

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE-

N° D'ORDRE:
SERIE:

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

THÈSE

En vue de l'obtention

**DU DOCTORAT EN SCIENCES
EN GENIE DES PROCEDES**

Présenté Par

FOUZIA BELAIB Epouse NEKAA

' Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels'

- Jury -

Mr M. BENCHEIKH – LEHOCINE	Professeur, Université de Constantine	Président
Mr A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine	Rapporteur
Mr M. OMARI	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mme H. MOUSSER	Maître de Conférences, Université de Constantine	Examinatrice
Mr. D. BARKAT	Maître de Conférences, Université De Biskra	Examineur

.....17/...07...../2006

Remerciements

- *Avant tout je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a permis de mener à terme ce travail;*
- *Ma gratitude à mon encadreur Mr. A. H. MENIAI Professeur à l'université de Constantine, département de Chimie Industrielle, pour toute son aide, ses encouragements et ses conseils assez utiles et fructueux, qu'il n'a pas hésité à m'accorder et qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail. Qu'il reçoit l'expression de remerciements les plus sincères ;*
- *Je remercie aussi le président et les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.*
- *Je tiens aussi à remercier le Professeur Bencheikh Lehocine Mossaab qui m'a honorée en acceptant de présider le jury;*
- *Je remercie également le Professeur M Omari et le Docteur D. Barkat de l'université Mohamed Khider de Biskra ainsi que Mme Mousser Henia, Maître de conférences de l'Université de Constantine d'avoir accepté d'examiner mon travail ;*
- *J'exprime aussi ma reconnaissance au professeur M. Bacquet du Laboratoire de Chimie Organique et Moléculaire de Lille (France) pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire et me permettre de faire certaines analyses.*

- *Enfin, j'espère que ce travail soit la bonne expression de ma gratitude.*

SOMMAIRE

Liste des figures	(i)
Liste des Tableaux	(v)
Nomenclature	(vi)
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
1.1 Sources d'émission	
1.2 Toxicité des métaux lourds	6
1.3 La technique d'adsorption dans la dépollution des effluents liquides	8
13.1 Principe	
1.2.2 Aspects théoriques	
1.2.2a Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide	
1.2.2b Les modèles d'adsorption	10
1.3 Exemple d'applications industrielles de l'adsorption	13
1.3.1 Séparation gazeuse	
1.3.2 Séparation liquide	
1.3.3 Les principaux adsorbants industriels	13
1.3.4 Elimination des métaux lourds par adsorption sur supports naturels	14
1.4 La silice	16
1.4.1 Les différents types de silices	
1.4.2 Porosité de la silice	18
1.4.3 Structure et propriété de la silice poreuse	
1.4.3a Structure en masse	19
1.4.3b Structure de la surface	
1.5 L'adsorption de polymères	20
1.5.1 Caractéristiques générales des polymères aux interfaces	
1.5.1a Notions de segment de polymère et de pelote statistique	21

1.5.1b La région à l'interface solide /liquide	
1.5.1c La quantité adsorbée	22
1.5.2 Aspects structuraux de l'adsorption	
1.5.2a Aspects structuraux	
1.5.2b Aspects cinétiques	23
1.6 Aspects théoriques de l'adsorption de polymères	
1.7 Application de l'adsorption à l'enrobage de supports solides	24

CHAPITREII: ENROBAGE DES SUPPORTS SOLIDES PAR DES POLYMERES

CONDUCTEURS	25
2.1 Introduction	
2.2 Les gels de silice poreuse	
2.3 Les polymères conducteurs	26
2.3.1 Généralités	
2.3.2 Bref historique des polymères conducteurs	27
2.3.3Types de polymères conducteurs	28
2.3.3a polymères conducteurs électroniques	
2.3.3.3b Polymères conducteurs ioniques	29
2.3.4 Exemples de synthèse des polymères conducteurs	
2.3.4a Synthèse du polyacétylène	
2.3.4b Synthèse des poly (hétérocycles)	30
2.3.4c Synthèse de la polyaniline	
2.3.5 Problèmes liés à la synthèse des polymères conducteurs	31
2.3.6 Dopage des polymères conducteurs	
2.3.6a Mécanisme du dopage	
2.3.6b Techniques du dopage	32
2.3.6c Types des agents de dopage	33
2.3.6 Influence du dopage sur la conductivité	35
2.3.7 Application des polymères conducteurs	36
2.4 La polyaniline	
2.4.1 Généralités	

2.4.2 Dopage de la polyaniline	37
2.4.2a Dopage par oxydation	
2.4.2b Dopage par protonation	38
2.4.3 Synthèse de la polyaniline	
2.4.4 Propriétés et applications de la polyaniline	39
CHAPITRE III: PROCEDURES EXPERIMENTALES	41
3.1 Matériaux et produits chimiques	
3.1a Les supports solides	
3.1b Le polymère enrobant	42
3.1c Les cations métalliques	
3.2 Procédures expérimentales	
3.2.1 Enrobage des supports solides	
3.2.2 Elimination des cations métalliques par adsorption	44
3.3 Etude de l'effet de différents paramètres	46
3.3.1 L'effet du temps de contact	
3.3.2 L'effet du pH	
3.3.3 Effet de la vitesse d'agitation	47
3.4 Isotherme d'adsorption	
CHAPITRE IV: LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION	48
4.1 Les méthodes quantitatives	49
4.1.1 L'analyse thermogravimétriques (ATG)	
4.1.2 L'analyse élémentaire	
4.2 Les méthodes spectroscopiques	50
4.2.1 Etude en spectroscopie infrarouge	
4.2.1a Principe de base et instrumentation	
4.3 Techniques de caractérisation de la texture poreuse	51
4.3.1 Principe de base	52
4.3.2 Surface spécifique : Théorie de BET	53
4.3.3 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)	54
-Appareillage	

-Principe	
Préparation des échantillons	55
Formation d'image	
4.4 Résultats expérimentaux et interprétation	
4.4.1 Résultats expérimentaux de l'analyse thermogravimétrique ATG	
4.4.1a Résultats pour la silice	56
4.4.1b Résultats pour les noyaux d'olives	63
4.4.1c Résultats pour les coquilles d'arachides	
4.4.2 Résultats de l'analyse élémentaire	64
4.4.3 Résultats obtenus par BET	66
4.4.4 Résultats issus de la microscopie au balayage MEB	67
4.4.4a Résultats pour la silice	
-Structure des silices et supports	
-Agencement des particules élémentaire	
4.4.4b Résultats pour les coquilles d'arachides	72
4.4.5 Résultats d'analyse par infrarouge IR	
4.4.5a La silice vierge	75
4.4.5b La silice enrobée de polyaniline	
4.4.5c Les noyaux d'olive bruts	76
4.4.5d Les noyaux d'olives enrobés de polyaniline	78
4.4.5e Les coquilles d'arachides brutes	80
4.4.5f Les coquilles d'arachides enrobées de polyaniline	81
4.4.5g La polyaniline	83
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	85
5.1 Test des supports solides sans enrobage	
5.1.1 Gel de silice brut	
5.1.2 Olive brut	
5.1.3 coquilles d'arachides	
5.2 Test des supports solides enrobées	86
5.2.1 Elimination du cuivre par le gel de silice enrobé par la polyaniline	87
5.2.1a L'effet du temps de contact	

5.2.1b L'effet du pH	90
5.2.1c L'effet de la taille des particules	92
5.2.1d Effet de la concentration initiale	94
5.2.1e Effet de la vitesse d'agitation	97
5.2.1f Modélisation des isothermes d'adsorption	98
5.2.2 Elimination du cadmium par le gel de silice enrobé par la polyaniline	100
5.2.2a 1Effet du temps de contact	
5.2.2b Effet du pH sur la capacité d'adsorption	102
5.2.2c Effet de la vitesse d'agitation	104
5.2.2d Effet de la masse du support sur la rétention du cadmium	106
5.2.2e Effet de la nature du sel de cadmium utilisé	107
5.2.2f Effet de la concentration initiale	109
5.2.2g Isotherme d'adsorption	110
5.2.3 Elimination du zinc	111
5.2.3a L'effet du temps de contact	112
5.2.3b L'effet du pH	113
5.2.3c Effet de la vitesse d'agitation	115
5.2.3d Effet de la masse d'adsorbant	116
5.2.3e Effet de la concentration initiale	117
5.2.3f Isotherme d'adsorption	118
5.2.4 L'élimination du plomb	120
5.2.4a Le temps de contact	
5.2.4b Effet du pH	121
5.2.4c Effet de la vitesse d'agitation	123
5.2.4d Effet de la masse d'adsorbant	124
5.2.4e Effet de la concentration initiale	125
5.2.4f Isotherme d'adsorption obtenus avec les supports	127
CONCLUSION GENERALE	129
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	131

PRINCIPALES ABREVIATIONS UTILISEES

COMPOSES CHIMIQUES

PANI	: Polyaniline
Si	: Silice Brute

SYNTHESES

Si/Pani	:Silice brute enrobée de polyaniline
CCa/Pani polyaniline	: Coquilles de Cacahouète enrobée de polyaniline
NOlive/pani	:Noyaux d'olive enrobée de polyaniline

TECHNIQUES D'ANALYSES

A.A	: Spectroscopie d'absorption atomique
ATG	: Analyse Thermogravimétrique
IR	:Spectroscopie Infrarouge
MEB	:Microscopie Electronique à Balayage
RMN	:Résonance Magnétique Nucléaire

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Couche double : évolution du potentiel en fonction de l'éloignement de la paroi (modèle de Stern)

Figure 1.2 Variation des forces de Coulomb (C), des forces de London-Van der Waals (L) et de leur résultante (R) en fonction de leur distance (d) de la distance de l'interface

Figure 3.1 Schéma général de la préparation du composite colloïdal gel de silice / polyaniline

Figure 3.2: Mode opératoire des tests de dépollution en mode batch

Figure 4 .1a: Thermogrammes pour le gel de silice

Figure 4 .1b: Thermogrammes pour les noyaux d'olives

Figure 4 .1c: Thermogrammes pour les coquilles d'arachides

Figure 4.2a : Planche de photographies des supports (MEB) pour gel de silice

Figure 4.2b : Planche de photographies des supports (MEB) pour les coquilles d'arachides

Figure 4.3a : Spectre Infrarouge pour le gel de silice

Figure 4.3b : Spectre Infrarouge pour les noyaux d'olives

Figure 4.3c : Spectre Infrarouge pour les coquilles d'arachides

Figure 4.3d : Spectre Infrarouge pour la polyaniline

Figure 5.1 Test des supports solides bruts a) gel de silice, b) noyaux d'olive, c) coquilles d'arachides brutes pour la rétention des cations de cuivre (conditions: $Co = 10 \text{ mg/l}$, $t = 120 \text{ min}$, $pH = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ g/l}$.)

Figure 5.2a: Les différents types de silanols et les siloxanes existant sur la surface du silice

Figure 5.2b : Structure simplifiée du PANi

Figure 5.2c : les formes de la polyaniline

Figure 5.3: L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre par les supports enrobés par la polyaniline : a) par le gel de silice; b) par les noyaux d'olives; c) par les coquilles d'arachides; (Conditions: $C_0 = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l)

Figure 5.4: L'effet du pH sur la rétention du Cuivre par les trois supports enrobés de polyaniline: a) gel de silice ($d = 63-200$ μm); b) noyaux d'olives ($d = 0.315$ mm); coquilles d'arachides ($d = 0.315$ mm); (Conditions : $C_0 = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l, $V=600$ tr/min)

Figure 5.5 : L'influence de la taille des particules sur l'adsorption du cuivre par le gel de silice enrobé par le polyaniline (Conditions : $C_0 = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l, $V = 600$ tr/min).

Figure 5.6 : L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; les c) coquilles d'arachide enrobées par le polyaniline (Conditions : $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l, $V = 600$ tr/min).

Figure 5.7 : L'influence de la concentration initiale sur les capacités maximales de rétention du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; les c) coquilles d'arachide enrobées par le polyaniline.

Figure 5.8 : L'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline (Conditions : $C_0 = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l).

Figure 5.9 Isotherme d'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline

Figure 5.10 Cinétique d'adsorption à $pH=6$ a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10$ mg/l, $pH\approx 6$, $V=600$ tr/min.

Figure 5.11: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10$ mg/l, $V=600$ tr/min. $t=120$ min

Figure 5.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions: $C_0=10$ mg/l, $pH\approx 6$, $T=20^\circ C$

Figure 5.13 : L'effet de la masse du support sur la rétention du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10$ mg/l, $T=20^\circ C$, $V=600$ tr/min, $pH \approx 6$

Figure 5.14 : Effet de la nature du sel de cadmium sur les cinétique d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{ tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

Figure 5.15: L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tpm}$, $T=20^\circ\text{C}$. (Conditions: $t = 120\text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10\text{ g/l}$, $V = 600\text{ tr/min}$).

Figure 5.16 : Isothermes d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

Figure 5.17: Effet du temps de contact sur l'élimination du zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

Figure 5.18 : L'effet du pH sur le rétention du Zinc sur a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

Figure 5.19 : L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

Figure 5.20 : L'effet de la masse d'adsorbant sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.21: L'effet de la concentration initiale sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.22: Isotherme d'adsorption du zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : Conditions : $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

Figure 5.23 L'effet du temps de contact sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions: $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.24 L'effet du pH sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.25 L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_o = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.26 : L'effet de la masse d'adsorbant sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_o = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.27: L'effet de la concentration initiale du plomb sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_o = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

Figure 5.28: Isotherme d'adsorption du plomb pour : a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions : $t=120\text{min}$, $\text{pH}=6$, $V=600\text{ tr/min.}$, 20°C

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : les agents de dopage pour les polymères

Tableau 4.1a Enrobage de la silice par de la polyaniline

Tableau 4.1b Enrobage des coquilles d'olives par la polyaniline

Tableau 4.1c Enrobage des coquilles d'arachides par la polyaniline

Tableau 4.2 Analyse élémentaire des supports solides

Tableau 4.3 Résultats de BET

Tableau 4.4 Attributions des bandes IR de la silice vierge utilisée

Tableau 4.5 Attributions des bandes IR de la silice enrobée de polyaniline

Tableau 4.6 Attributions des bandes IR des noyaux d'olives bruts

Tableau 4.7 Attributions des bandes IR des noyaux d'olive enrobés de polyaniline

Tableau 4.8 Bandes IR des coquilles d'arachides bruts

Tableau 4.9 Attributions des bandes IR des Coquilles d'arachides enrobées de polyaniline

Tableau 4.10 Attributions des bandes IR de la polyaniline

Tableau 5.1 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Tableau 5.2 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Tableau 5.3 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Tableau 5.4 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

NOMENCLATURE

Co: Concentration initiale de l'adsorbant pour un système adsorbant/adsorbé/solvant (mg/l)

Ce: C_e la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l)

q: Quantité de métal adsorbé par gramme de support exprimé en mg de métal par gramme de support (mg/g)

q_e: Quantité de métal adsorbé par gramme de support à l'équilibre exprimé en mg de métal par gramme de support. (mg/g)

S_{spé}: Surface spécifique (m^2/g)

R_p: Rayon moyen des pores ($Å$)

V_p: Volume poreux (cm^3/g)

d: distance entre particules

V le volume de la solution (l)

m la masse de l'adsorbant (g)

x quantité du soluté adsorbée en mg.

V_m la capacité de la monocouche à la saturation (mg/g) Eqn 1.3,

K la constante d'équilibre (ml/mg). Eqn 1.3

E la chaleur d'adsorption

K_f la constante de Freundlich

$\frac{1}{n}$ L'intensité de sorption, C_e la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/l) .

D_p le diamètre moyen des pores

Γ La quantité absorbée est la quantité totale de polymère en mg de polymère absorbé par g (ou par m^2) de substrat.

N_{sup} pourcentages d'azote dans le support

N_{poly} pourcentages d'azote dans la polyaniline

P_0 étant la pression de vapeur saturante

P pressions partielles

T : Température du système

X les quantités de gaz adsorbé sous la pression P

X_m les quantités de gaz adsorbé correspondante à la formation de la monocouche,

C la constante de BET caractéristique du système gaz-solide

N le nombre d'Avogadro ($6.026 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$) Eqn 4.3

A_{cs} : surface occupée par une molécule de gaz (m^2) Eqn 4.3

Ma la masse molaire du gaz ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Eqn 4.3

m la masse de l'échantillon (g) Eqn 4.4.

m_1 la masse d'eau physisorbée à la surface de la silice.

m_2 la masse d'eau perdue par déshydroxylation des fonctions silanols Eqn 4.5

m_3 la masse finale de silice récupérée dans le creuset après analyse ;

m_p la masse de polymère déposé sur la silice

h en (Å) épaisseur du film Eqn. 4.6

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux, etc. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels.

Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent ceci a encouragé des travaux de recherche concernés par le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Cette étude s'inscrit justement dans cette perspective.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner la possibilité d'altérer les propriétés de surface de certains supports solides afin d'améliorer leur capacité d'adsorption et de les tester macroscopiquement. Le moyen utilisé pour atteindre ce but est l'enrobage à l'aide de polymères conducteurs, afin de synthétiser de nouveaux supports solides pouvant être très efficaces comme adsorbants.

Le choix du solide et du polymère doit être guidé par l'aboutissement à un composite solide minéral/polymère qui possède d'une part une bonne résistance mécanique et chimique pour une utilisation en continu et d'autre part des groupements fonctionnels capables de complexer ces métaux.

L'un des supports solides considérés dans cette étude est de la silice. Elle est testée par rapport à ses capacités de rétention des métaux lourds en solutions aqueuses. Le polymère enrobant est de la polyaniline. Son choix a été influencé par le fait qu'elle a déjà fait l'objet d'une étude entrant dans le cadre du Magister soutenu par la même thésarde [1] et a été aussi principalement guidé par les facteurs suivants :

- Elle possède des groupements fonctionnels permettant la modification chimique de sa surface ;
- Elle a une bonne résistance mécanique pour conserver ses caractéristiques physico-chimiques au fil des tests de dépollution des eaux.

Alternativement, à la silice, des matériaux naturels qui sont disponibles en abondance et qui à priori n'ont pas une utilité évidente, ont aussi été soumis à la technique d'enrobage afin d'examiner l'effet sur leurs propriétés de surface. A titre d'exemple, les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides ont été choisis dans ce travail.

Par conséquent, le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la silice en décrivant ses différentes formes et variétés, naturelles ou synthétiques. Ensuite une revue bibliographique concernant la technique d'adsorption est présentée. Finalement l'utilisation des polymères, comme moyen d'altérer les propriétés de surface de certains solides comme la silice ou autres, est aussi montrée. Dans cette partie l'utilisation de certains matériaux naturels comme supports d'adsorption, est aussi discutée

Le deuxième chapitre décrit la technique d'enrobage par les polymères conducteurs afin d'améliorer les propriétés de surface des supports solides tels que la silice ou autres. La nature des polymères conducteurs est aussi discutée dans ce chapitre.

Le troisième chapitre décrit les procédures expérimentales concernant d'abord l'enrobage de la silice et matériaux naturels tels que les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides, par la polyaniline et ensuite celles suivies pour l'élimination de cations métalliques en solution. La nature et les propriétés des matériaux ainsi que les caractéristiques de l'équipement utilisé, sont aussi données dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre présente les techniques de caractérisation physico-chimiques nécessaires des polymères obtenus de par leur structure assez complexe. Ce chapitre rapporte aussi les résultats obtenus concernant les caractérisations qui, selon les moyens, ont pu être réalisées au cours de cette étude.

Le cinquième chapitre présente tous les résultats, expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion;

Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des recommandations futures pour une éventuelle amélioration.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La présence des métaux lourds dans un grand nombre de rejets, particulièrement liquides, en quantités très variables, constitue un souci majeur pour les pouvoirs publics de par les conséquences néfastes pouvant avoir lieu sur l'environnement, principalement, pour les deux raisons suivantes :

- Leur grande variété et le grand nombre de combinaisons chimiques auxquelles ils peuvent participer ;
- Les effets toxiques dans lesquels ils peuvent être impliqués.

Par conséquent un grand nombre de travaux, ont été accomplis concernant les méthodes d'élimination et de récupération de ces espèces métalliques présentes dans les déchets et boues issus du traitement des effluents [2]. Donc avant de décrire et discuter l'adsorption qui est l'objet de ce travail et qui est une des ces techniques d'élimination des métaux lourds assez fiable, il est nécessaire d'énumérer et de discuter les principales sources émettrices de ces espèces polluantes ainsi que les impacts qu'elles peuvent présenter.

1.1 Sources d'émission

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols [3]. Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Par exemple, on estime le gisement de mercure à 300 milliards de tonnes dont 99 % se trouvent dans les sédiments océaniques.

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et diffusent par le biais de l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche,

puisque'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, même de très loin (le cas du plomb dans les glaces polaires).

En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables dans un climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement. Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique, tandis que l'autre sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau [3].

Les gisements naturels enfouis dans les roches deviennent accessibles et potentiellement contaminant selon les quatre situations suivantes:

- L'exploitation (les mines) et l'utilisation;
- L'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments ;
- Les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais est aujourd'hui l'une des plus fréquentes;
- Enfin les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère.

Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère terre, air, océan. Les échanges sont permanents et se chiffrent par milliers ou centaines de milliers de tonnes. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique.

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, voitures, etc.).

Différents métaux sont considérés dans cette étude, tels que le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb. Ils sont tous potentiellement toxiques à des concentrations différentes.

Le cuivre est un métal largement utilisé, dans diverses activités telles que la fabrication des tissus, des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries, etc. [4], donnant lieu à l'existence de beaucoup de sources réelles ou potentielles de pollution. Il peut aussi être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons,

les noix, et le chocolat, comme il peut être aussi présent dans l'eau et les boissons. Ceci, en plus du fait que chaque jour, une personne peut être en contact des objets qui renferment du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine, etc.), et peut digérer environ 2 mg de cuivre par jour, à partir de ces différentes sources variées.

L'autre exemple de métal lourd considéré est celui du plomb qui est un constituant majeur largement répandu sur la croûte terrestre, à des teneurs de l'ordre de 13 ppm [5]. Le minerai le plus important du plomb est la galène (PbS). Parmi les autres minerais, on peut citer l'anglésite (PbSO₄), la cérussite (PbCO₃) et la pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl), qui sont aussi les plus courants.

Dans les eaux naturelles, le plomb se trouve à l'état de traces. Il revêt différentes formes : Pb²⁺, PbCl⁺, PbCl₂, PbCl₃⁻, PbOH⁺, PbCO₃, PbS, Pb(OH)₂, PbO₂ [6]. On trouve le plomb dans l'eau de mer à des teneurs de l'ordre de 3.10⁻⁵ ppm, mais dans les zones côtières les eaux situées en surface peuvent renfermer 10 fois plus. La quantité de plomb introduite dans les océans à partir des cours d'eau a été estimée à environ 17000 tonnes /an.

Les eaux de pluie peuvent présenter des teneurs plus importantes de 5.10⁻³ ppm de plomb. Généralement les eaux de surface non contaminées contiennent jusqu'à 1.10⁻² ppm de plomb. Cependant la circulation routière peut avoir un caractère significatif sur ces dernières où on peut trouver des teneurs de 1.10⁻¹ à 2.10⁻¹ aux abords d'une autoroute, avec des dépôts de plomb allant de 100 à 1000 µg/m² par jour.

L'emploi du plomb dans les carburants comme antidétonant (mais également dans la fusion de minerais, dans l'utilisation de combustion fossile, etc.) entraîne la formation d'aérosols plombifères qui constituent actuellement la principale source de plomb dans l'hydrosphère. La majorité du plomb véhiculé par les eaux de surface se retrouve dans les sédiments.

Des concentrations de plomb plus élevées peuvent avoir lieu dans le cas de certaines industries telles que l'industrie de traitement de surface, de galvanoplastie, etc. Les tuyauteries contenant du plomb sont aussi des causes de pollution des eaux. Le passage d'eaux agressives, peu minéralisées et légèrement acides ne forme pas de revêtement protecteur (par dépôt de sulfates et de carbonates, dans le cas des eaux minéralisées) mais entraîne le métal.

1.2 Toxicité des métaux lourds

Les métaux, en particulier ceux dénommés métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques [7]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions de métaux

lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [2].

Par exemple, le cuivre est nécessaire pour la vie humaine comme pour la santé, mais comme tous les autres métaux lourds il est potentiellement toxique car l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne une augmentation du cancer des poumons [8]. Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire [9]. Il entraîne la détérioration des globules rouges des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques : ce sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre.

Pour le plomb, son action toxique était déjà bien connue des Romains. En effet, depuis l'antiquité, le plomb est largement utilisé dans les poteries vernissées et dans la fabrication des tuyauteries de distribution d'eau d'où de nombreuses intoxications d'origine hydrique comme le saturnisme. Toutefois l'intoxication chronique, de loin la plus fréquente, a essentiellement une origine professionnelle, l'intoxication alimentaire est beaucoup plus rare.

L'intoxication plombique se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations pathologiques variées. Les femmes enceintes, les nouveaux-nés, les enfants sont les groupes les plus vulnérables et les plus sensibles à l'action toxique du plomb.

Le danger n'est pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques. Le plomb se fixe en particulier sur le squelette, où il est en étroite dépendance avec le métabolisme calcique.

En agriculture, même si certaines variétés de plantes ont une grande tolérance pour le plomb qu'elles concentrent à partir du sol, certaines espèces peuvent voir leur croissance et leur photosynthèse ralenties, voire empêchées.

La teneur en plomb fixée pour les eau superficielles destinées à la production d'eau alimentaire est de 0.05 ppm, tandis que celle dans les rejets d'eaux usées elle est de 0.5 ppm [10]. Pour l'adulte la dose hebdomadaire tolérable est de 3 mg, selon les recommandations de L'OMS.

A travers ces deux exemples, l'application des réglementations fixant les teneurs limitées et tolérables en métaux lourds, dans les effluents liquides, a donné lieu au développement de diverses

techniques et méthodes pour pouvoir respecter et se conformer à ces restrictions imposées. Plusieurs procédés existent et où les plus importants sont présentés brièvement, surtout ceux les plus utilisées à l'échelle industrielle tels que les procédés de transfert : liquide-liquide, biologiques et liquide-solide [2].

1.3 La technique d'adsorption dans la dépollution des effluents liquides

Il est peut être important et utile de décrire et discuter d'abord la technique d'adsorption, particulièrement en traitement des eaux, indépendamment du type de support solide considéré, silice, matériaux naturels ou autres.

1.3.1 Principe

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (absorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique.

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van der Waals et de Coulomb. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [10]. L'adsorption est donc un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un fluide (gaz ou liquide) [11].

1.2.2 Aspects théoriques

1.2.2a Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide

En général, la surface d'une particule porte des charges provenant de la dissociation des sites ioniques ou de l'adsorption. Ces charges sont compensées dans la solution par accumulation des petits ions de signe opposés et l'ensemble constitue la couche double diffuse. Par exemple dans l'eau, les matières en suspension portent généralement des charges négatives [12], dites primaires, et qui attirent à leur tour des ions négatifs accompagnés d'une faible quantité d'ions [13].

La figure 1.1 représente la couche double décomposée en couche fixe et couche diffuse, selon le modèle de Stern, et la variation de potentiel correspondant. Ces charges induisent des

forces de répulsion (forces de coulomb) entre les particules et sont un élément de stabilisation de l'état dispersé.

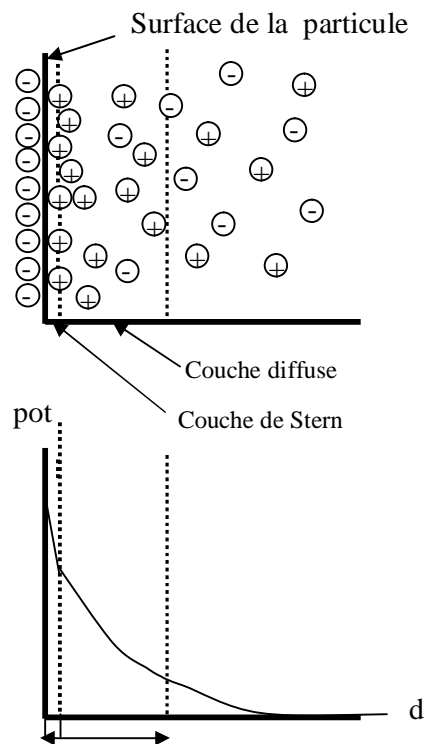


Figure 1.1 Couche double : évolution du potentiel en fonction de l'éloignement de la paroi (modèle de Stern)

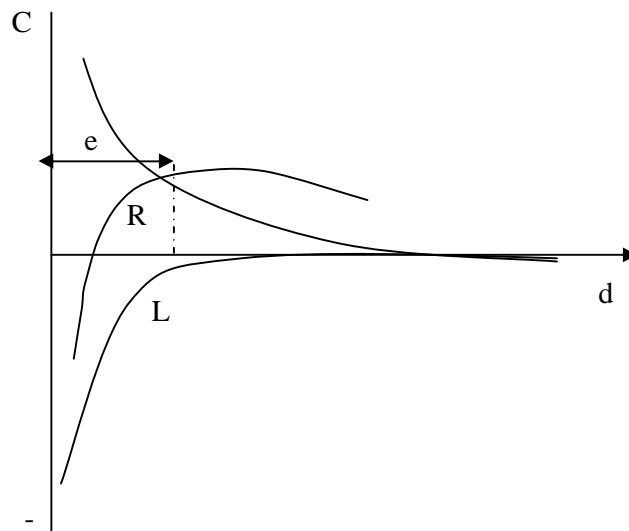


Figure 1.2 Variation des forces de Coulomb (C), des forces de London-Van der Waals (L) et de leur résultante (R) en fonction de leur distance (d) de la distance de l'interface

Ces forces répulsives de coulomb sont, en partie, compensées par des forces d'attraction de London-Van der Waals qui n'interviennent effectivement qu'à de très faibles distances [12].

La figure 1.2 schématise la variation des forces d'interaction en fonction de la distance à l'interface. La courbe R, résultant des forces attractives et répulsives, montre donc que, si deux particules parviennent à se rapprocher à une distance inférieure à un seuil e , l'énergie attractive devient dominante et les particules s'agglomèrent.

1.2.2b Les modèles d'adsorption

- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant. Elle dépend des caractéristiques de l'adsorbant. La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante [13] :

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

avec q la capacité d'adsorption (mg/g), C_0 La concentration initiale de l'adsorbant (mg/l), C_e la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l), V le volume de la solution (l) et m la masse de l'adsorbant (g).

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit:

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m²/g, caractéristique d'une très forte micro porosité ;
- La nature physico-chimique de la surface: la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant;
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.

- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

Les caractéristiques de l'adsorbat conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, etc. La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption [14].

- Isothermes d'adsorption

La performance d'un adsorbant dépend dans une très large mesure de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en solution dans la phase fluide. Le plus souvent la courbe d'équilibre correspond à une température spécifique, appelée isotherme d'adsorption [15].

De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

- **Isotherme d'adsorption de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir est utilisée pour décrire le phénomène de sorption observé. Elle est appliquée pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [8] et est basée sur les hypothèses suivantes :

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée ;
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (énergie d'adsorption constante) [15].

Pour un seul soluté l'équation de l'isotherme est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{V_m K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.2)$$

d'où la forme linéaire correspondante suivante:

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{K V_m} + \frac{C_e}{V_m} \quad (1.3)$$

avec C_e la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/l), $\frac{x}{m}$: la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g), m la masse d'adsorbant (g), V_m la capacité de la monocouche à la saturation (mg/g), K la constante d'équilibre (ml/mg). Cette dernière est liée à la chaleur d'adsorption par l'équation :

$$K = K_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (1.4)$$

Avec E la chaleur d'adsorption.

Graphiquement, la forme linéaire de l'isotherme permet d'obtenir les valeurs de V_m et K .

- Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est un modèle empirique utilisé pour décrire l'adsorption dans des systèmes aqueux. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

La forme linéaire correspondante peut être écrite comme suit :

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.6)$$

avec $\frac{x}{m}$ la quantité de substance adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g), K_f la constante de Freundlich, c'est la mesure de la capacité d'adsorption $\left(\frac{mg}{g} \left(\frac{mg}{ml}\right)^n\right)$, $\frac{1}{n}$ l'intensité de sorption, C_e la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/l).

Le tracé de la droite $\ln\left(\frac{x}{m}\right)$ en fonction de $\ln(C_e)$ permet d'avoir $\frac{1}{n}$ et K_f .

- Isotherme d'adsorption de Brunauer Emmet et Teller (BET)

Le point de départ est la généralisation des hypothèses admises pour le modèle B.E.T. en multicouches et dont les principales sont les suivantes :

- L'adsorption se produit sur des centres d'adsorption déterminés, dont on ne connaît pas la nature physique. On considère que chaque centre d'adsorption peut fixer seulement une molécule de gaz et on suppose de plus, que la surface ne contient qu'une seule sorte déterminée de centres d'adsorption caractérisée par une chaleur d'adsorption uniforme. Les sites d'adsorption sont identiques et la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement.

- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles, c'est à dire que la solidité du lien d'une molécule donnée avec un centre donné n'est conditionnée que par la nature de la molécule, et de la nature du centre, et ne dépend pas de la présence ou de l'absence de molécules sur les centres voisins.

L'isotherme de B.E.T a peu d'application, surtout en phase aqueuse, comparativement à celles plus utilisables de Langmuir et de Freundlich [14].

1.3 Exemples d'applications industrielles de l'adsorption

1.3.1 Séparation gazeuse

Un certain nombre d'applications assez importantes peuvent être citées dans cette catégorie telles que le séchage d'air ou de gaz, la purification des gaz, la récupération des solvants, le fractionnement de mélange d'hydrocarbures, etc.

1.3.2 Séparation liquide

Pour ce cas sont citées la décoloration des produits pétrolier et des solutions alimentaires, l'élimination de traces d'eau dans les essences, la purification des liquides, etc. et tous les types de mise en contact fluide- solide peuvent être envisagés pour l'adsorption [16].

Quelques règles générales influençant le processus de l'adsorption peuvent être formulées et peuvent s'avérer très utiles dans la sélection du système soluté-adsorbant. A titre d'exemples on peut citer:

- les gaz facilement condensables qui s'adsorbent plus facilement;
- L'adsorption augmente avec la température critique du soluté;
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant;
- une substance adsorbée préférentiellement déplace le soluté précédemment adsorbé [17];
- l'adsorption diminue lorsque la solubilité du soluté augmente ;
- les chaînes carbonées ramifiées sont généralement mieux adsorbées que les chaînes carbonées linéaires et la solubilité diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente ;
- les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, les molécules non dissociées seront donc mieux adsorbées ;
- les molécules peu polaires sont plus facilement adsorbables [10].

1.3.3 Les principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l'échelle industrielle et à titre d'illustration on peut citer certains tels que:

- Les charbons actifs: à base de carbone, préparés à haute température, utilisés pour la régénération des solvant, la purification de CO₂ et des gaz industriels [16].
- L'alumine (Al₂O₃, nH₂O): l'alumine est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) [17].
- Le gel de silice (SiO₂, nH₂O): on obtient un gel de silice en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Le produit final se présente sous forme de grains translucides.
- Le tamis moléculaire: préparé par traitement thermique des alumino-silicates de sodium ou de calcium, qui possèdent une structure cristalline et se caractérisent par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores [16].

D'une façon générale, les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critère tel que:

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité
- Sélectivité élevée ;
- Résistance physique ;
- Aptitude à être régénéré ;
- Prix peu élevé.

1.3.4 Elimination des métaux lourds par adsorption sur supports naturels

La littérature concernant l'élimination des métaux lourds de l'eau est très variée. La majorité des travaux ont pour objectif d'exploiter et/ou d'explorer des matériaux naturelles peu coûteux et les utiliser comme adsorbants afin d'éliminer ces espèces métalliques de l'eau.

Par exemple dans [18], les résultats obtenus lors de l'utilisation de sciure d'épicéa comme support adsorbant pour l'élimination de cations métalliques polluants ou toxiques (cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc) contenus dans les eaux, sont présentés. Cette utilisation pourrait constituer une valorisation pour le déchet de l'industrie forestière qu'est la sciure. L'élimination des métaux est envisagée individuellement et en mélange, en régime discontinu et en régime dynamique et des capacités d'adsorptions expérimentales sont précisées. L'influence de certains paramètres (pH, présence de co-cations) sur l'élimination rapide du cation métallique est évaluée.

L'étude du mécanisme révèle que la fixation du cation métallique sur la sciure brute est basée sur l'échange d'ions avec les cations contenus naturellement dans cette matière, parmi lesquels le calcium joue un rôle prépondérant. La désorption du métal préalablement fixé est possible et le recyclage du matériau adsorbant est démontré par l'étude de son comportement sur

plusieurs cycles de fixation-régénération. Ce travail décrit également la modification chimique d'un composant du bois, la cellulose, étape préalable au greffage, ainsi que la synthèse de sciures greffées avec des molécules aux fonctions échangeuses d'ions (acides carboxyliques ou sulfoniques) par amination réductrice de la cellulose oxydée (cellulose dialdéhyde). Enfin, le travail montre que la modification chimique et les greffages de la sciure ne changent pas le mécanisme d'élimination et que les capacités de certaines sciures greffées obtenues sont sensiblement augmentées suivant la molécule greffée et les conditions opératoires employées lors de la synthèse.

Dans [19] la sciure de pin a été employée comme adsorbant pour l'élimination des ions de cuivre Cu(II) obtenu à partir de son sel le sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) à différentes concentrations, températures, et pH. Les résultats ont montré qu'approximativement 65–81% des ions de Cu (II) dans la solution pourraient être adsorbés sur la sciure. Le pourcentage d'adsorption de Cu (II) sur la sciure augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

Les études cinétiques montrent que le processus de sorption suit le modèle cinétique réversible du premier ordre, il a été montré également que le processus de sorption obéit à l'isotherme de Freundlich. En outre, la sorption thermodynamique a été étudiée en détail.

Dans [20], La sorption des ions de cuivre et de cadmium, utilisant le carbone activé, la bentonite, la diatomite, la pulpe de cellulose et la boue anaérobie comme adsorbants, a été considérée. Les isothermes d'équilibre ont été obtenues pour l'adsorption de ces métaux dans les solutions simples et binaires.

La bentonite a présenté la plus haute capacité d'adsorption pour le cuivre et le cadmium, Le cuivre est adsorbé préférentiellement par tous les matériaux avec l'exception de boue anaérobie.

Les données d'équilibre ont été adaptées aux modèles de Langmuir et de Freundlich, avec des résultats satisfaisants pour la plupart des systèmes adsorbant-métal (adsorbat) étudiés. De tous les adsorbants étudiés, la bentonite a présenté les plus grands pourcentages d'élimination, atteignant même 99% pour le cuivre en présence de cadmium, pour une concentration initiale de la solution de 100 mg/l.

La boue anaérobie a une grande efficacité d'élimination de cadmium que le cuivre, le rendement d'élimination peut atteindre 98% en présence de cuivre pour une concentration initiale semblable à celle mentionnée ci-dessus.

Donc à partir de cette revue, il peut être constaté qu'un grand nombre de matériaux naturels peuvent être valorisés et utilisés comme adsorbants pour la dépollution des eaux usées et en particulier éliminer les métaux lourds tels que le cuivre, le cadmium, etc., éléments considérés aussi dans ce travail.

La performance de la technique d'adsorption dans différents domaines, repose surtout sur l'efficacité du support solide à retenir les espèces ciblées. Par conséquent, actuellement, un des objectifs principal de la grande majorité des travaux concernant ce processus d'adsorption, est surtout de développer des moyens d'altérer les propriétés de surface de supports solides afin d'améliorer leur capacité de rétention des espèces données.

Une des méthodes utilisées pour modifier les propriétés de surface de supports solides est la technique d'enrobage par le biais de polymères, judicieusement choisis. Dans la littérature, un grand nombre de travaux ont été rapportés et concernent surtout l'enrobage de la silice par des polymères.

Dans la présente étude, la technique d'enrobage a été réalisée expérimentalement, en considérant toujours la silice et surtout un polymère conducteur tel que la polyaniline. Par conséquent, il est nécessaire de donner les aspects les plus importants du processus d'enrobage ainsi que les supports sur lesquels il est effectué.

1.4 La silice

La silice de formule chimique SiO_2 , peut provenir naturellement de l'écorce terrestre ou peut être synthétisée, sous différentes formes, comme décrit dans la littérature par Iler [21]. Cependant les deux grands types, les plus fréquents sont la silice colloïdale et les gels et poudres de silice, comme décrits dans le paragraphe suivant.

1.4.1 Les différents types de silices

- **La silice colloïdale**

Elle se présente sous forme d'une dispersion, le plus souvent appelée sol, de très petites particules de silice amorphe dans un milieu liquide qui peut être de l'eau, de l'alcool ou autre. Généralement la taille des particules varie de 10 à 100 Å. Elles représentent jusqu'à 50% en poids de silice dans la dispersion et elles sont très peu reliées entre elles.

Généralement la stabilisation des sols est accomplie par le biais d'hydroxydes alcalins, le plus souvent des hydroxydes de sodium ou de l'ammoniaque, résultant en un pH variant entre 8 et 10.

Les sols ont de nombreuses applications assez importantes telles que la fabrication de catalyseurs, d'absorbants, de céramiques réfractaires, dans les compositions de revêtements organiques, pour le renforcement des polymères, etc.

- **Les gels et poudres de silice**

Leur formation résulte de l'agrégation des particules colloïdales qui forment les sols, de

manière à former un réseau à trois dimensions. Si ce dernier est assez cohérent et rigide, on a une structure de gel. Si par contre, le réseau est assez lâche où les liaisons inter particulières peuvent être rompues assez facilement, la structure est celle de poudre.

Les gels de silice se forment en milieu liquide surtout par un processus de gélification où les particules sont reliées entre elles sous forme de 'branchements', afin de remplir tout le volume initialement occupé par le sol. Le milieu devient alors assez visqueux et il se solidifie sous forme d'un réseau de particules qui retient le liquide par capillarité (gel). On distingue différents types de gels, généralement, selon le milieu, et où on peut citer :

- L'hydrogel (ou aquagel) où le milieu liquide est l'eau ou l'alcool qui est formé dans l'alcool ;
- le xérogel qui est seulement de l'hydrogel ou l'alcool auquel on a retiré le solvant, généralement par un traitement thermique à une température inférieure à la température d'évaporation du solvant ;
- L'aérogel qui est un type particulier de xérogel. Le solvant a été retiré de telle sorte qu'il n'y ait ni effondrement, ni modification de la structure du xérogel ;
- Le verre poreux qui fait partie aussi de la catégorie des gels de silice.

Les poudres de silice doivent leurs propriétés particulières surtout à leur mode de fabrication où on peut citer les différents types suivants :

- La silice de précipitation qui est formée de particules discrètes de 50 à 100 Å qui ont subi une coagulation en milieu aqueux, pour engendrer des agrégats lâches ;
- La silice de pyrogénéation (aérosil) qui est obtenue par condensation de la silice en phase vapeur à température élevée. La vapeur de silice peut être produite par volatilisation directe de SiO_2 par hydrolyse en phase vapeur de SiF_4 . Elle est constituée de chapelets de grains sodés entre eux (de 50 à 250 Å) ;
- D'autres types de moindre importance tel que les gels pulvérisés obtenus par broyage des xérogels, ou les gels sphéroïdaux obtenus par subdivision du sol en fines gouttelettes avant gélification et les phyllosilices qui sont moins bien connues.

Similairement à la silice colloïdale, les gels et poudres de silice ont montré de nombreuses applications assez importantes telles que le renforcement des matériaux organiques, utilisation comme tensioactifs, catalyseurs, et bien sûr phase stationnaire en chromatographie liquide.

1.4.2 Porosité de la silice

L'une des caractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernière a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées et cimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, connus comme étant les espaces poreux. C'est la raison principale pour laquelle, même si certaines silices formées de particules dispersées comme les aérosils présentent une grande surface spécifique, elles ne sont pas considérées comme silice poreuse. Leur surface spécifique importante est due à la grande dispersion des particules discrètes, de par la surface externe des particules et non pas à l'existence d'un système poreux.

Le système poreux se caractérise par le diamètre moyen des pores D_p ainsi que leur forme et distribution dans les particules de silice. Des pores plus ou moins grands indiquent, respectivement une petite ou grande surface spécifique $S_{spé}$, surface qui prend en considération les surfaces externes et internes dues aux pores.

La silice poreuse a été très étudiée par Unger [22] qui a souligné que l'apparition du système poreux dans la silice se fait surtout au cours et à la fin du processus de fabrication où il peut être agi sur les paramètres de la structure poreuse, particulièrement le diamètre moyen des pores D_p , qui peuvent être contrôlés par le type de réaction chimique mise en jeu lors de la fabrication, ainsi que par les conditions expérimentales des traitements thermiques finaux [23]. Ceci a engendré une classification des pores, basée sur D_p , qui est rapportée dans la littérature [24], comme suit:

$D_p < 20\text{Å}$: micropores, mais on peut encore distinguer :

$10\text{Å} < D_p < 20\text{Å}$: micropores.

$D_p < 10\text{Å}$: sous-micropores

$20\text{Å} < D_p < 500\text{Å}$: mésopores

$D_p > 500\text{Å}$: macropores

1.4.3 Structure et propriété de la silice poreuse.

Dans le cadre de ce présent travail, il est assez important de bien connaître la structure de la silice poreuse ainsi que son comportement en solution aqueuse, pour l'étude de l'interface silice/polymère mais aussi en vue de son application à la dépollution des eaux, par adsorption.

1.4.3a Structure en masse

Comme mentionné précédemment, la silice, qu'elle soit cristalline ou pas, est constituée d'un arrangement tridimensionnel d'unités tétraédriques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ [25].

Dans le cas de la silice cristalline, cet arrangement est régulier, avec l'existence de trois formes polymorphes, se différenciant les unes par rapport aux autres, par un arrangement différent des tétraèdres [26, 27]. Ces trois formes : quartz, tridymite et cristobalite existent à température ambiante et pression atmosphérique normale.

La silice cristalline contient comme impuretés, souvent et essentiellement des métaux alcalins et alcalino-terreux, qui peuvent entraîner la formation de silicates modifiant ainsi les propriétés chimiques de la silice

La silice poreuse a un caractère amorphe, possédant la même coordination tétraédrique des atomes de silicium que la silice cristalline. Cependant sa structure en masse est déterminée par un arrangement assez aléatoire des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, engendrant plutôt une structure désordonnée, où certaines études en diffraction X ont rapproché sa structure de celle de la cristobalite [28].

A haute température, supérieure à 1000 °C, la présence des impuretés (essentiellement les métaux alcalins comme le sodium) peut entraîner l'apparition de petits domaines organisés au sein de la structure amorphe, de structure proche de cette des trois formes polymorphes [29].

Finalement, il existe aussi la silice vitreuse, généralement considérée comme intermédiaire entre silice cristalline et amorphe. Elle se forme par un refroidissement brusque de la silice liquéfiée (trempe).

1.4.3b Structure de la surface

L'étude des espèces chimiques présentes à la surface de la silice poreuse permet de mieux comprendre les nombreux processus (adsorption, réactions chimiques...) dans lesquels elle est impliquée [30]. Parmi les espèces les plus importantes, on peut citer les silanols qui, dans des conditions normales de température et de pression, recouvrent la surface de la silice où les atomes de silicium se lient à des groupes hydroxyles afin de maintenir leur coordination tétraédrique.

Le nombre maximum de fonctions silanols à la surface d'une silice par nm^2 est de l'ordre de 8, pour les silanols simples, bien que de nombreux auteurs ont tenté d'évaluer la concentration en groupes hydroxyles à la surface de la silice poreuse, mais ont abouti à des résultats très divers.

Les interactions entre les silanols, peuvent être assez importantes, particulièrement pour ceux qui sont assez proches et qui interagissent entre eux par le biais de liaisons hydrogène. Ce sont les silanols liés ou vicinaux, avec les silanols terminaux, par opposition aux silanols libres. Il faut noter que la silice amorphe présente une structure désordonnée. Il n'y a donc pas d'arrangement régulier des silanols à sa surface, contrairement à la silice cristalline.

Quand la surface de la silice poreuse est totalement recouverte de silanols (libres, géminés, liés), on dit qu'elle est hydroxylée.

La déshydroxylation est la modification de la surface de la silice. Elle consiste à porter la silice à haute température (sous vide). Il y a alors formation de ponts siloxane. Ce sont les silanols liés qui sont les premiers touchés [31].

A la surface de la silice, les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène conduisant à l'apparition de nouvelles espèces : les silanols hydratés. Cette eau physisorbée peut s'éliminer par des traitements thermiques : c'est la déshydratation du gel de silice [32]

Des études ont montré que cette eau s'élimine plus facilement sur des silices de type aérosil (pour lesquelles il ne se forme pas de condensat capillaire) que sur des gels de silice poreuse [33].

La température de déshydratation des gels de silice poreuse est comprise entre 473 et 573°K. Mais au cours de la déshydratation, la déshydroxylation peut intervenir. Il est difficile de différencier l'eau physisorbée de l'eau formée par la formation des ponts siloxanes. Il peut y avoir condensation des silanols liés après l'élimination de l'eau moléculaire. La condensation des groupes hydroxyles libres ne se fait qu'au-delà de 1273° K [33].

La spectroscopie IR a permis, sous certaines conditions, d'attribuer les bandes de vibration correspondant à l'eau moléculaire absorbée et celles correspondant aux silanols libres.

1.5 L'adsorption de polymères.

Avant d'aborder une revue bibliographique sur la synthèse et la caractérisation des supports solides, tel que la silice, enrobée de polymère, il est nécessaire de définir certaines notions de base et d'introduire certaines caractéristiques spécifiques aux polymères.

1.5.1 Caractéristiques générales des polymères aux interfaces

Les polymères sont généralement de structure linéaire, pouvant être flexibles. Donc avant de décrire la région à l'interface solide/ liquide, les notions de segment de polymère (segment statistique) et de pelote statistique doivent être connues et présentées.

1.5.1a Notions de segment de polymère et de pelote statistique

Les polymères en solution présentent un grand nombre de degrés internes de liberté. Leur structure primaire consiste en une chaîne linéaire d'atomes reliés par des liaisons chimiques, et des atomes ou des groupes d'atomes attachés à ce squelette (groupes pendants).

Le segment de polymère correspond à une portion de la chaîne pouvant avoir une orientation indépendante dans l'espace par rapport à celle des autres portions de la chaîne.

Le segment est utilisé comme unité de base dans les calculs d'énergie libre de mélange dans les théories d'absorption.

Par rotation autour des liaisons simples du squelette, la molécule change de forme. Comme il y a beaucoup de liaisons simples dans le squelette d'un polymère, il existe de nombreuses conformations possibles.

Mais cette rotation peut être gênée, surtout par les groupes pendants. Certaines conformations sont donc défavorables. Dans certains cas, l'interaction entre des groupes voisins conduit à des séquences d'orientation préférentielle, comme des sections repliées ou des hélices (structure secondaire).

Le polymère est considéré comme flexible si le mouvement brownien est important par rapport aux barrières d'énergie associées à la rotation du squelette.

De telles molécules ont une structure tridimensionnelle fluctuant au hasard. Leur structure peut alors être décrite de façon statistique, en faisant la moyenne de toutes les conformations possibles. On parle de pelote statistique.

1.5.1b La région à l'interface solide/liquide

Les propriétés d'une solution de polymère, par exemple polymère dans un solvant, à proximité d'une surface solide sont certainement différentes de celles au cœur de la solution. La conséquence directe de ceci est surtout le changement de composition interfaciale de la solution. Si une augmentation de la concentration en soluté à l'interface est observée, elle donne lieu à une adsorption. Cette dernière peut mettre en jeu des liaisons chimiques ou uniquement des interactions physiques pour donner une chimisorption ou une physisorption, respectivement. Si par contre une diminution de la concentration en soluté à l'interface a lieu, ceci donne lieu à la déplétion ou l'adsorption négative.

Généralement, le phénomène d'adsorption est assez facile à quantifier, grâce aux grandes différences de concentration entre la surface et le cœur de la solution. Il y a aussi apparition à

l'interface solide/liquide d'une population dense de macromolécules qui s'interpénètrent plus ou moins et sont obligés de modifier leur conformation.

1.5.1c La quantité adsorbée

La quantité adsorbée est un paramètre clé. Elle peut être définie de deux manières où les définitions les plus courantes et importantes sont les suivantes :

- La quantité adsorbée est la quantité de segments de polymère dans la région à l'interface, en excès par rapport à C_0 .
- La quantité adsorbée est la quantité totale de polymère en contact et à proximité de la surface. Elle est notée Γ^a , et elle correspond en fait à la somme de Γ^{cx} et de Γ^d , ce dernier correspondant à la quantité de polymère n'ayant aucun contact avec la surface, mais s'y trouvant à sa proximité. Comme cette quantité devient négligeable quand la concentration tend vers 0, $\Gamma^a = \Gamma^{cx}$ est donc une bonne approximation pour les solutions diluées.

Dans la suite, on note souvent Γ la quantité adsorbée. Elle est exprimée en mg de polymère absorbé par g (ou par m^2) de substrat.

Les quantités adsorbées sont présentées sous forme d'isotherme d'adsorption, Γ^a ou Γ^{cx} en fonction de la concentration en segments de polymères au cœur de la solution, à l'équilibre ($C^c_{\text{éq}}$) et pour une température donnée.

Cet isotherme est de type haute-affinité, c'est-à-dire :

- l'adsorption est forte dès les plus faibles concentrations (inférieures à 10^{-3} g/l).
- Puis il y a apparition d'un plateau à peu près horizontal (le pseudo-plateau ou plateau) caractéristique de la saturation en surface.

1.5.2 Aspects structuraux et cinétique de l'adsorption

1.5.2a Aspects structuraux

La conformation d'une chaîne de polymère adsorbé à la surface d'un solide est modifiée par rapport à sa conformation en solution. L'entropie de conformation est d'ailleurs un paramètre important pour le phénomène d'adsorption.

Le polymère se présente sous la forme d'une séquence de trains, de boucles et de queues.

- Les trains correspondent à une portion de la chaîne de polymère qui a tous ses segments en contact avec la surface du substrat.
- Les boucles sont des portions de chaîne sans aucun contact avec la surface, servent de

connexion entre deux trains.

- Les queues sont les portions des extrémités non adsorbées de la chaîne.

1.5.2b Aspects cinétiques

Expérimentalement, la concentration initiale de la solution de polymère, l'aire de la surface accessible, la température, etc., sont des paramètres qui influent sur les cinétiques d'adsorption du polymère. La variation de ces paramètres conduit le système polymère/substrat/solvant à une évolution vers une nouvelle position d'équilibre. Cependant des barrières énergétiques associées au réarrangement conformationnel peuvent empêcher d'atteindre l'équilibre en un temps raisonnable.

Ainsi, l'analyse des variations d'épaisseur de la couche adsorbée ou de la quantité adsorbée, en fonction du temps ne sont pas nécessairement une indication de l'équilibre thermodynamique.

1.6 Aspects théoriques de l'adsorption de polymères

Depuis plus de 20 ans, de nombreuses théories concernant l'adsorption de polymères linéaires, flexibles, à partir de solutions plus ou moins diluées sur une surface solide se développent.

Ces théories évaluent l'ensemble des énergies et entropies des composants du système polymère / substrat / solvant qui entrent en jeu lors du phénomène d'adsorption. Quatre facteurs prédominent :

- l'énergie d'adsorption des segments de la chaîne (compétition polymère/substrat, solvant/substrat).
- l'énergie de conformation de la chaîne.
- les interactions polymère/solvant et polymère/polymère.

C'est à partir des résultats obtenus par Flory sur la conformation des polymères en solution qu'ont été élaborées les premières théories sur le comportement des chaînes macromoléculaires aux interfaces [34].

Ensuite, les théories se sont améliorées, notamment en prenant en compte les interactions entre segments. C'est la notion de volume exclu, ou encore volume occupé par un segment monomère à l'exclusion de tout autre, qui est introduite. Elle empêche les segments de se chevaucher. Pour prendre en compte ce phénomène, les théoriciens considèrent l'interaction entre les molécules de solvant et les segments de polymère en utilisant l'approximation de Bragg-william pour un mélange statistique. D'une certaine façon similaire au modèle de Flory-Huggins pour des solutions diluées, cette approximation considère un réseau quasi-cristallin dans lequel :

- Toutes les chaînes sont inscrites dans le réseau, adjacent à la surface de l'absorbant. Chaque couche est parallèle à la surface.

- Les sites du réseau sont occupés par un segment de polymère ou une molécule de solvant.
- La répartition est supposée aléatoire.

1.7 Application de l'adsorption à l'enrobage de supports solides

L'adsorption est l'une des techniques les plus efficaces qui permet d'enrober des supports solides. Elle consiste à déposer sur le solide un polymère généralement linéaire et hydrosoluble, présentant une forte énergie d'adsorption. Elle a lieu sans liaisons entre le support solide et les groupes réactifs du polymère, mais elle met plutôt en jeu des liaisons assez faibles, de type hydrogène, ionique, etc. Il est donc important de connaître les caractéristiques de l'adsorption de polymères sur une surface solide.

Dans la littérature de nombreux travaux concernant la conformation des polymères à la surface de différents supports tels que la silice, sont rapportés. Le polymère est représenté comme une succession de trains, boucles et queues. Cependant il existe peu d'études sur la nature exacte des liaisons formées entre les fonctions chimiques du polymère et celles de la surface solide (liaisons qui permettent la formation des trains). Par exemple pour le cas de la silice, il est supposé la formation de liaisons de type hydrogène entre les silanols et les groupes fonctionnels de polymère. Par exemple si le polymère est la poly (4-vinylpyridine), une étude par IR a confirmé la formation de liaisons de type hydrogène entre les atomes d'azote du cycle pyridine et les silanols.

Cependant, le phénomène d'adsorption peut mettre en jeu d'autres types de liaisons entre les groupes réactifs : liaison ionique, Van der Waals, etc. Ceci a été bien montré par le biais de l'étude de l'adsorption du poly (éthylèneoxyde) sur silice, dans l'eau [35].

Donc pour le cas de la silice, les silanols isolés constituent bien les principaux sites d'adsorption, mais l'adsorption est favorisée si les régions entre les sites sont hydrophobes (groupement siloxane ou méthyle), et défavorisée si les régions entre les sites d'adsorption sont hydratés et si la surface est ionisée. Cette combinaison de liaisons de type hydrogène et d'association de type hydrophobe a également été mise en évidence pour l'adsorption de la poly (vinylpyrrolidone) sur silice dans l'eau.

d: distance entre particules

q la capacité d'adsorption (mg/g),

C_0 La concentration initiale de l'adsorbant (mg/l),

C_e la concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l)

V le volume de la solution (l)

m la masse de l'adsorbant (g)

x quantité du soluté adsorbée en mg.

V_m la capacité de la monocouche à la saturation (mg/g) Eqn 1.3,

K la constante d'équilibre (ml/mg). Eqn 1.3

E la chaleur d'adsorption

K_f la constante de Freundlich

$\frac{1}{n}$ l'intensité de sorption, C_e la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/l) .

D_p le diamètre moyen des pores

$S_{spé}$ surface spécifique

Γ La quantité absorbée est la quantité totale de polymère en mg de polymère absorbé par g (ou par m^2) de substrat.

N_{sup} pourcentages d'azote dans le support

N_{poly} pourcentages d'azote dans la polyaniline

P_0 étant la pression de vapeur saturante

P pressions partielles

T: Température

X les quantités de gaz adsorbé sous la pression P

X_m les quantités de gaz adsorbé correspondante à la formation de la monocouche,

C la constante de BET caractéristique du système gaz-solide

N le nombre d'Avogadro ($6.026 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$) Eqn 4.3

A_{cs} : surface occupée par une molécule de gaz (m^2) Eqn 4.3

Ma la masse molaire du gaz ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Eqn 4.3

m la masse de l'échantillon (g) Eqn 4.4.

m_1 la masse d'eau physisorbée à la surface de la silice.

m_2 la masse d'eau perdue par déshydroxylation des fonctions silanols Eqn 4.5

m_3 la masse finale de silice récupérée dans le creuset après analyse ;

m_p la masse de polymère déposé sur la silice

h en (Å) épaisseur du film Eqn. 4.6

CHAPITRE II

*ENROBAGE DES SUPPORTS SOLIDES
PAR DES POLYMERES
CONDUCTEURS*

CHAPITRE II

ENROBAGE DES SUPPORTS SOLIDES PAR DES POLYMERES CONDUCTEURS

2.1 Introduction

L'un des objectifs de ce travail est d'améliorer les capacités de rétention des supports solides vis-à-vis des cations métalliques. Le moyen adopté pour aboutir à ces adsorbants solides modifiés est la fixation en surface de polymères sur la matrice solide.

Cependant le support solide de base doit présenter certaines caractéristiques tels que:

- Posséder des groupements fonctionnels permettant une modification chimique du support solide par adsorption de polymère à sa surface ;
- Une faible solubilité dans les solvants ;
- Un faible gonflement en solution;
- Une bonne résistance mécanique du support afin qu'il conserve ses caractéristiques physico-chimiques.

Différents supports solides sont disponibles dont les plus courants sont la silice qui a été déjà discutée en détail dans le chapitre précédent, les zéolithes, les oxydes d'aluminium. Le choix de la silice dans cette étude a aussi été guidé de par son abondance et son faible coût.

2.2 Les gels de silice poreuse

L'utilisation de la silice à l'état brut en vue de la dépollution des eaux usées chargées de cations métalliques, a montré beaucoup de limites en ne donnant pratiquement aucun résultat, de par le très faible pouvoir de rétention envers ces espèces. Cependant, comme mentionné dans le chapitre précédent, la présence des groupes silanols permet de modifier aisément la surface afin d'améliorer son pouvoir complexant.

Dans l'étude présente, les gels de silice poreuse choisis sont ceux utilisés en chromatographie sur colonne. Ce choix a été fait selon les paramètres suivants:

- Les limites de résolution spatiale des techniques de caractérisation envisagées, comme la microscopie électronique à balayage, la microsonde Raman, etc. ;
- Le diamètre des billes où plus celui est grand, plus le coût des gels doit être abordable.

2.3 Les polymères conducteurs

2.3.1 Généralités

En général, les polymères peuvent avoir des propriétés d'isolants et sont à juste titre largement utilisés dans l'électrotechnique comme support, gainage de câble, etc., ou dans l'ectopique comme circuits imprimés, encapsulation, boîtiers, etc. [36].

Dans les années 1950, l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec des propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des polymères conducteurs extrinsèques (PCE), par inclusion de charges conductrices dans une matrice polymère [37, 38, 39]. Ce type de matériaux est déjà présent sur le marché sous différentes formes telles que les peintures, thermoplastiques, thermodurcissables, etc. Toutefois ils présentent l'inconvénient d'employer des additifs conducteurs onéreux et difficiles à mettre en œuvre. Une teneur élevée, en particulier pour le noir de carbone, affecte les propriétés mécaniques de la matrice polymère [40]. Les conductivités basses pour ces matériaux présente sont difficiles à atteindre [37].

Depuis une dizaine d'années, une nouvelle classe de polymères conducteurs, dits (PCI) a été développée. Ces polymères ont une structure chimique particulière (doubles liaisons conjuguées) qui permet par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés uniques. Ainsi, en variant le niveau de dopage, on peut faire passer les matériaux de l'état d'isolant à l'état semi-conducteur puis à l'état conducteur et changer en même temps leurs propriétés [41]. Cette classe de polymères conducteurs prend donc une importance croissante et il existe également de différents types de polymères conducteurs ioniques. Ces derniers ont un intérêt considérable dans différentes applications de l'électrochimie ou dans l'industrie électronique [38, 39].

2.3.2 Bref historiques des polymères conducteurs

L'histoire des polymères conducteurs et semi-conducteurs est liée à celle des polymères conjugués et des complexes donneurs -accepteurs [36].

Le premier polymère fut le poly acétylène. Il reste aujourd'hui encore le polymère le plus conducteur connu. Malheureusement, il est très instable et difficile à mettre en œuvre empêchant son utilisation dans différentes applications [37].

Pendant que Natta et ces collaborateurs ont préparé le poly acétylène sous forme d'une poudre de couleur foncée complètement insoluble dans les solvants organiques et par conséquent difficile à caractériser, Hatano et collaborateurs ont rapporté pour la première fois en 1961, la conductivité électrique d'un échantillon de poly acétylène de l'ordre de 10^{-5} S/cm. Mais à la suite de son exposition à l'air, le poly acétylène perd sa conductivité et l'échantillon change de couleur. Il passe du noir -verdâtre à l'orange pale [42].

Une décennie plus tard, particulièrement dans les années 70, des activités de recherches intenses ont mené à la découverte du poly nitrure de soufre $-(S=N)_n$ ayant une conductivité métallique [42]. Elle est de l'ordre de 10^3 S/cm à la température ambiante [43]. Cependant ce polymère est assez fragile et une nature explosive [42].

Par la suite, Ikeda, Ito et Shirakawa au Japon ont réussi à synthétiser deux films de polyacétylène, l'un cuivreux, à la température ambiante avec une conductivité de $1.7 \cdot 10^{-9}$ S/cm, et l'autre argenté avec une conductivité de $4.4 \cdot 10^{-5}$ S/cm [42].

Le polyphénylacétylène par exposition à la vapeur d'un halogène tel que le brome ou l'iode fait augmenter sa conductivité. Une observation similaire a été reportée bien avant par Berets et Smith en exposant le polyacétylène aux vapeurs de BF_3 ou BCl_3 . Suivant ces exemples, Shirakawa, McDiarmid et Heeger et leur collaborateurs ont exposé le film du polyacétylène aux vapeurs de chlore, brome, iode, etc. Ils ont enregistré une augmentation de la conductivité d'un facteur de douze [42], pouvant atteindre des valeurs de 10^3 S/cm. Cette augmentation de la conductivité par traitement chimique est appelée 'dopage' [42].

Peu après, il a été constaté que le poly acétylène peut subir une baisse très rapide de sa conductivité lorsqu'il est exposé à l'air, ce qui rend son application commerciale très limitée. A la fin des années soixante dix, la synthèse électrochimique a offert une voie plus prometteuse pour obtenir des polymères conducteurs stables, même exposés à l'environnement. De nouveaux polymères ont été synthétisés selon cette voie, tels que le

polypyrrole, le polythiophène, le polypara-phénylène de polyphénylènesulfide, la polyamiline, polyphénylènevinylène, etc [42]

En 1986, le poly3 – alkyl thiophène a été synthétisé. Il est stable et peut être transformé et mélangé à d'autres matrices polymériques [37]. Au milieu des années 80, Mc.Diarmid et ses collaborateurs ont montré que la polyaniline peut être rendue conductrice par oxydation ou par protonation [41].

2.3.3 Types de polymères conducteurs

Suivant la nature de conductivité, il existe deux types de polymères conducteurs :

- l'un ayant une conductivité électronique, due à un déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance ;
- l'autre possédant une conductivité ionique, due à une migration d'ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons, ions positifs ou négatifs). Pour les polymères classiques isolants, la conductivité est très faible, de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-20} S/cm, alors que pour les polymères conducteurs, elle peut atteindre de conductivités de l'ordre de 10^3 à 10^5 S/cm, c'est-à-dire deux à trois ordres de grandeurs au dessous de celle des métaux [39].

2.3.3a Polymères conducteurs électroniques

Comme mentionné précédemment, les deux grandes classes sont :

- Polymères conducteurs extrinsèques (PCE) : Ils sont constitués d'une matrice de polymère isolant mélangée à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou de carbone. On obtient alors un polymère dit « chargé », la conduction étant assurée par la percolation des particules introduites. Les valeurs de conductivité, limitées par la préservation des propriétés mécaniques du polymère, sont de l'ordre de 10 S/cm [43, 44].
- polymères conducteurs intrinsèques (PCI) : ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de l'électricité de façon relativement réversible et où, en même temps, un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique [45].

2.33b Polymères conducteurs ioniques

Il existe un autre moyen d'assurer la conduction électrique par des ions mobiles. En pratique, les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N (ayant des doublets électroniques libres) 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.

Un des meilleurs compromis flexibilité/ pouvoir de solvataion est trouvé avec des polyéthers, l'exemple est donné par le poly (oxyde d'éthylène) ou PEO. Le mélange PEO/LiClO₄ est un exemple de polymère conducteur ionique. La conduction, conditionnée par la mobilité des chaînes a lieu essentiellement dans la phase amorphe. Ceci peut justifier l'utilisation du poly (oxyde de propylène) ou POP qui ne cristallise pas, mais son pouvoir de solvataion est très inférieur à celui du PEO.

L'intérêt des polymères conducteurs ioniques réside surtout dans la possibilité de réaliser des électrolytes solides ayant les propriétés mécaniques d'un polymère. Ces matériaux sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [43].

2.3.4 Exemples de synthèse des polymères conducteurs

2.3.4a Synthèse du polyacétylène

L'étude du polyacétylène (PA) a réellement démarré en 1977 lorsque Shirakawa a réussi à le synthétiser sous forme de film [46]. La technique fait appel à des catalyseurs solubles Ziegler-Natta tels que Ti(OC₄H₉)₄-Al(C₂H₅)₃. La concentration des catalyseurs ainsi que le rapport Al/Ti sont les paramètres critiques de la synthèse. Ainsi en dessous d'une concentration critique de Ti(OC₄H₉)₄, une poudre est obtenue avec le meilleur rapport Al/Ti de 4.

Le film de polyacétylène croît à la surface de la solution mais son épaisseur est contrôlée en modifiant la pression d'acétylène et la durée de polymérisation. Les films de PA peuvent être dopés avec I₂, BR₂, ASF₅, etc., en phase vapeur, ou par voie électrochimique avec des dopants tels que PF₆⁻, ASF₆⁻, I₃⁻, ClO₄⁻, NA⁺, K⁺, Li⁺, etc.[39].

2.3.4b Synthèse des poly (hétérocycles)

Les techniques de synthèses les plus utilisés pour la préparation des poly (hétérocycles) sont :

- Synthèse chimique : la réaction de polymérisation est effectuée dans un milieu organique (nitriles, alcools, esters, etc.) ou dans l'eau dans le cas du pyrrole. Une atmosphère inerte est nécessaire pour le thiophène. Un agent oxydant, généralement un sel de métal de transition, déclenche la réaction. L'anion correspondant (le dopant) est inclus dans le matériau pour assurer la neutralité électrique.
- Synthèse électrochimique: la synthèse électrochimique des polymères conducteurs est similaire à une électrodéposition d'un métal dans un bain électrolytique. Le polymère est déposé sur la surface de l'électrode [42]. Dans cette technique, le monomère est dissous dans un solvant adéquat avec le sel de tétra alkyl ammonium de l'anion dopant désiré (PF_6^- , ASF_6^- , CF_3SO_3^- , ClO_4^- , etc.). Dans les conditions de courant ou de tension constante, un film de quelques micromètres de polymère conducteur est formé à l'anode. Celle-ci peut être en verre/ITO platine, graphite, silicium, etc.

D'une façon générale, les meilleurs matériaux sont obtenus lorsque la synthèse est effectuée dans un solvant aprotique en présence d'anions non nucléophiles. Les avantages de cette technique sont :

- La possibilité de contrôle de l'épaisseur du film selon le potentiel ou le courant appliqué ;
- La production directe de films homogènes.

2.3.4c Synthèse de la polyaniline

La chimie de la polyaniline est beaucoup plus compliquée que celle de la majorité des autres polymères conducteurs préparés. Ce matériau peut être préparé à divers états d'oxydations. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques a fait de lui un composé unique dans cette famille.

- Synthèse chimique : elle se fait par oxydation chimique du monomère en présence d'un agent oxydant. Divers agents oxydants en solution aqueuse sont utilisables tels que le bichromate de potassium, le persulfate d'ammonium, le peroxyde d'hydrogène, etc.

Le rapport monomère/ oxydant optimal n'est pas connu, cependant une trop forte quantité d'oxydant entraîne une dégradation du polymère. La réaction est généralement effectuée en milieu acide.

- Synthèse électrochimique : l'oxydation anodique de l'aniline peut être sur différents matériaux tels que le platine, le fer, le cuivre, le zinc, le plomb, etc. , à courant constant et à température ambiante.

2.3.5 Problèmes liés à la synthèse des polymères conducteurs

Les réactions de polymérisation sont différentes des synthèses chimiques ordinaires. La grande pureté des monomères, souvent supérieure à 99,9% et celle des autres produits chimiques, solvants, etc., est une condition préalable pour obtenir les polymères de masses moléculaires élevées. Les conditions de polymérisations doivent être strictement les catalyseurs ioniques. Elles sont sensibles à l'humidité, à l'oxygène et à d'autres produits chimiques polaires. Donc, des milieux inertes et secs sont nécessaires à la polymérisation. Une faible variation dans les conditions de polymérisation ou dans la composition du catalyseur altère énormément la nature du polymère obtenu. Certains polymères entament des réactions d'isomérisation sous la lumière et ou sous l'effet de la chaleur. De tels polymères doivent être soigneusement stockés à l'abri de la lumière, de l'humidité et de la chaleur [42].

2.3.6 Dopage des polymères conducteurs

2.3.6a Mécanisme du dopage

Le dopage dans les PCI est en général une réaction d'oxydo -réduction qui consiste à introduire, par voie chimique ou électrochimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n) réalisé par des réducteurs) au voisinage des chaînes macromoléculaires conjuguées. On fait ainsi apparaître des charges électriques sur les chaînes de telle façon que la conductivité augmente pour atteindre des valeurs proches de celle des métaux. L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal -isolant [42, 47].

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelés dopant ou contre ions, demeurent dans le matériau à proximité des chaînes polymères. Elles n'ont pas de conséquence sur les propriétés de transport électriques du matériau et il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution, dans l'organisation structurale et dans la stabilisation d'un état de type métallique [47]

Suite au dopage par les agents oxydants ou réducteurs, des charges positives ou négatives sont développés dans le polymère. Parfois, le dopage n'est pas simplement une réaction d'oxydation ou de réduction, il peut entraîner un réarrangement des chaînes polymériques, et par conséquent, de nouvelles structures ordonnées sont formées. La longueur de la liaison C-C du poly acétylène en dopage diminue ou augmente selon le type de l'accepteur ou du donneur du dopant utilisé.

Dans les polymères dopés, des solitons chargés se forment. Ce sont des défauts chargés sans spin. Un dopant réducteur (du type donneur) introduit un électron dans la chaîne polymérique qui forme un couple avec un défaut neutre donnant un soliton négatif avec un spin zéro. De la même manière, un dopant oxydant (du type réducteur) arrache un électron de la chaîne de polymère et un soliton positif sans spin se forme. Ce ci peut illustré par le dopage du polyacétylène [42].

La séquence ci-dessus du mouvement électronique se produit dans la chaîne polymérique à un taux de dopage très faible, où la formation d'un polaron prend place de la façon suivante : avec l'augmentation du niveau de dopage, les polarons réagissent entre eux de plus en plus pour former des bipolarons. Leur existence a été reportée dans divers polymères conducteurs hautement dopés tels que le polypyrrole, le polythiophène le poly (3- méthylthiophène) et dans le polyacétylène. Ils sont considérés comme les supports majeurs (porteurs) de la charge dans les polymères conducteurs [42].

2.3.6b Techniques du dopage

Le dopage des polymères peut être réalisé par les méthodes suivantes :

- a- dopage gazeux ;
- b- dopage en solution ;
- c- dopage électrochimique ;
- d- auto dopage ;

e- dopage par échange d'ions.

Les trois premières méthodes sont largement utilisées pour leur facilité et leur faible coût. Dans le processus de dopage gazeux, les polymères sont exposés aux vapeurs de l'argent dopant sous vide. Le degré de concentration en agent dopant dans les polymères peut être facilement contrôlé par la température, le vide et le temps d'exposition.

Le dopage en solution consiste à utiliser un solvant dans lequel tous les produits du dopage sont solubles. Le toluène, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le nitrométhane et d'autres solvants polaires similaires sont utilisés comme solvants. Le polymère est traité avec la solution dopante.

Le dopage et la polymérisation se produisent souvent simultanément dans la technique de dopage électrochimique. Parfois, cette technique est aussi utilisée pour le dopage des polymères obtenus par d'autres méthodes. Dans ce processus. Les agents dopants du type ionique sont utilisés comme électrolytes dans les solvants polaires tels que le nitrométhane, l'acétonitrile, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane etc.

L'auto-dopage (self doping) ne nécessite pas d'agent de dopage externe. Dans la chaîne polymérique, le groupe ionisable, par exemple le groupe sulfonate de poly [3 (2-éthane sulfonate) thiophène], agit comme agent dopant pour le polymère [46].

Des radiations de haute énergie tels que les rayons gamma, le faisceau électronique les radiations de neutrons sont utilisées pour le dopage des polymères par des agents dopants neutres. L'irradiation par les rayons gamma en présence du gaz SF₆ ou des radiations ou des radiations de neutrons en présence de I₂, a été utilisée pour doper le polythiophène. On suppose que les molécules neutres, tel que SF₆ et le I₂, se décomposent d'abord en espèces d'agents dopants actifs sous une radiation de grande énergie [42].

2.3.6c Types des agents de dopage

Les agents de dopage sont soit de agents réducteurs ou oxydants forts. Ils peuvent être des molécules et des composés neutres ou des sels inorganiques qui peuvent former facilement des ions. Ils peuvent être classés dans le tableau 2.1, comme suit :

a- agents dopants neutres

b- agents dopants ioniques

c- agents dopants organiques

d- agents dopants polymériques.

Tableau 2.1 : les agents de dopage pour les polymères [42]

Agents de dopages	Espèces actives pour le dopage	polymère
<u>Neutres</u>		
I ₂	I ₂ ⁻	PA, PPS, ppp
Br ₂	Br ⁻	PA (trans)
AsF ₂	AsF ₆ ⁻	PA, PPS, PPP
Na	Na ⁺	PA
K	K ⁺	PPP
H ₂ SO ₄	-	PANI
FeCl ₃	FeCl ₄ ⁻	PA
SnCl ₄	SnCl ₂ ⁻	PA
AlCl ₃	AlCl ₄ ⁻	PP
<u>Ioniques</u>		
LiClO ₄	ClO ₄ ⁻	PPY, PTh
Na-naphthalide	Na ⁺	PA (trans)
FeClO ₄	ClO ₄ ⁻	PA, PPY, P3MT
LiBE ₄	BF ₄ ⁻	PPY, PTh
CF ₃ SO ₃ Na	CF ₃ SO ₃ ⁻	PPY, PTh
(CH ₃) ₃ NPF ₆	PF ₆ ⁻	PPY, PTh
	(CH ₃) ₃ N ⁺	PTh
Bu ₄ NClO ₄	ClO ₄ ⁻	PA(cis)
LiAsF ₆	LiAsF ₆	PA

<u>Organiques</u>		
CF ₃ COOH	COO ⁻	PPY
CF ₃ SO ₃ Na	SO ₃ ⁻	PPY
p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ H	SO ₃ ⁻	PPY
<u>Polymériques</u>		
<u>PVS</u>	SO ₃ ⁻	PPY,PANI
<u>PPS</u>	SO ₃ ⁻	PPY,PANI
<u>PS-Co-MA</u>	COO ⁻	PPY

PA : Polyacétylène, PPS : Polyphénylène Sulfure ; PPP: Polyparaphénylène, PPY: Polypyrrole, PTh : Polythiphène; PANI : Polyaniline, P3MT : (Poly (3-méthyl thiophène)).

- Les agents dopants neutres sont convertis en ions positifs ou négatives avec ou sans modifications chimiques, durant le processus de dopage ;
- Les agents dopants ioniques sont soit oxydés ou réduits par un transfert d'électrons avec le polymère. L'ion contrepartie reste avec le polymère afin de rendre le système neutre.
- Un autre type d'agent dopant ionique inclut l'anion dérivé de la dissociation de la molécule du dopant, qui neutralise la charge positive du polymère durant le processus de dopage électrochimique.
- Les agents dopants organiques sont des dopants anioniques, généralement incorporés dans les polymères à partir d'électrolytes aqueux durant la déposition anodique du polymère.
- Les agents dopants polymères sont des électrolytes de fonctions polymériques contenant des anions amphiphiliques [42]

2.3.6d Influence du dopage sur la conductivité

La conductivité électrique des polymères dépend donc principalement du dopage. Elle est influencée par plusieurs facteurs, à savoir, la méthode de synthèse (qui résulte en différentes structures), la transformation des polymères, le degré de cristallinité et la température.

L'amélioration de la conductivité électrique d'un polymère dépend principalement de la réactivité chimique de l'agent dopant avec le polymère. Le même agent dopant ne peut pas être efficace pour différents polymères. L'iode par exemple, améliore la conductivité du polyphénylène ou le polyparaphénylène à cause de sa faible capacité d'oxydation. Le AsF_5 étant un agent dopant oxydant plus fort, il peut avec succès doper le polyacétylène, le sulfure de polyphénylène ou le polyparaphénylène.

2.3.7 Application des polymères conducteurs

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 [47, 48, 49], les revêtements électromagnétiques [47, 50] et les absorbants des micro-ondes, ondes radar, etc.[19]. le succès des polymères conducteurs dépend des considérations économiques tels que : leurs coût par rapport à celui des charges minérales, les performances supplémentaires qu'ils confèrent aux matériaux chargés telles que meilleurs propriétés mécaniques par comptabilité de mélanges de polymères, meilleurs performances d'absorption aux gammes de fréquences élevées et meilleurs tenues aux chocs électriques, etc. [38] ;
- Applications dans les générateurs électrochimiques : pour le stockage d'énergie des batteries et piles au lithium sont commercialisées [50];
- Afficheurs électrochromes (écrans plats, diodes);
- Capteurs à gaz, biocapteurs (analyse d'ADN, de protéines, antipollution) [51, 52] ;
- Textiles conducteurs (chauffants par effet Joule) [47] ;
- Optique non linéaire, transistors organiques ;
- Protection contre la corrosion [46].

2.4 La polyaniline

2.4.1 Généralités

La polyaniline (PANI) appartient à une classe importante de polymères conducteurs électroniques.

Ce matériau est constitué d'une succession de cycles aromatiques de type benzénique ponté par un hétéro atome d'azote. Il est formé d'unités alternées réduites de groupements benzène diamine et d'unités oxydées de groupement quinone diamine. L'état d'oxydation peut varier de $y = 1$ pour donner le polymère complètement réduit à $y = 0.5$ pour donner le polymère moitié oxydé, à $y = 0$ pour donner le polymère complètement oxydé. Les termes 'leucoéméraldine', 'éméraldine' et 'pernigraniline' se réfèrent aux différents états d'oxydations du polymère avec $y = 1, 0.5$ et 0 , respectivement, soit dans la forme de base (éméraldine base) ou dans la forme sel (éméraldine sel) [47, 53].

La forme oxydée de la polyaniline (éméraldine) est conductrice seulement lorsqu'elle est sous la forme dopée (éméraldine sel) alors qu'elle est isolante sous forme d'éméraldine base.

En principe, les atomes d'azote imines peuvent être complètement ou partiellement protonés pour donner les sels correspondants. Le degré de protonation du polymère de base dépend de son état d'oxydation et du pH de l'acide aqueux. Une protonation complète des atomes d'azote imine dans l'éméraldine base par un HCl aqueux par exemple, conduit à la formation d'un radical cation polysemiquinone délocalisé et elle est accompagnée d'une augmentation de la conductivité d'un facteur 10^{10} [53, 54].

Le sel éméraldine hydrochloré partiellement protoné peut être facilement synthétisé par voie chimique ou électrochimique par une polymérisation oxydante de l'aniline. Il peut être déprotoné par un hydroxyde d'ammonium aqueux pour donner une poudre d'éméraldine base [47].

2.4.2 Dopage de la polyaniline

2.4.2a Dopage par oxydation

Comme pour les autres polymères conducteurs, le dopage de la PANI peut s'effectuer selon des réactions d'oxydo-réduction qui s'accompagnent d'une modification du nombre d'électrons du système π . Il s'agit ici d'une diminution, puisque la PANI subit un dopage de type p. De cette façon on peut atteindre des conductivités d'environ 10 S/cm.

2.4.2b Dopage par protonation

Le dopage de la PANI peut également s'effectuer sans modification du nombre d'électrons du système π , grâce au dopage protonique du polymère, où seul le nombre des électrons des orbitaux p impliqués dans la conjugaison, diminue. Ce phénomène a longtemps constitué l'une des originalités de la classe des PCI, jusqu'à la mise en évidence d'un processus similaire dans les polyvinylènes hétérocycliques par Han et Elsenbaumer en 1989 [47].

Le dopage protonique est un processus acido-basique réversible qui permet de rendre conducteur par la protonation des atomes d'azote pour aboutir à un sel sans modification de l'état d'oxydo-réduction de la polyaniline dont les propriétés acido-basiques rendent possible cette réaction. En effet, des études ont montré que la polyaniline possède deux pKa égaux à 2.5 et 5.5, respectivement, attribués aux fonctions quinone et benzène diamines.

La majeure partie des auteurs s'accorde sur le fait que la protonation s'effectue exclusivement sur les sites amines ($-N=$). Le taux de dopage de la polyaniline peut donc être contrôlé par le pH de la solution dopante pour atteindre un maximum de 50% molaire correspondant à la totale des sites imines.

Le squelette macromoléculaire protoné a effectué un réarrangement redox interne qui transforme la polyaniline en un polymère qui possède des cycles énergétiquement équivalents de type benzénique. La procédure de dopage crée un défaut électronique de type polaronique, délocalisé sur plusieurs unités monomères, et s'accompagne aussi de l'incorporation d'un contre ion pour préserver l'électroneutralité [47, 55].

Le même polymère dopé peut être obtenu par oxydation chimique de la leucoéméraldine base. Sa réaction avec une solution de chlore permet de donner l'éméraldine hydrochlorée : [55].

2.4.3 Synthèse de la polyaniline

Le sel d'éméraldine hydrochloré partiellement protoné peut être facilement synthétisé comme une partie cristalline de précipité noir verdâtre par la polymérisation oxydative de l'aniline (C_6H_5) NH_2 dans un milieu aqueux acide par différents agents oxydants. Le plus souvent utilisé est le persulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_8$ dans l'HCl aqueux. La pernigraniline est d'abord formée, elle est par la suite convertie à l'état

d'oxydation d'éméraldine. Le sel d'éméraldine hydrochloré peut être déprotoné par un hydroxyde d'ammonium aqueux pour donner essentiellement une poudre amorphe bleue nuit d'éméraldine base avec un reflet métallique, cuivreux.

2.4.4 Propriétés et applications de la polyaniline

La polyaniline a été et fait toujours l'objet de nombreux travaux, puisque un grand nombre d'articles s'y rapportant ont été publiés [53, 56]. Ce matériau est connu depuis plus de 150 ans, préparé pour la première fois en 1834 et différentes voies de synthèse ont été développées depuis le début du siècle [57].

L'intérêt de ce polymère conducteur provient du fait qu'il est doté d'une conductivité mixte, ionique et électronique situées à un très haut niveau (10^2 S/cm) pour la conductivité électronique [56] et différentes substitutions sur aromatique ou l'atome d'azote peuvent être facilement synthétisés. Chaque dérivé peut exister dans différents états d'oxydations qui peuvent être dopés par différents agents dopants, soit par processus non redox (par protonation) ou par oxydation chimique ou électrochimique de l'aniline [46, 53].

D'autres propriétés aussi peuvent être citées, telles que les coûts assez bas des constituants et de la synthèse, la stabilité thermique et environnementale [50, 53, 58, 59]. En effet avec une bonne sélection de l'agent dopant, le matériau conserve sa conductivité pour une longue période de temps (cinq ans et plus). La polyaniline passe facilement de la forme conductrice à la forme isolante en fonction du pH. De plus, cette conductivité électronique a la particularité d'être dépendante du degré de protonation du matériau. Enfin la polyaniline présente également des propriétés électrochimiques qui ont été étudiées tant en milieu aqueux qu'en milieu organique [51].

L'oxydoréduction électrochimique de la polyaniline fait intervenir deux étapes : une réversible qui correspond au couple redox éméraldine /leucoéméraldine et une autre irréversible liée à la dégradation du polymère relatif au couple éméraldine/pernigraniline. Cette dégradation est attribuée à la rupture des liaisons chimiques dans la chaîne polymère [50, 60].

Les propriétés de ces polymères permettent d'envisager un large champ d'applications possibles, parmi lesquelles on peut citer la dissipation statique, les batteries organiques rechargeables [50, 58, 61], les transistors, les diodes émettrices de lumière,

l'électroluminescence, les capteurs biologiques, chimiques et environnements, les membranes de séparation de phase de gaz, etc. [58]. Plus récemment, les polymères conducteurs de type polyaniline ou polypyrrole ont trouvé un nouveau champ d'application comme revêtement contre la corrosion [62, 63, 64].

Les possibilités d'application les plus prometteuses des polymères conducteurs se situent dans le domaine des piles rechargeables. Comme ces matériaux peuvent être dopés par donneurs ou accepteurs, il est envisageable de les utiliser aussi bien comme anode que comme cathode, et même comme support d'électrolyte.

CHAPITRE III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

PROCEDURES EXPERIMENTALES

Ce chapitre présente les procédures expérimentales concernant d'abord l'enrobage de la silice et matériaux naturels tels que les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides, par la polyaniline et ensuite celles suivies pour l'élimination de cations métalliques en solution. La nature et les propriétés des matériaux ainsi que les caractéristiques de l'équipement, utilisés, sont aussi données dans cette section.

3.1 Matériaux et produits chimiques

3.1a Les supports solides

- La silice : dans ce travail, une silice poreuse commerciale fournie par PROLABO a été utilisée. Le gel est de forme sphérique, présentant des particules dont la taille varie entre 63 et 200 μm , une aire spécifique de 500 m^2/g et un volume poreux spécifique de 73 cm^3/g . Il contient des impuretés telles que le carbone, le chlore, le fer, etc., qui proviennent probablement du processus de fabrication, et qui influencent la structure et les propriétés chimiques des gels, d'où la nécessité, à priori, d'un lavage à l'acide. Pour le cas présent, le gel de silice contient en masse 10% carbone, 0.02% chlore et 0,02% du fer, d'où des teneurs assez faibles. Par conséquent, un traitement à l'acide chlorhydrique suivi d'un rinçage avec de l'eau distillée, a été suffisant. Le produit récupéré a été séché et ensuite stocké dans un dessiccateur, prêt à être utilisé;
- Les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides sont obtenus localement et sont au préalable lavés puis séchés dans un four de type P Selecta, puis broyés utilisant un broyeur Fritsch Industries 86580 Idor Oberstein grinder et finalement passés dans un tamis pour obtenir des particules de taille inférieure à 0.45 mm, à l'aide d'un tamiseur Anlysen-sieb-Retsch 5657 HaonW;

3.1b Le polymère enrobant

Polymère d'enrobage (polyaniline) : comme mentionné auparavant, le choix de la polyaniline comme enrobant a été surtout guidé par le fait qu'il a déjà fait une étude dans le cadre du Magister [1] et aussi parce qu'il est, pratiquement le seul polymère organique conducteur stable dans l'air. Il a attiré l'attention à cause de sa conductivité électrique élevée égale à 5 S/Cm avec un poids moléculaire M_n égal à 325.000. La conductivité électrique du polymère est basée sur l'existence d'électrons et sa légèreté faciliterait son utilisation et diminuerait les coûts. La polyaniline est également une classe importante de polymère, présentant des propriétés intéressantes grâce à l'atome azote.

Le monomère intervenant pour produire le polymère enrobant, la polyaniline, est de l'aniline (C_6H_7N) qui a été obtenue auprès d'ACROS ORGANICS (France). Elle est pure à 99.8%, avec un poids moléculaire de 93.13 g/mole et une densité de 1.0213; Le persulfate d'ammonium, intervient aussi, comme sera décrit plus loin, dans l'étape d'enrobage et est fourni 98 % pur, par LABOSI (France). Son poids moléculaire est de 228.2 g/mole et sa pureté .

3.1c Les cations métalliques

Les sulfates de cuivre et de zinc utilisés sont fournis par PRS PANREAC (France). Ils sont hydratés. Ces sels sont solubles dans l'eau.

Pour le cas du cadmium, le nitrate de cadmium fourni par ALDRICH a été utilisé. Il est sous forme de cristaux blancs et sa solubilité dans l'eau est de 1500g/l. Il est hydraté sous la forme $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Pour le cas du plomb, le nitrate de plomb fourni par PROLABO a été utilisé. Sa solubilité dans l'eau froide est de 1g/2ml. Il est donc très soluble dans l'eau et se présente essentiellement sous forme de $Pb(NO_3)^+$.

L'eau utilisée pour la dissolution des sels a été bidistillée localement utilisant un distillateur GFL 2001/4 distillation.

3.2 Procédures expérimentales

3.2.1 Enrobage des supports solides

Les étapes suivies pour réaliser l'enrobage des supports solides est décrite pour le cas de la silice seulement, car elles sont les mêmes pour les deux autres matériaux, les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides.

Globalement l'opération d'enrobage de la silice consiste en une synthèse d'un composite support solide- polyaniline. Pour réaliser ceci, tous les ustensiles sont préalablement lavés avec de l'acide nitrique et ensuite rincés avec l'eau.

L'aniline fraîchement distillée a été injectée dans un Bêcher couvert avec du parafilm qui contient du persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2 \text{O}_8$, le gel de silice et l'acide chlorhydrique. Le mélange réactionnel est agité continuellement à 25°C pendant une durée de 2h. Le produit obtenu est filtré puis lavé avec HCl. Il est ensuite séché à 95°C dans une étuve jusqu'à l'obtention d'une poudre fine de couleur verte. Il faut noter que lors de la filtration, un colloïde est obtenu, car la polyaniline agit comme un relieur des particules de silice entre elles. C'est la couche du polymère qui collent les particules de silice. Après séchage on obtient la poudre fine (dite composite) qui peut être représentée schématiquement comme suit [65, 66, 67] :

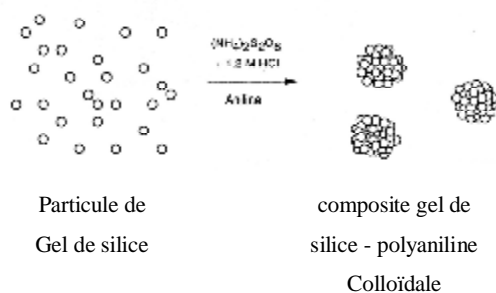


Figure 3.1 Schéma général de la préparation du composite colloïdal gel de silice / polyaniline

Donc la préparation du composite colloïdale –polymère conducteur se fait par une déposition in situ d'un revêtement d'une couche mince de la polyaniline synthétisé chimiquement sur des particules de silice.

Enfin les supports synthétisés sont stockés dans un dessiccateur, prêts pour l'utilisation.

Comme mentionné ci-dessus, la même procédure a été aussi suivie pour l'enrobage des matériaux naturels, tels que les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides. L'aniline est injectée dans un bêcher contenant le persulfate d'ammonium, les coquilles d'arachides et l'acide chlorhydrique. Le mélange est agité pendant 2hrs et le produit résultant est filtré, lavé avec de l'acide chlorhydrique puis séché dans le four avant stockage dans le dessiccateur prêt pour l'usage.

3.2.2 Elimination des cations métalliques par adsorption

Les supports solides utilisés dans cette étude, avant et après enrobage avec de la polyaniline, sont testés point de vue capacité de rétention des cations métalliques dissous dans l'eau. Quatre cations ont été considérés : le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb.

Le mode opératoire pour les quatre métaux peut être clairement schématisé par la figure suivante :

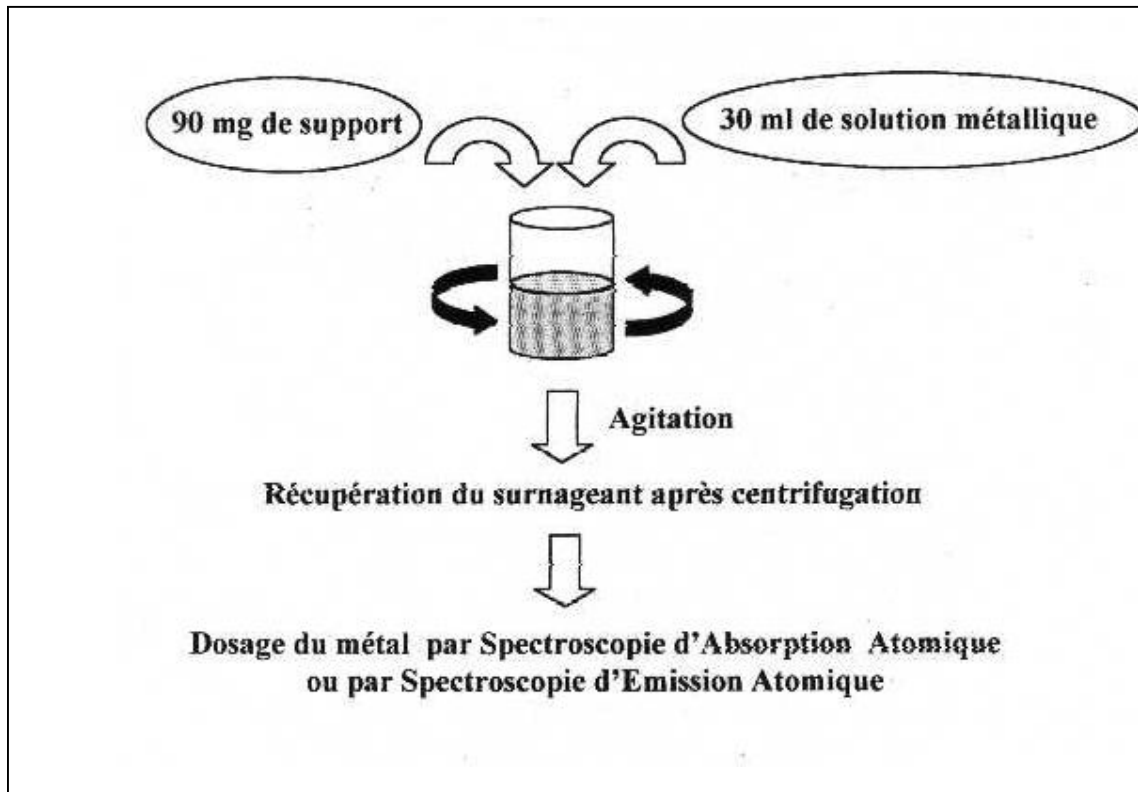


Figure 3.2: Mode opératoire des tests de dépollution en mode batch

- Elimination du cuivre : ce métal existe dans la nature à l'état natif ou combiné à différents corps notamment au soufre S de part sa structure électronique est $(Ar) 4d^{10}4s^1$. Il présente deux états, monovalent Cu(I) et divalent Cu(II). Sa concentration dans l'eau usée peut atteindre 0.8501 mg/dm^3 .

Les essais d'élimination du cuivre ont été réalisés en mode batch, comme montré par la figure ci-dessus, en introduisant une masse fixée de support dans un volume déterminé de solution dont la concentration en cuivre est bien connue. Le temps de contact entre le support et la solution est varié (afin d'obtenir les cinétiques d'adsorption) ainsi que le pH de la solution.

Il faut noter que les supports ne subissent aucun autre traitement, ils sont directement utilisés du dessiccateur.

Les solutions mères sont préparées par dissolution du sulfate de cuivre CuSO_4 dans l'eau distillée. Ce dernier est un sel de cuivre assez soluble dans l'eau. Une solution aqueuse de cuivre à 10mg/l est ainsi préparée.

Le pH de la solution est ajusté avec de l'acide nitrique 0.1N et de la soude caustique NaOH 1N.

La préparation des solutions étalons à partir des solutions mères de 1g/l a servi à l'établissement des courbes d'étalonnage permettant ainsi la lecture des concentrations.

Toute la verrerie utilisée est rincée à l'acide nitrique (1N) et l'eau distillée. 0,5g de support sont introduits dans un erlen de 50 ml de la solution à étudier. Cette dernière fermée avec un bouchon ou du parafilm, est placée sur une plaque d'agitation à une vitesse de 600tr/min et à une température de 20°C. Le temps de contact varie de 5 min à 120min. La séparation solide/liquide est réalisée par filtration normale sur un papier filtre placé sur un entonnoir. Le filtrat recueilli est placé dans des piluliers ou des tubes à essai en verre conservés au maximum deux jours dans un réfrigérateur avant dosage. Ce dernier a été fait par absorption atomique (Absorption Atomis spectrophotometer Spectra AA-20plus).

- Elimination du cadmium : les essais de dépollution du cadmium ont été réalisés en batch, elle consiste à mettre en contact une masse prédéfinie de support et un volume de solution métallique de concentration connue sous agitation pendant une durée déterminée à température ambiante.

Par cette méthode, nous avons réalisé en premier lieu les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact optimal entre le support et la solution métallique. Ensuite, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption de nos supports, ce ci afin d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de ces derniers.

- 0.50 g ($\pm 0,2$ mg) de support sont introduits dans 50 ml de la solution métallique de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de concentration de 10mg/l

- l'erlenmeyer est ensuite placé sur une plaque d'agitation.(600tr/min) pour mettre les particules de silice enrobé en suspension dans la solution.

- le temps de contact varie selon les tests effectués.

- le pH est maintenu à la valeur désirée par ajout de base ou d'acide.

- la séparation solide /liquide des suspensions est réalisée par une filtration simple.

- le dosage des filtrats a été effectué par absorption atomique.

- Elimination du zinc : Les solutions mères sont préparés par dissolution d'un sel de zinc dans l'eau distillée, tel que le sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) à partir duquel une solution aqueuse de zinc à 10mg/l est préparée. Les mêmes étapes suivies pour les cas du cuivre et du cadmium, sont encore reprises pour le Zinc.
- Elimination du plomb : les solutions mères sont préparées par dissolution du nitrate de plomb dans l'eau bidistillée, pour préparer aussi une solution aqueuse de plomb à 10 mg/l. ensuite les mêmes étapes suivies pour les cations précédents sont encore répétées.

Afin d'assurer que les résultats obtenus sont reproductibles, tous les essais ont été au moins répétés deux fois.

3.3 Etude de l'effet de différents paramètres

Divers tests ont été effectués pour permettre d'évaluer les capacités des supports considérés en fonction de plusieurs paramètres: le pH, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, le temps de contact, le pH, la granulométrie du support, la quantité du polymère (concentration du polyaniline enrobant) etc. En maintenant tous les paramètres constants sauf un seul, l'influence de ces paramètres sur la quantité éliminée, peut être déterminée.

3.3.1 L'effet du temps de contact

L'examen de cet effet consiste à la mise en contact, en batch du polluant à étudier et l'adsorbant considéré en suivant les variations de la phase liquide. Les résultats sont exprimés sous la forme d'une courbe donnant la quantité de cuivre adsorbée, Q_e , par gramme de support en fonction du temps. Cette dernière est directement obtenue à partir des dosages par spectroscopie d'absorption atomique.

3.3.2 L'effet du pH

L'élimination des métaux par phénomène d'adsorption dépend du pH vu que ce dernier influence la charge de surface des supports.

Dans cette étude, le pH des solutions métalliques de concentration initiale 10mg/l a été varié de 2 à 10 et ajusté par addition de soude ou d'acide nitrique, avec un temps de contact est de 120minutes.

CHAPITRE IV

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

3.3.3 Effet de la vitesse d'agitation

Dans le but de déterminer la vitesse maximum d'agitation, le support est soumis à des vitesses d'agitation différentes de 200, 300, 400, 600, 1000 et 1200 tr/min.

3.4 Isotherme d'adsorption

- Les isothermes d'adsorption sont réalisées afin d'évaluer la capacité d'adsorption des supports considérés. Le protocole expérimental suivi est le même que celui décrit pour réaliser les cinétiques d'adsorption.

CHAPITRE IV

LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

Bien que l'objectif principal de ce travail consiste en une étude macroscopique des capacités de rétention des supports considérés, une bonne compréhension des propriétés correspondantes nécessite plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques, de par leur structure complexe. Dans le présent travail, afin d'établir d'éventuelles corrélations entre les supports considérés et leurs capacités de rétention envers les métaux, une étude a été menée concernant les deux caractéristiques suivantes:

- La masse de polymère déposé à la surface du support solide ou plus généralement la masse de phase organique déposée. Ce paramètre est très important, car il permet de lier cette masse aux capacités de dépollution des supports ;
- La nature des espèces chimiques présentes sur le support solide;

Ces caractéristiques permettront de mieux comprendre et interpréter les comportements des supports, qui se manifestent lors des tests de dépollution. A cet effet les techniques quantitatives (analyse thermogravimétriques et élémentaires) sont décrites en premier. Ces dernières permettent d'évaluer la quantité de phase organique fixée à la surface des supports solides. Ensuite la technique spectroscopique d'infra rouge (IR) est présentée. Elle permet de mettre en évidence la présence de la polyaniline à la surface des supports solides. Finalement les techniques permettant de suivre les paramètres texturaux et granulométriques du support solide, tels que la surface spécifique, le volume poreux, la taille des pores, etc., sont décrites en dernier.

4.1 Les méthodes quantitatives

4.1.1 L'analyse thermo gravimétriques (ATG)

Afin d'examiner le degré d'enrobage à la surface solide, il est nécessaire de connaître la quantité de polymère adsorbé. Pour cela l'analyse thermogravimétrique (ATG) semble la technique la mieux indiquée.

En effet l'ATG consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. Cette méthode a l'avantage d'être simple, rapide et surtout reproductible. De plus l'analyse ne nécessite qu'une dizaine de milligrammes.

Par exemple, le calcul de la perte de masse d'un échantillon de silice modifiée fait intervenir trois phénomènes: la perte d'eau physisorbée, la déshydroxylation des groupements silanols de surface et la perte de la phase organique immobilisée sur la silice.

Par conséquent l'ATG mesure les changements de poids (gain ou perte) des matériaux. Elle est utilisée pour caractériser aussi bien les produits minéraux que les produits organiques tels que les polymères et fournir des informations importantes qui peuvent être exploitées pour la sélection des matériaux, la prédiction des performances des produits finis et l'amélioration de leur qualité. Cette technique est particulièrement utile pour déterminer les paramètres suivants:

- La composition des systèmes multi composants;
- La stabilité thermique des matériaux ;
- La stabilité des matériaux à l'oxydation ;
- La durée de vie potentielle d'un produit;
- La cinétique de décomposition des matériaux ;
- L'effet des atmosphères réactives sur les matériaux ;
- La teneur en humidité ou en volatile des matériaux.

4.1.2 L'analyse élémentaire

Cette méthode est utilisée dans le but de déterminer le taux d'azote, de carbone, de sodium et de calcium, présents au sein des supports. Ainsi, connaissant le taux d'azote présent sur un support donné, la quantité de Polyaniline (Γ , exprimée en mg de polymère par gramme de support, présente à la surface du support solide peut être déterminée à partir de la formule suivante:

$$\Gamma \text{ (mg/g)} = \% N_{\text{sup}} 1000/\% N_{\text{poly}} \quad (4.1)$$

avec N_{sup} et N_{poly} représentant les pourcentages d'azote dans le support et dans la polyaniline, respectivement [68].

4.2 Les méthodes spectroscopiques

Afin de caractériser les espèces chimiques présentes à la surface du support solide, après l'opération d'enrobage, il est nécessaire d'utiliser la spectroscopie infrarouge et ou Raman. Ces deux techniques d'analyse permettent de mettre en évidence les groupements chimiques présents à la surface de nos supports

La spectroscopie infrarouge permet de détecter la vibration du moment dipolaire d'une liaison chimique, alors que la spectroscopie Raman est sensible aux déplacements atomiques qui modulent la polarité de la liaison. Il est cependant à noter que ces deux méthodes donnent globalement les mêmes informations sur les fréquences des niveaux vibrationnels des molécules. Néanmoins, il existe une différence importante entre elles, au niveau des intensités des bandes. En général, la spectroscopie Raman est plus spécifique de la caractérisation des liaisons apolaires ou très faiblement polaires. La complémentarité de ces deux techniques permettra de mettre en évidence les espèces présentes à la surface des supports solides avant et après les étapes d'enrobage. Cependant, seule l'IR a été utilisé dans ce travail et donc discuté en détail dans la section suivante.

4.2.1 Etude en spectroscopie infrarouge

Afin de mettre en évidence l'enrobage de la silice par la polyaniline, la spectroscopie infrarouge semble tout à fait adaptée. Cette technique est rapide et non destructive pour l'échantillon.

4.2.1a Principe de base et instrumentation

La spectroscopie Infrarouge (IR) est un des outils les plus classiques de l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères, dans la mesure où le polymère et /ou la surface possèdent des fonctions chimiques qui adsorbent fortement dans le domaine infrarouge et participent aux interactions. Cette technique donne des informations concernant les structures et les conformations, particulièrement l'évaluation des fonctions impliquées dans le phénomène

d'adsorption en suivant les déplacements en fréquence de vibration de certains groupements fonctionnels du polymère /ou à la surface.

En plus c'est une méthode d'analyse quantitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons.

L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en un signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur. Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance quelle que soit la nature de la phase gazeuse, liquide ou solide.

Le spectre infrarouge rend compte de l'évolution de l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette absorbance est souvent importante pour les longueurs d'onde dont la fréquence est en résonance avec celle d'un des modes de vibration de la molécule. Le domaine du moyen infrarouge s'étend de 2.5 à 25 μm . On utilise plus couramment l'inverse de la longueur d'onde, appelé nombre d'onde et exprimé en cm^{-1} . Le domaine moyen infrarouge couvre alors la gamme 4000-400 cm^{-1}

D'un point de vue pratique, la technique la plus répandue est la spectroscopie IRTF (Infrarouge par Transformée de Fourier) où, contrairement au spectromètre classique de type dispersif, le spectromètre IRTF permet l'acquisition simultanée de tous les éléments spectraux (multiplexage). La spectroscopie IRTF est basée sur l'obtention dans le domaine temporel d'un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson. Le spectre infrarouge est reconstitué par transformée de Fourier de l'interférogramme.

Généralement, le support utilisé doit, comme pour la transmission, être transparent dans l'infrarouge et ne pas être altéré par l'échantillon. L'utilisation de cette technique impose qu'il y ait parfait contact entre l'échantillon et le matériau [69].

4.3 Techniques de caractérisation de la texture poreuse

Ces techniques permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur la texture d'un matériau solide poreux ainsi que son évolution, en suivant certains paramètres tels que la surface spécifique, le volume poreux, la distribution de la taille des pores, etc., particulièrement lors des différentes étapes de modifications chimiques. Certains travaux ont révélé que ces paramètres

pouvaient influencer l'adsorption du polymère ou encore avoir une influence sur la diffusion des adsorbants.

Il existe de nombreuses techniques expérimentales permettant d'accéder à ces paramètres : adsorption de gaz ou de vapeur, méthodes optiques ou électriques, porosimétrie à mercure, thermoporométrie, etc. Le choix de la technique à utiliser dépend de la nature de l'échantillon et de la dimension de ses pores. Les méthodes basées sur les phénomènes d'adsorption et de désorption de gaz (ou vapeur) à une température donnée et pour un certain domaine de pression relative P/P_0 , permettent de mesurer la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau solide de masse connue.

Ces méthodes de caractérisation sont basées sur la théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET), pour la détermination de la surface spécifique de l'échantillon, et celle de Barret, Joyner et Halanda (BJH), pour la détermination du volume poreux et la distribution des pores. Seule la technique de BET a été considérée dans ce travail [69].

4.3.1 Principes de base

Lorsque dans une enceinte fermée, un solide finement divisé est soumis à une certaine pression de gaz ou de vapeur, on observe une diminution progressive de la pression et une augmentation de la masse du solide jusqu'à l'établissement d'un équilibre. On dit que le solide a adsorbé le gaz. L'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou de vapeur (appelé adsorbat), par des forces intermoléculaires émanant de la surface du solide (appelé adsorbant). La quantité V , de gaz adsorbé dépend de nombreux paramètres telles que : la pression d'équilibre P , la température T , la nature du gaz et du solide

La courbe qui exprime la quantité adsorbée en fonction de la pression, pour un gaz donné, à une température déterminée est l'isotherme d'adsorption. Elle est obtenue en mesurant les quantités de vapeur adsorbées pour des valeurs croissantes de P/P_0 (P_0 étant la pression de vapeur saturante). Si, après avoir atteint la saturation (pour $P/P_0 = 1$), on détermine la quantité de vapeur qui reste adsorbée par le solide en fonction de valeurs P/P_0 décroissantes, on obtient l'isotherme de désorption à la température considérée. Dans de nombreux cas, l'isotherme de désorption ne se superpose pas avec l'isotherme d'adsorption dans un large domaine de pression. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis. La forme des isothermes et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité.

Dans ce travail, selon la disponibilité des moyens matériels, seule la détermination de la surface spécifique a été effectuée. Par conséquent elle est décrite dans la section suivante.

4.3.2 Surface spécifique : Théorie de BET

Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique des molécules gazeuses (dans notre cas l'azote), à la température de l'azote liquide, sur la surface de l'échantillon. Il est basé sur trois hypothèses principales :

- ∅ L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, chacun d'eux n'admet qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possèdent la même énergie (surface homogène) et les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.
- ∅ L'adsorption s'effectue en premier lieu en monocouches, puis les molécules adsorbées dans la première couche servant de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche, et ainsi de suite.
- ∅ L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celle de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction.

L'enregistrement de l'isotherme d'adsorption du gaz pour des pressions relatives allant jusqu'à 0.35, c'est-à-dire pour des pressions pour lesquelles la condensation capillaire ne peut se produire, permet d'évaluer la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon.

En pratique l'équation BET est utilisée sous la forme :

$$1/X \left(P_0 / P \right) - 1 = (C - 1) / X_m \left(P / P_0 + 1 \right) / X_m C \quad (4.2)$$

Avec P et P₀ les pressions partielles et de vapeur saturante du gaz, respectivement, X et X_m les quantités de gaz adsorbé sous la pression P et celle correspondante à la formation de la monocouche, respectivement et C la constante de BET caractéristique du système gaz-solide étudié.

La représentation graphique de $1/(X (P_0/P-1))$ en fonction de P_0/P conduit à une droite pour des valeurs de pression relatives allant de 0.05 à 0.35, domaine où l'équation BET est applicable. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la valeur de X_m et d'obtenir ainsi la surface spécifique de l'échantillon.

Soit

$$S_{\text{spe}} \text{ (m}^2\text{/g)} = X_m \cdot N \cdot A_{\text{cs}} / M_a \cdot m \quad (4.3)$$

Avec N le nombre d'Avogadro ($6.026 \cdot 10^{23} \text{ mole}^{-1}$), A_{cs} : surface occupée par une molécule de gaz (m^2), pour l'azote $A_{\text{cs}} = 16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, M_a la masse molaire du gaz ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et M la masse de l'échantillon (g).

Il existe d'autres équations pour déterminer la surface spécifique à partir des isothermes d'adsorption. Les méthodes de Boer et de Kaniger s'appliquent plus spécifiquement à des échantillons microporeux tandis que les équations de Langmuir et Freundlich concernent plutôt des échantillons non poreux et macroporeux [68].

4.3.3 Etude par microscopie électronique à balayage (MEB)

- Appareillage

Du fait de son grand intérêt pour les besoins de notre étude, nous avons jugé utile de donner brièvement aperçu sur le principe et le fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un dispositif d'analyse qualitative, pouvant notamment fournir d'une manière rapide des informations sur l'aspect morphologique et textural local de matériaux solides qu'ils soient massifs ou divisés. La mise au point des premiers appareils a eu lieu dans les années 40. L'appareil MEB est devenu un outil indispensable dans l'exploration du monde microscopique et ce, grâce à sa grande commodité d'utilisation et sa souplesse à visualiser les divers champs d'extension sur des échantillons massifs. Son utilisation est à présent courante en biologie, chimie, médecine, géologie, métallurgie ainsi qu'en mécanique.

- Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon point par point, par lignes successives. Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection des signaux provenant de leur interaction avec l'échantillon. Ces électrons irradient la surface de l'échantillon et pénètrent profondément dans le matériau pour enfin affecter un volume appelé 'poire d'interaction'. Un ensemble de réactions simultanées peuvent être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon.

Ces radiations rendent possibles l'observation et l'analyse de l'objet à traiter. La spectroscopie d'électrons réémis par l'échantillon donne une courbe présentant 2 pics : un pic d'électrons secondaires de faible énergie et un autre d'électrons rétrodiffusées de forte énergie

- Préparation des échantillons (échantillonnage)

Les échantillons sont déposés sur une pastille sur de colle au carbone, sur un support laiton, avant d'être collé sur le porte -échantillon du MEB avec de la laque d'argent. Il est indispensable de métalliser les échantillons non conducteurs avec une fine couche d'or ou de carbone afin de minimiser les effets de charge.

Le plus gros problème rencontré au cours de cette étude a été la métallisation de l'échantillon. Les supports ne sont pas du tout conducteurs, et surtout ils se présentent sous forme de fragments ce qui rend la métallisation délicate. Toute la surface du fragment ne peut être recouverte de façon homogène, à cause de la forme sphérique. De plus, la métallisation peut avoir des conséquences sur la structure poreuse observée. Ce type de problème a été rencontré lors de l'observation d'aérogels de silice. Les auteurs ont remarqué que les échantillons métallisés à l'or sont partiellement détruits. Il y a augmentation de la porosité en surface des échantillons, par rapport à ceux recouverts d'un mélange carbone –platine.

Donc une fois placé dans la chambre du microscope, l'échantillon reçoit un flux d'électrons très important. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons.

- Formation d'image

Dans un microscope électronique à balayage, l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaires sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs. Le rapport entre le format de l'écran et celui de la zone balayée sur l'échantillon détermine l'agrandissement [69].

4.4 Résultats expérimentaux et interprétations

4.4.1 Résultats expérimentaux de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans ce travail, l'analyse des échantillons a été effectuée sur un appareil de type Shimadzu 51 du Laboratoire de Chimie Organique et Macromoléculaire de Lille (France), sous

air et une gamme de température allant de 30°C à 800°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Les mesures d'ATG sont représentées par des graphes connus comme étant les thermogrammes qui peuvent être exploités afin de déterminer la nature des différentes étapes de perte de masse d'un échantillon. Les résultats pour les différents supports sont donnés comme suit :

4.4.1a Résultats pour la silice

L'observation du thermogramme du gel de silice brut montré dans la figure 4.1a, présente deux stades de décomposition distincts sur la gamme de température étudiée (20-800°C) :

- Dans un premier temps, entre 20 et 200°C, on constate une désorption des molécules d'eau (déshydratation) adsorbées à la surface de la silice, responsable de la première perte de masse;
- Dans un deuxième temps, entre 200 et 800°C, une perte de masse moins importante et moins brutale provient de la condensation des groupes silanols (déshydroxylation) de surface lors de l'élévation de température.

Toujours à partir de la 4.1a, les thermogrammes des silices enrobées montrent également deux stades de décomposition : celui avant 200°C, est dû à une perte de masse provenant de l'eau physisorbée, le second entre 200 et 800°C, est attribué à la fois à la décomposition de la phase organique présente à la surface de la silice et éventuellement à la déshydroxylation des groupes silanols restés libres.

Deux cas ont été considérés dépendant du fait que la silice subit ou pas un traitement et les résultats correspondants sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau 4.1a Enrobage de la silice par de la polyaniline

Support	Perte de masse			Poids initial
	20°C-200°C	200°C – 800°C	300 - 800°C	
Silice brute Traitée	1,609mg, 10,434%	0,3891mg, 2,52%		~15,42mg
Silice brute traitée - polyaniline	3,097mg, 20,997%	2,428mg, 16,461%		14,75mg

Polyaniline	1,129mg, 20,089% 20 à 150°C : 0,87mg, 15,48%	4,190mg, 74,555% 150 à 200°C : + 0,259mg, +4,609%		~5,62mg
Silice brute	1,580mg, 10,49%	0,4070mg, 2,545%		
Silice brute polyaniline	2,881mg, 19,466% 150 à 200°C : - 0,25mg, - 1,689%	2,648mg, 17,891% 150 à 200°C : + 0,25mg, +1,689% <hr/> Total 150-800°C : 19,580%		~14,8mg

A partir des thermogrammes montrés dans les figures 4.1a, la comparaison des pertes de masses de la silice brute, de la polyaniline pure à la perte de masse du matériau hybride permet de tirer les conclusions suivantes:

- le polyaniline se dégrade en deux temps, 150-300°C et 300-800°C. Nous observons une zone de déshydratation de 20 à 150°C.
- le polyaniline laisse un résidu d'environ 5% (Figure 4.1a).

Le thermogramme de la figure 4.1a montre que la silice enrobée perd 17,777% en poids dans l'intervalle de température 20-150°C. Cette perte de poids correspond à l'humidité volatilisée et aux molécules organiques résiduelles présentes dans la polyaniline initiale.

Toujours d'après la figure 4.1a, la perte de poids entre 150 et 800°C est de 19,580%. Elle correspond à la dégradation du polyaniline et à la perte de poids du support minéral, la silice. Pour estimer plus correctement la quantité de polyaniline adsorbée sur la silice, il faut diviser ce pourcentage par 0,95, puisque le polyaniline ne se dégrade pas totalement, mais il laisse un résidu de 5%. Donc ce pourcentage devient 20,610%.

De ce pourcentage, il faut encore estimer la perte relative à la silice et qui est de l'ordre de 2,545%.

- La silice contenue dans l'échantillon correspondrait logiquement à 63,258%, calculée de la façon suivante :

$$[100\% - (17,777\% + 20,610\%)] / 0,974 = 61,613\% / 0,974 = 63,258\%$$

- la perte relative à la silice est donc de l'ordre de : $(63,258\%) (2,545\%) = 1,6099\%$.

- Enfin, la quantité de polyaniline adsorbée est de l'ordre de : $20,610\% - 1,6099\% = 18,916\%$.

Plus explicitement pour le cas de la silice, le calcul de la perte de masse d'un échantillon de silice enrobée fait intervenir trois phénomènes : la perte d'eau physisorbée, la déshydroxylation des groupements silanols de surface et la perte de phase organique immobilisée sur la silice.

L'estimation de la quantité d'eau provenant de la déshydroxylation de la silice a été faite à partir du thermogramme d'une masse M de silice vierge qui permet aussi:

- La quantification de la masse d'eau physisorbée à la surface de la silice où le pourcentage moyen d'hydratation de la silice vierge déterminée est de l'ordre de 1.7% (pourcentage en eau), permettant ainsi d'établir les calculs par rapport au support sec.
- La quantification de la masse d'eau perdue par déshydroxylation et donc le pourcentage de déshydroxylation ramené à une silice sèche, notée % OH qui est de l'ordre de 2%.

En supposant que la déshydroxylation est identique pour une silice vierge et une silice enrobée, la masse de polymère adsorbée sur la silice peut être déterminée à partir de la relation simple suivante :

$$m_{écha} = m_1 + m_2 + m_3 + m_p \quad (4.4)$$

Avec :

- $m_{écha}$ la masse de l'échantillon ;
- m_1 la masse d'eau physisorbée à la surface de la silice. Celle ci correspond à la perte de masse entre 20 et 200°C ;
- m_2 la masse d'eau perdue par déshydroxylation des fonctions silanols et est exprimée comme suit [68]:

$$m_2 = (m_{écha} - m_1) \% OH \quad (4.5)$$

- m_3 la masse finale de silice récupérée dans le creuset après analyse ;
- m_p la masse de polymère déposé sur la silice

Finalement la masse de polymère adsorbé exprimée en mg par gramme de silice sèche est calculée à partir de la relation suivante :

$$m_p \text{ (mg / g)} = \frac{m_{\text{écha}} - m_1 - m_2 - m_3}{m_{\text{échan}} - m_1} 10^3 = \frac{(m_{\text{écha}} - m_1)(1 - \%OH) - m_3}{m_{\text{échan}} - m_1} 10^3 \quad (4.6)$$

Numériquement, en remplaçant chaque quantité, on obtient $m_p = 366 \text{ mg/g}$.

4.4.1b Résultats pour les noyaux d'olives

Pour ce support les résultats sont montrés dans le thermogramme de la figure 4.1b ainsi que le tableau 4.1b suivant :

Tableau 4.1b Enrobage des coquilles d'olives par la polyaniline

Support	Perte de masse			Poids initial
	20°C-200°C	200°C – 800°C	300 - 800°C	
Polyaniline	1,651mg, 29,377% (20 à 300°C)		3,658mg, 65,089%	~5,62mg
Olive brute	1,874mg, 10,062%	16,36mg, 87,839%	~2mg, 10,738%	~18,625mg
Olive enrobée	3,733mg, 26,664% (20 à 300°C)		10,218mg, 72,986%	~14mg

Pour les noyaux d'olives bruts, la perte de poids entre 300°C-800°C est de 10,738%.

Le polyaniline se dégrade en deux temps, 150-300°C et 300-400°C. Nous observons une zone de déshydratation de 20 à 150°C.

Pour les olives enrobées, la perte de poids entre 300 et 800°C est de 72,986%. Elle correspond essentiellement à la polyaniline adsorbée. Dans cet intervalle de température, l'olive brute ne perd que 10,738%. Donc, on peut estimer approximativement le % de polyaniline adsorbé. Il est de l'ordre de 62,65%, calculé comme suit : $(65,089\% - 10,738\%) / (72,986\% - 10,738\%) = 62,65\%$

4.4.1c Résultats pour les coquilles d'arachides

Pour ce dernier support les résultats sont montrés dans la figure 4.1c ainsi que le tableau 4.1c suivant :

Tableau 4.1c Enrobage des coquilles d'arachides par la polyaniline

Support	Perte de masse			Poids initial
	20°C-200°C	200°C – 800°C	300 - 800°C	
Polyaniline	1,129mg, 20,089% 20 à 150°C : 0,87mg, 15,48%	4,190mg, 74,555% 150 à 200°C : + 0,259mg, +4,609%		~5,62mg
Coquilles d'arachide enrobées	20°C-150°C 8,947% (H ₂ O)	150°C-796°C 88,74%	50%	

Pour les coquilles d'arachides enrobées par du polyaniline, la perte de poids entre 20°C-150°C est de 8,947%. Elle correspond à la déshydratation, donc au taux d'humidité du matériau organique. Entre 150°C et 796°C, la perte est de 88,74%. A 300°C, 57,5% du matériau est dégradé.

Pour les coquilles d'arachides non enrobées, la perte de poids entre 20°C-150°C est de 7,942%. Elle correspond à la déshydratation, donc au taux d'humidité du matériau naturel. Entre 150°C et 796°C, la perte est de 89,15%. A 300°C, 50% du matériau est dégradé.

D'après ce qui précède, on peut estimer approximativement le % de polyaniline adsorbé, qui est de l'ordre de 7,5%.

4.4.2 Résultats de l'analyse élémentaire

Cette analyse élémentaire a été effectuée uniquement pour des échantillons de silice vierge et enrobée et polyaniline. Elle a été réalisée au centre de recherche scientifique et technique en analyse physico –chimique (CRAPC), Alger. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau 4.2, comme suit :

Tableau 4.2 Analyse élémentaire des supports solides

Résultats	Carbone	Hydrogène	Azote
Echantillons			
Gel de silice	0.106	1.36	0.46
Polyaniline	23.958	3.605	5.03
Si-PANi 1	9.18	2.08	2.27
Si-PANi-2	3.30	1.67	1.23

Il faut noter que le Si-PANi-2 est le support synthétisé dans le travail de magister [1] et a été simplement considéré à titre comparatif.

Comme il peut être constaté, les gels de silice présentent des impuretés tels que le carbone et l'azote. Dans certains travaux, il a été montré que la présence d'impuretés dans la silice (notamment à sa surface) est un paramètre important pour les résultats de CLHP, car ils influent la structure et les propriétés chimiques des gels. Les silices peuvent dans ce cas présenter une acidité ou une basicité de Lewis différente de celle des silanols.

D'autre part, des atomes métalliques peuvent créer des sites d'adsorption supplémentaires, autres que les silanols, et donc avoir un effet négatif sur le processus de séparation. Ils peuvent également bloquer ces groupes silanols. C'est pourquoi l'utilisation ou la modification des gels est parfois précédé d'un lavage à l'acide.

Dans le cas de nos gels, les teneurs en impuretés sont assez faibles. Elles proviennent probablement du processus de fabrication (notamment le carbone).

Les analyses effectuées au centre de recherche (CRAPC) ont permis de connaître le taux d'azote présent sur nos supports et par conséquent de quantifier aussi la quantité de la polyaniline (Γ) exprimé en mg de polyaniline par gramme de support à la surface de la silice à partir de la relation simple 4.1 ci-dessus. La valeur de Γ exprime la masse de polymère déposé (adsorbé) en mg pour 1 g de silice enrobé. Dans les calculs, le pourcentage d'azote a été utilisé pour évaluer Γ . Si on définit A comme étant la masse de polymère adsorbé en mg pour 1m^2 de silice enrobée, la relation suivante peut être écrite :

$$A \text{ (mg/m}^2\text{)} = \Gamma / S_{\text{spé}} \quad (4.7)$$

Avec Γ (mg/g) comme défini précédemment et $S_{\text{spé}}$ (m^2/g) la surface spécifique de la silice enrobée.

Connaissant la masse du polymère adsorbée par mètre carré et la surface spécifique de la silice enrobée, la relation 4.1 permet de donner une indication concernant l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé par le biais de la relation suivante :

$$h \text{ (\AA)} = \Gamma \cdot 100 / S_{\text{spé}} \quad (4.8)$$

La valeur de cette épaisseur peut être utilisée comme un moyen assez simple qui permet de comparer les enrobages effectués sur différents supports solides utilisant différents polymères.

Numériquement pour le cas de ce présent travail, les pourcentages d'azote dans les supports Si-Pani et Pani, sont de 2.27 et 5.07, respectivement, donnant d'après la relation 4.1, une valeur de Γ (mg/g) égale à 451.2922mg/g. Cette valeur bien que loin de la valeur calculée à partir des mesures d'ATG et de la relation 4.6 (366 mg/g), est du même ordre de grandeur.

4.4.3 Résultats obtenus par BET

La surface spécifique correspond à la somme des surfaces externes (inversement proportionnelles à la taille des particules) et internes (surfaces correspondant au milieu poreux fermé). Plus le diamètre poreux est faible plus la surface spécifique est élevée.

En général, une grande surface spécifique de l'ordre de $500\text{m}^2/\text{g}$, indique la présence de pores assez petits, contrairement à une faible surface spécifique, de l'ordre de $10\text{m}^2/\text{g}$, qui caractérise les échantillons macroporeux. Ce sont essentiellement les micropores qui contribuent à la surface spécifique.

La valeur de la surface spécifique d'un échantillon est accessible par les techniques d'adsorption de gaz, ou éventuellement des méthodes d'adsorption de solution, quand l'échantillon ne supporte pas la basse température de l'azote liquide.

Les résultats issus des mesures spécifiques dans ce travail sont montrés dans le tableau 4.2 comme suit :

Tableau 4.3 Résultats de BET

Support	Silice vierge	Silice/polyaniline	Polyaniline
S (m^2/g)	448.16	344,32	46.89

Les résultats numériques sont raisonnables et comparables à celles rapportées dans la littérature [74], pour le même type de système.

La masse de polymère, A adsorbée, en mg par un mètre carré de silice enrobée peut être facilement calculée selon la relation 4.7 ci-dessus pour donner, pour $\Gamma=451.2922\text{mg/g}$ et pour une surface spécifique $S_{\text{spé}}$ de la silice enrobée de 344.32m^2 , A égal à $1.3106\text{mg}/\text{m}^2$.

L'épaisseur de la couche de polymère adsorbé peut donc aussi être calculée selon la relation 4.8 pour donner une valeur de h égale à 131.06Å .

4.4.4 Résultats issus de la microscopie à balayage (MEB)

4.4.4a Résultats pour la silice

- Structure des silices et supports

Les observations en MEB illustrées par les figures 4.2a avec différents agrandissements, confirment la polydispersité en taille. Elles révèlent également les hétérogénéités de la structure poreuse mais à une échelle plus petite.

Un fragment de silice poreuse de grande porosité est constitué d'un agglomérat de petites particules. Ces particules présentent la forme de fibrilles, appelées particules élémentaires. Cette structure est caractéristique de celle poreuse corpusculaire. Les agglomérats de particules se rencontrent quelle que soit la granulométrie du gel de silice observé. C'est l'agencement de ces particules élémentaires qui détermine la porosité du fragment: les interstices laissés entre les particules forment les pores [70].

- Agencement des particules élémentaires

Cet agencement n'est pas homogène et on note des différences suivantes:

- Sur un même ensemble de fragments, il y a certains pour lesquels des zones sont 'lisses'. Ces fragments présentent donc une structure poreuse très hétérogène;
- Certains fragments présentent, en surface, un agencement très compact des particules.

Dans l'agencement compact, les particules élémentaires sont fortement reliées entre elles. Ces liaisons sont probablement dues aux traitements thermiques poussés que subit le gel de silice au cours de son processus de fabrication. Il y a formation de ponts siloxanes entre particules par deshydroxylation, conduisant à la densification de la silice, en surface. Cela donne une surface assez lisse où peuvent apparaître de véritables canaux [71].

En général on peut remarquer que la structure des fragments permet d'expliquer leur grande fragilité mécanique. On retrouve de nombreux fragments abîmés. La structure poreuse est d'autant plus démolie que les fragments ont subi un enrobage. C'est la seule différence observée en MEB entre les fragments enrobés et vierges.

Des fissures peuvent apparaître sur les fragments. Elles proviennent probablement aussi des traitements thermiques poussés;

Quelques particularités ont été rencontrées, notamment :

- De petits fragments bien réguliers (formées également de particules élémentaires) ;
- Des amalgames de fragments écrasés, formant des amas ;
- Des fragments enfoncés les uns dans les autres.

Pour les fragments enrobés par la polyaniline, on remarque à partir des figures 4.2a, le dépôt des particules de polymère sur ces derniers, dans les pores et les interstices qui séparent les particules entre elles. Chaque fragment de silice n'a pas de forme régulière et est constitué d'un agencement de fibrilles appelées particules élémentaires, comme mentionné ci dessus.

La texture poreuse est donc une texture de type essentiellement irrégulière. Les particules élémentaires sont probablement formées lors de l'agglomérat de particules noyaux [72, 73].

4.4.4b Résultats pour les coquilles d'arachides

Le balayage microscopique réalisé pour les coquilles d'arachides enrobées de polyaniline est montré par les figures 4.2b où le dépôt de polyaniline peut être constaté facilement donnant l'allure d'une structure assez poreuse. Ceci confirme bien qu'il y a eu enrobage.

4.4.5 Résultats d'analyse par infrarouge (IR)

Cette méthode d'analyse, par réalisation dans un temps raisonnable d'un grand nombre de spectres, permet de mettre en évidence les groupements chimiques des adsorbants.

La préparation des échantillons consiste à mélanger de manière homogène dans un mortier une quantité du solide à analyser à raison de 2% de poudre dans du KBr. Ensuite le mélange subit une compression à une grande pression afin d'obtenir des pastilles très fines et suffisamment transparents aux rayonnements (de 2/10 cm d'épaisseur). Celles-ci seront délicatement fixées sur le spectrophotomètre Infra rouge 'Perkin Elmer' piloté par ordinateur, dans le but d'identifier les groupements présents dans la structure chimique des supports synthétisés.

L'analyse spectroscopique d'absorption dans l'infrarouge a été réalisée sur des pastilles de poudre de polyaniline ou de composite gel de silice – polyaniline dans le KBr, et les principales bandes d'absorption IR caractéristiques pour chaque support et les résultats sont comme suit :

4.4.5a La silice vierge

La silice amorphe, poreuse ou non a fait l'objet de plusieurs études IR dans la littérature [74]. Le but est toujours de mettre en évidence les différentes espèces chimiques présentes en surface. Les spectres obtenus donnant la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'onde sont montrés dans les figures 4.3a. Il faut noter que les spectres sont acquis dans des conditions normales de température et de pression qui caractérisent à la fois les vibrations de la silice étudiée et l'eau moléculaire physisorbée. Les attributions des principales bandes sont discutées dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 Attributions des bandes IR de la silice vierge utilisée

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes
790	V _{Si-O}	Peu intense
970	V _{Si-OH}	Peu intense
1000	V _{Si-O}	Intense

- Les bandes à 790 cm⁻¹ et 1000 cm⁻¹ sont caractéristiques des unités tétraédriques constituant la silice [74] existant ;
- La bande de silanols à 970 cm⁻¹ est perturbée par des vibrations de déformation de l'eau adsorbée par liaison hydrogène.

4.4.5b La silice enrobée de polyaniline

Pour la silice enrobée de polyaniline, on constate en plus des bandes supplémentaires en plus des précédentes, comme montré par le tableau suivant :

Tableau 4.5 Attributions des bandes IR de la silice enrobée de polyaniline

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes
790	V _{Si-O}	Peu intense
970	V _{Si-OH}	Peu intense
1000	V _{Si-O}	Intense
1200	V _{Si-OH}	Peu intense

1300	ν_{C-N}	Moyennement intense
1500	$\nu_{C=C}$	Moyennement intense
1600	$\nu_{C=C}$	Peu intense

- Les pics de 1500 et 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques conjuguées, où le pic de 1500 cm^{-1} correspond aussi à la forme basique de la polyaniline [75, 76].
- Les pics de 1200 et 1300 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison C-N relatifs au cycle benzoïde [77].

4.4.5c Les noyaux d'olives bruts

La figure 4.3b montre le spectre IR pour les noyaux d'olives bruts où sont constatées les bandes principales montrées par le tableau suivant :

Tableau 4.6 Attributions des bandes IR des noyaux d'olives bruts

$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Intensité des bandes
1033.3	Très intense et Moyennement large
1153.3	Moyennement intense
1236.6	Moyennement Large
1456.6	Moyennement intense
1510	Très peu intense
1633.3	Moyennement large
1710	Peu intense
1746.6	Peu intense
2853.3	Très intense
2926.6	Très intense
3333.3	Large

Selon les résultats trouvés dans des travaux précédents, ils confirment l'existence des fonctions superficielles comprenant l'oxygène, et d'après des dosages effectués montre que les fonctions prédominantes à la surface du charbon sont de type très acide.

Donc pour la bande à 1633,3cm elle indique la présence de groupement C=O dont la configuration quinone [78], et la bande à 3333,3 cm correspond au vibration de la fonction OH [79, 80].

Pour la bande à 1746,6 elle est due à la liaison C=O des lactones puisque le charbon contient ces derniers [80].

4.4.5d Les noyaux d'olives enrobées de polyaniline

Pour ce support, on a constaté les bandes montrées dans le tableau suivant où les intensités sont faibles :

Tableau 4.7 Attributions des bandes IR des noyaux d'olive enrobés de polyaniline

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes
793.3	Cycle aromatique	Peu intense
876.6	// //	Peu intense
1030	// //	Peu Intense
1236	ν_{C-N}	Peu intense
1298.2	ν_{C-N}	Peu intense
1485.3	$\nu_{C=N}$	Peu intense
1560	$\nu_{C=N}$	Peu intense
1956.4	La forme conductrice de la polyaniline	Peu intense

- Les deux bandes à 793.3 et 876.6 cm⁻¹ sont dues à la distribution para des cycles aromatiques ;
- Les deux bandes de 1236 et 1298.20 cm⁻¹ sont attribuées à la vibration d'élongation de la liaison C-N relative au cycle benzoïde ;
- Les deux bandes à 1485.3 et 1560 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons C=N relatives aux cycles quinoïdes ;
- La bande à 1956.4 est caractéristique de la forme conductrice de la polyaniline [76].

4.4.5e Les coquilles d'arachides brutes

Le spectre pour ce support est montré par la figure 4.3c et plusieurs bandes sont présentes comme montré dans le tableau suivant :

Tableau 4.8 Bandes IR des coquilles d'arachides bruts

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Intensité
621	Moyennement intense.
786,9	Faible
908,4	Moyennement intense
11090,0	Large et intense
1234,4	Large et intense
1321,1	Intense
1373,2	Intense
1425,3	Intense
1467,7	Intense
1512,1	Intense
1614,3	Large et intense

Similairement aux noyaux d'olives, pour les coquilles d'arachides bruts, on a la bande à 1614,3cm. Elle est caractéristique du groupement C=O dont la configuration quinone [78], et la bande à 3710,8 correspond au vibration de la fonction OH [79, 80].

D'après toujours les travaux déjà effectués les fonctions superficielles sont: Carboxylique- lactone – phénol – quinone – fonctions basiques et aussi par analyse de la composition du support par RX, on a noté la présence des éléments suivants : C, O, S, K, Na, Ca, Mg.

4.4.5f Les coquilles d'arachides enrobées de polyaniline

Tableau 4.9 Attributions des bandes IR des Coquilles d'arachides enrobées de polyaniline

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes
1200	Cycle aromatique	C
1300	// //	Moyennement intense
1400	// //	// //
1600	ν_{C-N}	Faiblement intense
1700	ν_{C-N}	// //
2900	$\nu_{C=N}$	// //
3300	$\nu_{C=N}$	// //

- Le pic à 3300 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons N-H dans la polyaniline ;
- Les pics vers 1200 et 1300 cm⁻¹ sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison C-N relatif au cycle benzoïde [77];
- Le pic à 1400 cm⁻¹ correspond à la forme basique de la polyaniline [76];
- Le pic à 1600 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C=N relatifs aux cycle s quinoïdes [75];
- Le pic à 2900 cm⁻¹ correspond à la liaison hydrogène entre les chaînes de la polyaniline régulièrement alignées [81].

4.4.5g La polyaniline

La figure 4.3d montre le spectre IR pour le polymère où les bandes suivantes ont été notées :

Tableau 4.10 Attributions des bandes IR de la polyaniline

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Attribution	Intensité des bandes
507.2	Distribution para des cycles aromatiques	Moyennement intense
962.4	Distribution para des cycles aromatiques	Faiblement intense
1299.9	Liaison C-N	Fortement intense
1475.4	Polyaniline basique	Fortement intense
2025.1	Polyaniline conductive	Moyennement intense
2896.9	Liaison N-H	Moyennement intense
2993.3	Polyaniline	Faiblement intense

- Les bandes à 507.2, 626.8 et 962.4 cm⁻¹ sont dues à la distribution para des cycles aromatiques [75];
- La bande vers 1299.9 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C-N relatif au cycle benzoïde [75];
- Le pic à 1475.4 cm⁻¹ est attribué à la forme basique de la polyaniline [75, 76];
- Le pic à 2025.1 cm⁻¹ est caractéristique de la forme conductive de la polyaniline [76];
- Les pics à 2800 à 3000 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'élongations des liaisons N-H [75] ;
- Le pic à 2993.3 reflète l'organisation des chaînes de polyaniline à l'intérieur du film par liaison hydrogène incluant les groupes NH et NH⁺.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

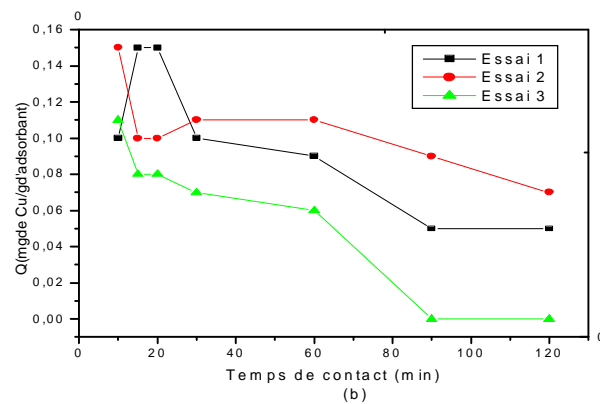
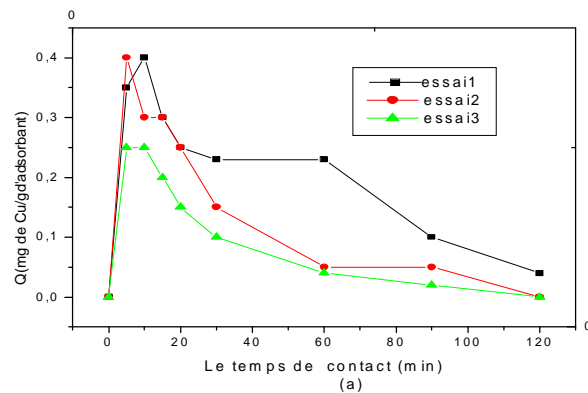
CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente tous les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leur discussion et ce pour les quatre cations considérés et qui sont le cuivre, le cadmium, le zinc et le plomb.

5.1 Test des supports solides sans enrobage

Pour mettre d'abord en évidence l'utilité de l'enrobage des trois supports considérés qui sont le gel de silice, les coquilles d'arachides et les noyaux des olives, une étude expérimentale a été menée pour tester leur capacité de rétention à l'état brut (vierges, sans enrobage) par rapport à la rétention du cuivre, comme montré par les figures 5.1, suivantes :



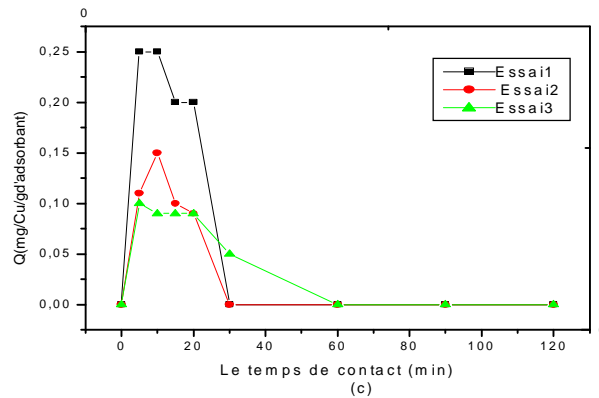


Figure 5.1 Test des supports solides bruts a) gel de silice, b) noyaux d’olive, c) coquilles d’arachides brutes pour la rétention des cations de cuivre (conditions: $C_o = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l.)

Ces figures montrent clairement que la rétention q du cuivre, définie comme étant le rapport de la différence des concentrations aux temps t et $t + \Delta t$ sur la masse de l’adsorbant, est très faible et ce quel que soit le pH de la solution. Ce facteur a motivé l’étude expérimentale de l’enrobage par la polyaniline, afin d’examiner les possibilités d’améliorer cette capacité de rétention.

5.2 Test des supports solides enrobés

De par leur importance pour ce travail, les propriétés de la silice ont été discutées en détail dans un chapitre précédent. Cependant, à ce stade, il est encore utile de rappeler les principaux types de silanols et les siloxanes qui interviennent à la surface, par le biais des structures suivantes :

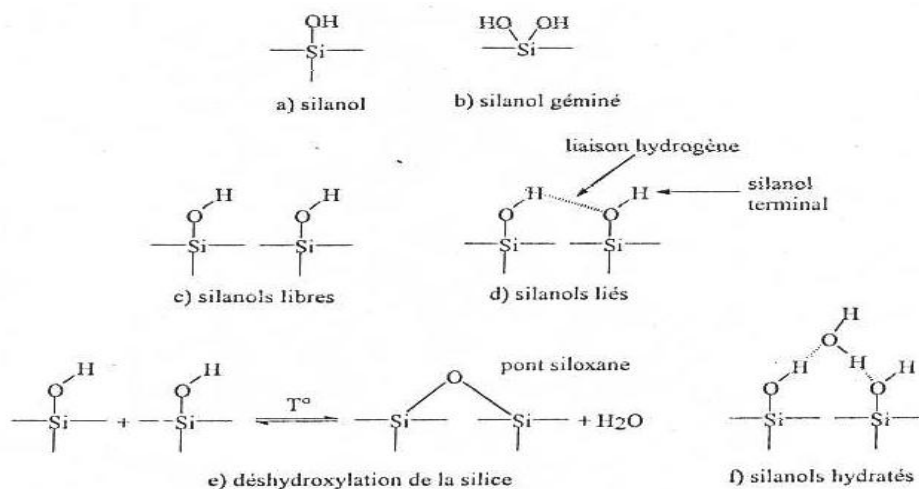


Figure 5.2a: Les différents types de silanols et les siloxanes existant sur la surface du silice

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote, sa structure simplifiée est [82] :

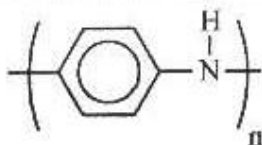


Figure 5.2b : Structure simplifiée du PANi

Le degré d'oxydation de la chaîne de polymère peut varier pour donner les formes leucoemeraldine (a) et émeraaldine base (b)

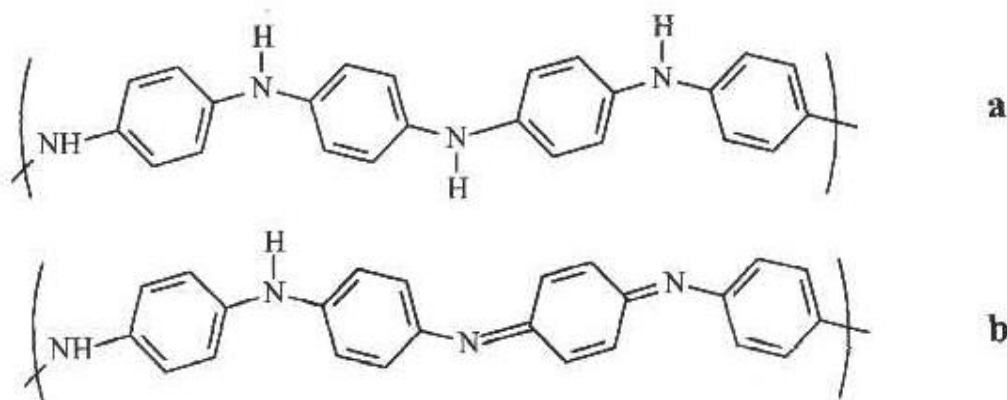


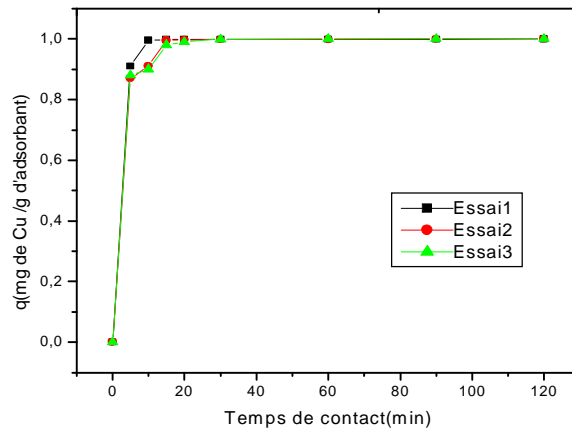
Figure 5.2c : les formes de la polyaniline

5.2.1 Elimination du cuivre par le gel de silice enrobé par la polyaniline

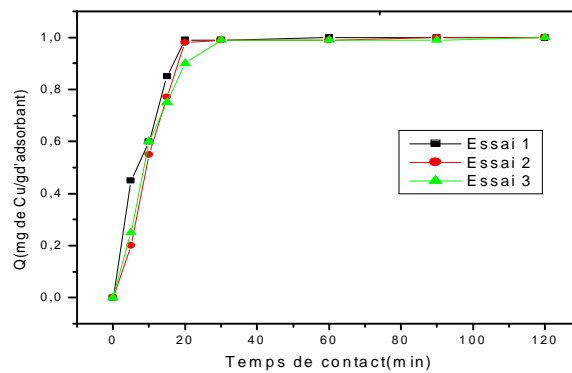
5.2.1a L'effet du temps de contact

Clairement, puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière.

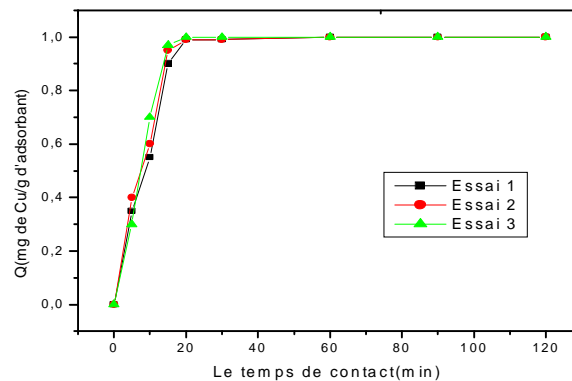
L'étude expérimentale menée en mode 'batch' a permis de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide. Les figures 5.3a, b & c montrent, pour chaque support, la cinétique d'adsorption exprimée comme étant la variation avec le temps de la quantité de cation adsorbée par gramme de support. Il peut être constaté qu'une phase rapide a d'abord lieu avant d'atteindre la saturation au bout de 20 minutes de temps de contact entre les deux phases, avec une capacité maximale d'adsorption égale à l'unité. Il faut noter que la valeur de la quantité de polluant



(a)



(b)



(c)

Figure 5.3: L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre par les supports enrobés par la polyaniline : a) par le gel de silice; b) par les noyaux d'olives; c) par les coquilles d'arachides; (Conditions: $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ g/l}$)

retenue à l'équilibre est calculée à partir de la concentration du filtrat, obtenue directement à partir des dosages par spectroscopie d'absorption.

La nouvelle capacité de rétention montrée par le gel de silice enrobé peut être expliquée par le fait que les surfaces des particules sphériques sont recouvertes de groupes silanols SiOH qui apportent la réactivité chimique au gel de silice. Ces silanols peuvent être proches ou distants l'un de l'autre, et internes ou externes, comme illustré sur la figure 5.2a. Cependant pour le gel de silice enrobé de polyaniline, la présence de ce dernier a permis le masquage des surfaces des silanols par le biais d'interactions spécifiques, telles que les liaisons hydrogènes entre ces groupes et les noyaux du cycle aromatique de l'aniline [69] ainsi que les groupements fonctionnels du polymère. Tout ceci a contribué à l'amélioration de l'adsorption du cuivre par le gel de silice enrobé. Plus précisément le polymère a masqué les groupes SiOH, et donc en les passivant, facilitant ainsi aux ions Cu^{2+} , l'accessibilité des pores du support ainsi que la diffusion à l'intérieur, ce qui engendre une meilleure adsorption, comme montré par la figure 5.3a. On peut aussi considérer que l'isolement des groupes silanols, est le facteur principal qui explique une adsorption pratiquement nulle montrée par le gel de silice brut.

Par conséquent, à travers déjà ce premier système concernant l'élimination de cations de cuivre, l'importance et l'utilité de la modification des propriétés de surface des supports solides en vue d'améliorer leur capacité de rétention, peuvent être déjà constatées.

Les figures 5.3b & c montrent la variation de la capacité de rétention des cations de cuivre par les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides, tous les deux enrobés de polyaniline, respectivement. Pour ces deux cas aussi, une phase rapide a lieu et où la saturation est atteinte au bout de 20 minutes, où pratiquement tous les cations de cuivre initialement présents, sont éliminés [83].

Il peut être conclu que les résultats obtenus pour les trois supports montrent qu'ils ont un comportement assez similaire vis-à-vis des ions Cu^{2+} dans les conditions fixées. Cependant on peut remarquer que la capacité de rétention montrée par les coquilles d'arachides enrobées, est du même ordre sinon meilleure que celle obtenue par la silice enrobée. L'autre avantage majeur est que les coquilles d'arachides ne présentent aucun coût, comparativement au gel de silice

D'autres paramètres tels que le pH et la taille des particules du support solide, influant cette capacité d'adsorption ont aussi été étudiés expérimentalement, comme déjà mentionné dans le chapitre précédent et les résultats obtenus sont montrés dans la section suivante. Le principe est de varier un paramètre donné en gardant les autres fixes, afin d'obtenir les valeurs optimales.

5.2.1b L'effet du pH

Inévitablement, l'élimination des métaux par adsorption dépend grandement du pH de par l'influence de ce paramètre sur la charge de surface des supports. Par conséquent, il doit être examiné en détail.

Au cours de l'étude expérimentale, le pH a été varié de 2 à 10. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est montrée, contrairement, par exemple, au cas du gel de silice brut, où aucune incidence n'a été décelée. Ceci peut être gouverné par un phénomène chimique.

Pour le gel de silice enrobé par le poly aniline, les résultats obtenus pour les différentes valeurs de pH sont comme suit:

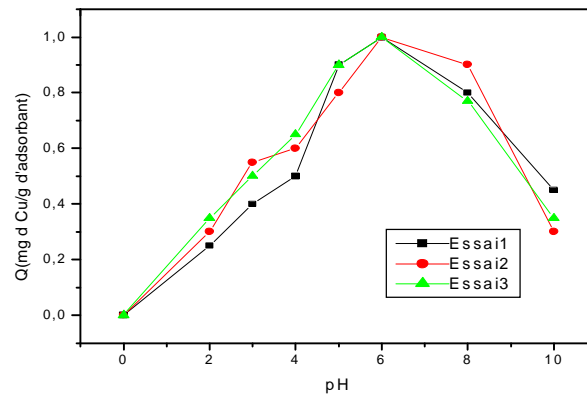
- A pH fortement acide (pH=2) : le support ne peut pas adsorber et il est constaté que l'adsorption est négligeable. Ceci peut être expliqué par le fait que la concentration des $[H^+]$ est élevée en solution ce qui induit une compétition en faveur des $[H^+]$, avec les ions Cu^{2+} pour les sites libres qui existent au niveau de la surface de l'adsorbant chargé négativement. Donc il y'a une répulsion électrostatique entre les cations Cu^{2+} et la surface qui a acquis une charge positive [84].

Il faut noter aussi noter qu'à ce pH, la plupart des fonctions amines sont protonées, laissant apparaître ensuite une répulsion cationique entre les espèces ioniques tels que Cu^{2+} et les unités protonés de la polyaniline ;

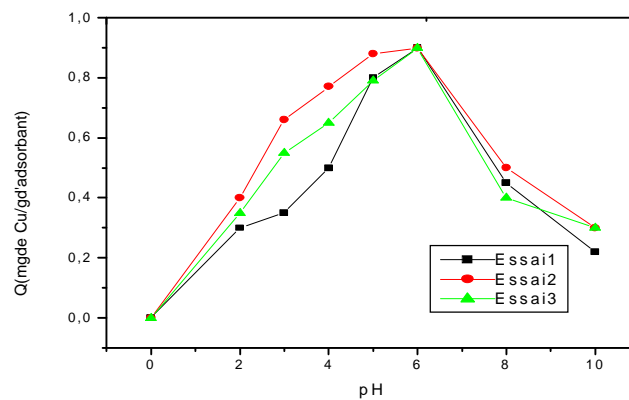
- A pH = 3 : la concentration des $[H^+]$ diminue par contre celle de l'ion Cu^{2+} reste constante ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption;
- pH=4-5-6 : dans cette gamme de pH le support est très efficace pour la décontamination et les courbes d'adsorption passent à travers un maximum;
- pH=8-9-10 : le taux d'adsorption diminue dans cette gamme de pH, car ici la surface devient chargée négativement (excès des ions $[OH^-]$ et ceci est dû à la précipitation du $Cu(OH)_2$ dans un milieu basique [85] .

A titre d'illustration, les graphes montrés dans les figures 5.4, montrent la variation de la capacité de rétention avec le pH, pour la valeur de 6.

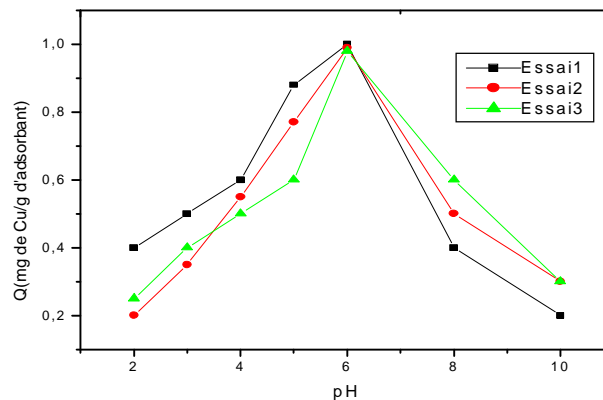
D'après ces résultats, il peut être conclu qu'en variant le pH, on peut en conclure que les meilleures valeurs pour réaliser un maximum de rétention du cation cuivreux, sont dans l'intervalle [4 6]. Par conséquent l'adsorbent peut être considéré comme adéquat pour la décontamination d'eau usée [86].



(a)



(b)



(c)

Figure 5.4: L'effet du pH sur la rétention du Cuivre par les trois supports enrobés de polyaniline: a) gel de silice ($d = 63-200 \text{ mm}$); b) noyaux d'olives ($d = 0.315 \text{ mm}$); coquilles d'arachides ($d = 0.315 \text{ mm}$); (Conditions : $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $V=600\text{tr/min}$)

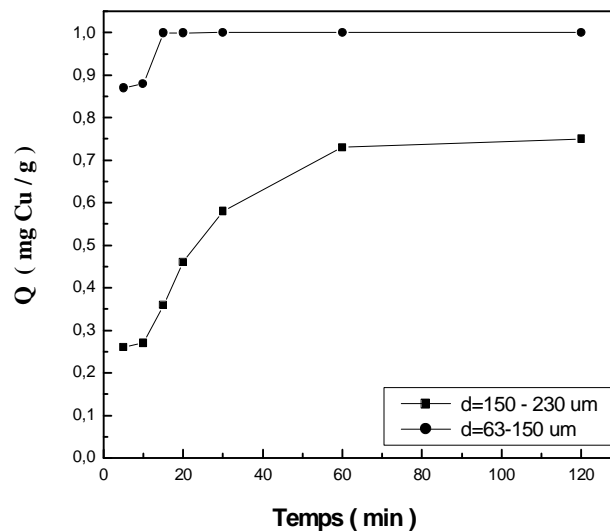
Aussi une augmentation du pH au-delà de la valeur 6, pour virer dans un milieu basique, a engendré une diminution de l'élimination des ions de cuivre. Cela est probablement dû aux variations du potentiel zêta.

Pour ces deux derniers supports (Figures 5.4b & c), on constate dans la zone où le milieu est acide une augmentation du taux d'adsorption jusqu'à pH égal à 6 où il atteint le maximum ensuite il y a une diminution du taux d'adsorption et ceci dans le milieu basique.

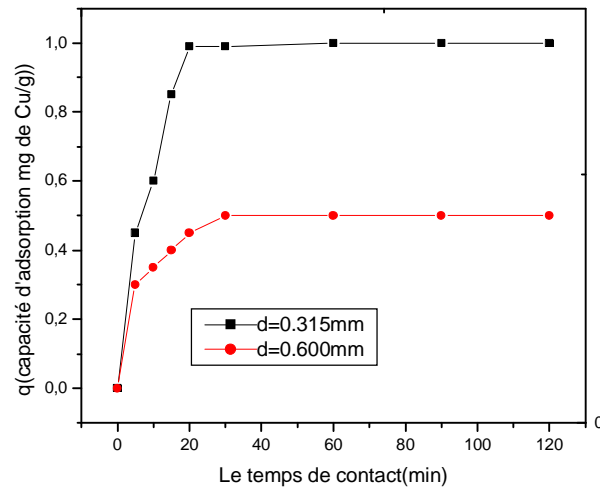
5.2.1c L'effet de la taille des particules

L'influence de la taille des particules de chaque support, sur la capacité de rétention des cations de cuivre a aussi été examinée.

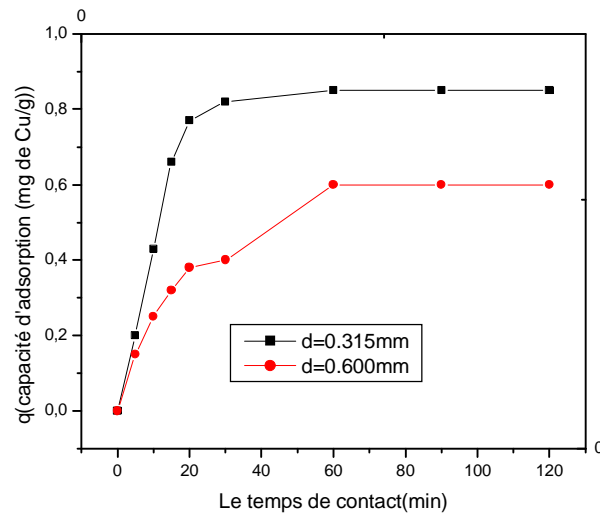
Pour le gel de silice et afin d'évaluer cette influence, deux types différents ont été considérés où les diamètres moyens maximaux sont de 230 et 150 μm , respectivement. Même pour une petite différence dans les diamètres, des différences appréciables ont été notées pour les capacités respectives. La rétention augmente quand le diamètre diminue, puisque la surface spécifique de l'adsorbant augmente, quand la taille des particules est plus petite. Ceci est montré par les résultats de la figure 5.5a



(a)



(b)



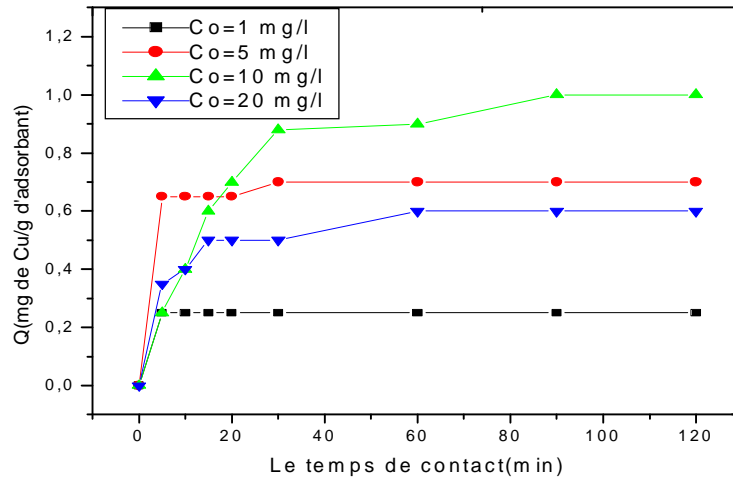
(c)

Figure 5.5 : L'influence de la taille des particules sur l'adsorption du cuivre par le gel de silice enrobé par le polyaniline (Conditions : $C_0 = 10$ mg/l, $t = 120$ min, $pH = 6$, $T = 20^\circ C$, $r = 10$ g/l, $V = 600$ tr/min).

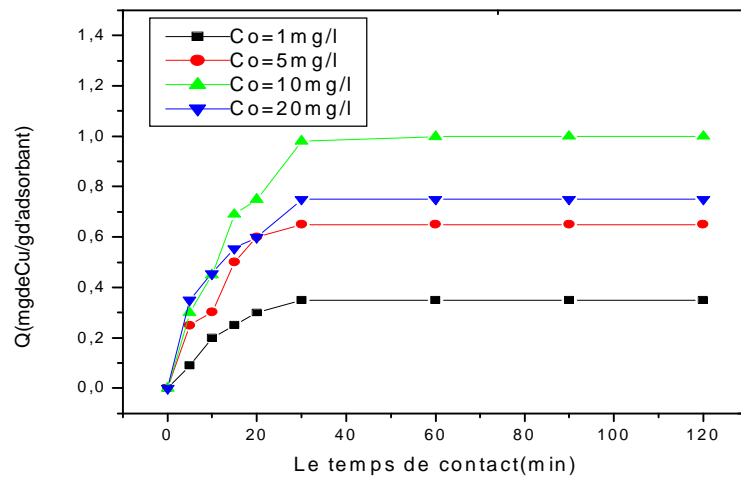
Les figures 5.5b & c montrent les résultats pour le cas des noyaux d'olives et des coquilles d'arachides où un comportement similaire avec la silice est constaté.

5.2.1d Effet de la concentration initiale

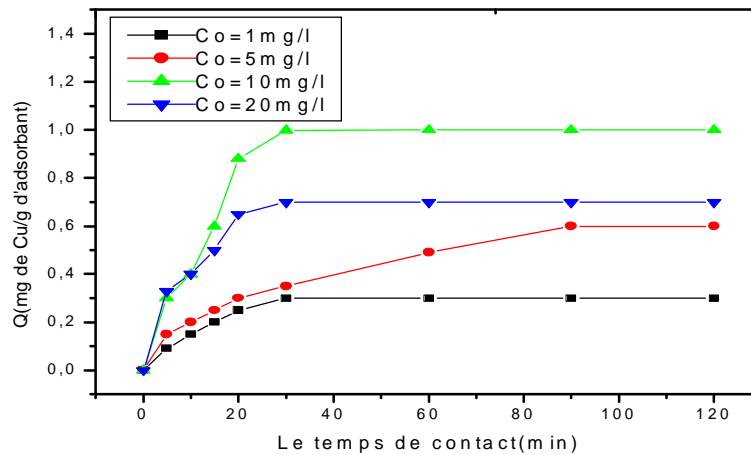
La concentration initiale du polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention des supports solides utilisés comme adsorbants. Des valeurs de concentrations de 1, 5, 10 et 20mg/l ont été considérées et les résultats sont montrés par les figures suivantes :



(a)



(b)



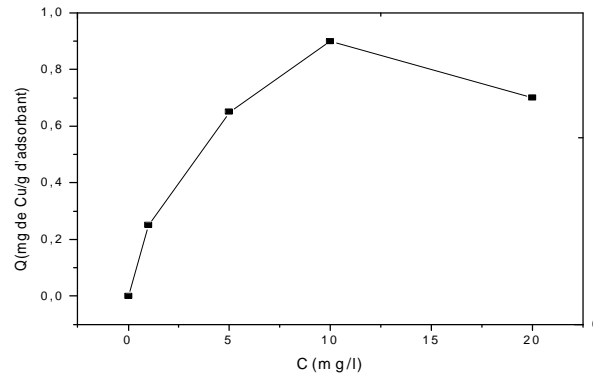
(c)

Figure 5.6 : L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; les c) coquilles d'arachide enrobées par le polyaniline (Conditions : $t = 120$ min, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10$ g/l, $V = 600$ tr/min).

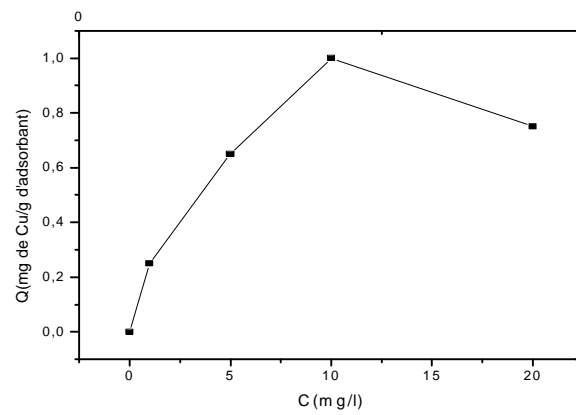
Il peut être constaté qu'effectivement, le processus de la rétention du cuivre par les trois différents supports est influencé par la valeur de la concentration initiale de l'espèce métallique. La capacité d'adsorption augmente pour les valeurs de la concentration initiale de 1, 5 et 10 mg/l, mais elle diminue pour la valeur de 20 mg/l, et ce pour les trois supports. Ceci peut être expliqué par le fait que la présence d'un nombre de Cu^{2+} assez important, empêche certains d'atteindre certains sites même vacants, et par conséquent la quantité de support devient plus importante par rapport à la quantité de polluant retenu, engendrant une diminution de la capacité de rétention [87].

D'une façon générale, les courbes d'adsorption obtenues présentent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention (en mg/g) dans la zone des faibles concentrations. La capacité de fixation continue à augmenter avec l'élévation de la concentration initiale indiquant que de fortes interactions ont lieu entre la surface d'échange et les cations. Ensuite, un plateau de saturation est montré, traduisant la saturation des sites énergétiquement actifs impliqués dans le processus d'adsorption.

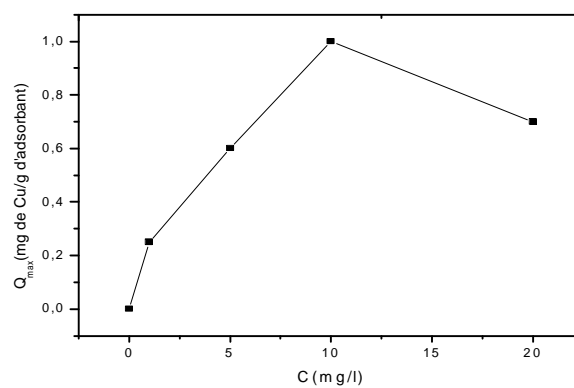
Les graphes de la figure 5.7 montrent l'évolution des capacités maximales pour les trois supports où la plus grande valeur est obtenue pour la concentration initiale de 10 mg/l et ce pour les trois cas.



(a)



(b)

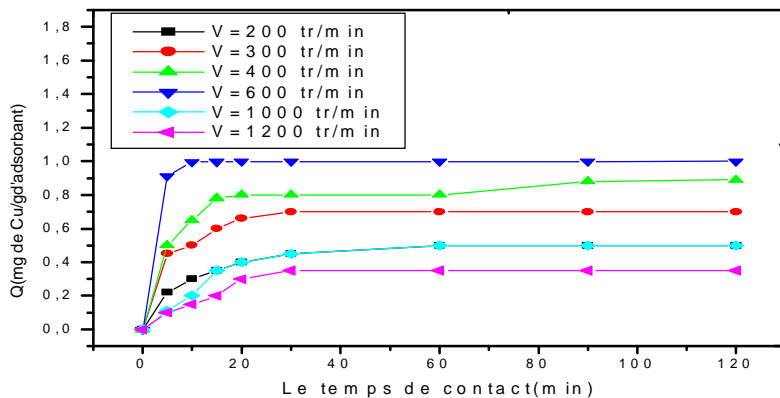


(c)

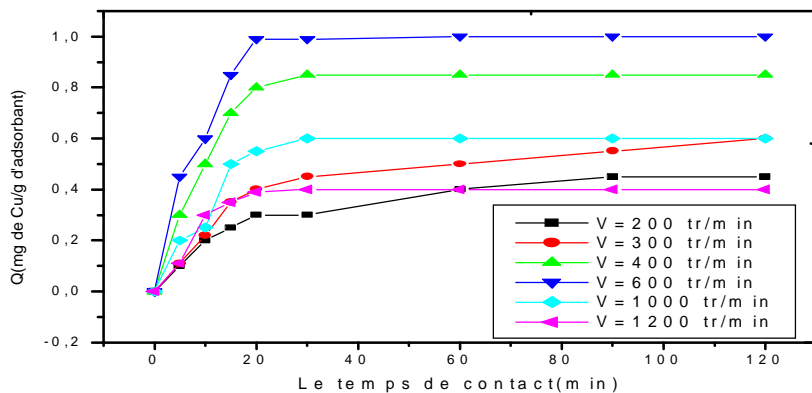
Figure 5.7 : L'influence de la concentration initiale sur les capacités maximales de rétention du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; les c) coquilles d'arachide enrobées par le polyaniline.

5.2.1e Effet de la vitesse d'agitation

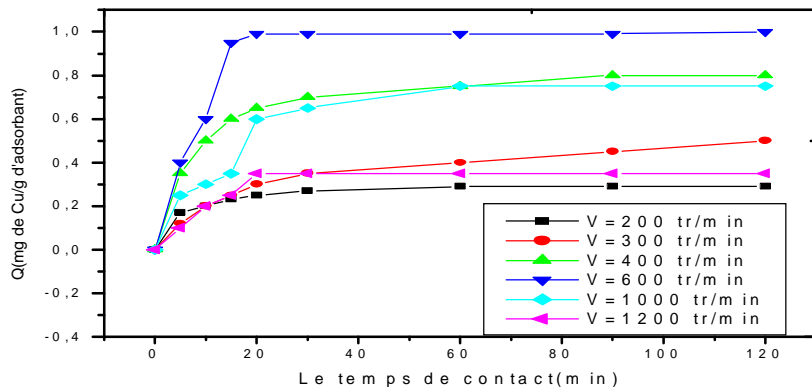
Dans le but d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation six valeurs différentes de cette dernière, ont été considérées, variant de 200 à 1200 tr/min. D'après les courbes obtenues et



(a)



(b)



(c)

Figure 5.8 : L'influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline (Conditions : $C_0 = 10 \text{ mg/l}$, $t = 120 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10 \text{ g/l}$).

montrées dans les figures 5.8a, b & c, il peut être constaté, pour les trois adsorbants enrobés de polyaniline), que la capacité d'adsorption augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à la valeur de 600 tr/min, pour décroître ensuite pour des vitesses de 1000 et 1200 tr/min. Par conséquent pour des intensités peu élevées de la vitesse d'agitation, celle-ci agit favorablement sur la capacité de rétention des cations métalliques, en encourageant leur agrégation et en leur fournissant une énergie suffisante permettant de vaincre les forces de répulsion pouvant avoir lieu avec le support. Cependant pour des valeurs assez élevées de la vitesse d'agitation de 1000 et 1200 tr/min, l'agglomération des particules est découragée d'où une désorption, engendrant des capacités d'adsorption plus faibles.

5.2.1f Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est fondamentalement importante pour le design des systèmes d'adsorption. Les études d'équilibre d'adsorption donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre qui est souvent décrite en terme d'équation d'isotherme d'adsorption de Freundlich, ou celle, aussi bien connue, de Langmuir. Ces deux équations sont caractérisées par certaines constantes dont les valeurs expriment les propriétés de surface ainsi que l'affinité des supports solides, pour l'espèce à adsorber [68].

Comme mentionné auparavant, la forme la plus connue du Model de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = (b q_{\max} C_e) / (1 + b C_e) \quad (5.1a)$$

La forme linéaire correspondante est donnée comme suit :

$$C_e / q_e = 1 / (b q_{\max}) + (1 / q_{\max}) C_e \quad (5.1b)$$

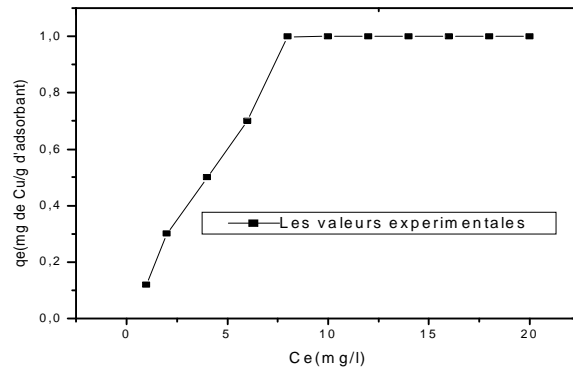
Avec q_e en (mg/g) la capacité d'adsorption à l'équilibre, C_e est la concentration du soluté en solution à l'équilibre, q_{\max} est la quantité maximale du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant pour former une monocouche à la surface et b est une constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

L'expression de Freundlich est une équation empirique basée sur une adsorption sur une surface hétérogène. Elle est souvent présentée comme suit :

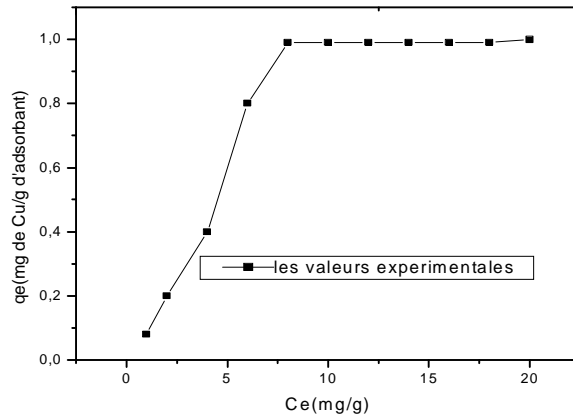
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (5.2a)$$

Avec K_f et n les constantes de Freundlich. Elles donnent une idée sur la capacité et l'intensité d'adsorption, respectivement. La forme linéaire du model de Freundlich est donnée comme suit :

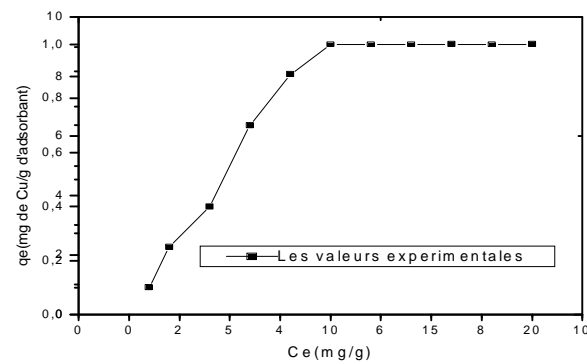
$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n)\ln C_e \quad (5.2b)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 5.9 Isotherme d'adsorption du cuivre par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline

Tableau 5.1 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_{\max}	b	R	K_f	n	R
Gel de silice	1.499	0.132	0.9481	0.169	1.457	0.9481
Noyaux d'olives	1.0373	0.141	0.7811	0.1151	1.195	0.944
Coquilles d'arachides	1.956	0.073	0.879	0.1366	1.310	0.959

D'après les valeurs des facteurs de corrélations montrées dans le tableau ci-dessus, il peut être conclu que les deux modèles de Langmuir et de Freundlich, représentent également le processus d'adsorption pour le gel de silice, contrairement aux deux autres supports, noyaux d'olives et coquilles d'arachides, où le modèle de Freundlich représente mieux les résultats expérimentaux.

5.2.2 Elimination du cadmium par le gel de silice enrobé par le polyaniline

Les essais d'élimination du cadmium des solutions aqueuses par les supports synthétisés dans ce travail, réalisés en mode batch ont aussi permis d'obtenir les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact optimal entre le support et la solution renfermant l'espèce métallique. Cette procédure a aussi été réalisée en mode 'batch', consistant à mettre en contact une masse prédéfinie de support et un volume de solution métallique de concentration connue sous agitation pendant une durée déterminée à température ambiante.

Ensuite, les isothermes d'adsorption pour les supports considérés dans ce travail sont déterminées afin d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de ces derniers.

Finalement, différents tests ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres influant tels que le pH, la concentration initiale, la vitesse d'agitation etc. sur cette capacité de rétention.

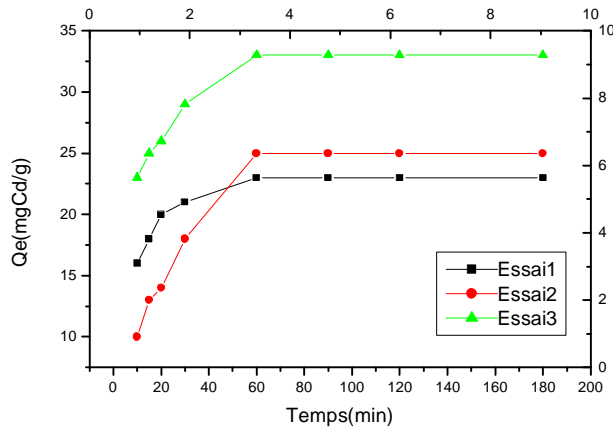
Le cadmium de structure électronique externe est $4d^{10}5s^2$, existe dans l'eau sous différentes formes $Cd(Cl)^+$, $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_3^-$, $Cd(OH)_4^-$. Pour cette étude, le cadmium utilisé est issu du nitrate de cadmium qui est sous forme de cristaux blancs soluble dans l'eau.

5.2.2a Effet du temps de contact

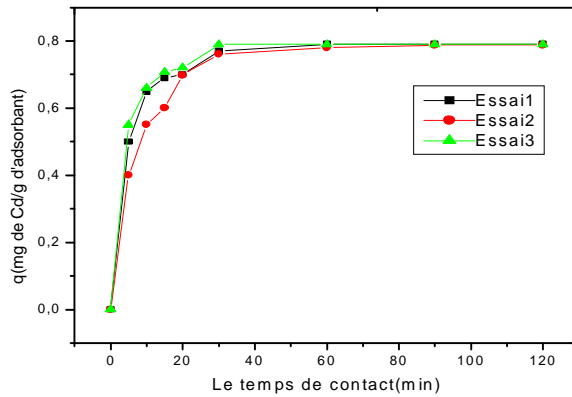
Le Cd (II) est présent initialement avec une concentration de 10 mg/l. Le temps de contact a été varié de 5mins à 3hrs.

La figure 5.10 présente la cinétique d'adsorption pour ce système, consistant en l'élimination du cadmium par le gel de silice enrobé par la polyaniline (PANi). Il peut être

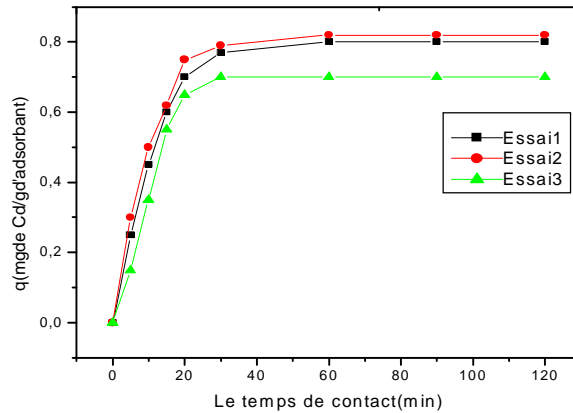
constaté une forte augmentation de la capacité d'élimination du cadmium par le support durant les premières minutes de contact entre la solution et le support, suivie d'une évolution plus lente jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Donc pour l'élimination du cadmium (Cd^{2+}) aussi, deux étapes distinctes peuvent être observées, l'une assez rapide et l'autre assez lente. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact, en concordance avec les travaux rapportés dans [88, 89, 90]. Il faut aussi noter que ces expériences ont été menées à pH égal à 6, comme valeur optimale, similairement au cas du cuivre.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.10 Cinétique d'adsorption à pH=6 a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{ tr/min}$.

En effet ces cinétiques sont considérées rapides puisqu'en 30 minutes, le plateau de saturation est atteint. Lors de la deuxième étape, l'adsorption est lente et stable dès saturation. La lenteur peut être expliquée par le phénomène de diffusion des ions dans les pores du solide [91, 92]. Ce mécanisme diffusionnel a fait l'objet d'une étude plus approfondie qui a révélé plusieurs explications différentes concernant le mode de diffusion intra particulaire, donnant lieu à différents modèles pour la prédiction et la description du processus.

L'étude de l'adsorption d'ions métalliques rapportée par [91] a permis de mettre en évidence les trois étapes suivantes:

- 1-Transport des ions métalliques en solution ;
- 2-Transfert externe impliquant la diffusion d'ions métalliques à travers les feuillets hypothétiques des limites du film ;
- 3-Diffusion des ions dans le volume des pores du solide et /ou le long de sur surface des parois vers un site actif d'adsorption.

Selon ce modèle, les diffusions à travers le film et intra particulaire peuvent être les étapes contrôlant le processus d'adsorption des ions métalliques dans les sites de la surface interne. Ce dernier est généralement considéré très rapide et donc n'est pas l'étape déterminante.

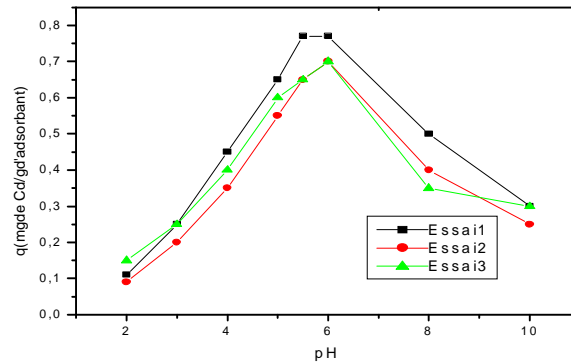
5.2.2b Effet du pH sur la capacité d'adsorption

Etant donné la variété des valeurs de pH rencontrées dans les effluents industriels, la diversité des groupements fonctionnels présents à la surface des supports considérés dans ce travail, l'étude de l'influence de ce paramètre sur les capacités d'adsorption est une nécessité. Il

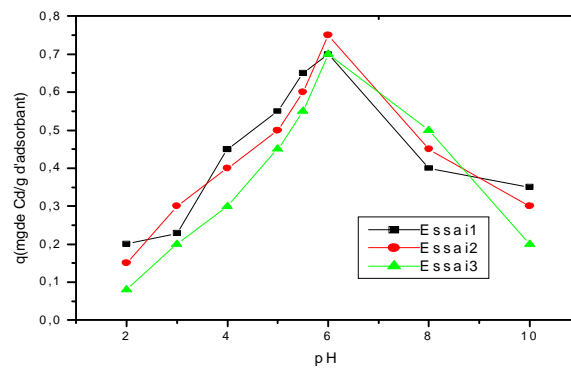
est rappelé que le pH des solutions métalliques de concentration initiale 10mg/l a été ajusté par addition de soude ou d'acide nitrique, pour un temps de contact de 120minutes.

Pour le support gel de silice /polyaniline deux zones distinctes ont pu être distinguées :

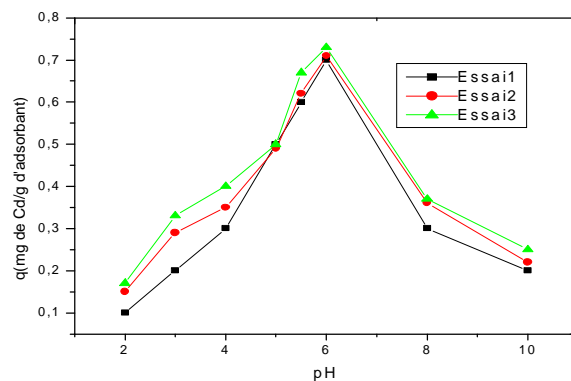
- La première pour les pH inférieurs à 4 où la capacité d'adsorption de ce support est faible.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.11: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $V=600\text{tr/min}$. $t=120\text{min}$

En effet, à ces valeurs de pH, une partie des fonctions amines se trouve sous forme protonée, réduisant ainsi le nombre de sites d'adsorption disponibles pour les cations métalliques.

- La deuxième au delà de $\text{pH} = 4$, où le nombre de protons diminue suffisamment pour que la capacité d'adsorption augmente et ce jusqu'à $\text{pH}=6$. Dans cette zone de pH et pour une concentration initiale de 10mg/l , le support gel de silice/PANi a de meilleures capacités d'adsorption envers les ions Cd^{+2} , contrairement au cas de milieu très acide avec $\text{pH}<3$ où il existe une certaine compétition entre l'ion H^+ et les ions métalliques, ce qui provoque une baisse d'adsorption [93, 94].

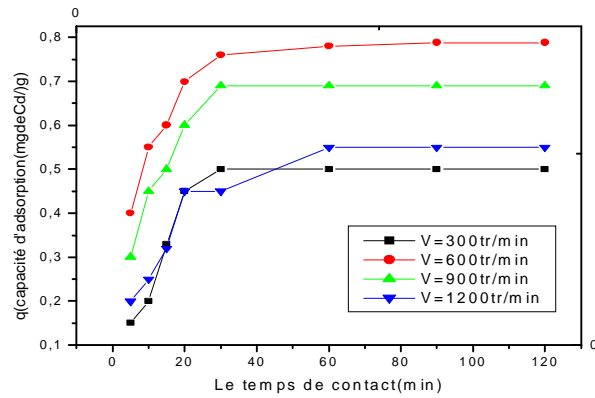
D'après ces courbes montrant l'influence du pH sur la capacité d'adsorption, généralement, il est peut être conclu qu'à des pH fortement acides, le taux d'adsorption est faible. Dans un domaine de pH de 4-6, les trois adsorbants deviennent plus efficaces pour la dépollution et les plateaux de saturation sont atteints.

En effet à pH assez faible, la concentration en H^+ est élevée et les supports restent sous une forme protonée ne donnant lieu à aucun échange pas avec les cations métalliques. Il y a aussi une compétition assez importante entre les cations de cadmium et les espèces H^+ , et où le meilleur taux de fixation du cadmium a lieu à des valeurs de pH neutre. A des valeurs de pH élevées, la fixation diminue fortement à cause de la précipitation des ions métalliques, sous forme d'hydroxydes [95].

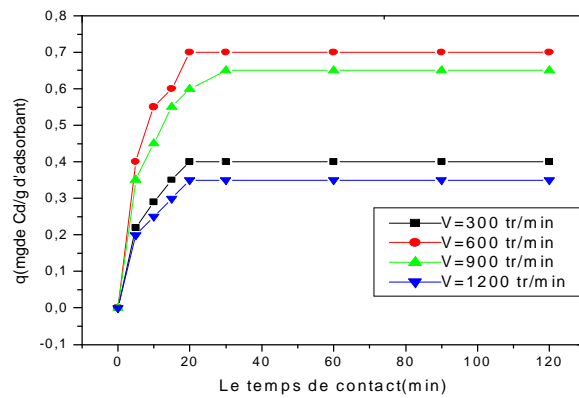
5.2.2c Effet de la vitesse d'agitation

Puisque le processus est basé sur un transfert entre une phase liquide et une autre solide, la vitesse d'agitation peut avoir un effet non négligeable. Afin de déterminer la vitesse d'agitation maximale, le support est soumis à différentes vitesses d'agitation telles que 200, 300, 400, 600, 1000 et 1200 tr/min.

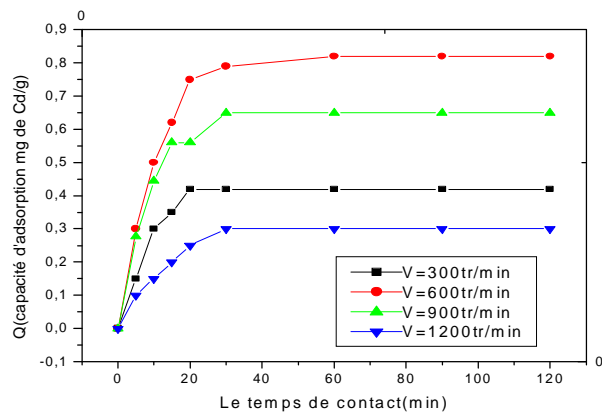
Les résultats sont montrés sur la figure 5.12 où il peut être constaté que la capacité d'élimination la plus élevée a lieu pour la valeur de la vitesse égale à $V = 600$ tr/min. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à cette valeur, probablement une bonne diffusion des cations (Cd^{+2}) vers le support, est assurée, contrairement aux cas de faibles vitesses d'agitation où la capacité d'adsorption reste faible et aux cas de vitesses d'agitation très élevées, où les particules du support vont s'agglomérer et les cations du cadmium ne disposeront pas d'assez de temps pour se fixer sur la surface [96].



(a)



(b)

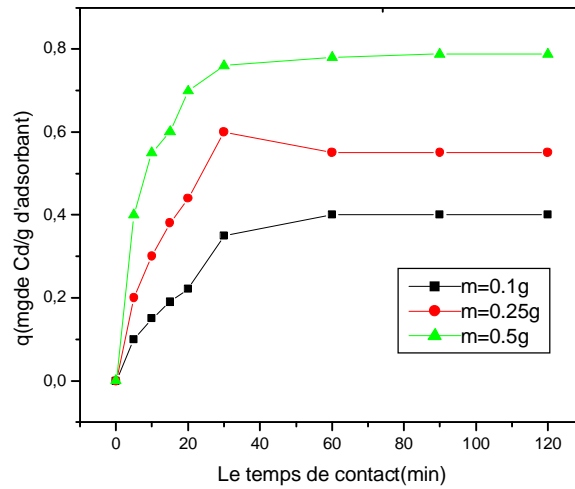


(c)

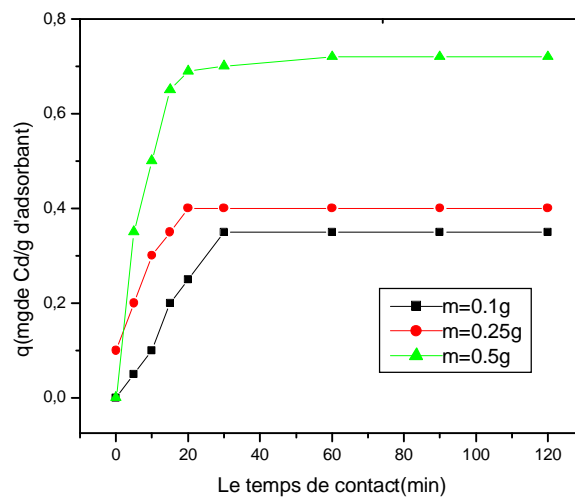
Figure 5.12 : Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions: $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

5.2.2d Effet de la masse du support sur la rétention du cadmium

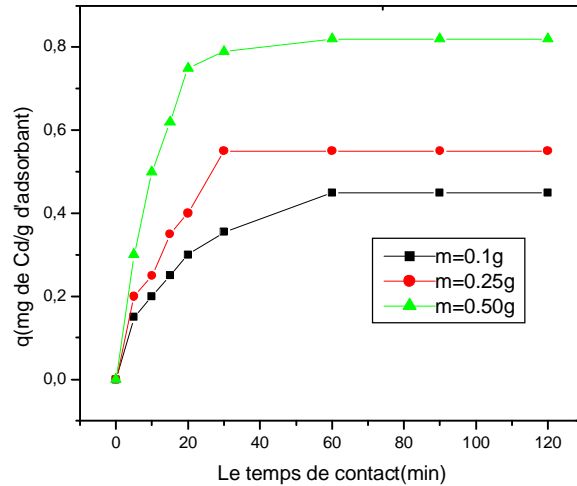
Afin de déterminer l'influence de la masse du support sur le taux de saturation, les différentes quantités initiales du support ont été testées. Le volume de la solution étant constant, les résultats expérimentaux sont montrés comme suit :



(a)



(b)



(c)

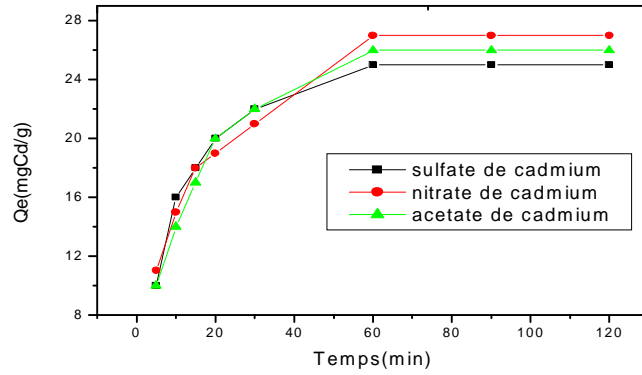
Figure 5.13 : L'effet de la masse du support sur la rétention du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $C_0=10\text{mg/l}$, $T=20^\circ\text{C}$, $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH} \approx 6$

Les figures ci dessus montrent que le rapport solide /liquide influe positivement sur la rétention du cadmium adsorbée où son augmentation entraîne une amélioration dans le rendement de la fixation des cations. Ceci est attribué à l'augmentation de la surface de transfert disponible aux valeurs élevées du rapport. En effet si la masse d'adsorbant dans la solution est augmente, les sites seront plus nombreux et par conséquent, la probabilité de rencontre d'un cation avec un site devient plus importante, ce qui influe positivement sur la capacité de rétention. Il faut aussi noter que pratiquement le temps de saturation varie dans le même sens que le rapport m/v et donc une petite quantité d'adsorbant sera rapidement saturée [97, 98].

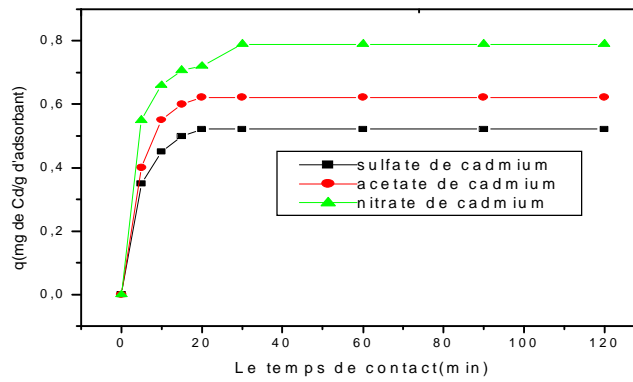
5.2.2e Effet de la nature du sel de cadmium utilisé

Afin d'étudier l'effet de la nature du sel de cadmium utilisé sur les cinétiques de sa rétention par le gel de silice enrobé par le polyaniline; nous avons sélectionné les sels suivants: le sulfate de cadmium, l'acétate de cadmium et le nitrate de cadmium.

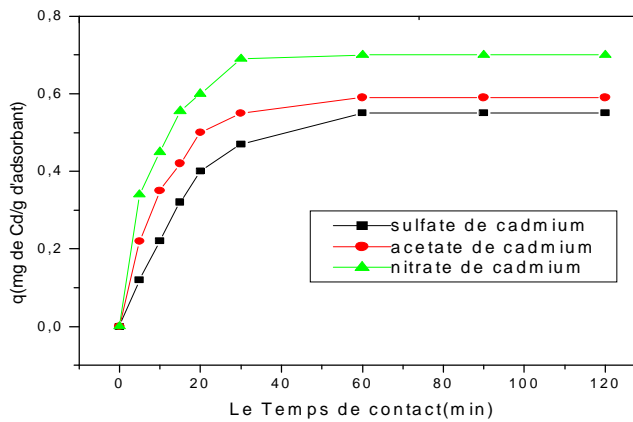
La figure ci-dessous montre que la nature du cadmium utilisé n'influence pas d'une manière importante, la capacité du cadmium adsorbée et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre Ce résultat est en accord avec le travail déjà fait par [96].



(a)



(b)

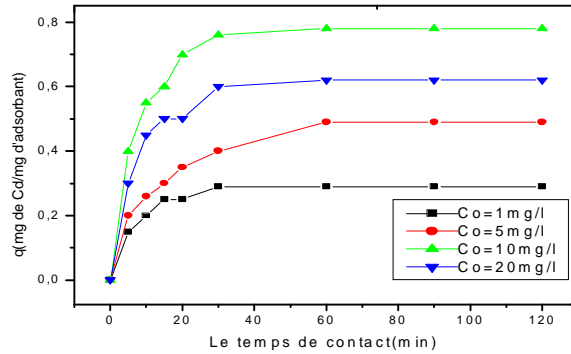


(c)

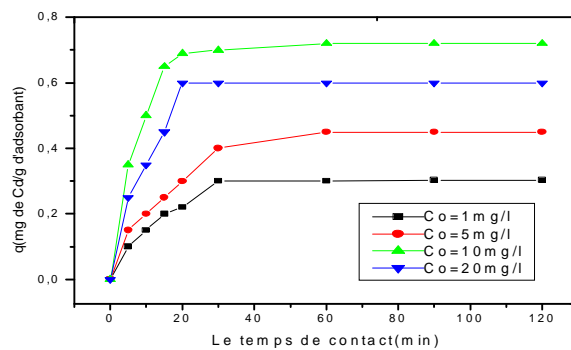
Figure 5.14 : Effet de la nature du sel de cadmium sur les cinétique d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $Co=10\text{mg/l}$, $pH\approx 6$, $V=600\text{ tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

5.2.2f Effet de la concentration initiale

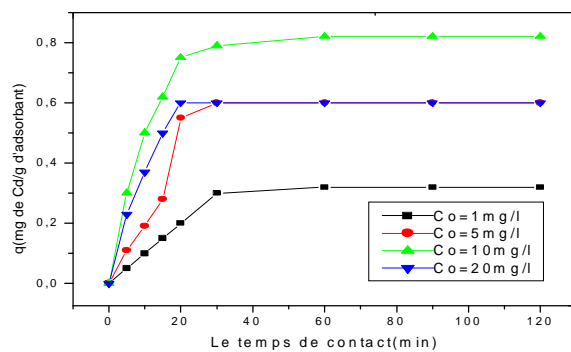
L'influence de la concentration initiale a aussi été étudiée pour ce polluant métallique. Les résultats montrés par les figures suivantes sont très similaires à ceux obtenus précédemment pour le cuivre.



(a)



(b)



(c)

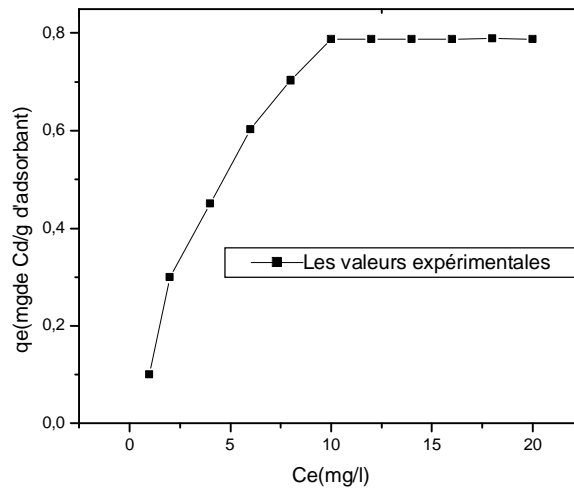
Figure 5.15: L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tpm}$, $T=20^\circ\text{C}$. (Conditions: $t = 120\text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$, $r = 10\text{ g/l}$, $V = 600\text{ tr/min}$).

5.2.2g Isotherme d'adsorption

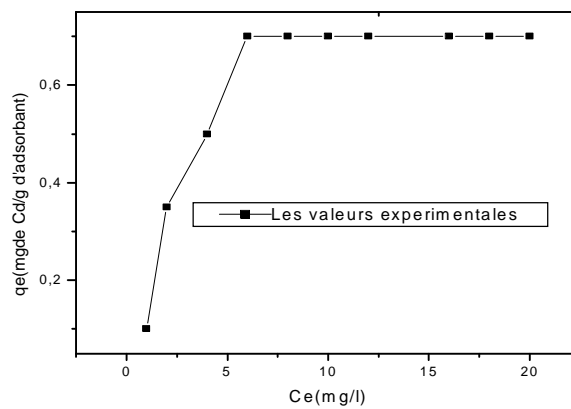
L'isotherme d'adsorption a été réalisée suivant le mode opératoire déjà mentionné avec les caractéristiques suivantes :

- Les solutions aqueuses des métaux ont des concentrations initiales C_0 variant de 1 à 20 mg/l;
- Le temps de contact a été fixé à 2 heures ;
- Le pH a été fixé à ≈ 6 .

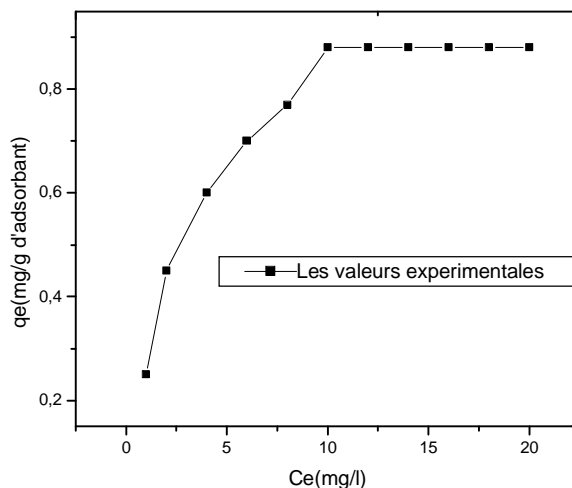
Les courbes représentant les variations de Q_e avec C_e montrées dans les figures 5.16 présentent les résultats des isothermes d'adsorption pour les supports gel de silice/polyaniline, noyaux d'olives/polyaniline et coquilles d'arachides/polyaniline.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.16 : Isothermes d'adsorption du cadmium par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

Tableau 5.2 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_{\max}	b	R	K_f	n	R
Gel de silice	0.4858	1.189	0.991	0.3049	1.541	0.9378
Noyaux d'olives	0.862	0.291	0.9672	0.174	1.737	0.8839
Coquilles d'arachides	1.022	0.388	0.9972	0.311	2.518	0.955

Il peut être constaté que ces supports présentent une bonne affinité vis à vis du cation Cd^{+2} où on peut remarquer deux zones distinctes : la première où les capacités d'adsorption croissent avec la concentration initiale et la seconde où des plateaux de saturation sont atteints. On peut conclure que l'adsorption du cadmium sur les trois supports (gel de silice, noyaux d'olive et coquilles d'arachide) enrobés par le polyaniline suit plus le modèle de type Langmuir.

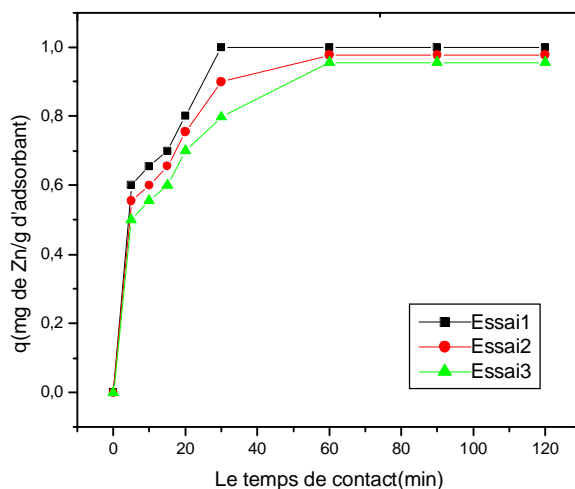
5.2.3 Elimination du Zinc

Le troisième polluant métallique considéré dans ce présent travail est le zinc. Les mêmes paramètres que les deux cations précédents ont encore été déterminés.

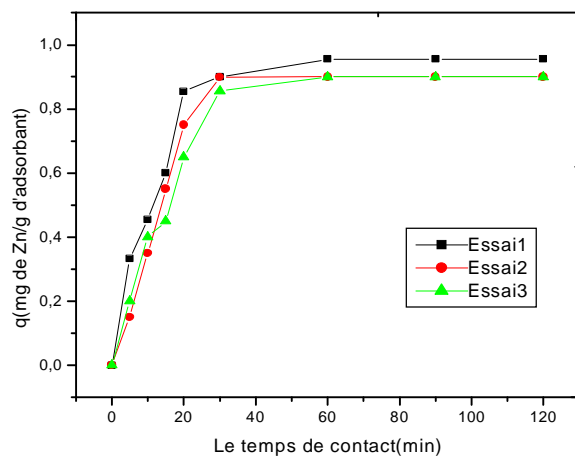
5.2.3a L'effet du temps de contact

L'évolution de la capacité de rétention du zinc sur le gel de silice enrobé par la poly aniline en fonction du temps de contact montre clairement que cette dernière possède la forme de courbe de saturation, ainsi que l'adsorption se fait rapidement, donc l'équilibre chimique est rapidement atteint.

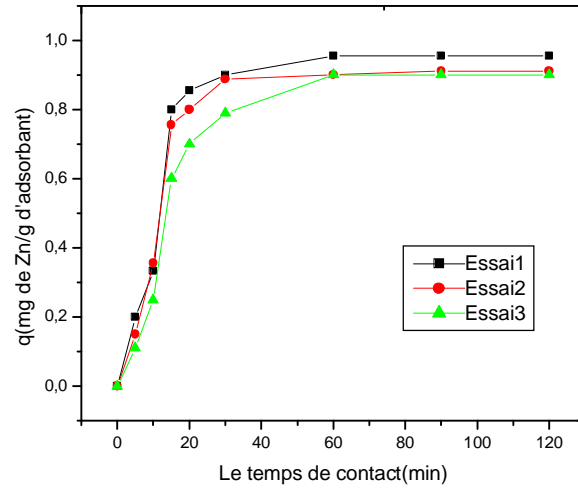
Ces figures montrent clairement qu'une augmentation dans le temps de contact entraîne une amélioration dans l'élimination du zinc par les trois supports, donc le temps de contact agit favorablement sur l'adsorption. On remarque aussi que ces courbes possèdent l'allure des courbes de saturation et peuvent être divisées en deux phases : Une première courte et rapide, tandis que la deuxième est de rapidité moyenne jusqu'à atteindre le palier de saturation [99].



(a)



(b)

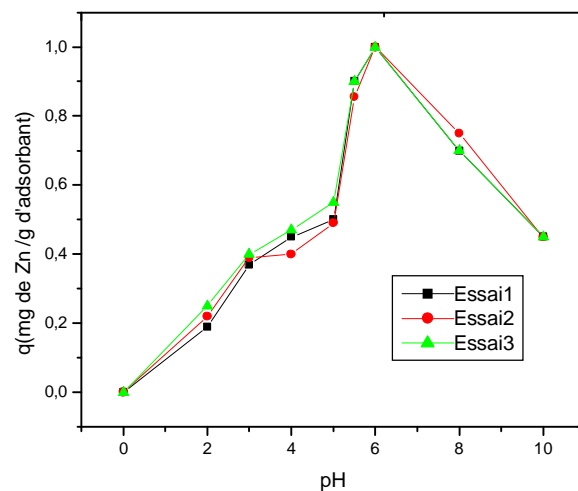


(c)

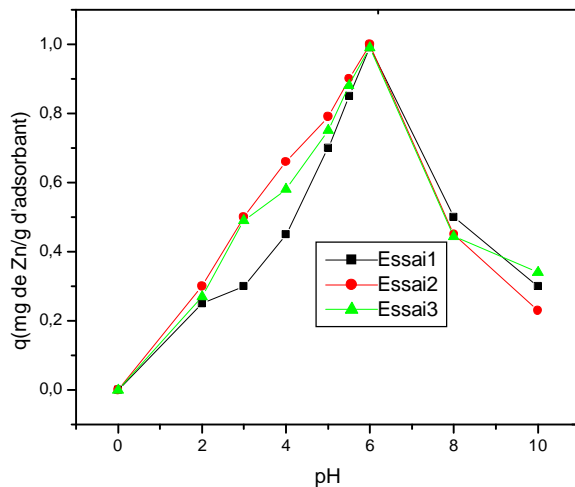
Figure 5.17: Effet du temps de contact sur l'élimination du zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : $V=600\text{tr/min}$, $\text{pH}\approx 6$, $T=20^\circ\text{C}$

5.2.3b L'effet du pH

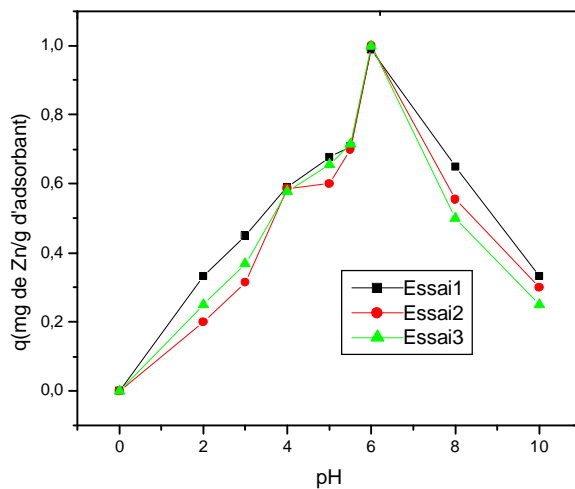
Différentes valeurs de pH, ont aussi été testées, variant de 2 à 6. On observe que pour des petites valeurs de pH la rétention est relativement faible. En augmentant celui aux valeurs de 5 ou 6, le taux de rétention s'accroît d'une manière considérable. Cependant, à pH basique de 8 à 10, la quantité d'adsorption diminue.



(a)



(b)



(c)

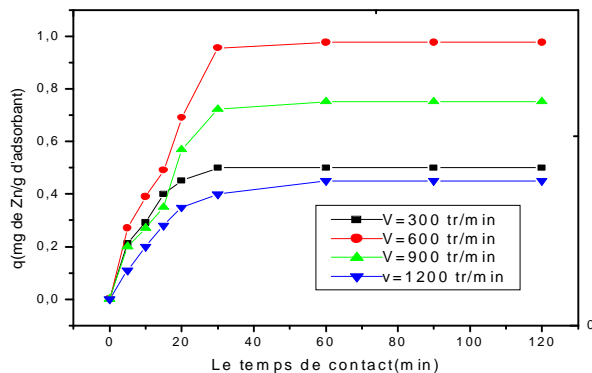
Figure 5.18 : L'effet du pH sur le rétention du Zinc sur a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

Donc à pH fortement acide les trois adsorbants ne peuvent adsorber. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à ce pH la plupart des fonctions amines sont protonés.

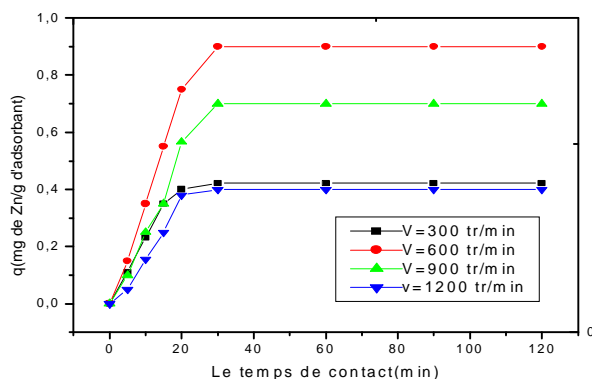
A des pH doucement acides 4-6 les adsorbants sont efficaces pour la décontamination et les courbes passent à travers un maximum. A pH basique la capacité d'adsorption diminue [100].

5.2.3c L'effet de la vitesse d'agitation

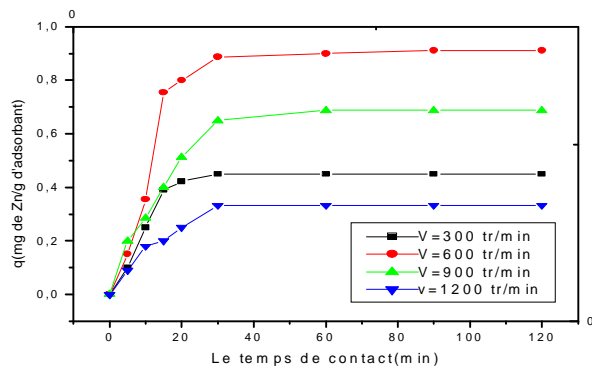
D'après la figure 5.19, on constate que la capacité de rétention du zinc augmente avec la vitesse d'agitation qui influe d'une manière importante sur la capacité de rétention.



(a)



(b)



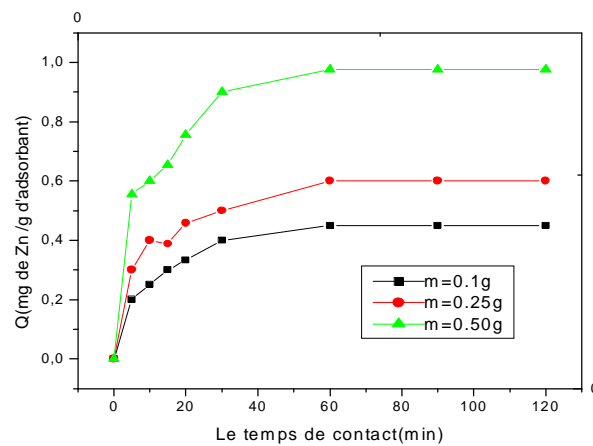
(c)

Figure 5.19 : L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline $C_0=10\text{mg/l}$, $\text{pH}\approx 6$, $V=600\text{tr/min}$, $T=20^\circ\text{C}$.

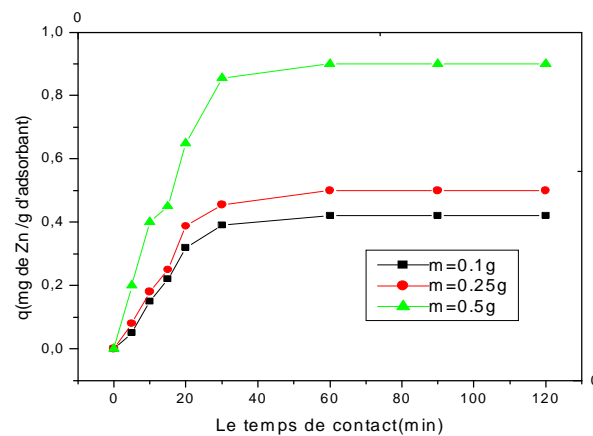
Ce phénomène s'explique par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la probabilité de rencontre entre le support et la solution métallique et réduit les résistances de transfert, favorisant par conséquent, la rétention du zinc par les supports synthétisés.

5.2.3d L'effet de la masse d'adsorbant

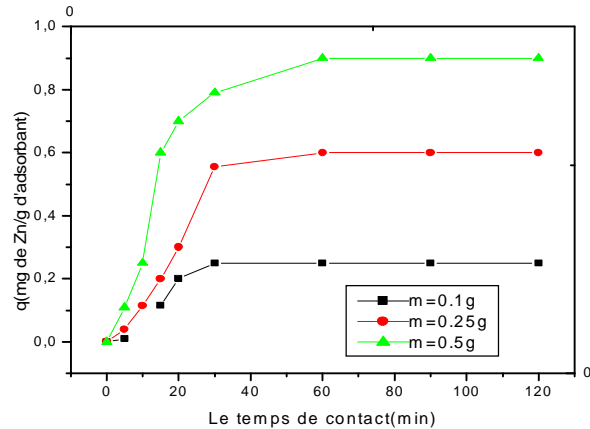
Pour étudier l'influence du rapport solide /liquide sur la rétention du zinc trois valeurs sont prises en faisant varier la quantité initiale du support tout en gardant le volume de la solution constant. Les figures ci dessous montre que l'augmentation de la masse du support entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la surface disponible qui engendre à son tour une augmentation des sites actifs.



(a)



(b)

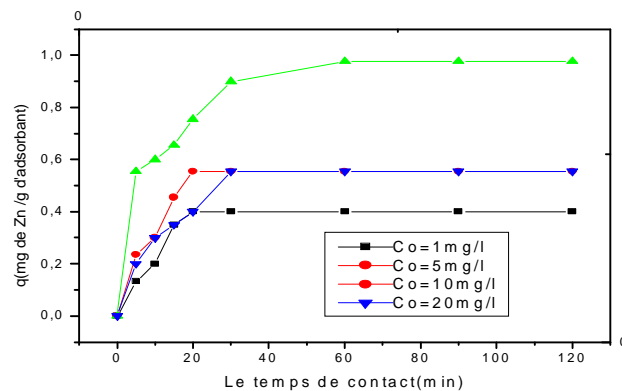


(c)

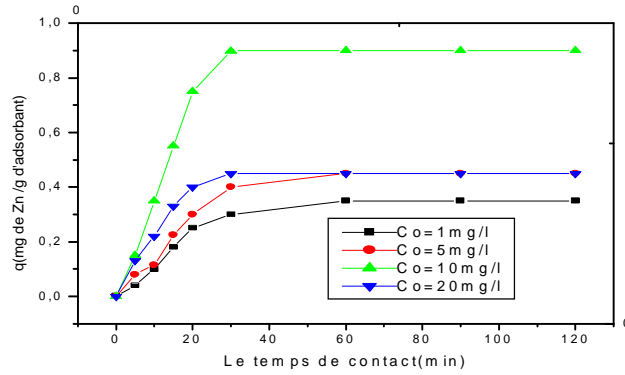
Figure 5.20 : L'effet de la masse d'adsorbant sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

5.2.3e Effet de la concentration initiale du polluant

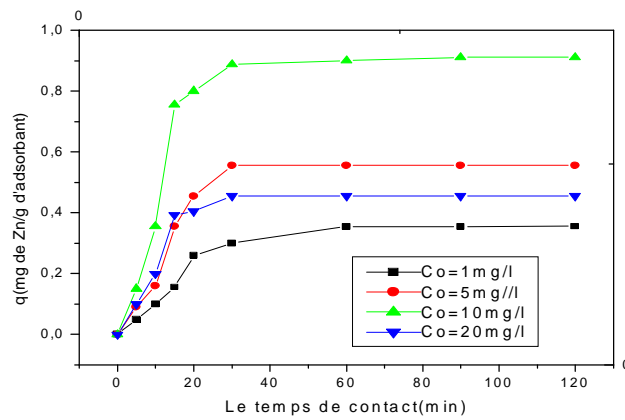
L'étude des capacités d'adsorption du zinc sur les différents solides synthétisés a été menée à différentes concentrations. donc d'après les courbes obtenus on remarque qu'à chaque fois que la concentration initiale en métal augmente, le rapport de nombre de moles initiales sur la surface spécifique disponible augmente et en conséquence la capacité d'adsorption augmente. On explique cela quand le nombre de cations Zn^{+2} qui vont diffuser vers les sites du support solide augmente, engendrant une meilleure capacité d'adsorption.



(a)



(b)

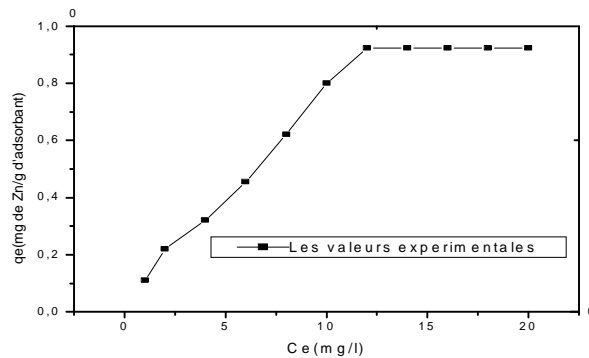


(c)

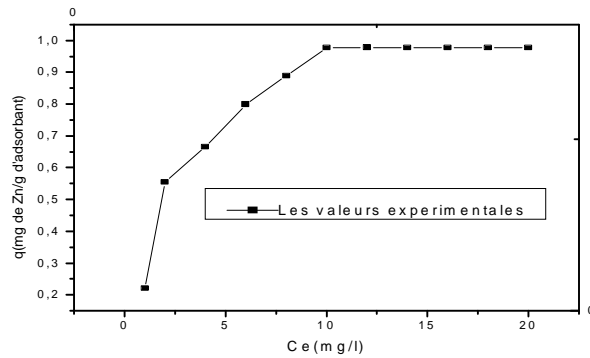
Figure 5.21: L'effet de la concentration initiale sur la rétention du Zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_o = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

5.2.3f Isothermes d'adsorption

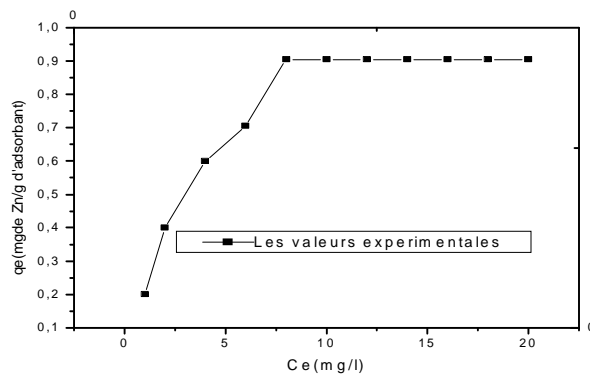
Les isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement pour les trois supports montrent les même allures que le cas précédant et sont montrées comme suit :



(a)



(b)



(c)

Figure 5.22: Isotherme d'adsorption du zinc par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions : V=600tr/min, pH≈6, T=20°C

Les constantes des modèles de Langmuir et de Freundlich sont montrées dans le tableau suivant avec des facteurs de corrélations proches de l'unité dans tous les cas :

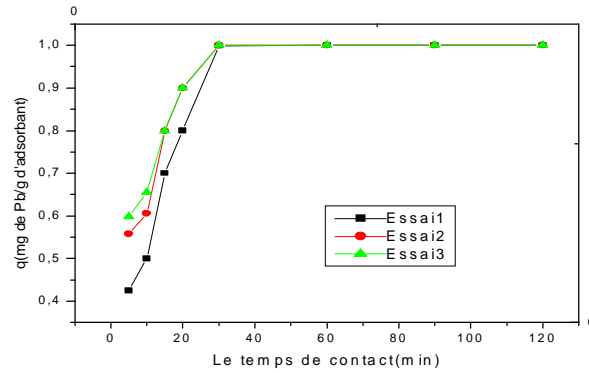
Tableau 5.3 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_{\max}	b	R	K_f	n	R
Gel de silice	1.742	0.068	0.9388	0.122	1.343	0.9856
Noyaux d'olives	1.460	0.370	0.9941	0.316	2.282	0.9138
Coquilles d'arachides	1.091	0.317	0.9916	0.265	2.100	0.9411

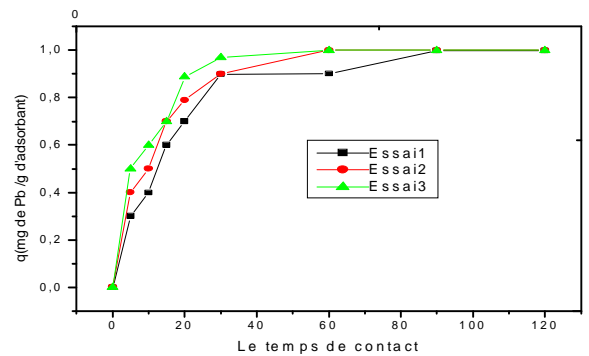
5.2.4 L'élimination du plomb par les supports

5.2.4a Le temps de contact

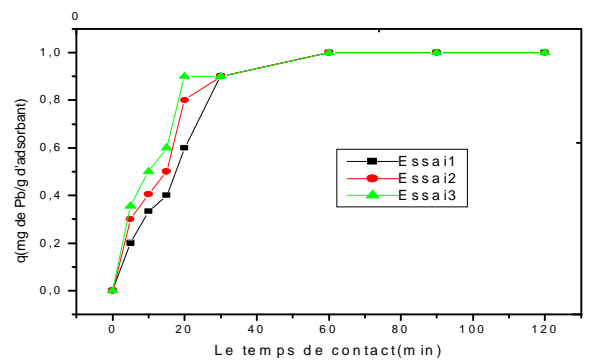
Pour ce dernier polluant métallique, les cinétiques d'adsorption ont aussi été réalisées selon le mode opératoire adopté pour les trois autres précédents et sont montrées dans les figures



(a)



(b)



(c)

Figure 5.23 L'effet du temps de contact sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions: $C_0 = 10\text{mg/l}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$

suivantes où il peut être constaté que la stabilisation est atteinte dès 40 minutes de contact pour la silice et les noyaux d'olives, et dès près d'une heure pour les coquilles d'arachides [101].

Ceci peut aussi être expliqué par le fait qu'avec l'augmentation de la concentration initiale, le nombre de cations Pb^{+2} qui vont diffuser vers les sites du support solide augmente, engendrant une meilleure capacité d'adsorption et quand le nombre de ces ions devient en excès ($C_0=20\text{mg/l}$) il y a une légère diminution dans l'adsorption ceci est expliqué par le fait qu'une fois les sites actifs sont occupés et qu'il y a formation d'une monocouche il y aura des cations métalliques non adsorbés.

Bien que certaines différences puissent être perceptibles entre les différents supports, les résultats révèlent que leurs comportements sont assez semblables vis-à-vis des ions Pb^{+2} . Ces cinétiques sont considérées rapides puisque en 10 minutes pratiquement, le plateau de saturation est atteint, en accord avec les résultats rapportés dans [102]. La capacité totale d'adsorption ne change presque plus du fait qu'on obtient la même valeur de fixation au delà de ce temps, indiquant que tous les sites actifs ont été atteints. Par ailleurs, la vitesse de fixation étant liée à la surface de contact entre le solide et la phase liquide.

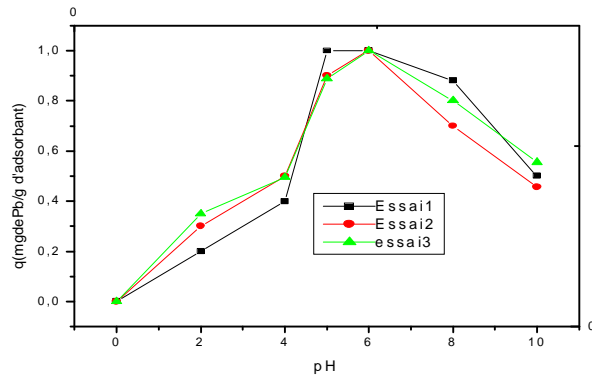
Nous pouvons considérer selon les courbes obtenues que la rétention des ions Pb^{+2} consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide dans la 1^{ère} étape, puis lente dans la 2^{ème} étape pour être enfin stable dès la saturation où la superficie d'adsorption devient pratiquement invariable. La lenteur de la deuxième étape peut être expliquée par le phénomène de diffusion des ions dans les pores des supports [103].

La taille des pores a aussi une grande importance car les supports ayant une grande porosité présentent une grande adsorption car des pores plus grands facilitent l'accessibilité, et donc la diffusion dans les supports [69].

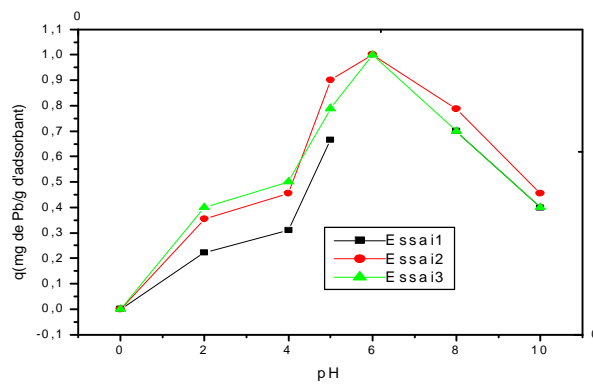
5.2.4b Effet du pH

Afin de vérifier la contribution du pH au changement du taux d'adsorption du plomb, les variations de q exprimés en milligrammes de soluté par gramme d'adsorbant, ont été schématiquement représentées dans la plage envisagée des différentes valeurs de pH.

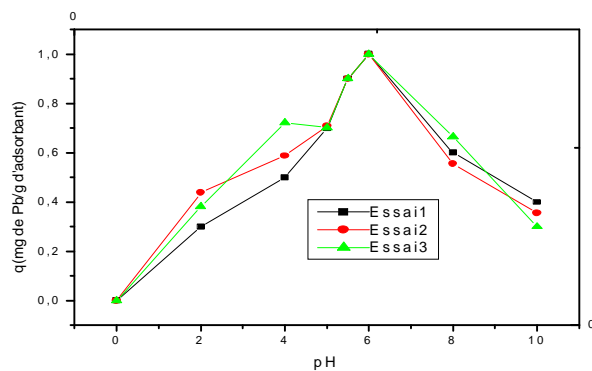
D'après les figures correspondant à ces variations, l'adsorption d'ions Pb^{+2} semble être fortement affectée par le pH de la solution initiale. La quantité q augmente avec l'élévation du pH des solutions jusqu'à pH 6 là elle atteint une valeur constante correspondant au maximum d'adsorption mais au delà de cette valeur il y a une diminution d'adsorption et ceci dans un domaine de pH basique



(a)



(b)



(c)

Figure 5.24 L'effet du pH sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

En milieu très acide $\text{pH} < 3$, il existe néanmoins une compétition entre l'ion H^+ et les ions métalliques, qui provoque alors une baisse de la capacité d'adsorption de ce support.

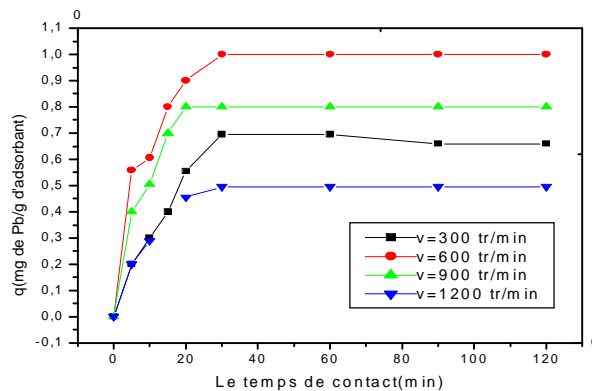
Les tests de décontamination étaient limités à une gamme de pH de 2-10 en raison de la précipitation du $\text{Pb}(\text{OH})_2$ dans un milieu basique [104].

À un pH fortement acide, les adsorbants ne peuvent adsorber. Ceci peut être expliqué par le fait que, à ce pH, la plupart des fonctions amines de la polyaniline sont protonées.

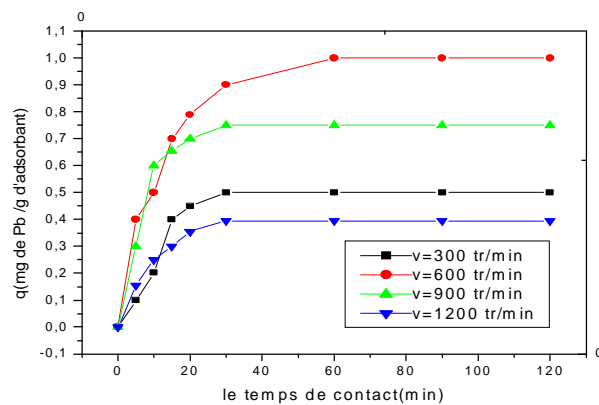
Ensuite, une répulsion cationique peut apparaître entre des espèces ioniques Pb (tels que Pb^{2+} lui-même et (PbNO_3^+)) et les unités de la polyaniline protonées. Dans un pH doucement acide (pH 4-6), les trois adsorbants sont efficaces pour une décontamination. Les courbes passent par un maximum.

5.2.4c Effet de la vitesse d'agitation

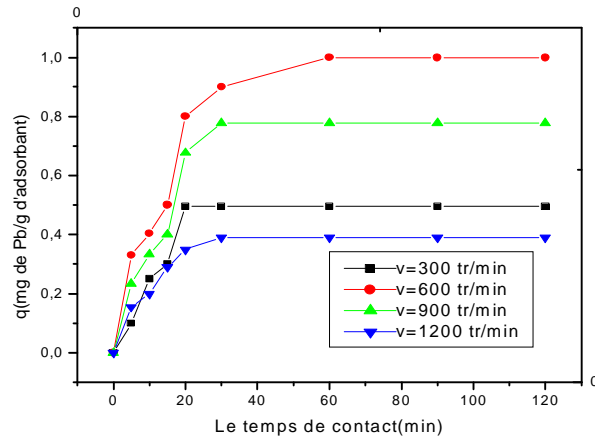
Vu que ce paramètre est important pour l'adsorption des ions métalliques, les trois supports ont été soumis à différentes valeurs de vitesse d'agitation. On a pu constater que la valeur de vitesse d'agitation qui correspond à un taux d'adsorption élevé est celle de $V=600$ rpm, ceci



(a)



(b)



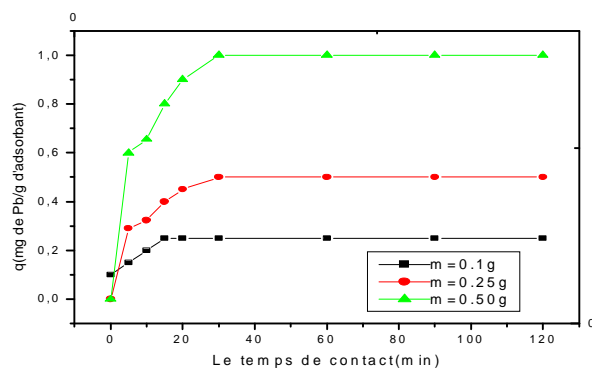
(c)

Figure 5.25 L'effet de la vitesse d'agitation sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

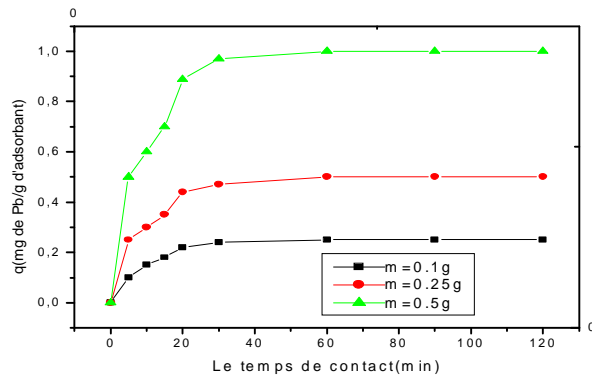
est expliqué par le fait qu'une faible agitation $V=300\text{rpm}$ a une faible influence sur l'adsorption et la vitesse $V=1200\text{ tr/min}$ conduit à l'agglomération des ions métalliques ce qui influe inversement sur l'adsorption

5.2.4d Effet de la masse d'adsorbant

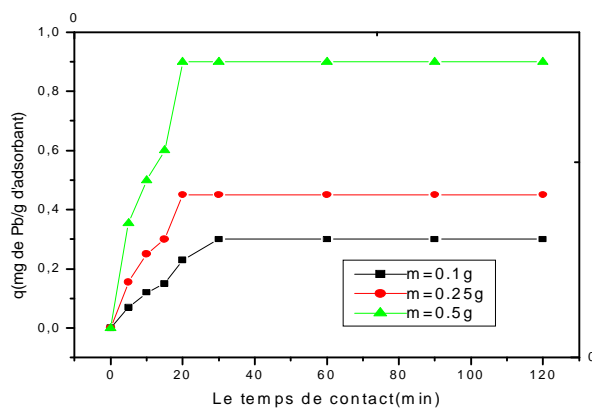
Dans tout phénomène de transfert, l'autre paramètre prépondérant est la masse de support trois valeurs de masses sont prises en faisant varier la quantité initiale du support et ceci en maintenant le volume de la solution constant. La figure ci dessous montre que l'augmentation de la masse du support entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption.



(a)



(b)



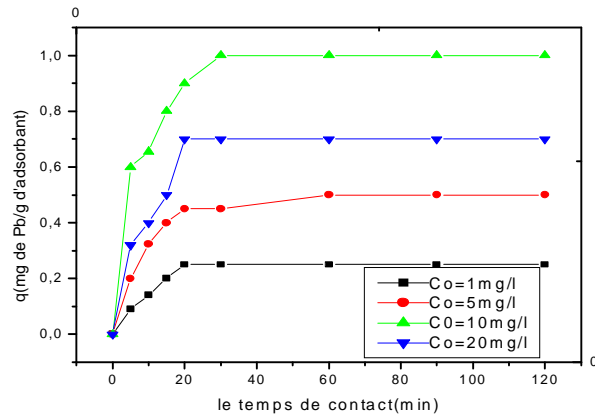
(c)

Figure 5.26 : L'effet de la masse d'adsorbant sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_0 = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

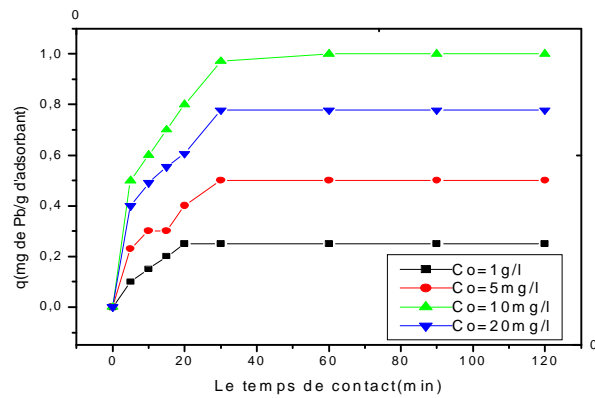
Cela est attribué à l'augmentation de la surface disponible qui engendre à son tour une augmentation des sites actifs.

5.2.4e Effet de la concentration initiale

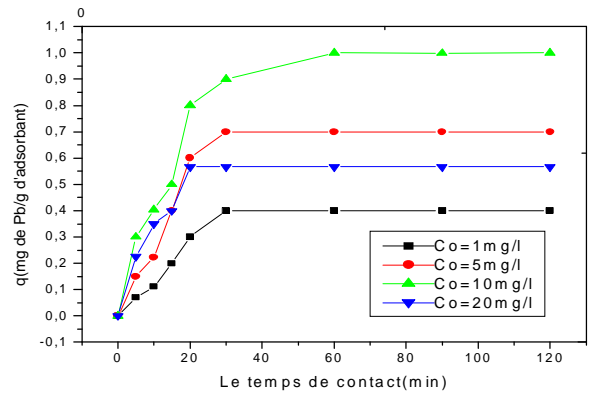
La dépendance de processus d'élimination du plomb des différentes concentrations initiales est montrée dans les figures 5.27. L'augmentation de la concentration initiale du plomb conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption jusqu'à un nombre bien précis de concentration.



(a)



(b)



(c)

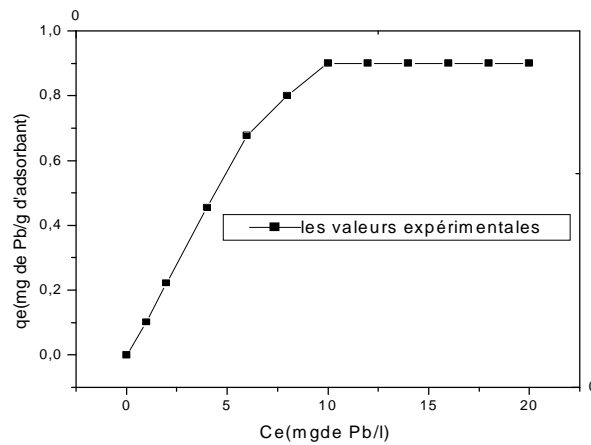
Figure 5.27: L'effet de la concentration initiale du plomb sur la rétention du Plomb par a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions $C_o = 10\text{mg/l}$, $T = 20^\circ\text{C}$

5.2.4f Isothermes d'adsorption obtenus avec les supports

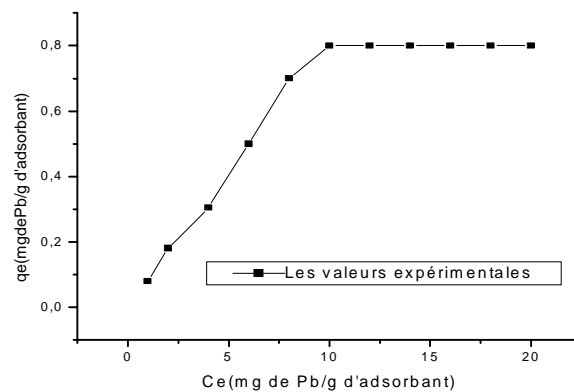
Nous avons réalisé les isothermes d'adsorption d'une part, pour évaluer les capacités à saturation de nos supports et d'autre part pour pouvoir comparer ces systèmes entre eux.

Comme pour les cinétiques d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté auparavant, avec les caractéristiques suivantes :

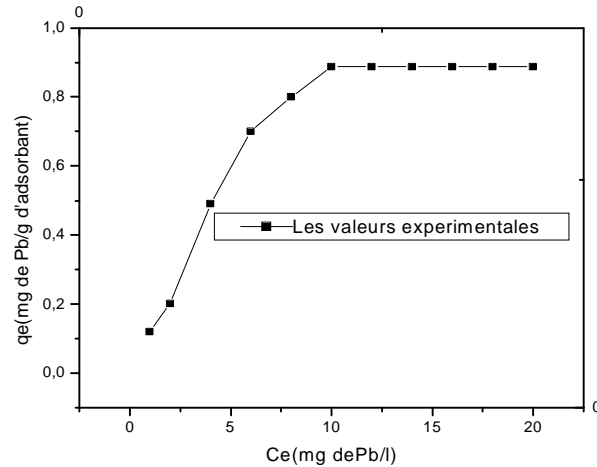
- Les solutions aqueuses des métaux ont des concentrations initiales variant de 1 à 20mg/l ;
- Le temps de contact a été fixé à 120 min ;
- Le pH a été fixé à 6 ± 0.1 .



(a)



(b)



(c)

Figure 5.28: Isotherme d'adsorption du plomb pour : a) le gel de silice enrobé ; b) les noyaux d'olives enrobés ; c) les coquilles d'arachide enrobés par le polyaniline ; Conditions : t=120min, pH=6, V=600 tr/min., 20°C

Tableau 5.4 Constantes pour les isothermes de Langmuir et de Freundlich

Adsorbant	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	q_{\max}	b	R	K_f	n	R
Gel de silice	1.426	1.121	0.9376	0.1943	1.718	0.9237
Noyaux d'olives	0.768	0.165	0.891	0.1017	1.242	0.9630
Coquilles d'arachides	1.338	0.129	0.9479	0.1488	1.413	0.9480

Les courbes montrent que ces supports présentent de bonnes affinités vis-à-vis les cations métalliques du Pb^{+2} . On remarque deux zones distinctes :

- La première se situe entre 1 et 10 mg/l. Dans cette zone de concentration, on constate que les capacités d'adsorption croissent en fonction de la concentration initiale ;
- La seconde zone se situe entre 12 et 20 mg/l où sont observés des plateaux de saturation.

La linéarisation suivant les modèles de Freundlich et de Langmuir, montre que les deux modèles peuvent également être utilisés.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés en vue de la dépollution des eaux contaminées par des cations métalliques tels que ceux de cuivre, de cadmium, de zinc et de plomb dans l'eau. Le procédé d'élimination de ces espèces métalliques est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent en grande partie de la nature du support utilisé comme adsorbant.

Par conséquent, à travers cette étude, la possibilité d'agir, favorablement, sur les propriétés de surface de supports solides a été démontrée, afin d'aboutir à la réalisation de supports adsorbants, 'sur mesure'.

La technique utilisée est celle de l'enrobage de matériaux solides, comme la silice ou des matériaux naturels tels que les noyaux d'olives et les coquilles d'arachides, par un polymère conducteur tels que la polyaniline. Cependant, il faut noter que l'utilité et l'intérêt d'enrobage ont d'abord été mis en évidence, en testant les supports solides considérés en l'état, sans aucune modification des propriétés de surface.

La première partie de cette thèse a fait le point bibliographique sur les différentes techniques de dépollution des métaux déjà existantes, en insistant particulièrement sur l'adsorption.

De par son importance dans ce travail, les caractéristiques de la silice ont été décrites en détail. Cependant, bien que n'étant pas l'objectif de ce travail, l'opportunité a été saisie pour réaliser un travail de caractérisation des supports solides utilisés, par le biais de techniques connues comme l'infrarouge (IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse élémentaire et la BET.

Par exemple, les observations microscopiques ont permis de voir comment se dépose le polymère à la surface des supports solides, confirmant l'opération d'enrobage qui permet d'envisager des perspectives assez prometteuses dans la fabrication d'adsorbants spécifiques.

L'expérience acquise dans la technique d'enrobage des supports solides, a encouragé

l'application des supports synthétisés au traitement des eaux de rejets contenant des espèces métalliques telles que celles issues des unités de traitements de surface, de galvanoplastie, e fabrication des batteries, etc.

Les premiers essais, en batch, ont permis de mettre en évidence une adsorption assez rapide de ces métaux, et ce pour les trois supports testés (silice, noyaux d'olives et coquilles d'arachides).

L'influence de certains paramètres tels que le pH, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, la taille des particules, la nature du sel à partir duquel est obtenu le cation métallique, etc., sur la capacité d'adsorption des supports, a aussi été étudiée et les résultats ont permis de tirer des conclusions assez utiles.

Les cinétiques d'adsorption déterminées sont assez rapides, permettant d'envisager par la suite des essais sur colonnes. Les isothermes d'adsorption pour le cuivre, cadmium et zinc) permettant d'évaluer des valeurs de capacités d'adsorption, à saturation.

L'originalité dans ce travail, a été aussi le fait de soumettre à l'enrobage des matériaux naturels généralement considérés comme déchets. Ceci est très important point de vue économique puisque ces matériaux sont disponibles en abondance et ne présentent aucun coût.

Une meilleure compréhension des interactions metal-support et surtout de la localisation des sites sur le support solides permettraient d'orienter l'élaboration de la synthèse vers les systèmes plus performants.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permettent de conclure, en effet que ces matériaux préparés constituent des capteurs efficaces pour les éléments polluants étudiés en solution aqueuse. En d'autre terme, les supports synthétisés gagneraient à être utilisés dans le domaine de l'environnement pour la rétention des polluants industriels, même organiques. Ceci peut constituer une perspective de développement de ce travail

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Belaïb ‘ Synthèse des phases adsorbantes composites et chargées’, Thèse de Magister dirigée par Pr A. Houam, Université de Constantine (1997) ;
- [2] P. Duverneuil, B. Fenouille et C. Chaffot : ‘Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents’, Editeur Lavoisier (1997) ;
- [3] M. G. Miquel, ‘Les effets des métaux lourds sur l’environnement et santé’, Rapport de l’office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001) ;
- [4] F. Edeline, ‘Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds’, Tribune de l’eau N°1, Edition CEDEDOC, Liège, 1993 ;
- [38] C. Boutron, La Recherche, 19 (198), 446 (1988) ;
- [6] F.M.Morel, J.G.Hering, Principles and Applications of Aquatic chemistry, Ed. J Wiley, Interscience, New York, 1993;
- [7] A. Viala, ‘Elément de toxicologie’, Editeur Lavoisier, (1998);
- [8] B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, Shyam S., Kenneth L., M. Dorris: ‘ The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper’, J of Hazardous Material B80 (2000) 33-42;
- [9] V. Chaignon, ‘ Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées’, Thèse de doctorat dirigée par M. Philippe Hinsinger, Ecole doctorale Science de l’Environnement, Aix-Marseille, 19 octobre 2001 ;
- [10] F. Meink, H. Stoff. Kohlutter, ‘Les Eaux Usées Industrielles’, Masson 2^{ème} Edition (1977) ;
- [11] F. Edeline, ‘ l’Epuraton Physico-chimique des Eaux’, Tec & Doc. Théorie & Technologie, Editions CEBEDOC Sprl Liège (1992);
- [12] M. Doré: ‘Chimie des oxydants et traitement des eaux», Tec. & Doc. Edition (1987);
- [13] Gregoryl Rorrer, Tzu-Yang Hsein, ‘Synthesis of porous magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from wastewater’, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2170-2178;

- [14] F. L. Slejko, M. Dekker, 'Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application', p 37, Ed. M.Dekker, New York (1985);
- [15] 'Les traitements des eaux dans l'industrie pétrolière', IFP, Edition Technip (1972) ;
- [16] C. LAGUERIE, Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France, 1993 ;
- [17] M. Popescu, J. M. Blanchard, 'Analyse et traitement physico chimique des rejets atmosphériques industriels', Edit Lavoisier (1998) ;
- [18] Marin J, 'Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa', Thèse ADEME, 25 octobre 2001 ;
- [19] B. Acemioglu and M. H. Aima, 'Sorption of Copper (II) Ions by Fine Sawdust', Publisher: Springer-Verlag Heidelberg, Volume 62, Number 4, August 2004;
- [20] Ulmanu M, Maranon E; Fernandez Y, Castrillon L., Anger I, Dumitriu D, 'Removal of Copper and Cadmium Ions from Diluted Aqueous Solutions by Low Cost and Waste Material Adsorbents', Water, Air and Soil Pollution, January 2003, Vol. 142, no. 1-4, pp. 357-373 (17);
- [21] R. K. Iler, 'The Chemistry of silica', Ed. Wiley Interscience, New York (1979);
- [22] K. K. Unger, 'Porous Silica', Ed. Elsevier, Amsterdam (1979);
- [23] C. J. G Van Der Grift, J. W. Geus, H. Barten, R. G. I. Leferink, J. C. Van Ungerl., Amsterdam, 619 (1988);
- [24] M. M. Dubinin, Journal of Colloid and Interface, science, 23, 487 (1967);
- [25] M. Handke, W. Mozgawa, Vibrational Spectroscopy, 5, 75 (1993);
- [26] A J. Pitcock, American Ceramic Society Bulletin, 72 (6), 112 (1993);
- [27] S. W. Barber, 'The Physics of SO₂ and Interfaces', Proceedings of the International Topical conference York Town Heights, New York , Ed , Sokrates, Pergamon, 139 (1978);
- [28] B. Himmel, T. Gerber, H. Burger, Journal of Non – Crystalline, 91, 122 (1987);
- [29] J. Fraissard, B. Imelik, Journal de chimie physique, 59,415 (1962);
- [30] A. P. Legrand Etal, Advances in Colloid and Interface science, 33, 91 (1990);
- [31] A. P. Zidanov, L. S. Koshelva, T. I. Titova, Langmuir, 3 960(1987);
- [32] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, The Journal of the American Chemistry Society, 105, 1487 (1983);
- [33] P. C. Versaud, Z. El Rassi, M. Porthaud, Analysis, 6-3), 98 (1978);

- [34]: P.J. Flory, *The Journal of Chemical Physics*, 10, 15 (1942);
- [35]: J. Rubio, J. A. Kitchner, *Journal of colloid and Interface Science*, 57(1), 132 (1976);
- [36] : J. C. Dubois, 'Polymères conducteurs et applications', Communication privée Lab. Cent. Rech, Orsey, France, (1992);
- [37]: J. Laokso, T. Taka, M. Jussila, 'Mélanges de polymères à partir de plastiques intrinsèquement conducteurs', Communication privée, Lab. Cent. Rech., Orsey, France, (1992);
- [38]: J. F. Fauraque, 'les polymères conducteurs, présentation générale de leurs intérêts scientifiques et techniques' Communication privée, Lab. Cent. Rech., Orsey, France, (1992);
- [39]: J. C. Dubois et P. Michel, 'Polymères Conducteurs', *Techniques de l'ingénieur*, EI 860 (1993);
- [40]: M. Tebellont et A. Pud, 'Propriétés électriques et diélectriques de films polymères composites polyéthylène téréphtalate polyaniline (PET/ PANI), Pecdc. Univ lemansofr/ohd, Germany, 2001;
- [41]: A. J. Heeher, 'Semi conducting and metallic polymers', *The Fourth Generation of Polymeric Materials*, Nobel lecture, December 8, 2000;
- [42]: S. Maiti, 'Recent trends in conducting polymers problems and promises', *Ind. J. Chem.*, 33a, p.524-539 (1994);
- [43]: S. Etienne et L. David, 'introduction à la physique des polymères', Dunod, Paris (2002) ;
- [44]: H. Korsch, N. Heymens, C. j. Plumer et P. Decroly, 'Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques', Press Polytechniques et Universitaires Romandes, Lansomme (2001) ;
- [45]: O. Stéphane, J. C. Vial Tomisse et S. Panzo, 'Physico-chimie des polymères semi-conducteurs: application à l'élaboration de dispositifs organiques électroluminescents', *Vie Scientifique*, Grenoble, 2005 ([http:// www.yujf-grenoble.fr](http://www.yujf-grenoble.fr)) ;
- [46]: 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) ;
- [47]: A. François, 'Mesure de lumit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle', *Thèse de doctorat d'état, Université joseph Fourier Grenoble*, (2003);

- [48]: W.R Salaneck, 'Science and applications of conducting polymers', Editor W.R. Salaneck, D.T Clark and E.J Samuelsen, Adam Hilyer, New York (1990);
- [49]: J.F. Feller, I. Linossier, G. Lévesque, 'Mesure des propriétés électriques d'un composite polymère conducteur', (CPC) PBT/EEA/NC, 2001, (www.univ-ubs.fr/12p/17);
- [50]: W. C. Chen, T. C. Wen, C. C Hu, A. Gopalan, 'Identification of inductive behavior for polyaniline via electrochemical independence spectroscopy', *Electrochim. Acta*, 47, p1305-1315, 2002;
- [51]: R. Rajagopalan, J.O. Iroh, 'A one step electrochemical synthesis of polyaniline – polyrrole composite coatings on carbon fibers', *Electrochim. Acta*, 47, p1847-1855, (2002);
- [52]: C. Deslonis, T. El Moustafid, M.M. Musiani, M.E. Orazem, V. Provost et B. Tribollet, 'Effect of cations on the diffusivity of the charge carriers in polyaniline membranes', *Electrochim. Acta*, 44, p.2087-2093, (1999);
- [53]: A. G. Mac Diarmid et A.J Epstein, 'The polyaniline: potential technology based on new chemistry and new properties, in science and applications of conducting polymers', Ed. W. R. Salaneck, D.T. Clark and E.J Samuels, Adam hilger, New York (1990);
- [54]: D. J. Maria, S. Das Neves, O.L. Alves, M.A De Paoli, 'Photoelectrochemical measurements of polyaniline growth in a layered material', *Electrochim. Acta*, 44, p1945-1952 (1999);
- [55]: M. I. Boyer, S. Quillard, M. Cochet, G. Ouron et S. Lafront, 'RRS Characterization of selected oligomers of polyanilimie in situ spectroelectrochemical study', *Electrochim. Acta*, 44, p. 1981, (1999);
- [56]: V. Vivier, 'Etude de matériaux en poudre au moyen de la microélectrode à cavité', Thèse de doctorat d'état, Université Paris X II, (2000) ;
- [57]: J. Plones, 'Composites à base de polymères conducteurs électroniques, transport, microstructure, propriétés mécaniques', Mémoire de l'habilitation, Université Joseph Fourier-Grenoble I, Grenoble (2000);
- [58]: S.S. Hardaker, V. R. Gregory, 'Polyaniline', *Polymer Handbook*, University Press, Oxford, (1999);
- [59]: S.L. Maranlao et R.M. Torresi, 'Quartz crystal microbalance study of charge compensation process in polyaniline films doped with surfactant anions', *Electrochim. Acta* 44, p.1879-1885 (1999);
- [60]: A. A. Pud, 'Stability and degradation of conducting polymers in electrochemical systems', *Synth. Metals*, 66, p1-18, (1994);
- [61]: W. C. Chen, T. C. Wen , H. Teng, 'Polyaniline deposited porous carbon electrode for supercapaciter', *Electrochim. Acta*, 48, p641-649 (2003);

- [62]: P. J. Kinlen, D. C. Silverman et C. R. Jeffreys, 'Corrosion protection using polyaniline coatings formulations', *Synth. Metals*, 85, p1327-1332, (1997);
- [63]: S. Joiret, C. Desluis, M. Keddad, 'les polymères conducteurs dans la lutte anti-corrosion', *Lettre des Sciences Chimiques* n° 69, (1999),(www.cnrs.fr/chimie);
- [64]: B. Wessling, J. Posdorfer, 'corrosion prevention with an organic metal (polyaniline) corrosion test results', *Electrochim. Acta* 44, p2139-2147, 1999;
- [65]: S. P Armes, S. Gottesfeld , J. G. Berry, 'Conducting polymer- colloidal silica-composites', *Polymer* Vol 32 N° p2325-2329 (1991);
- [66]: J. Nicolas, J. Terril, T. Growley, 'Small angle- X- ray scattering studies on colloidal dispersions of polyaniline silica- manocomposites', *The American Chemical Society* Vol. N° 8 p2093-2096 (1993);
- [67]: M. Grill, J. Mykytiask. S. P.Armes, 'Novel colloidal polyaniline – silice composites', *Chemical communications*, 1992 ;
- [68]: M. Ghoul, 'Silice polyethyleneimine modifiées, élaboration, caractérisation et application à la dépollution métallique dans les eaux', Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille, 2003 ;
- [69]: G. Degremont, 'Polyamines adsorbés sur silice, caractérisation physico-chimique. Application au traitement des eaux : étude préliminaire', Thèse de doctorat Université des Sciences et Technologie de Lille, 1996;
- [70]: R. E. Cameron, *TRIP* ,2 (24), 116 (1994) ;
- [71]: A. Seres, Thèse de doctorat de 3^{ème} CYCLE. Institut, Galiles, Paris- Nord (1994);
- [72]: N. Tanaka, K. Kimata, T. Araki, *Journal of Chromatography*, 544, 319 (1991);
- [73]: K. K. Unger, 'Porous silica ',Editor Elsevier, Amsterdam, 1973;
- [74]: D. L. Wood, E. M Rabinovitch, *Applied Spectroscopy*, 43 (2), 263 (1989);
- [75] M. Hesse, H. Meir, B. Zeeh, 'Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique', Masson, Paris, (1997) ;
- [76]: M. Trchova, I. Sapurina, ' FTIR Spectroscopy of ordered polyaniline films', *Synthetic Metals* 135-136 P.305-306 (2003);
- [77]: H.W. Dudley, F. Lon, 'Spectroscopic Methods in Organic chemistry', Mc Graw- Hill Book company, London, 1980;
- [78]: Boehm H.P, Voll. M, *Charbon*, 1970, 8, 227;
- [79]: Bellamy L. J., 'The infrared spectra of complex molecules', Chapman and Hall, London, Vol. 1 (1975);

- [80]: F. Sheimann, 'An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds', Pergamon Press, 1998;
- [81]: Y. R. Yeh, J. Y. Chen., Y. H. Chiou, Polymer Vol. 42 p2877, 2001;
- [82]: H. Lethby, J .Chem. Soc. Vol. 15 p161, 1862;
- [83]: S. Larous, 'Valorisation de matériaux naturels comme dépolluants, Application à la sciure de Bois', Thèse de Magister dirigée par Pr A-H Meniai, Université de Constantine, (2004) .
- [84]: S. Arris, ' Etude, Exploration et identification des processus de rétention des métaux lourds par certains sous produits agricoles, Thèse de Magister dirigée par Pr M. Bencheikh lehocine, Université de Constantine (1999);
- [85]: F. Belaib, A-H Meniai, M. Benchikh Lehocine, M. Morcellet, M. Bacquet, B.Martel, A. Mansri , 'A Macroscopic study of the retention capacity of copper by polyaniline coated onto silica gel and natural solid materials', Journal of Desalination Vol. 166 p371-377 (2004);
- [86]: B. Khalfaoui, A-H Meniai, B. Borja, 'Removal of copper from industrial wastewater by raw charcoal obtained from reeds', J. Chem. Biotechnol, Vol. 65 P.1-4 (1995);
- [87]: M. Bencheikh Lehocine, S. Arris, A-H. Meniai, M. Morcellet, M. Bacquet, B.Martel, et A. Mansri, ' Study and identification of retention process of heavy metals by adsorption on agricultural by products,' Chemical. Engineering Technology, wiley-VCH, Germany 2003;
- [88]: B. Benguella, 'Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la clatine', Thèse de Magister Université de Tlemcen (1999) ;
- [89]: E. Kurek, Czaban J., Bollog J. M ., 'Sorption of cadmium by microorganisms in Competition with other soil constituents, 'Appl. Environ. Microbiol. 43, 1011 -5, (1982);
- [90]: G. N. Strandberg, J. E. Shumate, J. R. Porrott, 'Microbio cells as biosorbents for heavy metals accumulation of uranium by saceharomyces cervisiae and psendomonas circuginose', Appl. Environ Microbiol 41, p237 – 45 (1981);
- [91]: R. Quadeer, J. Hanif, 'Kinetics of Zirconium ions adsorption on activated charcoal from aqueous solutions', Carbon, 32(8), p1433, (1994);
- [92]: C. Airoldi, S. A. M. Critter, 'Thermodynamic study involving Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Ca and Na', Clays and clay Minerals, 45 (2) , P125 (1997);
- [93]: S. T. Beatty, R. J. Fisher, D. L. Hagers, E. Rosenberg, Sep. Sci. Technol., Vol. 34 N° 14, p2723, (1999);
- [94]: C. Bresson, M-J. Menu, M- Dortiguenave, Y. Dartinguenave. J. Chem. Res. Synop, N°8, 1998 ;

- [95] : H. Benaïssa, B. Benguella, 'Effet du pH sur la biosorption du cadmium en solution par la chitine', 2000;
- [96]: B. Benguella, H. Benaïssa, 'Cadmium removal from aqueous solutions by chitin kinetic and equilibrium studies', *Water Research*, 36 p2463 – 74 (2002);
- [97]: C. Venkataramon., V.Mohan., MRV. Krishnon, K. Jayaramon, B. Jagannodhaswamy, 'Removal of mercury and uranium from effluent streams using microbial cells' Z. Yulian, X. Jiazhong, Editors proceeding of the first international conference on Hydrometallurgy (ICHM'88) Beijing, Int. Acad. Pub. p648-51 (1988);
- [98]: MA Sompedro, A. Blanco, MJ Lhama, J.L Serra, 'Sorption of heavy metals to phormidium Laminosum biomass', *Biotech Appl Biochem* (22), p355-66 (1995);
- [99]: A. Mellah, S. Chagrouche, 'The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite', *Water Res.* Vol. 31 N° 3, p629 (1997);
- [100]: M. Chonda, G.L. Rempel, 'Polythylenimine gel coated on silica. High Uranium capacity and fast Kinetics of gel coated resin', *React Polym* 25, p25-36 (1995);
- [101]: H. Hadjar, 'Elaboration et caractérisation de matériaux à base d'un Kieselguhr et d'un produit. Application à la rétention du plomb et du phénol', Thèse de Magister Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene USTHB (Alger), 2003;
- [102]: N. Petrov, T. Budinove, I. Khavesov, 'Adsorption of ions of zinc, cadmium, copper and lead on oxidized anthracite', *Carbon*, 30(2), p135 (1992);
- [103]: G. Mc Kay, 'Use of Adsorbents for the Removal of pollutants', CRC Press (1996);
- [104]: M. Ghoul, M. Bacquet, M. Morcellet, 'Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI- Silica gels', *Water Research*, 37, p729-34 (2003);