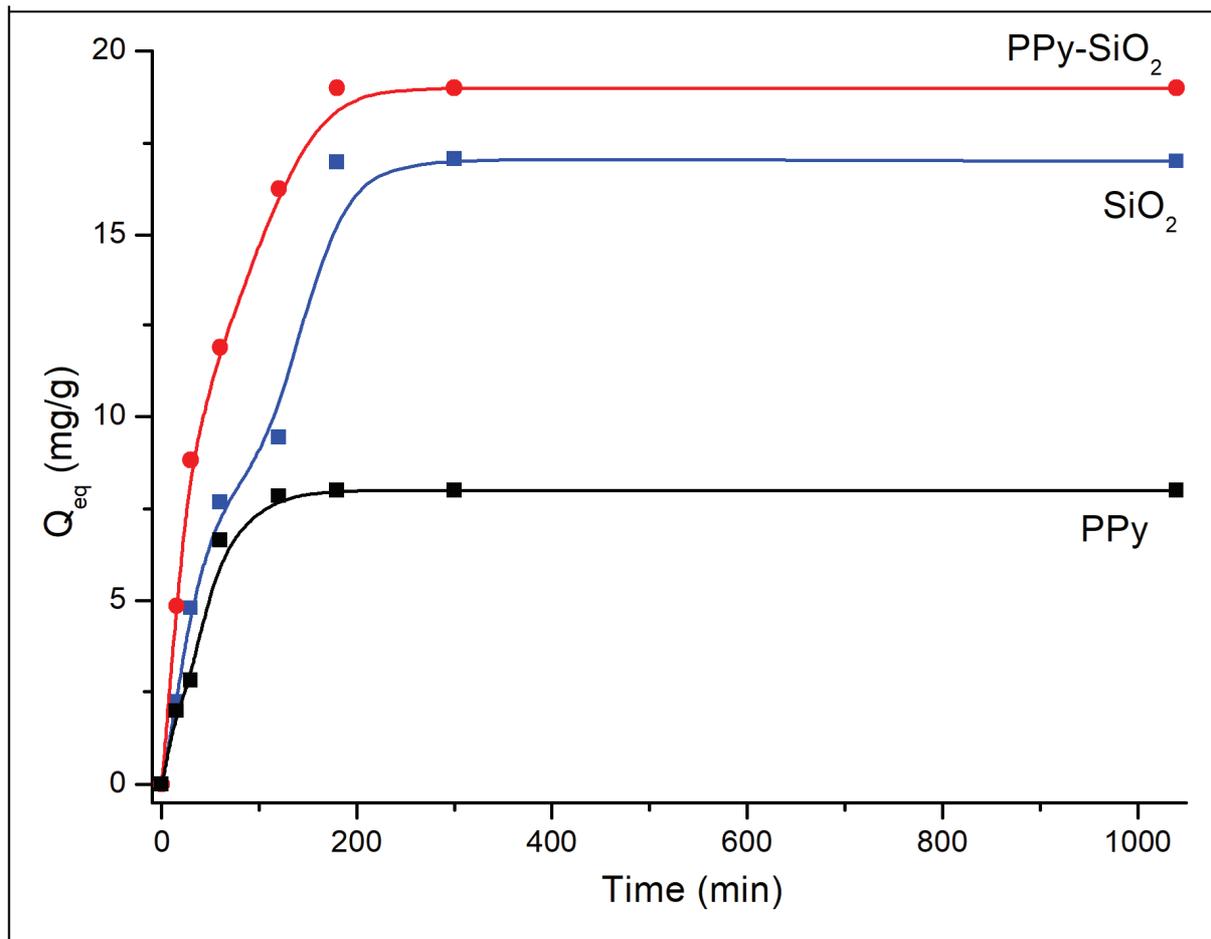


Fig 2: Quantité de 3CIPh adsorbé avec le temps

V.2. 3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption décrivent la distribution de l'adsorbé entre l'adsorbant et la solution lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre, ce qui est une donnée importante pour élucider le mécanisme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de 3CIPh sur PPy, SiO₂ et PPy-SiO₂ ont été montrées sur **la figure 3**. Les quantités d'adsorption de 3CIPh sur PPy-SiO₂ augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration de 3CIPh dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites.

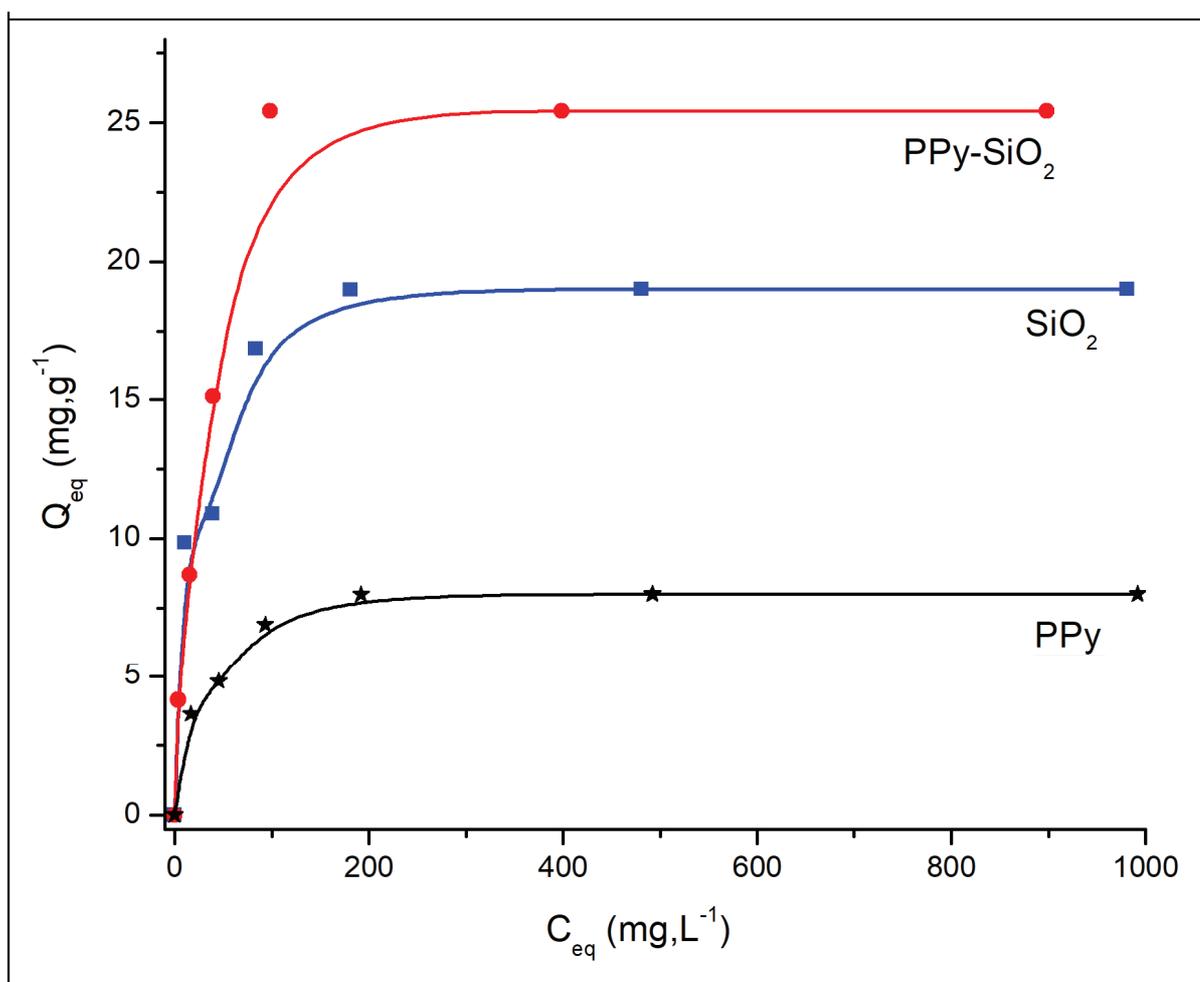


Fig 3. Isothermes d'adsorption de 3CIPh par: PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂ et pH= 2.5, T =298 K, m = 0,1 g de temps d'adsorption et d'équilibre 300 min.

La quantité d'adsorption de 3CIPh sur le PPY-SiO₂ est significativement plus élevée que celle de PPY et SiO₂ (25,41 mg.g⁻¹, 17,06 mg.g⁻¹ et 14,98 mg.g⁻¹) respectivement, suggérant que PPY sur la surface de SiO₂ contribuerait à l'amélioration de l'adsorption 3CIPh et augmenterait le taux d'adsorption.

Les valeurs des paramètres de Langmuir et de Freundlich avec les coefficients de corrélation non-linéaires (R^2) sont énumérées dans le **tableau 1**. D'après les études isothermes et l'analyse de régression, les données de sorption à l'équilibre pour trois échantillons d'adsorbants sont mieux adaptées aux modèles de Langmuir. La valeur inférieure de n obtenue pour PPY-SiO₂ est une indication d'un processus d'adsorption plus favorable par rapport aux nanoparticules de SiO₂ (**Tableau 1**).

Tableau 1. Coefficients de Langmuir et Freundlich obtenus à partir des isothermes d'adsorption de 3ClPh sur: PPy, SiO₂ et PPy-SiO₂ à 298 K et pH = 2,5.

Adsorbants	Paramètres de Langmuir				Paramètres de Freundlich		
	q_m mg.g ⁻¹	K_L L.mg ⁻¹	R_L	R^2	K_f mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹	n	R^2
PPy	8.05	0.06	0.04	0.998	2.41	1.31	0.862
SiO ₂	16.04	0.02	0.09	0.990	2.32	3.15	0.805
PPy-SiO ₂	19.18	0.06	0.05	0.999	2.82	2.67	0.871

V.2.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique est importante pour les études d'adsorption car elle permet de prédire la vitesse à laquelle un polluant est éliminé des solutions aqueuses et fournit des données précieuses pour comprendre le mécanisme des réactions de sorption. Les équations décrivant la cinétique de sorption sont généralement classées en deux groupes principaux basés sur des modèles de réactions chimiques et de diffusion. Ces modèles supposent la présence d'espace libre ou de sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

Dans la présente étude, deux équations cinétiques de sorption (pseudo premier ordre et pseudo second ordre) ont été utilisées. Les paramètres cinétiques calculés pour la sorption de 3ClPh par PPy, SiO₂ et PPy-SiO₂ sont donnés dans le **tableau 2**. Il semble que, des deux équations cinétiques testées, le modèle de pseudo-deuxième ordre décrit le mieux la date cinétique de sorption de 3ClPh par trois échantillons, basé sur le coefficient de corrélation R^2 . Cependant, le pseudo-deuxième modèle suggère que l'adsorption dépend de l'adsorbat ainsi que de l'adsorbant et implique un processus de chimisorption en plus de la physisorption.

Tableau 2. Comparaison des constantes de vitesse d'adsorption des premier et deuxième ordres, pour les valeurs calculées ($q_{e, cal}$) et expérimentales ($q_{e, exp}$) à 298 K, pH = 2,5 et [3ClPh] = 500 mg.l⁻¹.

Adsorbants	$q_{e,Exp}$ (mg.g ⁻¹)	Modèle cinétique de premier ordre			Modèle cinétique de second ordre		
		k_1 min ⁻¹	$q_{e,Cal}$ mg.g ⁻¹	R^2	$k_{2,ads}$ g.mg ⁻¹ .min ⁻¹	$q_{e,Cal}$ mg.g ⁻¹	R^2
PPy	8.05	0.0147	6.92	0.86	0.0010	9.01	0.998
SiO ₂	16.04	0.0066	15.21	0.93	0.0007	18.07	0.989
PPy-SiO ₂	19.18	0.0131	17.96	0.97	0.0008	21.03	0.999

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'applicabilité des adsorbants obtenus (PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂) pour l'élimination du 3CLPh de la solution aqueuse.

L'adsorption était un processus spontané, et le mécanisme principalement d'adsorption était adsorption physique et attribué à la surface SiO₂ et les anneaux aromatiques qui peuvent former des interactions de liaison avec l'ion phénoxyde.

Les quantités de 3ClPh adsorbées sur les adsorbants (PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂) ont augmenté avec l'augmentation du temps jusqu'à 300 min.

Les quantités d'adsorption de 3ClPh sur PPY-SiO₂ augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration de 3ClPh dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites

On conclure, le PPY-SiO₂ est un adsorbant efficace pour l'élimination simple et rapide des polluants organiques des échantillons d'eau, et obtenir une grande chance dans l'élimination des polluants.

Références bibliographiques

- [1] Shao, D., Hu, J., Chen, C., Sheng, G., Ren, X., Wang, X. Polyaniline Multiwalled Carbon Nanotube Magnetic Composite Prepared by Plasma-Induced Graft Technique and Its Application for Removal of Aniline and Phenol. *J. Phys. Chem. C.* **114**, 21524, 2010.
- [2] Zhang, J., Han, J., Wang, M., Guo, R. Fe₃O₄/PANI/MnO₂ core-shell hybrids as advanced adsorbents for heavy metal ions. *J. Mater. Chem. A.* **5**, 4058; 2017
- [3] Azni, I. Possible Utilization of Silica Gel Sludge for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions: Laboratory Studies. *The Environmentalist.* **23**, 329, 2003.

Conclusion générale

Le premier objectif de ce travail auquel est consacré ce thèse, est de synthèse les polyaniline, polyaniline-SiO₂, polypyrrole et polypyrrole-SiO₂ en milieu acide (acide chlorhydrique) et utilisé persulfate d'ammonium comme oxydant, puis les caractériser par diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'adsorption physique des gaz. Pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés électrochimiques de ces électrodes échantillons.

Le deuxième objectif est de faire une étude d'adsorption du phénol sur PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ qu'on a synthétisé, Pour apprécier l'efficacité de chaque matériau, nous avons déterminé la cinétique d'élimination de ce polluant en déterminant les conditions optimales (pH, temps de contact)

L'élimination du phénol sur les PANI, SiO₂ et PANI-SiO₂ à permis de tirer les constatations suivantes :

- Les capacités d'élimination du phénol à température ambiante montrent leur adéquation avec le modèle de Langmuir avec des bons coefficients de régression R².
- La capacité d'élimination du phénol déterminée selon le modèle de Langmuir est supérieure pour la PANI-SiO₂
- La valeur pH_{pzc} pour PANI/SiO₂ nanocomposite est de 4,2. Cela signifie que le PANI/SiO₂ a une nature acide inférieure à 4,2, une nature basique supérieure à 4,2 et neutre à pH = 4,2.

Le troisième objectif est de faire une étude d'adsorption du 3-chlorophénol sur PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂ qu'on a synthétisé, Pour apprécier l'efficacité de chaque matériau, nous avons déterminé la cinétique d'élimination de ce polluant en déterminant les conditions optimales (pH, temps de contact)

L'élimination du 3-chlorophénol sur les PPY, SiO₂ et PPY-SiO₂ à permis de tirer les constatations suivantes :

- Les capacités d'élimination du 3-chlorophénol à température ambiante montrent leur adéquation avec le modèle de Langmuir avec des bons coefficients de régression R².

- La capacité d'élimination du 3-chlorophénol déterminée selon le modèle de Langmuir est supérieure pour la PPY-SiO₂.
- La valeur pH_{pzc} pour PPY/SiO₂ nanocomposite est de 4,0. Cela signifie que le PPY/SiO₂ a une nature acide inférieure à 4,0 , une nature basique supérieure à 4,0 à $\text{pH} = 4,0$.

Preparation of Hybrid Material Based of PANI with SiO₂ and Its Adsorption of Phenol from Aqueous Solution¹

A. Belalia^{a,*}, A. Zehhaf^a, and A. Benyoucef^{a,**}

^aLaboratoire de Génie des Procédés et Chimie des Solutions, Université de Mustapha Stambouli Mascara, Bp 763 Mascara, 29000 Algeria

*e-mail: abdelghani@ua.es

**e-mail: a.benyoucef@univ-mascara.dz

Received November 28, 2017;

Revised Manuscript Received May 20, 2018

Abstract—PANI and PANI-SiO₂ were prepared by chemical oxidative polymerization in acidic medium of hydrochloric acid (1 M) using ammonium persulfate as oxidant. The developed adsorbents were characterized using various analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and physical adsorption of gases. To further explore the advantages of these materials for real applications, we investigated the electrochemical properties of these samples electrodes. The efficiency of PANI, SiO₂ and PANI-SiO₂ for the adsorptive removal of phenol (Ph) from aqueous solutions has been evaluated with respect of several experimental conditions. These latter has to do with the effect of contact time and the effect of pH. The experimental data were analyzed by the Langmuir and Freundlich isotherm models. The Langmuir isotherm fits the experimental data very well due to the homogeneous distribution of active sites onto adsorbents surface. The kinetics study revealed that adsorption of Ph onto three samples follows the pseudo-second order kinetic model.

DOI: 10.1134/S1560090418060039

INTRODUCTION

Water pollution caused by toxic metals and organic compounds remains a serious environmental and public problem. Heavy metal ions, aromatic compounds (including phenolic derivatives, and polycyclic aromatic compounds) and dyes are often found in the environment as a result of their wide industrial uses [1, 2]. They are common contaminants in wastewater and many of them are known to be toxic or carcinogenic. Therefore, removal of dyes from the wastewater has been an important environmental concern to minimize the water and soil pollution [3]. One of the various methods for the removal of dyes from wastewaters adsorption is ion exchanger which is the most prominent and economic method [4].

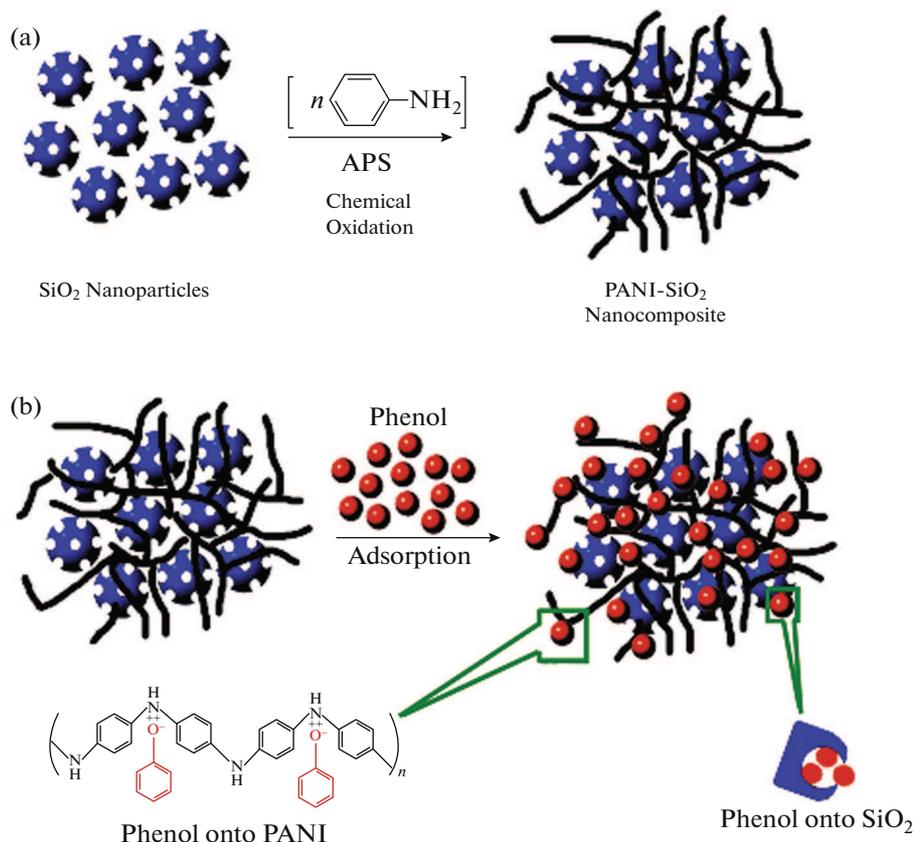
Conducting electro active polymers such as polyaniline (PANI) attracted researchers' attention due to its electrical conductivity and electro activity [5, 6]. PANI materials are a group of compounds which proved its effectiveness in several fields. The electric conducting capabilities of PANI materials have been used in several applications such as transistors, switches, electrochemical actuators, and lightning protection, etc. [7, 8]; their use has also been reported in biomedical applications such as artificial tissue and muscles development [8]. Recently, Several researchers has proposed the use of

these polymers in the emeraldine states (i.e., emeraldine salt, ES and emeraldine base, EB) as potential remediating agents for the removal of unwanted substances from food matrices [9, 10]. These polymers are stable at different temperatures and pH levels. Moreover, they are not metabolized by common microorganisms [11], and are relatively inexpensive to produce.

Recent focus however, has been on nanocomposites based on PANI due to several intriguing properties from the mutual influence of the individual constituents [12]. PANI based nanocomposites so far reported involve different constituents such as, inorganic nanoparticles [13], and also different forms such as, nanotubes [14], nanofibers [15]. However, PANI composite materials based on oxides has received extensive attention in recent years due to its chemical or electrochemical redox reversibility and good environmental stability [16–18].

The objectives of this study were: (i) to synthesize PANI and PANI/SiO₂ via in situ oxidative polymerization; (ii) to determine the appropriate dosage of PANI, PANI/SiO₂ and SiO₂ to adsorb phenol; (iii) to measure the effect of various factors such as contact time, initial concentrations and temperature on the removal efficiency of PANI, PANI/SiO₂ and SiO₂ were also studied; and (iv) and finally to measure the coefficients of Langmuir and Freundlich for adsorption of Ph.

¹ The article is published in the original.



Scheme 1. (Color online).

EXPERIMENTAL

Materials

The monomer aniline (from Aldrich) was used as received. Perchloric acid and hydrochloric acid (from Merck) were Suprapur quality and all the solutions were freshly prepared with distilled-deionized water from an Elga Labwater Purelab Ultra system. Silica gel orange (SiO₂) and phenol (Ph) were supplied by Sigma-Aldrich Company. Ammonium persulfate (APS) and ammonia solution (NH₄OH) were all of analytical purity and used without further purification.

Synthesis of Adsorbents

The steps involved in the synthesis of PANI-SiO₂ are illustrated in Scheme 1a. For preparation of adsorbents, the weight ratio of aniline and inorganic (SiO₂) was taken as 1 : 1. Aniline was adsorbed on nanoparticles in HCl (0.1 M) solution and sonicated 1 h for homogenous dispersion. Polymerization was initiated by dropwise addition of 0.1 mol/L APS in distilled water. The polymerization was carried out at a temperature of 5°C for a period of 24 h. The synthesized nanocomposite was isolated from the reaction mixture by filtration, washed with distilled water and acetone to remove oxidant and oligomers.

In a typical experiment, 50 mL of 1 M HCl solution was added to 1 mL of aniline and mixed for 15 min in an ice bath. 2.45 g APS was added to 10 mL of 1 M HCl solution. The resulted colorless solution was added to the first solution drop by drop. At first, the color of solution became light pink and after 24 h in an ice bath, it changed to dark green. The resulted solution is Emeraldine salt. Then it was filtered and washed with distilled water as well as acetone several times.

All final products were maintained in 50 mL of 1M NH₄OH at room temperature with stirring for 2 h. The precipitate was collected by filtration, washed with deionized water and dried under vacuum at 60°C for 24 h to obtain samples in emeraldine form [19, 20].

Adsorbent Characterization

The samples were also characterized by measuring the surface area. The gases (N₂ at 77 K and CO₂ at 273 K) were used for the adsorption and surface areas were calculated by Brunauer–Emmett–Teller BET method using Autosorb-6 Quantachrome Corporation [22, 23].

Point of zero charge (pzc) of three samples was determined using the method described by Rao et al. [24]. The adsorbent (100 mg) suspension was prepared in 50 mL solution of 10⁻³ M NaNO₃ and adjusted to various pH values using dilute NaOH and HNO₃ solu-

tions. After giving (or waiting) 1 h for equilibration, the initial pH value was measured. Then 1.0 g of NaNO₃ was added to each aliquot to bring final electrolyte concentration to 0.45 M. Final pH was measured after 1 h agitation. A plot of pH_{final-initial} versus pH_{final} was drawn.

Fourier transform infrared spectra were recorded using Bruker Alpha instrument. X-ray diffraction pattern were recorded by Bruker CCD-Apex with CuK_α radiation at 1.540 Å. A Hitachi U-3000 spectrophotometer was used for recording the UV-Vis spectra.

Electrochemical characterizations of samples were performed using cyclic voltammetry. A conventional one compartment three electrode electrochemical cell was used with a reference electrode (RHE) and a platinum wire as counter electrode. After mixing the samples with NMP solvent, 10 μL of the suspension was taken and transferred onto glassy carbon electrode (GC), the GC-modified samples were evaporated and dried by a red lamp. The GC-modified samples were transferred to the electrochemical cell containing 1 M perchloric acid solution [19, 20].

Phenol Adsorption Studies

The samples were dried at 60°C under vacuum for 24 h before adsorption. Then, 0.1 g of adsorbent was put in contact with 25 mL of an aqueous solution of Ph with concentration ranging from 10 to 1000 mg/L at 25°C and for 24 h. Each adsorption experiment was done twice.

The same adsorption experiments were repeated at 298 K. The equilibrium solute concentrations were measured by using the Unicam UV2-100 Double Beam Scanning UV-Vis Spectrometer λ = 270 nm for Ph. The adsorbed amount of phenol was calculated by the difference between the initial concentration and that after a time, according to the following equation:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{1000W},$$

where Q_t (mg/g) is the amount of Ph adsorbed on the adsorbent at time t , C_0 is the initial metal ion concentration (mg/L), C_t is the concentration of Ph in solution at time t (mg/L), V is the volume of Ph solution used (mL), and W is the weight of the adsorbent used (g).

In order to analyze the experimental data of phenol solutes adsorption from aqueous solutions the linear form of well-known Langmuir-Freundlich isotherm equation, taking into account the energetic heterogeneity of solids [25], was chosen:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_f C_m} + \frac{C_e}{Q_m},$$

where Q_e is the amount adsorbed (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L) as well as Q_m (mg/g) and K_f (L/mg) are Langmuir constants being Q_m the maximum adsorption capacity of adsorbent in a monolayer and K_f is related to the free energy of adsorption [25].

The essential properties for the Langmuir equation in terms of a dimensionless separation factor R_l are obtained by the following:

$$R_l = \frac{1}{1 + K_f C_0},$$

where C_0 (mg/L) is the highest initial concentration of adsorbate, and K_f (L/mg) is Langmuir constant.

The essential characteristics of the Langmuir isotherm can be expressed in terms of a dimensionless constant separation factor R_l . The value of R_l indicates the shape of the isotherm to be either unfavorable ($R_l > 1$), linear ($R_l = 1$), favorable ($0 < R_l < 1$), or irreversible ($R_l = 0$) [25].

The Freundlich model is often suggested for non-ideal sorption on heterogeneous surfaces and multi-layer sorption. The linear form of Freundlich isotherm is represented by:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e,$$

where Q_e is the amount adsorbed (mg/g), C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate (mg/L) as well as K_f (mg^{1-1/n}L^{1/n}g⁻¹) and n are the Freundlich constants characteristics of the system, corresponding to the adsorption capacity and the strength of adsorption, respectively.

In order to determine the adsorption kinetics of Ph, first-order and second-order kinetics models were checked. The first-order rate expression [26] is expressed as follows:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t),$$

where Q_e and Q_t are the amounts of Ph adsorbed onto the adsorbent (mg/g), respectively, at equilibrium and at time t and k_1 is the first-order rate constant (min⁻¹). After integration from $t = 0$ to t and from $Q_t = 0$ to Q_e , it becomes the Lagergren's rate equation:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t.$$

In most cases, the first-order equation of Lagergren wasn't applied well throughout the whole range of contact times and is generally applicable over the initial 20–30 min of the adsorption process.

A pseudo-second-order rate law expression was also used; the kinetic rate equation is expressed as [27]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2,$$

where k_2 is the second-order rate constant (g/mg min). At boundary conditions from $t = 0$ to t and from $Q_t = 0$ to Q_e , the rate law becomes

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t.$$

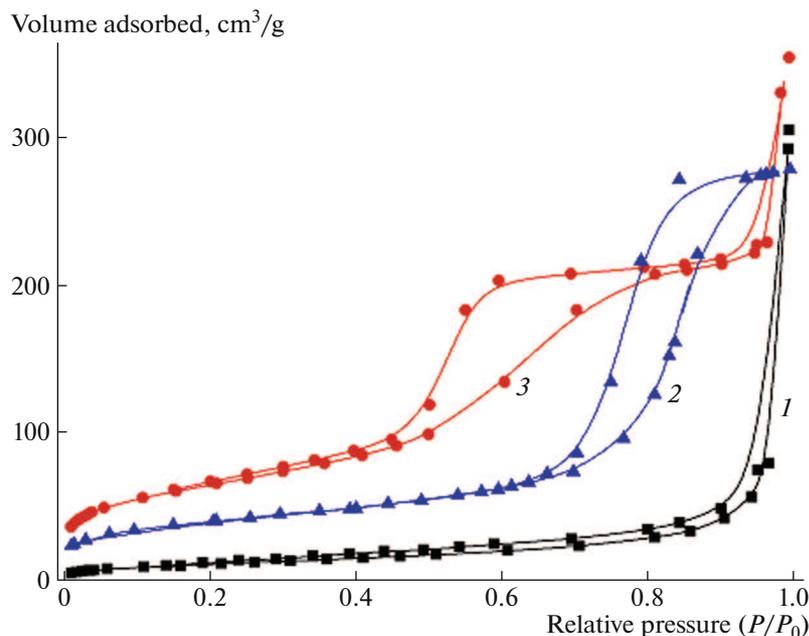


Fig. 1. (Color online) N₂ adsorption isotherms at 77 K of (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization Studies of Adsorbents

Figure 1 shows the nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K for SiO₂, PANI and PANI/SiO₂ samples; detailed data are listed in Table 1.

On the basis of the Brunauer, Deming, Deming, and Teller (BDDT) classification [28], the patterns of adsorption-desorption isotherms belong to a typical type II, indicating that the PANI should be still macroporous powders or powders with pore diameters larger than micropores. However, it should be noted that a small hysteresis loop evidenced at relative pressure of 0.50 (P/P_0) can be seen in PANI (Fig. 1), (P is the partial pressure of the adsorbate and the P_0 is adsorbent saturated vapor pressure).

The PANI/SiO₂ nanocomposite has behaved as a type IV adsorption, which possesses a distinct hysteresis loop [29]. It can be observed that the specific surface area decreases from 282.92 m²/g for SiO₂ to 231.85 m²/g for PANI/SiO₂ nanocomposite and at

41.20 m²/g for PANI. The mesopore volumes also decrease in the SiO₂ > PANI/SiO₂ > PANI samples.

The compositions of adsorbents were further confirmed by FTIR. The spectra of the adsorbent samples are presented in Fig. 2 showed the main characteristic bands at 1588 and 1500 cm⁻¹ attributed to the stretching mode of C=N and C=C, the bands at 1306 and 1235 cm⁻¹ indicating the C-N stretching mode of the benzenoid ring and the band at 1162–1100 cm⁻¹ assigned to a plane bending vibration of C-H mode which is found during protonation. In addition, for SiO₂ the broad band centered at around 3364 cm⁻¹ region is attributed to stretch the vibration of hydroxyl (-OH) group of silanol (Si-OH) in the SiO₂ and adsorbed water molecules on the surface of the SiO₂. The existence of Si-OH bond is supported by a weak and shoulder band centered at around 960 cm⁻¹, and the presence of adsorbed water molecules is supported by the absorption band centered at around 1750 cm⁻¹, which is attributed to bending vibration of the O-H bond. The Si-O-Si bond in the structural framework of the siloxane in the SiO₂ is indicated by two characteristic bands, associated with different vibration modes of the bond, i.e. the band centered at 1062 cm⁻¹ and the band centered at 795 cm⁻¹, which are attributed to symmetric bending of Si-O-Si bonds and asymmetric stretching vibration, respectively [30]. By comparing the peaks of PANI and PANI/SiO₂, it was observed that some peaks of nanocomposite were shifted due to the presence of SiO₂ nanoparticles in the PANI matrix. These changes indicate that an interaction exists between PANI molecules and nanoparticles. The peaks

Table 1. Textural characterization of PANI, SiO₂ and PANI/SiO₂

Samples	S_{BET} , m ² /g	$V_{\text{DR}}(\text{N}_2)$, cm ³ /g	V_{meso} , cm ³ /g
PANI	41.2	0.43	0.03
SiO ₂	282.9	2.27	0.19
PANI/SiO ₂	231.8	2.10	0.14

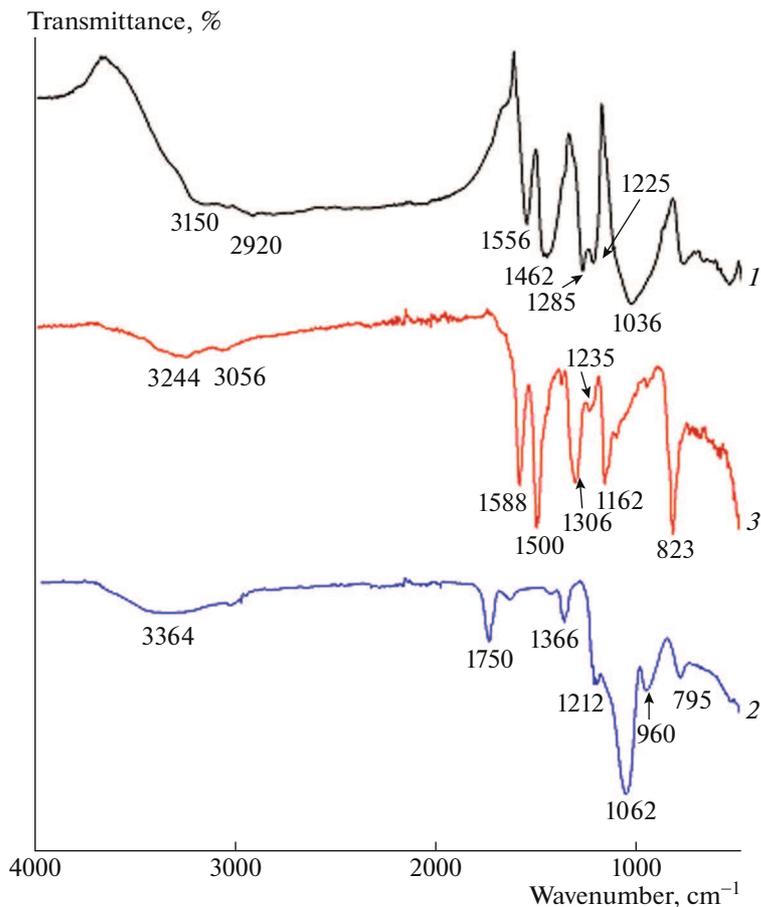


Fig. 2. (Color online) FTIR adsorption spectra of (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂.

were also observed in nanocomposite indicating interactions of nanoparticles with PANI chains.

The materials were analyzed by XRD and the results are shown in Fig. 3. The diffraction patterns of PANI/SiO₂ nanocomposite, SiO₂ and PANI are presented for comparison. Pure PANI shows two high intensity peaks at $2\theta = 8.08^\circ$ and 24.64° which are the characteristic peaks of typical semi-crystalline PANI [31]. In addition, XRD diffractogram of SiO₂ shows a broad peak in the range of $2\theta = 23.57^\circ$. This broad peak confirms the non-crystalline nature of silica gel and agrees with the reported JCPDS data (card no. 01-086-1561). On the other hand, a broad peak corresponding to PANI/SiO₂ sample indicates that the content of the well-ordered crystalline phase can be neglected. The main peak of PANI were shifted at $2\theta = 22.16^\circ$. It can be confirmed that the PANI/SiO₂ have a predominantly amorphous structure, which is a typical characteristic of PANI. These results point to the effect of SiO₂ nanoparticles on structural properties of PANI. This also indicates the advantageous property of well-defined adsorbents. We can observe in XRD data that PANI on silica is deprotonated more than the original PANI. This is also evidenced by

FTIR. This indicates that the silica gel itself appears to have an alkaline reaction.

The electrochemical characteristics of the synthetic PANI, PANI/SiO₂ and SiO₂ were studied by voltammetry as shown in Fig. 4. The cyclic voltammogram (CV) of the samples in 1M HClO₄ solution displays pairs of redox peaks (under the scanning rate of 50 mV/s). The first redox pair of PANI and PANI/SiO₂ were found to be at 0.46/0.28 V and 0.54/0.33 V respectively, that corresponds to the reversible transition between leucoemeraldine (reduced form of polyaniline) and emeraldine (half-oxidized form of the polymer) [32], the peak-to-peak potential separation (ΔE_p) for is 180 and 210 mV, consecutively. The second redox pair at 0.89/0.81 and 0.78/0.72 V, successively is ascribed to reversible transition between emeraldine and pernigraniline (fully oxidized form of the polymer) [33] and gives ΔE_p value of 80 and 60 mV, respectively. This confirms that the redox reaction of emeraldine/pernigraniline couple became more reversible on PANI/SiO₂ compared to PANI. On the other hand, the study also showed that SiO₂ is not electroactive.

The pH_{pzc} (point of zero charge) of PANI was 3.9, which implied the surfaces of PANI were positively

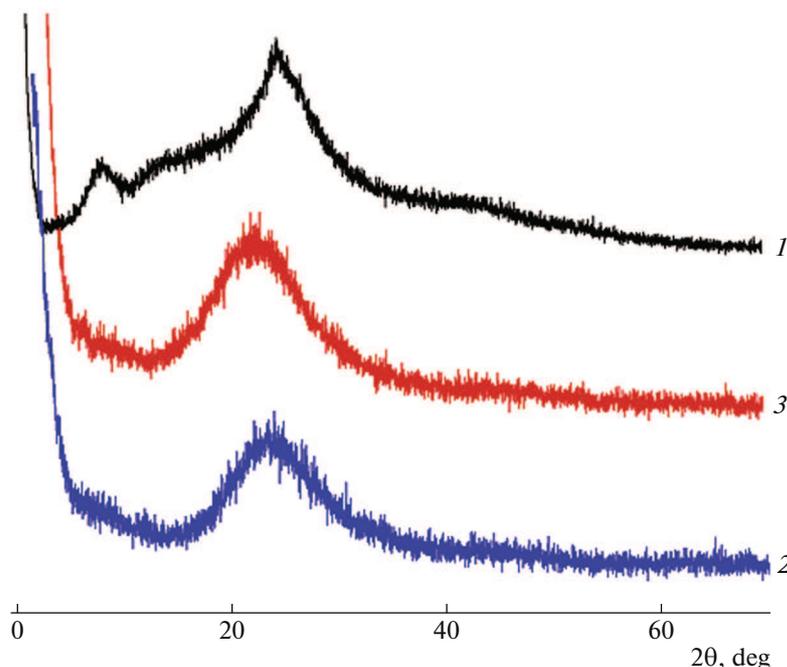


Fig. 3. (Color online) XRD diffraction patterns of (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂.

charged due to the protonation of polyaniline backbones at pH below 3.9. The pH_{pzc} value for PANI/SiO₂ nanocomposite is 4.2. This means that the PANI/SiO₂ has acidic nature below 4.2, basic nature above 4.2 and neutral at $pH = 4.2$. Finally, the pH_{pzc} of SiO₂ is nearly 2.3; when the solution pH is below 2.3, the nanoparticles own positive surface charges and when the solution of pH is higher than 2.3, the SiO₂ shows negative surface charges.

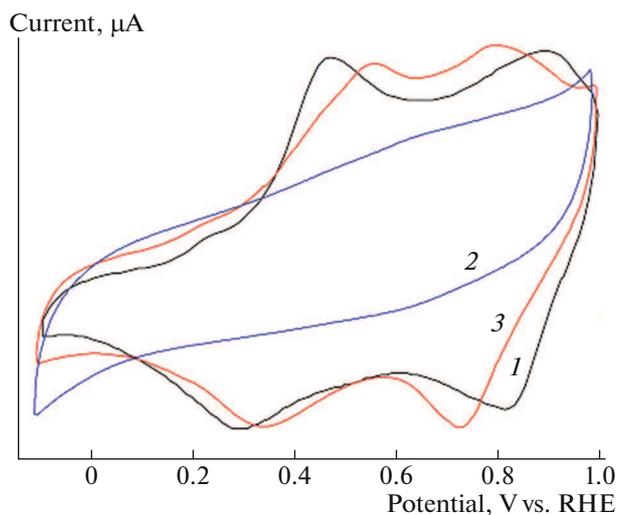


Fig. 4. (Color online) Cyclic voltammograms recorded for a graphite carbon Electrode covered by (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂ in 1 M HClO₄ solution. Scan rate 50 mV/s.

Effect of pH

pH plays an important role in controlling the surface charge with adsorbents [34, 35]. In addition, changes in pH may not only dope of chain PANI form, but, may also change charge properties of the adsorbent.

Figure 5 shows the adsorptions of Ph by PANI, PANI-SiO₂ and SiO₂ as a function of pH. We observe that the adsorption of Ph by PANI increases with increasing of pH at $pH < 2$ and then decreases. At low pH, an interaction between Ph negatively charged and positive surface charge of PANI chain produces an electrostatic phenomenon [9, 10]. With the increasing of pH, the positive charge content of PANI surfaces reduces. Therefore, electrostatic repulsions between adsorbent surfaces and adsorbate are reduced, furthermore. For SiO₂ adsorbent and in the pH range between from 1 to 7, the adsorption capacity increases from 9.98 mg/g at pH 1 to its maximum value 38.45 mg/g at a pH 7 then decrease steeply in the range of $pH > 7$ at value 1.28 mg/g.

PANI-SiO₂ shows that the removal ratio of Ph increases from 24.25 mg/g to 25.41 mg/g with the pH value from 1 to 2, and then decreases with the pH value from 2 to 7 (from 25.41 to 19.02 mg/g); finally, it gradually decreases at 6.65 mg/g with pH 9. At $pH < 2$, the PANI-SiO₂ adsorbents are positively charged. As a result, the strong electrostatic between adsorbents and adsorbate results in increases removal ratio, especially in the case of pH 2. For $pH > pH_{pzc}$, it is reasonable as the electrolyte charge will compete with negatively charged of the phenoxide ion for the same binding sites and will influence the interfacial potential of

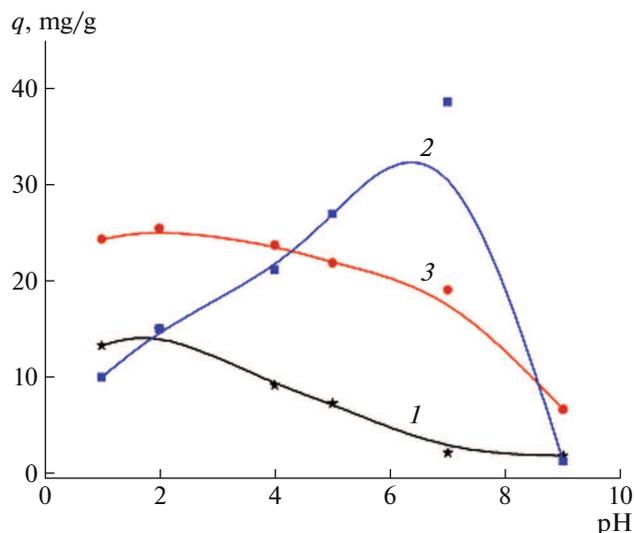


Fig. 5. (Color online) Effect of pH on Ph adsorption by (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂. Initial concentration of Ph = 500 mg/L, adsorption time = 24 h.

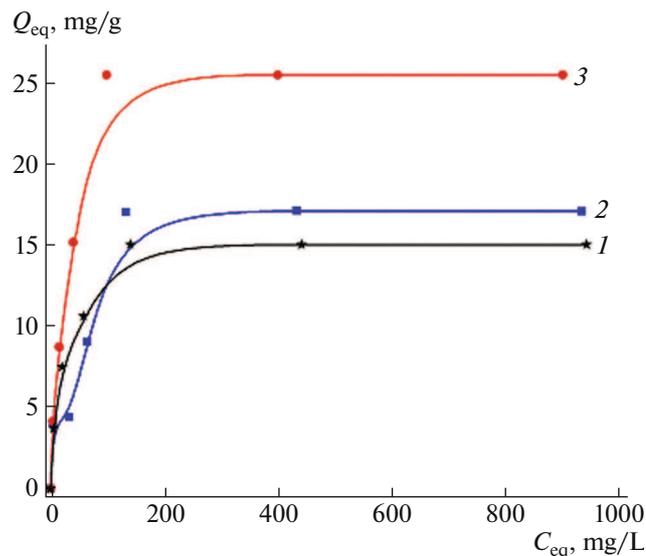


Fig. 6. (Color online) Ph adsorption isotherms by (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂ at pH = 2, T = 298 K, m = 0.1 g of adsorbent and equilibrium time 180 min.

adsorbate, which would in turn limit their transfer to the adsorbent surface [36].

In our case, mechanisms of Ph removal by adsorption were assigned to be complicated as they involve several possible interactions. The interactions include acid-base interactions, hydrogen bonding, ion exchange, complexation, precipitation, physical adsorption, and electrostatic interactions [37]. The electrostatic interaction is expected to be the dominant for the removal of Ph with PANI/SiO₂ at pH > 2, owing to the existence of NH⁺ centers of PANI chain.

It is well-known that the degree of ionization of a phenol depends on the pH of the aqueous medium. The phenoxide could lead to chemical interactions with the positively charged backbone of adsorbent (Scheme 1).

Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms describe the distribution of adsorbate between adsorbent and solution when adsorption process reaches the equilibrium, which are an important data to elucidate the adsorption mechanism. Adsorption isotherms of Ph on PANI, SiO₂ and PANI-SiO₂, are shown in Fig. 6. The adsorption amounts of Ph on PANI-SiO₂ increase sharply with the increasing of Ph concentration in the initial stages, which indicates that there are numerous readily accessible sites.

Adsorption amount of Ph on the PANI-SiO₂ are significantly higher than that of PANI and SiO₂ (25.41, 17.06 and 14.98 mg/g, respectively), suggesting that PANI on the surface of SiO₂ would contribute to the enhancement of Ph adsorption and increase the

adsorption rate. In this case we propose a possible mechanism for the adsorption of the Ph molecules as shown in Scheme 1b.

Effect of Contact Time

As demonstrated in Fig. 7a the amounts of Ph adsorbed on the adsorbents (PANI, SiO₂ and PANI-SiO₂) were increased with the increase in time up to 180 min at (14.98, 16.97 and 25.41 mg/g) respectively, and then became constant by further increase in contact time. Thus, an optimum contact time of 180 min was selected for further studies. The rate of Ph uptake is rapid at the beginning and within 180 min 88.01% removal is completed by PANI and 86.42% is completed by SiO₂ and 79.67% by PANI-SiO₂. These data indicated that the reasonable time for adsorption equilibrium was 180 min. The relationship between the amounts of residual Ph % as a function of stirring time is shown in Fig. 7b. It is obvious that the residual concentration decreases with increasing of the stirring time until 180 min for the three adsorbents. The values of R_L in the present investigation were found to be 0.03, 0.09, and 0.03 for PANI, SiO₂, and PANI-SiO₂, respectively.

The values of Langmuir and Freundlich parameters with the non-linear correlation coefficients R^2 are listed in Table 2. From the isotherm investigations and regression analysis, it was found that the equilibrium sorption data for three adsorbents samples were very best fitted with Langmuir models. The lower value of n obtained for PANI-SiO₂ is an indication of a more favorable adsorption process compared to SiO₂ nanoparticles (Table 2).

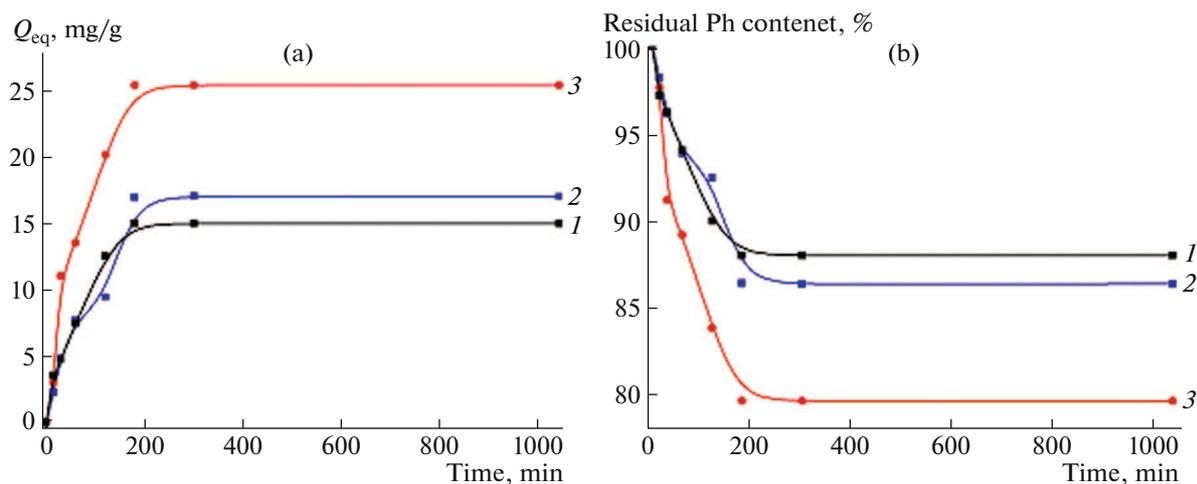


Fig. 7. (Color online) (a) Amount of Ph adsorbed with time and (b) amount of residual Ph% in function of time. (1) PANI, (2) SiO₂ and (3) PANI-SiO₂. Initial concentration of Ph = 500 mg/L in pH = 2.

Adsorption Kinetics

Kinetics is important for adsorption studies because it can predict the rate at which a pollutant is removed from aqueous solutions and provides valuable data for understanding the mechanism of sorption reactions. The equations describing sorption kinetics are usually classified into two main groups based on chemical reaction and diffusion models. These models assume the presence of free space or active sites on the surface of adsorbent. In the current study, two sorption kinetic equations (pseudo first order and pseudo second-order) were used. The calculated kinetic parameters for Ph sorption by PANI,

SiO₂ and PANI-SiO₂ are given in Table 3. It seems that, of the two kinetic equations tested, the pseudo-second-order model better described the kinetic data for Ph sorption by three samples, based on the correlation coefficient *R*². However, the pseudo-second model suggests that the adsorption depends on the adsorbate as well as adsorbent and involves chemisorptions process in addition to physisorption.

CONCLUSIONS

In this study, we prepared a PANI and PANI-SiO₂ successfully using an in-situ oxidation polymerization

Table 2. Langmuir and Freundlich coefficients obtained from the adsorption isotherms of Ph onto: PANI, SiO₂ and PANI-SiO₂ at 298 K and pH = 2

Adsorbents	Langmuir parameters				Freundlich parameters		
	<i>q_m</i> , mg/g	<i>K_L</i> , L/mg	<i>R_L</i>	<i>R</i> ²	<i>K_f</i> , mg ^{1-1/<i>n</i>} L ^{1/<i>n</i>} /g	<i>n</i>	<i>R</i> ²
PANI	14.98	0.06	0.03	0.999	3.03	1.46	0.854
SiO ₂	17.02	0.02	0.09	0.990	2.32	3.15	0.805
PANI-SiO ₂	25.41	0.05	0.03	0.999	3.57	2.99	0.856

Table 3. Comparison of the first- and second-order adsorption rate constants, for calculated (*q_{e,cal}*) and experimental (*q_{e,exp}*) values at 298 K, pH = 2 and Ph concentration is 500 mg/L

Adsorbents	<i>q_{e,exp}</i> , mg/g	First-order kinetic model			Second-order kinetic model		
		<i>k₁</i> , min ⁻¹	<i>q_{e,cal}</i> , mg/g	<i>R</i> ²	<i>k_{2,ads}</i> , g/mg min	<i>q_{e,cal}</i> , mg/g	<i>R</i> ²
PANI	14.98	0.0147	15.47	0.77	0.0014	15.79	0.99
SiO ₂	17.06	0.0066	15.85	0.93	0.0007	18.55	0.98
PANI-SiO ₂	25.41	0.0131	24.93	0.98	0.0007	27.10	0.99

method and investigated the applicability of the obtained sorbents (PANI, SiO₂, and PANI-SiO₂) for the removal of Ph from aqueous solution. PANI-SiO₂ showed excellent adsorption for Ph. The adsorption was a spontaneous process, and the mainly adsorption mechanism was physical one and attributed to SiO₂ surface and the aromatic rings which can form bonding interactions with the phenoxide ion. Hence, PANI-SiO₂ can be used as an effective sorbent for the simple and rapid removal of organic pollutants from water samples, and earn a great prospect in the removal of pollutants.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the General Management of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) Algeria. Prof. A. Benyoucef would like to thank Prof Emilia Morallon of Instituto Universitario de Materiales, Alicante University (Spain) for the analysis.

REFERENCES

- P. J. Collins, M. J. Kotterman, J. A. Field, and A. D. Dobson, *Appl. Environ. Microbiol.* **62**, 4563 (1996).
- A. Majcherczyk, C. Johannes, and A. Hüttermann, *Enzyme Microb. Technol.* **22**, 335 (1998).
- H. Ali, *Water, Air Soil Pollut.* **213**, 251 (2010).
- C. Janardanan and V. P. Vinisha, *Int. J. Adv. Chem.* **2**, 6 (2014).
- R. Ansari, *Russ. J. Electrochem.* **41**, 950 (2005).
- G. G. Wallace, G. M. Sprinks, L. K. Magure, and P. Teasdale, *Handbook of Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems*, 2nd ed. (CRC Press, New York, 2003).
- S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783 (2009).
- S. Palaniappan and A. John, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 732 (2008).
- A. Marican, V. C. Sánchez, A. John, V. F. Laurie, and L. S. Santos, *Food Chem.* **159**, 486 (2014).
- L. S. Santos, V. F. Laurie, J. Amalraj, V. C. Sánchez, and F. Nachtigall, US Patent No. 8927042 (2015).
- P. C. Ashley, M. J. Joseph, and P. V. Mohanan, *Food Chem.* **127**, 1808 (2011).
- The New Frontiers of Organic and Composite Nanotechnology*, Ed. by V. Erokhin, M. Ram, and Ö. Yavuz, (Elsevier, London, 2008), p. 143.
- M. Sivakumar and A. A. Gedanken, *Synth. Met.* **148**, 301 (2005).
- H. Zengin, W. Zhou, J. Jin, R. Czerw, J. D. W. Smith, and L. Echevoyen, *Adv. Mater.* **14**, 1480 (2002).
- N. Qingxin, P. Zengyuan, L. Dawei, Z. Huimin, H. Fenglin, C. Yibing, and W. Qufu, *Colloids Surf., A* **537**, 532 (2018).
- J. Stejskal and I. Sapurina, *Pure Appl. Chem.* **77**, 815 (2005).
- J. Stejskal, M. Trchová, S. Fedorova, I. Sapurina, and J. Zemek, *Langmuir* **19**, 3013 (2003).
- J. Stejskal, O. Quadrat, I. Sapurina, J. Zemek, A. Drelinkiewicz, M. HasikeIvo, and K. J. Prokeš, *Eur. Polym. J.* **38**, 631 (2002).
- S. Benyakhou, A. Belmokhtar, A. Zehhaf, and A. Benyoucef, *J. Mol. Struct.* **1150**, 580 (2017).
- F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, and A. Benyoucef, *Polym. Compos.* **38**, E254 (2017).
- S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, and E. Morallon, *Colloid Polym. Sci.* **294**, 1877 (2016).
- A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, S. Taleb, and E. Morallon, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **12**, 595 (2015).
- F. J. G. Mateos, I. Moulefera, J. M. Rosas, A. Benyoucef, J. R. Mirasol, and T. Cordero, *Catalysts* **7**, 308 (2017).
- V. S. Rao, K. S. Rao, M. N. Rao, and U. S. Bora, *Asian J. Biochem. Pharm. Res.* **2**, 567 (2011).
- M. Mekhloufi, A. Zehhaf, A. Benyoucef, C. Quijada, and E. Morallon, *Environ. Monit. Assess.* **185**, 10365 (2013).
- A. R. Kul and H. Koyunchu, *J. Hazard. Mater.* **179**, 332 (2010).
- Y. S. Ho and G. McKay, *Process Biochem.* **34**, 451 (1999).
- S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd ed. (Academic Press, London, 1982), pp. 3–12.
- C. G. V. Burgess, D. H. Everett, and S. Nuttall, *Pure Appl. Chem.* **61**, 1845 (1989).
- A. S. Kumar, H. Bhandari, C. Sharma, F. Khatoun, and S. K. Dhawan, *Polym. Int.* **62**, 1192 (2013).
- K. C. Sajjan, A. S. Roy, A. Parveen, and S. Khasim, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **25**, 1237 (2014).
- Y. G. Wang, H. Q. Li, and Y. Y. Xia, *Adv. Mater.* **18**, 2619 (2006).
- C. C. Hu and C. H. Chu, *Mater. Chem. Phys.* **65**, 329 (2000).
- M. Wawrzkiwicz and Z. Hubicki, *J. Hazard. Mater.* **164**, 502 (2009).
- D. Shao, J. Hu, C. Chen, G. Sheng, X. Ren, and X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **114**, 21524 (2010).
- J. Zhang, J. Han, M. Wang, and R. Guo, *J. Mater. Chem. A* **5**, 4058 (2017).
- I. Azni, *The Environmentalist* **23**, 329 (2003).