

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI De TIZI-OUZOU
Faculté des Sciences Biologiques et des Sciences Agronomiques
Département des Sciences Agronomiques



Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du Diplôme de Master
En Sciences Agronomiques
Spécialité : Eau et Environnement

Thème

Préparation des nanofibres composite et évaluation de leurs performances dans le traitement de l'eau.

Réalisé par :

M^{lle} GUIDOU Ferroudja et M^r AIT ABDELLAH Amokrane

Devant les membres de jury composé de :

Président	M ^r O. BERRADJ	MCA	UMMTO
Promotrice interne	M ^{me} N. BERROUANE	MCB	UMMTO
Promoteur externe	M ^r M. LOUCIF	MCA	CDTA
Examinatrice	M ^{me} S. YAKOUBI	MAB	UMMTO

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Nous remercions tout d'abord le bon Dieu de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage afin d'atteindre nos objectifs et surmonter les moments difficiles durant nos études.

Ce travail de mémoire a été effectué au Laboratoire de recherche des milieux ionisés et lasers du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger.

*Quant à l'élaboration de ce mémoire qui n'aurait pas pu voir le jour sans les précieux conseils et l'aide et la générosité de notre promotrice **Mme N. BERROUANE** donc nous tenons d'abord à la remercier. Elle nous a orientés tout au long de ce travail. Nous saisissons cette occasion pour exprimer notre profonde gratitude, tout en lui témoignant notre respect pour le temps et la patience qu'elle nous a accordé. Nous sommes très honorées de l'avoir eu comme enseignante et promotrice.*

*Nous remercions également **M' M. LOUCIF** notre promoteur externe de nous avoir accueilli au sein du laboratoire des milieux ionisés et laser et de nous avoir permis de préparer une partie de notre travail dans les meilleures conditions, pour ses conseils et sa disponibilité, on ne saurait jamais le remercier assez de tout ce qu'il a fait pour nous aider et pour avoir évalué notre travail, afin de nous faire des remarques voir des suggestions dans le but évident d'améliorer nos connaissances.*

*Nous sommes très honorés que **Mr O. Berradj** à l'Université Mouloud Mammeri ait accepté de présider ce jury nous tenant à lui exprimer notre profonde gratitude.*

*Nous remercions aussi **Mme S. YAKOUBI** enseignante à l'Université Mouloud Mammeri, qui nous a fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail et qui nous a fait l'honneur de l'examiner.*

*Nous tenons à remercier tout le personnel du CDTA, et particulièrement **Mr Nait bouda** de nous avoir accueilli dans son laboratoire et pour son aide, ses conseils et sa patience.*

Très nombreux sont les gens qui, de près ou de loin, ont participé à la réalisation de ce travail, on leur exprime nos vifs remerciements.



Dédicaces

Avant toute chose, je remercie dieu tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir cet humble travail, fruit de mes années de labeur.

J'ai le plaisir de dédier ce travail :

À la meilleure des mamans, qui n'a jamais cessé de prier pour moi. Ta fierté à mon égard aujourd'hui est pour moi la meilleure des récompenses ;

À mon très cher papa pour son soutien, surtout pour son amour et son sacrifice afin que rien n'entrave le déroulement de mes études.

À mes chers frères Fateh et Nourdine pour leurs encouragements, leurs amour, leurs force et leurs soutient incessants.

A la mémoire de mon cher frère Saadi, tu étais et tu es la source de mon courage.

À Ma deuxième maman, ma grande sœur Souhila, celle qui ma élevée et appris.

Mes adorables sœurs Fouzia et Karima, qui m'ont permis de dépasser les obstacles de la vie et m'ont encouragé à toujours aller de l'avant.

À mes chers neveux et nièces que j'aime tant: Mehdi, Abd El Samad, Elyes, Rined, Inès, Elyana et Lycia.

A mes amies: Noha, Zaina et Thanina.

À tous mes camarades de Master "Eau et Environnement" promo 2021-2022.

À Tous mes enseignants pour leur participation à mon éducation et ma formation depuis mon enfance jusqu'à ce jour.

À tous ceux qui m'ont offert leur amitié et des moments inoubliables.

Ferroudja...



Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes deux parents (NACER et AZIZA) pour leurs soutien moral et matériel tout au long de mes études, que dieu les protège et leurs accorde une longue vie pleine de bonheur et de santé.

A ma sœur SORAYA et son mari RACHID et leur fille JANNA.

A mon frère SALAH et sa femme NANOU.

A tous les membres famille

A tous mes ami(e)s pour leurs soutien et conseils

A tous les professeurs qui m'ont accompagné et formé depuis mon enfance.

A tous ceux qui me sont très chers et qui me portent dans leurs cœurs.

Amokrane

Liste des abréviations

Abs : absorbance

BM : Bleu de Méthylène

BP : Bichromate de Potassium

C° : Degré Celsius

CA : Charbon Actif

CAC : Charbon Actif Commercial

CAG : Charbon Actif en grain

CAP : Charbon Actif en poudre

C₆H₅NH₂ : Aniline

DBO : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en Oxygène

ETM : Eliment trace métallique

FeCl₃ : chlorure de Fer

g : gramme

h : heures

K₂Cr₂O₇ : Bichromate de potassium

l : litre

M : masse

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MES : Matière en suspension

MM : Matière minérale

MS : Matière sèche

MVS : Matière volatile sèche

mg : milligramme

min : minute

ml : millilitre

nm : Nanomètre

PANI : Polyaniline

qe : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

R² : coefficient de corrélation.

RC : Rouge Congo

T : Température

Tr : tour

UV : Ultra Violet

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale du spectre d'absorption (nm)

μm : Micromètre

V : Volume

Liste des Figures

Figure	Titre	Page
II.1	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.	21
II.2	Charbon actif en poudre (CAP)	27
II.3	Charbon actif en grain (CAG)	27
II.4	charbon actif extrudé.	28
III.1	Approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés	34
III.2	Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre	39
III.3	Structure de la polyaniline	41
III.4	Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline	41
III.5	Mécanisme de la polymérisation chimique de la polyaniline (PANi)	42
VI.1	Mélange de FeCl_3 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ sous agitation magnétique pendant 5min.	48
VI.2	Filtration de la solution	48
VI.3	Séchage du filtrat à 60°C pendant 2h.	49
VI.4	Récupération de la poudre du PANi.	49
VI.5	Cinétique d'adsorption de BP sur CA.	50
VI.6	Cinétique d'adsorption de RC sur CA	51
VI.7	Cinétique d'adsorption de BM sur CA	51
VI.8	Cinétique d'adsorption du RC sur PANI.	52
VI.9	Cinétique d'adsorption du BM sur PANI.	52
VI.10	Cinétique d'adsorption du BP sur PANI.	52
VI.11	Microscopie électronique MEB De marque JEOL	54
VI.12	Appareillage DRX.	55

V.1	Image MEB de la structure d'un CAG (a) état brut (b) état saturé x20, (c) état saturé x170.	57
V.2	Images MEB de la PANI synthétisé par la méthode oxydation rapide.	57
V.3	Diffraction des rayons X (DRX) des poudres de polyaniline préparée avec déférent méthode de synthèse.	58
V.4	Cinétique d'adsorption de BP, RC et BM sur charbon actif à m = 0,05g, V=50 ml, C=25mg/l, T= 25°C, v= 200 tr/min	60
V.5	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BP sur CA, modèle de pseudo ordre I	62
V.6	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BP sur CA, modèle de pseudo ordre II	62
V.7	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur CA, modèle de pseudo ordre I	62
V.8	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur CA, modèle de pseudo ordre II	62
V.9	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du RC sur CA, modèle de pseudo ordre I	63
V.10	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du RC sur CA, modèle de pseudo ordre II	63
V.11	Cinétique d'adsorption de BP, RC et BM sur la PANI. m = 0,05g, V=50 ml, C=25mg/l, T= 25°C, v=200 tr/min	64
V.12	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BP sur la PANI, modèle de pseudo ordre I	66
V.13	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BP sur la PANI, modèle de pseudo ordre II	66
V.14	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur la PANI, modèle de pseudo ordre I	66
V.15	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du BM sur la PANI, modèle de pseudo ordre I	66
V.16	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du RC sur la PANI, modèle de pseudo ordre I	67
V.17	Modélisation de la cinétique sur l'adsorption du RC sur la PANI, modèle de pseudo ordre II	67

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
<i>I.1</i>	Classification des composés de l'effluent suivant leur taille.	5
<i>I.2</i>	Principaux groupes chromophores et auxochromes.	9
<i>I.3</i>	Différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés.	13
<i>II.1</i>	Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	20
<i>II.2</i>	Différents types d'adsorbants.	23
<i>II.3</i>	Principales caractéristiques du charbon activé.	25
<i>III.1</i>	Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité	37
<i>III.2</i>	Les différents domaines d'application de PANI	45
<i>V.1</i>	Longueurs d'onde correspond à chaque colorant.	59
<i>V.2</i>	Différentes constantes des modèles d'adsorption, Constantes de vitesse, quantités adsorbée maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation	63
<i>V.3</i>	Constantes de vitesse, facteur de corrélation et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et de pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement	67

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Partie bibliographique

Chapitre I : Pollution de l'eau, colorants et industrie textile.

I.1.Définition	3
I.2.Types de pollution des eaux.....	3
a.Pollution physique	3
b.Pollution chimique	3
c.Pollution biologique	4
I.3.Origines de la pollution.....	4
a.Pollution domestique	4
b.Pollution agricole	4
c.Pollution industrielle	4
I.4.Principaux polluants des eaux industrielles	5
I.4.1.Matières en suspension	6
I.4.2.Matières colloïdales	6
I.4.3.Pollution dissoute.....	6
a)Charge organique	6
b)Colorants	7
c)Eléments traces métalliques (ETM)	7
d)Composés azotés et phosphorés.....	8
I.4.4.Pollution non-miscible	8

I.5.Colorants de l'industrie textile.....	8
I.5.1.Classification des colorants.....	9
I.5.1.1.Classification chimique.....	10
I.5.1.2.Classification tinctoriale	10
I.5.2.Toxicité des colorants	11
I.6.Eaux usée issue de l'industrie textile	12
I.6.1.Dangers des rejets textiles.....	14
I.6.2.Législation.....	15
I.7.Traitement des effluents colorés.	15
I.7.1.Méthode biologique.....	16
I.7.1.1.Traitement aérobie.....	16
I.7.1.2.Traitement anaérobie	16
I.7.2. Méthode physique	17
I.7.2.1.Adsorption sur charbon actif.....	17
I.7.2.2. Filtration sur membrane	17
I.7.3.Méthode physico-chimique.....	17
I.7.3.1. Coagulation/ Flocculation.....	17
I.7.4.Méthode chimique	18

Chapitre II: Adsorption et adsorbants.

II.1.Adsorption	19
II.1.1.Types d'adsorption	19
II. 1.1.1. Adsorption physique (physorption)	19
II. 1.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)	19

II.1.2.Cinétique d'adsorption	20
a.Modèle de pseudo-premier ordre.....	21
b.Modèle de pseudo-second ordre.....	21
II.1.3.Facteurs influençant l'adsorption.	22
II.1.4.Application de l'adsorption	22
II.2.Adsorbants	22
II.2.1.Principaux types d'adsorbants	23
II.2.2.Critère de la bonne qualité de l'adsorbant.....	24
II.3. Charbon actif	24
II.3.1. Fabrication du charbon actif	26
II.3.1.1. Carbonisation.....	26
II.3.1.2. Activation	26
II.3.2. Structure du charbon actif.....	26
II.3.3. Différentes formes de charbon actif	27
II.3.4. Applications du charbon actif.....	28
II.4. Isothermes d'adsorption	28
II.4.1. Modèles principaux d'isothermes.....	29
II.4.1.1. Isotherme de Langmuir.....	29
II.4.1.2. Isotherme de Freundlich	29

Chapitre III: Nanoparticules, polymère et procédé de synthèse.

III.1. Définition des nanoparticules.....	31
III.2. Origine des nanoparticules	31
III.3. Classification des nanoparticules	32

III.3.1. Nanoparticules inorganiques	32
a) Métaux.....	32
b) Oxydes métalliques	32
c) Points quantiques	32
III.3.2. Nanoparticules organiques	33
a) Polymères organiques	33
b) Nanoparticules d'inspiration biologiques	34
III.4. Procédés de synthèse	34
a) L'approche ascendante (bottom-up).....	35
b) L'approche descendante (top-down).....	35
III.4.1. Principaux procédés chimiques	35
III.4.2. Principaux procédés physiques	36
III.5. Propriétés des nanoparticules	36
III.6. Domaine d'application des nanoparticules.....	37
III.7. Polymères	38
III.7.1. Polymère conducteur.....	38
III.7.1.1. Classification des polymères conducteurs.....	39
III.7.1.2. Types de polymères conducteurs	40
a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	40
b. Polymères conducteurs ioniques	40
c. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI).....	40
III.8. Polyaniline (PANI).....	40
III.8.1. Synthèse de la polyaniline.....	42

a.Synthèse chimique.....	42
b.Synthèse électrochimique.....	43
III.8.2. Propriétés et application de la polyaniline	43
III. 8.2.1. Systèmes optoélectroniques et électrochromes	44
III.8.2.2. Utilisation en tant que membrane.....	44

Partie expérimentale

Chapitre IV : Matériel et méthodes.

IV.1.Présentation du CDTA	46
IV.2. Matériel utilisé	46
IV.3. Synthèse du PANI.....	47
IV.4. Préparation des 3 colorants (solutions mères).....	49
IV.5. Capacité d'adsorption	50
IV.6. Cinétique d'absorption.....	50
IV.7. Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible	53
IV.8. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	53
IV.9. Diffraction du rayon x (DRX).....	54

Chapitre V: Résultats et discussion

V.1. Morphologie des adsorbants par le microscope électronique à balayage (MEB)	56
V.1.1.Morphologie du Charbon Actif granulé (CAG)	56
V.1.2. Morphologie de la PANI	57
V.2. DRX.....	58

V.3. Cinétique de l'adsorption des colorants (temps de contact).....	59
V.3.1 Cinétiques d'adsorption des trois colorants sur le Charbon actif.....	59
V.3.2. Modélisation des cinétiques des colorants sur le Charbon Actif et sur PANI.....	61
a)Modèle du Pseudo premier	61
b) Modèle du Pseudo second ordre	62
V.3.3. Cinétique d'adsorption de BP, RC, BM sur PANI.....	65
a) Modélisation des cinétiques des colorants sur PANI.....	67
Conclusion.....	69
Conclusion	70

Références bibliographiques

Annexes

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes ; Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau (**T. Maloum, 2016**).

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant, cela provoque une dégradation de l'écosystème d'une part et une diminution des ressources en eau potable (**D. Gaujous , 2008**) et ce dernier est le problème le plus grave dans le cas des effluents industriels.

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Ainsi, l'eau est un élément vital pour l'être humain. Il est important de l'avoir en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme (**I. Brossard, 1997**).

Les colorants utilisés par les industries textiles peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique. De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il ya lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption (**Le monnier M L, 1978**). La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants, elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation (**Capon M, et al., 1999**). Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, résidus agricoles et charbon actif,...) qui peuvent être utilisés dans les procédés de traitement.

L'objectif de notre travail est de préparer en premier lieu un adsorbant à partir d'un polymère conducteur afin d'obtenir un produit applicable pour l'élimination de trois colorants. Ensuite le comparer à un adsorbant déjà connue par son efficacité d'éliminer ce genre de pollution colorante qui est le charbon actif.

Afin de bien structurer notre mémoire, nous l'avons divisé en deux grandes parties.

La partie théorique qui inclut trois chapitres :

Introduction générale

- Le premier chapitre comporte les généralités sur la pollution de l'eau, l'industrie textile et les colorants ainsi les différents procédés de traitement des eaux usées issue de cette industrie.
- Le deuxième chapitre est consacré aux nanoparticules, les procédés de fabrication des polymères et de la polyaniline.
- Dans le troisième chapitre nous expliquons le phénomène d'adsorption, avec les différents adsorbants existants.

La partie expérimentale de notre travail inclut deux chapitres :

- Le premier concerne les matériels et les méthodes utilisés au cours de la pratique
- Le deuxième présente les résultats et leurs interprétations et la discussion.

On termine par une conclusion.

Chapitre I

*Pollution de l'eau, colorants et
industrie textile.*

L'eau est d'une importance biologique et économique capitale, l'hydrosphère est le fondement de la vie et des équilibres écologiques. L'eau est nécessaire pour tous les êtres vivants mais aussi pour le développement des sociétés humaines. Elle participe à de nombreux usages (domestiques, industrielles, agricoles, etc...). Cependant, certains usages peuvent avoir un impact sur la ressource et compromettre à la fois le bon fonctionnement du milieu naturel et les autres usages qui en dépendent. La question est de savoir comment la conserver et l'utiliser de façon durable et équitable (**Bernard et al. ,2003**).

I.1. Définition

La pollution de l'eau s'entend comme, une modification défavorable ou nocive de propriétés physico-chimique et biologique, produite directement ou indirectement par les activités humaine, les rendant impropre à l'utilisation normale établit, la pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les lacs, la mer, ainsi que les eaux souterraines (**A. Ben Mehraz, 2016**).

Selon la loi n°3 du 19 juillet 2003 du journal officiel de la république Algérienne N°43, « Pollution des eaux est l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestres et aquatiques, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale des eaux. »

I.2.Types de pollution des eaux

Selon le type de polluants, on peut classer la pollution en trois catégories :

a. Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) (**A. Ben Mehraz, 2016**).

b. Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables. Elle concerne les matières colorantes

rejetés par les industries textiles (Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs), les produits ménagers, les métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, arsenic...), les acides (H. Ben Mensour et al., 2011).

c. Pollution biologique

Il s'agit de la contamination microbiologique qui est une forme de pollution de l'eau engendrée par la présence de microorganismes pathogènes tels que les virus, les parasites ou les bactéries. Ceux-ci peuvent présenter un risque pour la santé humaine ou animale (F. Ramade, 2008).

I.3. Origines de la pollution

a. Pollution domestique

Provenant des habitations, elle est en général véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration.

La pollution domestique se caractérise par (A. Ben Mehraz, 2016) :

- Des germes fécaux ;
- De fortes teneurs en matières organiques ;
- Des sels minéraux (azote, phosphore) ;
- Des détergents ;

b. Pollution agricole

Provenant des fermes ou des cultures, elle se caractérise par (Gaujous, 1995) :

- De fortes teneurs en sels minéraux (azote, phosphore, potassium) provenant des engrais et des purins et lisiers (élevage) ;
- La présence de produit chimique de traitement (pesticides, herbicides...)

c. Pollution industrielle

Provenant des usines, elle est caractérisée par une grande diversité, suivant l'utilisation de l'eau (process) ; tous les produits ou sous-produits de l'activité humaine se retrouvent ainsi dans l'eau, qui est un bon solvant (A. Ben Mehraz, 2016):

- Matières organiques et graisses (industries agro-alimentaire, équarrissages...)
- Hydrocarbures (raffineries) ;
- Métaux (traitement de surface, métallurgie) ;
- Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)

- Eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;
- Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

I.4. Principaux polluants des eaux industrielles

La pollution d'une eau peut être associée à la présence de particules flottantes constituées de composés grossiers supérieurs, de matières en suspension ou MES (pollution particulaire), de matières colloïdales (pollution colloïdale), et de matière dissoute (pollution dissoute) (N. Morin-Crini et G. Crini, 2017).

La pollution particulaire (MES) est, par exemple, émise par les filières agroalimentaires (abattoirs, fromageries, laiteries...), l'industrie chimique, les filières papetières ou encore les stations d'épuration. L'évaluation de la pollution peut être basée sur des classifications selon les propriétés globales de l'effluent. La classification par taille est la plus évidente (**Tableau I.1**). En effet, les eaux à traiter contiennent de nombreux composés qui forment quatre grandes catégories (B. Sancey, 2011) :

- les matières en suspension (MES)
- les matières colloïdales et/ou supra-colloïdales
- les matières dissoutes ou solubles
- les matières non-miscibles.

Tableau I.1 : Classification des composés de l'effluent suivant leur taille (M. Sperandi, 1998).

Classification	Diamètre des particules (μm)	Caractéristiques	Exemple de composés
Soluble	<0.08	/	Carbohydrates simples, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose)...
Colloïdale	0.08-1	Limite entre phase solide et soluble	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires...
Supra-colloïdale	1-100	Matières fines en suspension, visible à l'œil nu, contribue à la turbidité de l'eau	Fibres cellulosiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro protéines ...
Particule	>100	Composés grossiers	

I.4.1. Matières en suspension

Les matières en suspension (MES) ont une taille supérieure à 100 μm et peuvent être d'origine minérale, organique et/ou biologique. En général, les MES représentent l'ensemble des matières solides visibles à l'œil nu : on parle de composés « grossiers ». Les matières colloïdales floculées, organiques ou minérales, pouvant être retenues par filtration ou centrifugation font parties des MES. Les matières sèches (MS) sont composées de matières minérales (MM) et de matières organiques appelées matières volatiles sèches (MVS).

La concentration des MVS est généralement exprimée en pourcentage par rapport aux MS : on parle de taux de matières volatiles sèches (**S. Bouafia, 2010**).

L'excès de MES peut être à l'origine d'une dégradation de la qualité biologique des cours d'eau par la production de sédiments, responsables de l'accumulation et du transfert de la pollution, diminution de la photosynthèse.

I.4.2. Matières colloïdales

Ce sont les particules supra-colloïdales (1 à 100 μm) et les particules colloïdales (1 μm). Elles sont des MES de même origine mais dont la décantation est extrêmement lente : ce sont, en effet, des très fines particules qui se trouvent sous forme de suspensions colloïdales très stables pratiquement impossibles à décanter sous l'effet naturel de la gravité. La stabilité de ces suspensions est liée à des phénomènes d'interface qui les soumettent à deux types de force : une force d'attraction dite de Van der Waals, dépendante de la structure et de la forme du colloïde, et du milieu ; une force de répulsion électrostatique dépendante des charges superficielle du colloïde. La charge des colloïdes est généralement négative. L'ensemble des matières colloïdales est responsable de la turbidité et de la couleur des eaux (**B. Sancey, 2011**).

I.4.3. Pollution dissoute

La pollution dissoute est due à la présence de substances organiques et/ou minérales solubles de moins de quelques nanomètres. En général, la pollution dissoute dans un effluent industriel peut être due à la présence de (**M. Tiaïba, 2019**) :

a) Charge organique

La quantification de l'ensemble des composés organiques (biodégradables et non biodégradables), présents sous forme solide, colloïdale ou dissoute ainsi que celle des minéraux oxydables, peut se faire par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

Un autre paramètre de caractérisation la charge organique est la demande biochimique en oxygène (DBO). Elle permet de quantifier la matière organique biodégradable, dissoute ou particulaire, pouvant être consommée par la biomasse dans un échantillon. Le résultat est

obtenu au bout de 5 ou 21 jours. Les niveaux élevés de DCO peu ou pas biodégradables sont souvent un problème lors du traitement d'eaux usées industrielles. Aucun des traitements, ni la voie physicochimie classique, ni la voie biologique, tels qu'ils sont conçus dans leur mode classique, ne sont en mesure d'éliminer la part de DCO dite dur. Les filières industrielles les plus concernées par cette problématique sont le traitement de surfaces, les producteurs de produits phytosanitaires ou de lixiviats, la filière textile et le secteur des tanneries. Des solutions existent comme l'utilisation du charbon actif, d'évaporateurs, de systèmes d'osmose inverse ou d'oxydation avancée (M. Tiaiba, 2019).

b) Colorants

De nombreuses industries utilisent des colorants organiques, solubles ou pigmentaires, pour colorer leurs produits. Les substances colorantes sont classées en deux grandes familles : les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau (on parle alors de pigments). Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à une industrie mondiale. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Ces colorants sont responsables de la coloration des eaux et sont susceptibles de présenter une toxicité. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux colorées qu'il est nécessaire de traiter avant rejet. Or, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. Un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme dangereux, alors que la présence de cette couleur n'est nécessairement pas liée à une toxicité. La majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables (structures aromatiques très stables) et peuvent donc constituer des risques pour la santé et des nuisances pour l'environnement (M. Tiaiba, 2019).

c) Eléments traces métalliques (ETM)

De multiples activités industrielles sont à l'origine de pollution métallique. On peut citer les rejets des tanneries, des papeteries, des usines de fabrication de chlore, ou encore les effluents des filières chimiques et métallurgiques. Parmi les métaux souvent rencontrés, on peut citer l'aluminium, l'arsenic, le chrome, le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, ou encore le mercure et le plomb. Ce type de pollution pose un problème particulier car les métaux ne sont pas biodégradables et certains comme Hg, Cd et Pb sont connus pour être fortement toxiques (M. Tiaiba, 2019).

d) Composés azotés et phosphorés

La pollution due aux composés azotés et aux composés phosphorés est également une problématique importante. L'azote est présent dans les eaux, et en particulier dans les eaux industrielles, sous différentes formes : azote organique, azote ammoniacal, nitrate (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-). Plusieurs analyses sont possibles (M. Tiaiba, 2019) :

- azote total qui représente la somme de tous ces composés
- azote Kjeldahl qui représente l'azote organique et azote ammoniacal ; souvent utilisé sur les sites urbains et industriels
- azote ammoniacal qui comprend les formes ammoniaques (NH_3) et ammonium (NH_4^+)
- nitrites (NO_2^-)
- nitrates qui constituent la forme oxydée finale.

I.4.4. Pollution non-miscible

La pollution non-miscible est due à la présence d'huiles et de solvants utilisées dans les procédés industriels. Les huiles se dissolvent très peu. Les effets de toxicité des huiles, outre leur origine intrinsèque, sont souvent en grande partie liés aux additifs qui y ont été incorporés au stade de leur fabrication industrielle (phénols, amines aromatiques...). Dans le secteur industriel, il est courant d'utiliser des systèmes de déshuilage pour prétraiter les eaux usées avant leur traitement. En général, cette étape a lieu en même temps que la séparation des particules insolubles. Ce prétraitement est indispensable car il permet notamment de limiter l'action perturbatrice des huiles sur les traitements physico-chimiques et biologiques des eaux (M. Tiaiba, 2019).

I.5. Colorants de l'industrie textile

Les colorants sont des substances responsables de la couleur, ce sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques ou organométalliques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines Conditions. La première matière colorante synthétique fut découverte par William Henry Perkin en 1856 est la mauvéine. (M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, 1993). Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans de nombreux domaines de notre vie, ils jouent un rôle majeur dans la peinture, la teinture, la photographie, les cosmétiques, les feux d'artifice, l'imprimerie etc.... la production mondiale est estimée à 800 000 t/an, dont environ 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'utilisation (H. Ben Mansour, O. Boughzala, 2011)

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944

- **Colorant:** matière colorante soluble dans les solvants et les substrats.
- **Pigment:** matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense. Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des électrons ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes montrés dans le tableau I.2 (M. Tiaiba, 2019).

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes (M. Tiaiba, 2019).

Groupement chromophore	Groupement auxochrome
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino(-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C=S)	Groupements donneurs d'électrons

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). De même, lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placée sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne de couleurs plus foncées (L. Zhenwang et al .., 2000); (H. Chenini, 2012).

I.5.1. Classification des colorants

La classification des colorants se fait par rapport à leur constitution chimiques (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes...) ou par rapport a leur domaine d'application (classification tinctoriale) (J. Lederer, 1986).

I.5.1.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore:

- **Colorant azoïques:** Le groupement chromophore (-N=N-) est la caractéristique des colorants azoïques. On distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques selon le nombre de (-N=N-) dans la molécule. Ce type de colorant compte plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants (C. Bauer, 2001)
- **Colorants anthraquinoniques :** D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. (W. Lemlikchi, 2012)
- **Les colorants indigoïdes:** tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux. (L. Amalric et al., 1996) (J.P.Chen, L. Wang, 2004)
- **Colorants xanthène:** Les colorants xanthènes constituent les dérivés de fluorescéine halogénée. Ils sont appliqués en alimentaire, cosmétique, textile et impression (W.J. Weber; B.M.Vanvliet, 2010)
- **Colorants phtalocyanines:** Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanines de cuivre. (M. Tiaiba, 2019)

I.5.1.2. Classification tinctoriale

Dans cette classification, le teinturier préfère le classement par domaine d'application. Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant, son affinité et la nature de fixation (liaison colorant-substrat : ionique, hydrogène, Van Der Waals ou covalente) (M. S. Boumaza, 2011) .

- **Les colorants acides ou anioniques :** Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiés en bain. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaison ionique (J. Shore, 2002).

- **Les colorants basiques ou cationiques :** Ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides de certaines fibres. Leur fixation est par des liaisons chimiques, hydrogène ou Van Der Waals. Ils sont solubles dans l'eau et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques (M. S. Boumaza, 2011).
- **Les colorants de cuve :** Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduits en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'anthraquinone qui s'appliquent à basses températures ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$) (L. H. Needles, 1986).
- **Les colorants réactifs :** Les colorants réactifs permettent d'établir des liaisons covalentes entre colorant-fibre. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines (R. Perrin ; Scharff ; J. P, 1993).
- **Les colorants directs :** Ce sont des colorants acides, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes (M. Lemonnier ; M. Viguier, 2002).

Les colorants à mordant : Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (M. S. Boumaza, 2011).

- **Les colorants à mordant :** Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (M. Lemonnier ; M. Viguier, 2002).

I.5.2. Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 (dose létale pour 50% de la population) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (H. Zollinger, 1991). Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génèrent des déficiences électroniques. Ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (DEPA, 2000).

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (IAR, 1982). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (H. Ben Mansour, O. Boughzal, 2011).

L'azobenzène est un reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (M.G. Evans, P. George, 1949) et ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés (IARC, 1982). La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P 450) (H. Zollinger, 1991) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composés aminés cancérigènes (IARC, 1982) (M.G. Evans, P. George, 1949).

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (NO^2^-) et halogènes (particulièrement Cl) (S. Chetioui, 2010). L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3.1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de ces colorants (l'EPA, 1998).

I.6. Eaux usée issue de l'industrie textile

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de la liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage de textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires. L'Algérie est dotée de 39 entreprises dans le secteur de textile, et y consomme 4012 tonnes de colorants et pigments/an, 16356 t/an de matière auxiliaires et une quantité d'eau dépassant 4.8 million m³/an. Ce qui génère des rejets volumineux et chargés. Cependant, selon les données publiées par la même référence, 30 % des industries correspondant aux sous-secteurs textiles de la teinture, du finissage et de l'impression possèdent des stations d'épuration des eaux résiduaires et 70 % réalisent le rejet sans épuration préalable (CAR/PP, 2002).

Les eaux résiduaires de l'industrie de textile présentent généralement des valeurs très élevées de couleur, de température, de DBO₅, de DCO, de solides en suspension, de toxicité et de conductivité. Leurs caractéristiques peuvent être extrêmement variables en raison du large spectre de colorants, de pigments, de produits auxiliaires et de procédés utilisés. Certains des déchets et des effluents les plus couramment générés sont énumérés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés (S. Bouafia, 2010).

Activité	Rejet associés
Préparation des fibres	Rejet liquide fortement chargés en suspension et matière organiques.
Filature	Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la aine) Rejets gazeux constitués essentiellement de poussières.
Tissage/ tricotage	Présence de poussière, présence d'agents d'encollage, mais à faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante.
Ennoblement : Prétraitement (désencollage, Désensimage, débouillissage, Mercerisage) Blanchiment Teinture Impression Apprêt Chimique	Rejet contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires. Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblissement. 7% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Eaux de blanchiment (présence d'organochlorés) 69% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Essentiellement constitué d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau). 12% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentrations plus importantes), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le couplage de la couleur). 10% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques). 2% du volume des effluents liés à l'ennoblissement. Rejets gazeux.

I.6.1. Dangers des rejets textiles

Parmi les dangers potentiels des rejets des industries des textiles on peut citer :

A) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (H. Belmiloud et K. Saidi, 2015).

B) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau (Manahan, 1994).

C) Couleur, turbidité et odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques (H. Belmihoub, K. Saidi, 2015).

Tandis que les dangers à long terme de cette industrie se résument en :

A) Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique (P.V. Messina, 2006) :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

B) Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (**M.Tiaiba, 2019**).

C) Maladie

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (**R. Ganesh, 1992**). Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques (**M.A. Brown, S.C. Devito, 1993**), et leurs leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. (**S.J. Clup et al., 2002**)

I.6.2. Législation

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation, (Loi 06-141), sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique. Mais malheureusement dans les pays africains y compris en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité (**JORA, 2006**).

I.7. Traitement des effluents colorés

Au cours de différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer, comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. (**W. Lemlikchi, 2012**)

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la composition d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide (**W. Lemlikchi, 2012**).

I.7.1. Méthode biologique

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les micro-organismes. Les procédés biologiques se répartissent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies en absence d'oxygène (V. Rochr, 2008).

I.7.1.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boues activée où les polluants sont décomposés par les bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (R.K. Sani, U.C. Banerjee, 1999)

Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs, se sont révélés et persistants et résistant à ce mode de traitement. La décoloration observée dans ces cas, n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation (U. Pagga, K. Taeger, 1994).

I.7.1.2. Traitement anaérobie

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épurations des eaux, permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition de la couleur, n'est pas accompagnée de la minéralisation des divers colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment, les amines a été signalées dans la littérature (E. Weber et al., 1978) (M. Carliell et al., 1995). La réduction de la couleur par les procédés biologiques est estimée à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques (M.C. Venceslau et al., 1994).

I.7.2. Méthode physique

I.7.2.1. Adsorption sur charbon actif

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique (C. Raghavacharya, 1997).

I.7.2.2. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane est une technique qui utilise une barrière physique, c'est à dire une membrane poreuse ou un filtre, pour séparer des particules dans un liquide. Les particules sont séparées selon leurs tailles et leurs formes sous l'effet de la pression à travers des membranes munies de pores de différentes tailles. Bien qu'il existe différentes méthodes de filtration sur membrane (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration, de manière à accroître la taille des pores), Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques (J.S. Taylor, E.P. Jacobs, 1996), mais l'osmose inverse reste la plus répondeuse (V. Calabroet al., 1990). La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » (B. Van Der Bruggen et al., 2003). L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension (C. Anselme, E.P. Jacobs, 1996) et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitant des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et leur mise en œuvre (H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, 1978).

I.7.3. Méthode physico-chimique

I.7.3.1. Coagulation/ Floculation

La coagulation – floculation (CF) est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement (S. Aliouche, 2017). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques où ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'aluminium),

donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. (S. Barclay, C. Buckley, 2000); (P.C. Vendevivere et al., 1998). Par ailleurs, la coagulation/floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires (S. Hammami, 2008).

I.7.4.Méthode chimique

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée H₂O₂ et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (E. Neyensset al., 2003). Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Les colorants azoïques peuvent être traités par l'hypochlorure de sodium (K. Hamada et al, 1998). Si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme (Santé Canda, 1999).

Chapitre II

Adsorption et adsorbants

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des techniques les plus importantes. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur les surfaces de certains polluants, il est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimique, chimiques, pharmaceutiques et aux applications environnementales (Aksas H, 2013).

II.1. Adsorption

L'adsorption est un traitement efficace pour enlever la matière organique, particulièrement quand la charge moléculaire et la polarité sont faibles. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par KAYZER pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition au terme « absorption » qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir, alors tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface. Ce phénomène constitue « l'adsorption » (Benarima, 2017).

Dans l'environnement, l'adsorption est un procédé de traitement utilisé pour séparer ou éliminer une très grande diversité des composés toxique dans la nature (L. Seiad, 2012).

Cette technique est très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels (Boulkah, 2008).

II.1.1. Types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.1.1.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches), avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 KJ/mol (Virabghavan T, Kapoor A ,2008). Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles-dipôles, liaison hydrogène ou de van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées (G. Mimanne et al., 2014).

II.1.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées

au solide. Il existe des cas où des groupements réactifs greffés peuvent former des longues chaînes (cas des silices modifiées) (T. Maloum, 2016).

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions faibles rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions fortes. La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. (Tableau II.1)

Tableau II.1 : La différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Hatem R ,2007).

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Nature de l'interaction	Liaison de Van der Waals	Liaison chimiques
Enthalpies d'adsorption	Exothermique < 20 KJ/mole	Exothermique > 100 KJ/mol
Distance d'équilibre	4 à 6 Å	< 3 Å
Nombre de couches adsorbées	>1	1
Spécificité	Non-spécifique	Spécifique
Dépendance avec la température	Haute près du point d'ébullition	Dépond de l'énergie d'activation

II.1.2. Cinétique d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C.-à-d. ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (S. Guesmia, 2015).

1- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.

2- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant (R. Kanour, A. Labide, 2013).

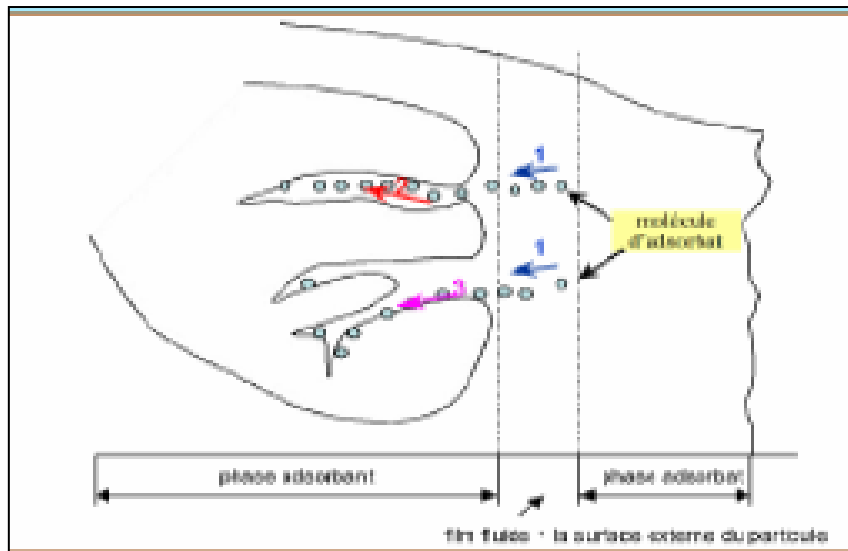


Figure II.1: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain (S. Guesmia, 2015).

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse de l'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent. C'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption (A. Khoualdi, A. Medjani, 2017), plusieurs modèles ont été développés afin d'examiner le mécanisme de processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles, on retient :

a. Modèle de pseudo-premier ordre

Ce système peut être décrit par la relation :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - qt)$$

$q_e \left(\frac{mg}{g}\right)$: Quantité adsorbée à l'équilibre.

$qt \left(\frac{mg}{g}\right)$: Quantité adsorbée à l'instant t.

k_1 : Constante de vitesse de Lagergren.

L'intégration de cette équation entre 0 et t (t=0, q=0 et à t=t q=qt) permet d'obtenir la forme linéaire de Lagergren. : $\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 t$.

Le tracé la courbe $\ln(q_e - q)$ en fonction de t permet de déterminer la constante K_1 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

b. Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle s'exprime selon l'équation : $dq/dt = k_2 (q_e - q_t)^2$

k_2 : constante de vitesse du modèle cinétique du 2ème ordre ($mg.g^{-1} .min^{-1}$)

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre :

$$1/q_t = 1/(k_2 q_e^2 t) + (1/q_e) t$$

Le tracé de la courbe $1/q_t$ en fonction de t permet de déterminer la constante k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

II.1.3. Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux (R. Kanour, A. Labide, 2013) sont :

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles ;
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire ;
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

II.1.4. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants (M. Chouat, F. Laboubi, 2013) :

- ✚ Séchage ;
- ✚ Traitement des huiles ;
- ✚ Traitement des gaz ;
- ✚ Industrie textile ;
- ✚ Décoloration et traitement des eaux.

II.2. Adsorbants

L'adsorbant c'est un solide qui produit une adsorption, ce dernier est un corps poreux, c'est-à-dire présentant une très grande surface spécifique par rapport à leur masse.

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes (Sun L M, Meunier, 2007) :

- Haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité pour adsorption ;
- sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérée et utilisées de nouveau ;
- prix peut élever.

II.2.1. Principaux types d'adsorbants

En traitement des eaux, on utilise presque exclusivement le charbon activé comme adsorbant. Toutes proportions gardées, c'est un matériau économique qui permet d'éliminer une grande quantité de polluants. Autre que le charbon actif il existe d'autres types d'adsorbant utilisés en industrie, On cite les Zéolites, les alumines activées, les argiles et le gel de silice (**Tableau II.2**)

Tableau II.2: les différents types d'adsorbants (T. Maloum, 2016).

Types d'adsorbants	Caractéristiques	
	Origine (précurseur)	Méthodes d'obtention et principales Caractéristiques
Les charbons Actifs	Charbon ou matériaux végétal	<ul style="list-style-type: none"> - Préparés par pyrolyse. - Plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement.
Les zéolites	Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M_n SiO_2)$ (M est un métal ou alcalinoterreux, ≥ 1)	<ul style="list-style-type: none"> - Cristaux de synthèse - plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique
Les alumines Activées	$Al_2 O_3, 5 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> - Produit de synthèse - Surface couverte de groupements Al OH - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène - Adsorbant amorphes, Moyennement polaire et hydrophiles. - Surface spécifique 150 à 300 m^2/g.
Les gels de Cilice	$(SiO_2)_n, (H_2O)_x$	<ul style="list-style-type: none"> - Procédés hydrothermal (formation du $[Si(OH)_4]$)

		<p>puis Polycondensation progressive).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Surface couverte de groupements Si OH. - Adsorption préférentielle par liaison hydrogène. - Surface spécifique 350 à 800 m²/g
<p>Le noir Animal</p>	Os d'animaux	<ul style="list-style-type: none"> - Carbonisation en absence d'air. - Surface spécifique de l'ordre de 120m²/g
<p>Les argiles Activées</p>	Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes	<ul style="list-style-type: none"> - Produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. - Structure cristalline.

II.2.2. Critère de la bonne qualité de l'adsorbant

Un bon adsorbant doit avoir les qualités suivantes :

- Une haute capacité d'adsorption.
- Une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- Une sélectivité élevée.
- Une aptitude à être facilement régénéré et utilisé de nouveau.
- Une grande inertie chimique.
- Un prix peu élevé.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et zéolithes sont de bons adsorbants naturels. Les oxydes d'aluminium (Al₂O₃-n H₂O), fabriqués à partir de bauxite par traitement thermique, sont des corps extrêmement poreux, amorphes partiellement hydratés. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz l'élimination de l'eau dans les liquides (A. Khoualdi, A. Medjani, 2017).

II.3. Charbon actif

L'usage du charbon est ancien, il remonte à l'antiquité (T. Maloum, S. Fennek, 2016). Ses propriétés d'adsorption ont été utilisées par les Égyptiens en 1550 avant Jésus Cru, en médecine et pour le traitement des odeurs (m) (Manole Creanga C, 2007).

Un charbon activé est un matériel solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface (Fernandez Ibanez E, 2002).

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropore, lequel est à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important.

Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés Industriellement (Desjardins R, 1990).

La surface spécifique des charbons actifs est bien développée. Elle est en générale supérieure à 1000 m² /g, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Ce processus physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour fixer les substances impossibles à éliminer par un traitement classique (Desjardins R, 1990). (Voir le tableau II.3)

Tableau II.3 : Principales caractéristiques du charbon activé (Desjardins R, 1990).

Caractéristique	Description
Diamètre effectif	Poudre : 8 – 9 µm ; granules 0,55 – 01,05 mm augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g, plus cette surface est grande, plus le charbon activé est efficace.
Nombre d'iode	De 700 à 1100 mg/g, associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de faible masse moléculaire.
Nombre de mélasse	Associé à la capacité du charbon activé d'adsorber les impuretés de masse moléculaires élevée.
Densité brute	Évaluation du volume de charbon activé utilisé.

II.3.1. Fabrication du charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production de charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont : les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olives, noyaux de dattes, la paille, la sciure de bois, etc., la fabrication se fait par carbonisation de la matière première puis par une activation.

II.3.1.1. Carbonisation

Après séchage de la matière première, il est procédé à une carbonisation qui s'effectue sous atmosphère contrôlée à 400 – 600 °C pendant 5 à 6 heures, celle-ci a pour but d'éliminer les matières organiques volatils emprisonnées dans le squelette carboné. La carbonisation se déroule généralement à une grande vitesse pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Les produits obtenus après carbonisation n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface spécifique 10 m²/g) (**L. Mouhamad, 2008**).

II.3.1.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse des matériaux. On peut distinguer deux voies d'activation : une activation physique où le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à 1000 °C, et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurelle à des températures plus faibles, comprises entre 400 et 600 °C, en présence de catalyseurs (P₂O₅- ZnCl₂) (**Bamba D, et al, 2009**)

II.3.2. Structure du charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon activé, évoluent au long des processus de carbonisation et d'activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400 °C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température, facilite le réarrangement de la matière organique, et conduit à une structure poreuse. Ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores, et par conséquent diminue leur volume. Au-delà de 1000 °C, on aboutit à une structure cristalline du type graphitique. En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés, est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, turbostratique, est appelée « noir de Carbone » (**T. Maloum, 2016**).

II.3.3. Différentes formes de charbon actif

Les différentes formes du charbon actif selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit sous forme de fibres (Zerrouki, A, 2020).

➤ Charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une surface externe et une faible profondeur de diffusion. Ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (Zerrouki, A, 2020).



Figure II.2 : Charbon actif en poudre (CAP) (Medekhel, 2018).

➤ Charbon actif en grain

La forme granulaire du charbon actif, est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et vapeurs, ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. (Zerrouki, A, 2020).



Figure II.3: Charbon actif en grain (CAG). (Messaoudene, 2015).

➤ **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif est de forme cylindrique, avec des diamètres allant de 0.8 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière (T. Maloum, 2016).



Figure II.4 : charbon actif extrudé. (T. Maloum, 2016).

II.3.4. Applications du charbon actif

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques de rejets liquides des industries, tels que : textile, papier, plastique...etc.

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont : (T. Maloum, 2016).

- la récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence ;
- la dessiccation des gaz ou des liquides
- L'élimination des polyphénols et des métaux lourds ;
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux

II.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante (Hiemenz P C, 1986).

II.4.1. Modèles principaux d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées (**Koller E, 2005**).

II.4.1.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les relations trouvées au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques (**Hiemenz P C, 1986**). À une température constante, la quantité adsorbée Q_{ads} est liée à la capacité maximale d'adsorption Q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation :

$$\frac{Q_{ads}}{Q_m} = \frac{K C_e}{1 + K C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{K Q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

En portant $\frac{1}{Q_{ads}}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K Q_m}$ et D'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$ cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et k qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique la valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide. La valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixé par gramme de solide dont la surface est considérée comme recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle (**Hiemenz P C, 1986**)

II.4.1.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption, elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles (**Hiemenz P C, 1986**). Elle se présente sous la forme :

$$Q_{ads} = K_f C_e^n$$

Q_{ads} : Quantité adsorbée par gramme du solide.

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

K_f et $\frac{1}{n_f}$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis à vis d'un soluté donné. .

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation et obtenus par passage en échelle logarithmique.

$$\ln Q_{ads} = \ln K_f + \frac{1}{n_f} + C_e$$

En traçant $\ln Q_{ads}$ en fonction de \ln , on obtient une droite de pente $\frac{1}{n_f}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$ (**Mimanne G, 2014**).

Chapitre III

*Nanoparticules, polymères et
précédés de synthèse*

III.1. Définition des nanoparticules

Une nanoparticule est définie comme une particule dont au moins une direction de l'espace a une dimension inférieure à 100µm. La particularité d'une nanoparticule réside dans le fait que la majorité des atomes qui la constitue se trouve en surface. Les nanoparticules présentent donc des surfaces d'échange (surface spécifique) très importantes, de plusieurs centaines de mètres carrés par gramme de particules. Cette surface d'échange très importante confère aux nanoparticules des propriétés physique et chimique particulière qui peuvent entraîner des effets biologiques propres, qui restent encore largement incompris, si elles rentrent en contact avec le vivant. La réactivité de surface des nanoparticules, qui augmente alors que décroît la taille de la particule, laisse prévoir qu'elles auront une activité biologique importante, à masse comparable, que les particules plus grosses. Cela peut être favorable et utilisé dans des approches thérapeutiques. Cela peut être au contraire défavorable et engendrer une toxicité associée à leur capacité à générer un stress oxydant et à se disperser dans l'organisme (S. Lanone, J. Boczkowski, 2010).

III.2. Origine des nanoparticules

Les nanoparticules sont considérées comme des particules nouvelles, mais pas toutes, certaines sont émises depuis longtemps même si nous ne les réalisons pas les particules de taille nanométriques constituent une grande partie de l'aérosol atmosphérique, elles sont le résultat de combustions naturelles comme les éruptions volcaniques, les incendies de forêt, mais aussi les aérosols marins. Elles peuvent aussi être générées par l'homme, on retrouve ces particules ultras fines principalement dans les fumées industrielles, la combustion de chauffage et les gaz d'échappement. Enfin elles peuvent provenir de nanomatériaux manufacturés qui sont fabriqués dans le cadre d'un processus industriel et qui font l'objet de nombreuses recherches technologiques. Une nanoparticule peut être organique ou inorganique. Pour résumer, il existe 4 types de nanoparticules (J. Minker, 2009) :

- Les nanoparticules naturelles ;
- Les nanoparticules sous produits
- Les nanoparticules traditionnelles
- Les nanoparticules synectique (les nanofibres)

Les hommes sont exposés depuis toujours à des nanoparticules naturelles. Cependant c'est seulement depuis la révolution industrielle que cette exposition est devenue élevée.

Plus récemment, l'essor des nanotechnologies a entraîné la production de plus en plus importante de nanoparticules manufacturées auxquels les travailleurs peuvent être exposés mais aussi les populations en cas de dissémination dans l'environnement (S. Deckers, 2008).

III.3. Classification des nanoparticules

III.3.1. Nanoparticules inorganiques

a) Métaux

La majorité des métaux ont été ou peuvent être produits dans des dimensions nanométriques parmi ceux-ci, les nanoparticules d'or sont particulièrement étudiées et démontrent un spectre de résonance optique dans le visible qui est sensible aux conditions environnementales, à la taille et à la forme des nanoparticules, leurs propriétés unique permettent d'envisager une série d'application, notamment comme marqueur optique pour le diagnostique médical ou comme agent de traitement contre le cancer. L'agent nanométrique est aussi produit en bonne quantité et est utilisé surtout pour ses propriétés antibactériennes (S. Kendouli, 2012).

b) Oxydes métalliques

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été créés mais les plus courants, car produits à grande échelle, sont probablement la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc. Ils sont utilisés tels quels ou enrobés, principalement dans le domaine de la rhéologie, des plastiques et du caoutchouc en tant qu'agents actifs et d'additifs (SiO₂), des crèmes solaires (TiO₂, ZnO) et de pigments pour la peinture (TiO₂). Différents oxydes métalliques sont apparus sous formes variées : nanotubes, nano-tiges, nano-flocons, etc. En outre, certaines structures démontrent des propriétés intéressantes pour des applications virtuelles dans des domaines comme les senseurs, l'optoélectronique, les transducteurs, la médecine,... D'autres oxydes métalliques sont également produits dont les oxydes de cérium, de fer, de cuivre, de zirconium, d'aluminium, de nickel, d'antimoine, d'yttrium, de baryum, de manganèse de même que des nanoargiles (S. Kendouli, 2012).

c) Points quantiques

Important domaine de recherche depuis une quinzaine d'années, les points quantiques sont typiquement composés de combinaisons d'éléments des groupes II et IV ou des groupes III et V du tableau périodique. Ils ont été élaborés sous forme de semi-conducteurs, d'isolants, de métaux, de matériaux magnétiques ou d'oxydes métalliques. Le nombre d'atomes des points quantiques, qui peuvent varier de 1000 à 100 000, n'en font ni une structure solide étendue ni une entité moléculaire. Avec des dimensions plus petites que le rayon d'exciton de Bohr, ils démontrent des propriétés optiques et électroniques uniques à des dimensions d'environ un à

10 nm de diamètre. À cause de leur confinement quantique, ils peuvent, par exemple, absorber la lumière blanche ou ultraviolette et la réémettre à une longueur d'onde spécifique quelques nanosecondes plus tard. En fonction de la composition et de la dimension du point quantique, la lumière émise pourra varier du bleu à proche l'infrarouge (S. Kendouli, 2012).

La flexibilité des points quantiques et les propriétés optiques associées permettent d'envisager des applications dans des domaines tel le codage optique multi couleurs dans l'étude d'expression génétique, dans des écrans à haute résolution et à haute vitesse et en imagerie médicale. Leur important rapport surface/volume permet de les conjuguer aux anticorps, à des protéines et à des oligo-nucléides. Plusieurs points quantiques sont modifiés afin d'en produire des vecteurs de médicaments, des outils diagnostics ou des piles solaires non-organiques (C. Ostiguy et al., 2010).

III.3.2. Nanoparticules organiques

a) Polymères organiques

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments. De nouvelles structures ont également été synthétisées comme les dendrimères qui représentent une nouvelle classe de polymères à structure contrôlée et de dimensions nanométriques. Ces dendrimères sont des macromolécules tridimensionnelles synthétiques élaborées à partir d'un monomère, déployant et multipliant de nouvelles branches par paliers successifs, jusqu'à constitution d'une structure symétrique synthétisée (ICON, 2008). Ils sont considérés comme des éléments de base pour la synthèse à grande échelle de nanostructures organiques et inorganiques de dimensions de moins de 100 nm et laissent entrevoir des propriétés uniques. Les dendrimères permettent un contrôle précis, atome par atome, de la synthèse de nanostructures en fonction des dimensions, de la forme et de la chimie de surface désirée. Compte tenu qu'ils peuvent être conçus hydrophiles ou hydrophobes, leur utilisation peut être très diversifiée. Avec différents groupements réactifs de surface, on envisage notamment s'en servir abondamment dans le domaine médical et biomédical comme moyen d'acheminer des médicaments, des nutraceptiques, comme thérapies, pour des bio-essais ou encore comme agents de contraste en imagerie (Tomalia, 2004 ; ICON, 2008). Compatibles

avec les structures organiques telles l'ADN, ils peuvent de plus être fabriqués de façon à pouvoir interagir avec les nanocristaux métalliques et les nanotubes ou encore posséder une capacité d'encapsulation ou démontrer une fonctionnalité unimoléculaire (Tomalia, 2004). On anticipe par ailleurs leur utilisation comme encre, comme agent de chélation métallique dans les résines échangeuses d'ions, dans les recouvrements, les cosmétiques ou encore comme modificateur de viscosité ou comme agent de réhabilitation environnementale. (ICON, 2008)

b) Nanoparticules d'inspiration biologiques

Les NP d'inspiration biologique sont très diversifiées mais regroupent normalement des structures dans lesquelles une substance biologique est encapsulée, emprisonnée ou absorbée à la surface. Y sont notamment observés les lipides, les peptides et les polysaccharides utilisés comme vecteurs pour le transport ciblé de médicaments, récepteurs, agents chimiques en imagerie médicale ou encore acides nucléiques. S'y retrouvent par exemple des liposomes, des micelles ou des polyplexes dont certains peuvent provenir de matériaux naturels alors que d'autres sont synthétisés. Ces structures, largement étudiées dans le domaine médical et pharmacologique, ne seront pas abordées dans le présent document étant donné le peu d'information à leur sujet dont on dispose dans la littérature scientifique traitant de la SST (Claude Ostiguy et al, 2006).

III.4. Procédés de synthèse

Les nanoparticules peuvent être synthétisées selon différentes approches illustré dans la figure III.1, essentiellement par la méthode ascendante ou la méthode descendante (C. Ostiguy et al, 2006).

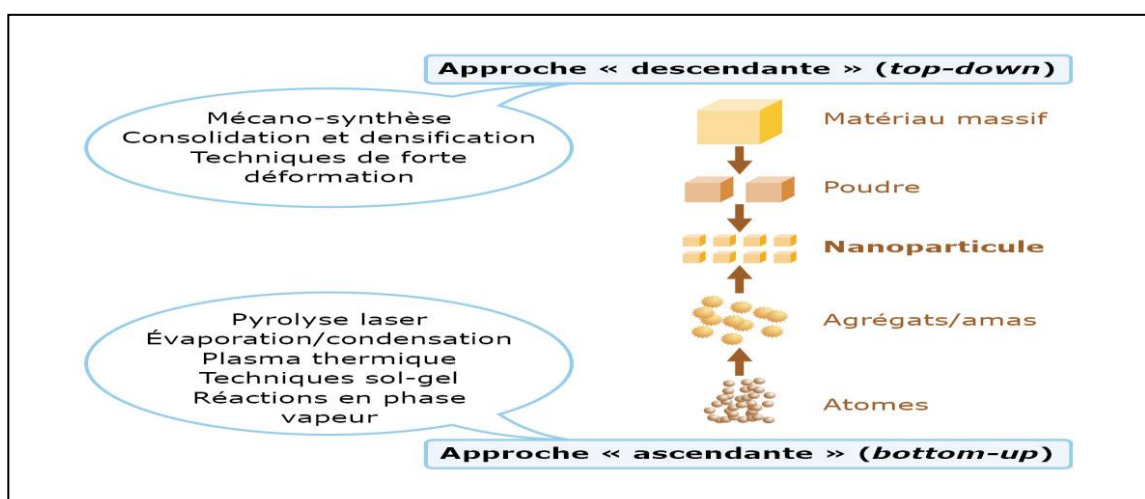


Figure III.1 : Approches d'élaboration des nanomatériaux manufacturés (INRS, ED 6050).

a) L'approche ascendante (bottom-up) :

les NP sont construites atome par atome ou molécule par molécule. Plusieurs stratégies sont possibles pour faire de tels matériaux : la synthèse chimique, l'auto-assemblage et l'assemblage par positionnement individuel.

La synthèse chimique est bien connue permet la production de nanoparticules en très grandes quantités alors que l'assemblage par positionnement individuel des atomes requiert des méthodologies de microscopie très peu productives. L'auto-assemblage réfère aux techniques de production dans lesquelles les atomes ou les molécules s'organisent elles-mêmes pour former une structure ordonnée à l'échelle nanométrique. La formation de cristaux à partir d'une solution sursaturée est un exemple d'auto-assemblage où une production de masse est envisageable (C. Ostiguy et al, 2006).

b) L'approche descendante (top-down) :

Une grande structure est graduellement sous-dimensionnée jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques. La gravure à l'eau forte, l'ingénierie de précision, la lithographie et le broyage sont des approches courantes. Plusieurs de ces techniques sont couramment utilisées en salle blanche dans l'industrie électronique où les conditions de production et de santé et sécurité du travail sont normalement bien contrôlées (C. Ostiguy et al, 2006).

Les différents modes de synthèse des nanoparticules en fonction des procédés physiques, chimiques (AFFSET, 2006) :

III.4.1. Principaux procédés chimiques :

- Les réactions en phase vapeur (carbures, nitrures, oxydes, alliages métalliques, etc.) ;
- Les réactions et les précipitations en milieu liquide (la plupart des métaux et oxydes) ;
- les réactions en milieu solide (la plupart des métaux et oxydes) ; - Les techniques sol-gel (la plupart des oxydes) ;
- Les fluides supercritiques avec réaction chimique (la plupart des métaux, oxydes et quelques nitrures) ;
- Les réactions par coprécipitation chimique ou hydrolyse (métaux et oxydes métalliques) ;
- La polymérisation en chaîne par étape en phase liquide (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons) ;
- La polymérisation en phase gazeuse, greffage, électrofilage (polymères organiques tels les dendrimères et les dendrons).

III.4.2. Principaux procédés physiques (AFFSET, 2006) :

- L'évaporation / condensation sous pression partielle inerte ou réactive (Fe, Ni, Co, Cu, Al, Pd, Pt, oxydes) ;
- La pyrolyse au laser (Si, SiC, SiCN, SiCO, Si₃N₄, TiC, TiO₂, fullerènes, suies carbonées, oxydes métalliques, etc.) ;
- La synthèse au plasma ou des méthodes à arc électrique (oxydes métalliques) ;
- La combustion à la flamme (oxydes métalliques) ;
- Le fluide supercritique sans réaction chimique (matériaux pour la vectorisation de principes actifs) ;
- Les micro-ondes
- L'irradiation ionique ou électronique (production de nanopores dans un matériau de dimensions macroscopiques ou de nanostructures immobilisées dans une matrice) ;
- Le recuit à basse température (alliages métalliques et intermétalliques complexes avec trois à cinq éléments à base d'Al, de Zr et de Fe.) ;
- Le plasma thermique ;
- Le dépôt physique en phase vapeur Principaux procédés mécaniques :
- Les procédés de mécanosynthèse et d'activation mécanique de procédés de la métallurgie des poudres (tous les types de matériaux (céramiques, métaux, oxydes métalliques, polymères, semi-conducteurs)) ;
- La consolidation et la densification ;
- La forte déformation par torsion, laminage ou friction (oxydes métalliques).

III.5. Propriétés des nanoparticules

Les nanoparticules présentent des propriétés qui sont fonction de leur composition, de leur structure cristalline, de la surface exposée ainsi que de leur procédé de synthèse. Cependant, quelle que soit leur origine, les nanoparticules possèdent des propriétés physiques communes qui découlent notamment de leur dimension. Lorsque la taille diminue, la surface spécifique augmente, le nombre d'atomes en surface devenant plus important. Cela a pour conséquence une modification des propriétés optiques, électriques, magnétiques, physiques (abaissement de la température de fusion), catalytiques (réactivité accrue) du matériau sous forme nanoparticulaire par comparaison au même matériau à l'échelle microscopique (C. Buzea et al, 2007) (O. Preining, 1998).

Les propriétés des nanoparticules sont pour la plupart directement liées à leur petite taille ainsi qu'à leur surface. Lorsque la taille diminue, le nombre de particules par gramme de matière croît considérablement (C. Buzea et al, 2007); (O. Witschger, J-F Fabries, 2005).

Ainsi, le nombre d'atomes localisés en surface, c'est-à-dire en contact avec le milieu environnant augmente. De plus, la réactivité d'une nanoparticule dépend de sa surface. Le rapport surface/particules et surface/masse étant beaucoup plus important pour les nanoparticules que pour les particules microscopiques, leur réactivité augmente (C. Buzea et al, 2007); (O. Witschger, J-F Fabries, 2005).

III.6. Domaine d'application des nanoparticules

Le passage de la matière à des dimensions nanométriques fait apparaître des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celles des mêmes matériaux à l'échelle micro ou macroscopique, notamment en terme de résistance mécanique, de réactivité chimique, de conductivité électrique et fluorescence.

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : les métaux, les céramiques, les oxydes magnétique, les polymères, les carbones, etc.

Du fait de leurs propriétés variées et souvent inédites, les nanoparticules recèlent de potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives.

Les nanoparticules permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité tels que la santé, l'automobile, la construction, l'agroalimentaire ou encore l'électronique (**Tableau III.1**).

Tableau III.1 : Applications des nanoparticules en fonction des secteurs d'activité (INRS).

SECTEURS D'ACTIVITÉ	EXEMPLES D'APPLICATIONS ACTUELLES ET POTENTIELLES
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anti-corrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, anti-agglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multi-fonctionnels ; textiles et revêtements anti-bactériens et ultra-résistants...
Construction	Ciments autonettoyants et anti-pollutions, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces bio-compatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec

	une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques...
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

III.7. Polymères

Les macromolécules sont des molécules géantes, formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelées mères, du grec « meros » qui signifie « partie » lies entre eux par des liaisons covalentes.

III.7.1. Polymère conducteur

Les polymères conducteurs sont de différentes natures. Ils peuvent être des dérivés de polysulfurinitride, de poly (p-phenylène) ou de monomères aromatiques (pyrrole). Fabriqués synthétiquement, tous ces polymères nécessitent un dopage chimique ou électrochimique. Ainsi, leur conductivité peut atteindre les $10^2 - 10^3 \text{ S.cm}^{-1}$. Largement étudiés à partir des années 1960, ils sont utilisés dans des applications électrochimiques type batterie, super capacité, ou pour des surfaces antistatiques (A. kherfi, 2021).

Pour réaliser un polymère électro actif ionique, le polymère conducteur est mis en association avec un électrolyte afin d'engendrer des réactions d'oxydoréductions. Ces dernières traduisent une absorption/expulsion d'ion et de solvant au sein du polymère conducteur, soit un changement de volumes au sein du matériau électro actif (A. kherfi, 2021).

Les polymères conducteurs développent d'importantes forces utiles ($>350 \text{ Kn.m}^{-2}$) et des déplacements modérés (2%) sous de faibles tensions d'alimentation (2V). Ils sont flexibles car leur module de Young vaut 0,8Gpa, et travaillent sur une très large plage de fréquence de 10^{-3} à 105Hz (Jean-Mistral. C, 2009).

III.7.1.1. Classification des polymères conducteurs

La grande majorité des polymères conducteurs appartient au groupe dit « polymères π -conjugués », c'est-à-dire des polymères possédant une alternance de liaisons simples et doubles entre les atomes de carbone constituant leurs chaînes, permettant une délocalisation

des électrons (π) le long de la macromolécule. Les polymères conducteurs conjugués sont classés en différentes familles ; les systèmes polyéniques, les systèmes aromatiques, les systèmes hétérocycliques aromatiques et les systèmes mixtes (ex. aromatiques vinyliques...etc.) (A. kherfi, 2021).

Les systèmes π -conjugués ne sont pas restreints à des structures linéaires, mais peuvent également être des molécules en étoile ou en réseaux tridimensionnels (Bras J et al, 2000). Certains polymères conducteurs, dont la chaîne principale contient des hétéroatomes, ne peuvent pas être considérés comme π -conjugués au sens strict. Les principales familles de polymères π -conjugués sont regroupées ci-dessous (Imane R, 2015) :

- **Les polymères polyéniques** : comme le polyacétylène (PA) ;
- **Les polymères aromatiques** : comme le poly (paraphénylène) (PPP)
- **Les polymères aromatiques hétérocycliques** : comme le polythiophène (PT) ou le polypyrrole (Ppy) ;
- **Les polymères aromatiques contenant des hétéroatomes dans leur structure** : comme la polyaniline (PANI) ou le poly (para-phénylène sulfide) (PPS)
- **Les polymères « mixtes »** : qui sont des copolymères alternés issus des groupes mentionnés ci-dessus comme le poly (paraphénylènevinylène) (PPV) ou poly (parathiénylènevinylène) (PTV).

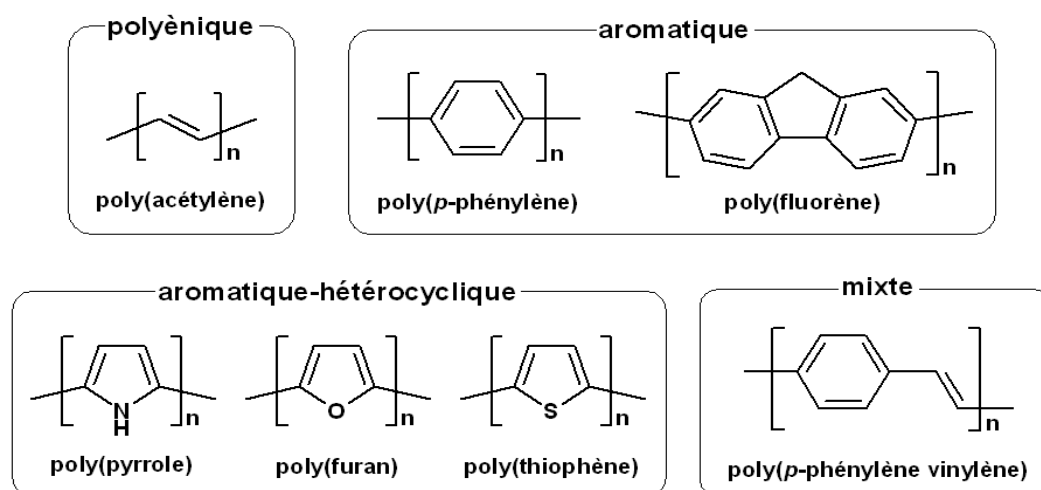


Figure III.2 : Exemples de polymères conducteurs π -conjugués à l'état neutre (H. kebiche, 2014).

III.7.1.2. Types de polymères conducteurs

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués :(Bras J et al, 2000)

a. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)

Appelés également composites conducteurs, ils sont constitués d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques finement divisées, soit de polymères conducteurs intrinsèques, soit de noir de carbone, afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composites trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, dans les protections anticorrosion (Bras J et al, 2000).

b. Polymères conducteurs ioniques

Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, a été utilisés comme électrolytes solides pour la première fois par Michel Armand dès les années 80(Armand M, 1983). Les applications en sont les batteries Li-polymère et les membranes des piles à combustible (Kreuer K.D et al, 2004).

c. Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)

Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y' a alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique.

La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p) est généralement faible. C'est donc l'ajout de charges qui permet d'obtenir de fortes conductivités. Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, on appelle dopage le processus qui consiste à introduire ces charges dans la chaîne polymérique pour obtenir un état conducteur, et ce bien que les phénomènes mis en jeu dans le cas des conducteurs organiques soient tout à fait différents (Imane R, 2015).

III.8. Polyaniline (PANI)

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus prometteurs et les plus étudiés, elle présente un potentiel d'application extrêmement vaste. La polyaniline appartient aux PCEI, sa chimie est complexe, en effet ce matériau peut être préparé à divers états d'oxydation. La possibilité de contrôler réversiblement sa structure électronique et ses propriétés électriques en fait un composé unique dans cette famille (Master MMS, 2006).

La polyaniline émeraude base est l'état non dopé de la polyaniline émeraude sel. Elle fait partie, avec la leucoémeraude et la pernigraniline, des produits d'oxydation de l'aniline. Cette famille, plus connue sous le nom de « noirs d'aniline », a été décrite en 1910 par Green

et Woodhead, elle est basée sur l'existence de réactions d'oxydation réversibles entre ses différents états (Francois A, 2003).

Ces polymères conducteurs continuent à susciter beaucoup d'intérêt en raison de sa stabilité, sa facilité de préparation et ses intéressantes propriétés électriques, optiques et électrochimiques. La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante (figure III.3):

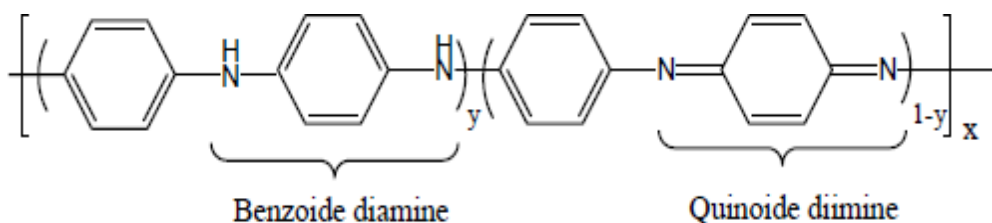


Figure III.3 : Structure de la polyaniline (A. Kherfi, 2021).

Les principales formes de la polyaniline à l'état neutre (figure III.4) sont la leucoéméraldine base ($y=1$), l'éméraldine base ($y=0.5$) et la pernigraniline base ($y=0$). L'état d'oxydation de la polyaniline peut être déterminé par spectrométrie IRTF, spectrométrie Raman, ou spectrométrie UV-Visible (Asturias G. E et al, 1989).

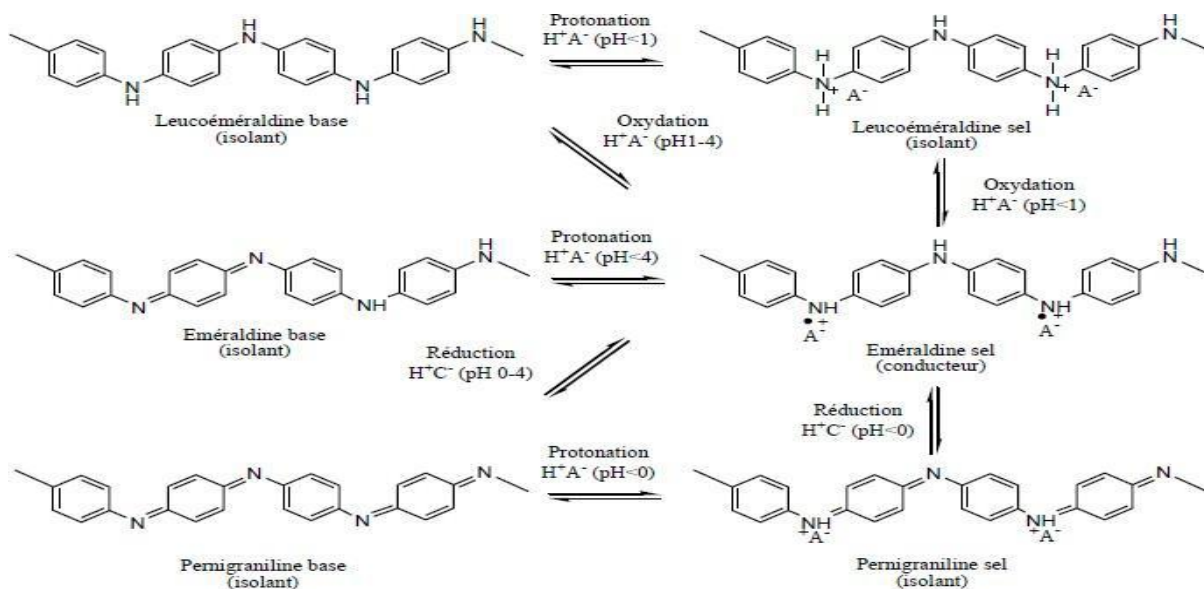


Figure III.4: Schéma de conversion entre les différentes formes de polyaniline (Wallace G. G et al, 2002).

Les formes totalement réduite (leucoéméraldine) et totalement oxydée (pernigraniline) sont instables dans l'air. En effet, la leucoéméraldine réagit facilement avec l'oxygène de l'air pour

donner l'éméraldine et la pernigraniline subit une dégradation hydrolytique qui induit une coupure de chaînes. Par contre, la forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. Pour ces raisons, l'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée (Wu. A et al, 2007) (Master MMS, 2006).

III.8.1. Synthèse de la polyaniline

Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électrooxydation à l'aide d'une électrode. La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité (H. Dellys, T. Akkal, 2017).

a. Synthèse chimique

La polyaniline éméraldine base peut être synthétisée par voie chimique en ayant recours à la polymérisation oxydative de l'aniline, de formule brute ($C_6H_5NH_3$), dans un milieu aqueux (Pron. A et al, 1988). Elle peut aussi être synthétisée par voie électrochimique (Okamoto H et al, 1998). La polyaniline obtenue est alors sous la forme d'un film polymère (Letheby H, 1862). Le mécanisme de la polymérisation chimique de la polyaniline est illustré dans la figure III.5.

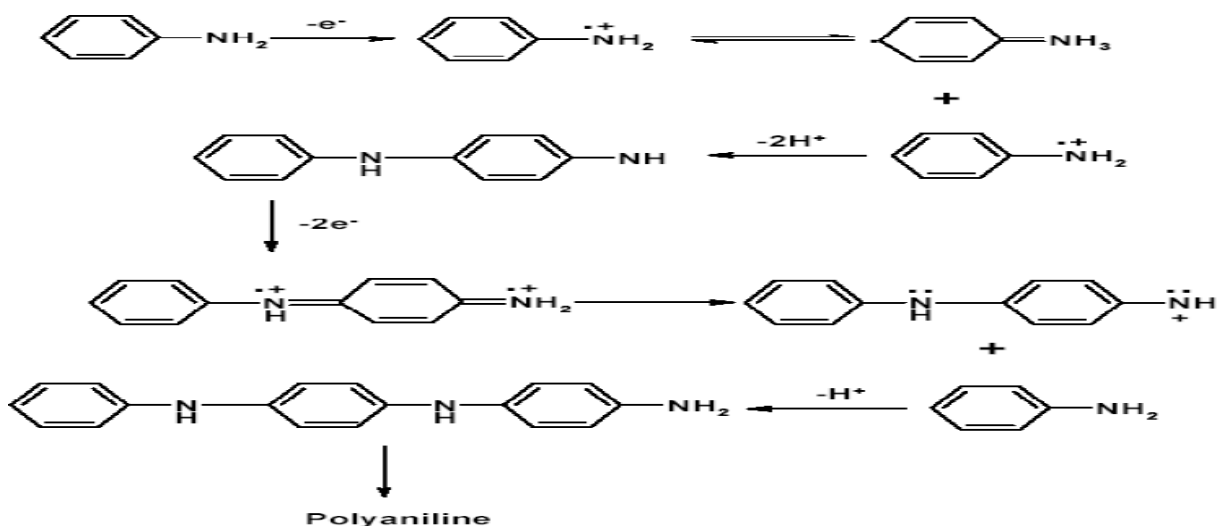


Figure III.5 : Mécanisme de la polymérisation chimique de la polyaniline (PANI) (Master MMS, 2006).

La méthode la plus connue est la polymérisation par oxydation chimique. Celle-ci peut se dérouler en milieu aqueux ou organique avec des oxydants tels que le persulfate d'ammonium

(APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), l'iodate de potassium (KIO_3), le permanganate de potassium (KMnO_4), le chlorure de fer (FeCl_3), le chromate de potassium (K_2CrO_4), le bromate de potassium (KBrO_3), le trioxochlorate de potassium (KClO_3) (Wallace G. G et al, 2002) (Master MMS, 2006). Le persulfate d'ammonium est l'oxydant le plus utilisé en raison de sa meilleure solubilité dans l'eau. Il a été montré que la température de synthèse a une influence considérable sur les propriétés du produit obtenu et particulièrement, sur son poids moléculaire. (Francois A, 2003). La polyaniline de masse moléculaire élevée est produite à de faibles températures de polymérisation (Francois A, 2003) (Okamoto H et al, 1998). Les propriétés du polymère sont aussi influencées par le rapport molaire du monomère sur l'oxydant (H. Letheby, 1862).

Cependant, la synthèse conventionnelle de la polyaniline est réalisée en solution aqueuse d'acide chlorhydrique 1 mol/L (Ph entre 0 et 2) avec l'APS en tant qu'oxydant. Dans le but d'avoir un bon rendement, un rapport molaire oxydant/aniline égal à 0,5 et une concentration en monomère d'environ 1 mol/L sont exigés (Yano. J et Yamasaki. S, 1999). De même, afin de limiter les réactions secondaires, la température de synthèse est comprise entre 0 et 2 C°. La durée de réaction varie généralement entre 1 et 2 heures.

b. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à celle chimique. En effet, le dépôt du polymère se fait *in-situ* sur l'électrode (Houria. K, 2014), il est nécessaire de plonger deux électrodes (anode et cathode) reliées à un générateur de courant continu dans une solution contenant le monomère à polymériser. Dans le cas de la polyaniline, l'électro-synthèse se fait par oxydation anodique de l'aniline. L'avantage de cette méthode est l'obtention directe de films d'architecture et d'épaisseur contrôlée (composite ou non). Malheureusement, elle nécessite l'utilisation de matériel spécifique et la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes. Cette caractéristique restreint la mise en œuvre notamment dans le cas d'une application industrielle (Scott. C et al, 1996).

III.8.2. Propriétés et application de la polyaniline

La polyaniline est un polymère conducteur, du fait de la conjugaison électronique existant entre chaque noyau aromatique et l'azote. On peut imaginer que les électrons p sont délocalisés sur toute la chaîne polymère, ce qui constitue une « mer » d'électrons, comme pour un métal. Sachant cela, il se conçoit que l'on puisse injecter ou extraire des électrons sur cette chaîne, et les faire circuler, suivant le potentiel appliqué. Ceci est à l'origine des propriétés électroniques et optiques de la PANi (Thongruang W, 2001)

Afin de réaliser un matériau à haute conductivité, stable en atmosphère ambiante et Qui répond aux propriétés mécaniques des plastiques traditionnels ; les efforts portent sur la méthode de polymérisation (en vue de la réduction du taux de défauts de conjugaison) par l'amélioration de la synthèse et la mise en œuvre de la PANi (Planes J, 2000) (Laforgue A, 2001).

- Sous forme très conductrice, la polyaniline fut un absorbant aux fréquences micro-ondes pour la furtivité ; un matériau d'électrode pour les condensateurs (Laforgue A, 2001).
- Sous forme semi-conductrice, un répartiteur de potentiel dans les câbles de transport de la haute tension, grâce à ses propriétés de conductivité non linéaire sous fort champ
- Grâce à ses différents états d'oxydation, un détecteur des gaz toxiques ;
- Enfin, par mélange avec des polymères isolants, soit un matériau antistatique, soit une solution à l'adaptation aux pièces en plastique des procédés électrostatiques de peinture, courants pour les pièces métalliques (Laforgue A, 2001).

III.8.2.1. Systèmes optoélectroniques et électrochromes

La variation de l'absorbance de la PANI, rend cette dernière très attrayante pour fabriquer des systèmes d'affichage électro-optiques. La PANI présente toutes les couleurs du fait de ses différents états de protonation et d'oxydation. Les propriétés électrochromiques de ce matériau peuvent être exploitées facilement pour produire différents dispositifs électrochromiques tels que les afficheurs (H. Dellys, T. Akkal, 2017).

III.8.2.2. Utilisation en tant que membrane

A cause de sa porosité, la PANI peut être vue comme une membrane et peut servir à séparer les gaz et liquides. Des films préparés chimiquement (sur substrats) sont perméables de façon sélective aux gaz. Plus la molécule de gaz est grosse, plus la perméabilité à travers le film est faible (Lindfords T, 2002).

Tableau III.2 : Les différents domaines d'application de PANI (H. Dellys, T. Akkal, 2017).

Propriétés spécifique	Application
Conducteur électrique	Peintures, encres, adhésifs conducteurs
	Textile antistatique
	Matériaux de décharge électrostatique.
1 Conductivité électrique ou changement de couleur après exposition à des liquides ou vapeurs acide, basique ou neutre	Capteur de gaz : NH ₃ , CO ₂ , NO ₂ , CO, Cl ₂ , O ₃
	Capteur de gaz toxique, de composés organiques volatils
	Capteur chimique, humidité, pétrole
Valeurs de capacité très élevées	Condensateur
	Dispositifs de stockage d'énergie

Chapitre IV

Matériel et Méthodes

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans le laboratoire de recherche des milieux ionisés et lasers du Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) d'Alger, sur une période de 30 jours de 22 mai au 21 juin 2022.

IV.1. Présentation du CDTA

Le Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) est un établissement public à caractère scientifique et technologique (EPST). Il a été créé en 1982 en tant que Centre de Développement des Techniques Avancées. Le centre est implanté géométriquement à Baba Hassan sur une surface de 14000 m².

Le CDTA a pour mission essentielle de mener des actions de recherche scientifique, d'innovation technologique, de valorisation et de formation dans les domaines des sciences et des technologies de l'information, des technologies industrielles et de la robotique, des dépôts et des traitements des matériaux. Les projets de recherche sont exécutés par vingt-quatre (24) équipes de recherche organisées au sein de (04) divisions de recherche qui sont :

- La microélectronique et la nanotechnologie ;
- L'architecture des systèmes et le multimédia ;
- La productique et la robotique ;
- Les Milieux ionisés et Lasers où on a effectué notre travail ;
- La télécommunication ;

IV.2. Matériel utilisé

Nous donnons dans cette partie une description générale du matériel et des méthodes utilisées durant notre travail.

a) Appareillage

- Etuve réglable ;
- Agitateur magnétique ;
- Balance de précision ;
- Une haute chimique ;
- MEB de marque de JEOL ;
- UV visible de marque d'OPTIZEN ;
- DRX ;

b) Verrerie et autre matériels

- Bêchers gradués ;

- Eprouvettes graduées ;
- Pissette ;
- Pince ;
- Spatules ;
- Erlenmeyers ;
- Fioles jaugées ;
- Verres de montres ;
- Entonnoir ;
- Filtres ;
- Tubes à essais ;
- Cuve en verre de 1cm de cote en verre ;

c) Produits chimique

- Aniline ;
- Charbon actif ;
- Chlorure de fer ;
- Bichromate de potassium ;
- Rouge Congo ;
- Bleu de méthylène ;
- Eau ultra pure ;

IV.3. Synthèse du PANI

On fait dissoudre **6 g** de Chlorure de Fer dans **80 ml d'eau ultra pure**, mise sous agitation magnétique (**600 Tr/min**), puis on ajoute **0,8 ml** d'Aniline.

On met la solution sous agitation magnétique (**600 Tr/min**) pendant **5 minutes** (**Voir la Figure IV.1**).

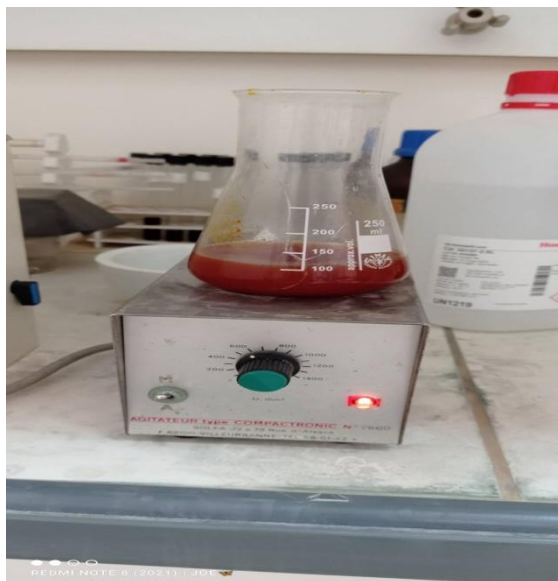


Figure IV.1 : Mélange de FeCl_3 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ sous agitation magnétique pendant 5 min.

La solution obtenue après **48 h** est de couleur vert noir, filtrée puis lavé à l'**eau ultra pure** et **Acétone** (voir la **figure IV.2**) par la suite séchée à **60° C** pendant **2 h** (voir la **figure IV.3**) pour récupérer la poudre (voir la **figure IV.4**).



Figure IV.2 : Filtration de la solution.



Figure IV.3 : Séchage du filtrat à 60°C pendant 2 h.



Figure IV.4 : Récupération de la poudre du PANi.

IV.4. Préparation des 3 colorants : (solutions mères)

- **Bichromate de potassium CrK_2O_7** : Dissoudre 5,88 g de BP dans 200 ml d'eau ultra pure, mélangé sous agitation magnétique.
- **Rouge de Congo** : Dissoudre 6,9 g du RC dans 100 ml d'eau ultra pure, mélangé sous agitation magnétique.
- **Bleu de méthylène** : Dissoudre 6,3 g du BM dans 10 ml d'eau ultra pure, mélanger sous agitation magnétique.

On dilue 5 ml de chacun des polluants préparés dans 50 ml d'eau ultra pure (solutions filles). Et à partir de ces solutions filles on prépare des échantillons à différentes concentrations (1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l, 5 mg/l) dilué dans 10 ml d'eau ultra pure.

Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C1.V1=C2.V2$$

C1 : concentration de la solution mère (mol/l) ;

C2 : concentration de la solution fille ;

V1 : volume de la solution mère à prélever ;

V2 : volume de la solution fille.

IV.5. Capacité d'adsorption

Cette étape a pour but de connaître la capacité d'adsorption des colorants par PANI et par Charbon actif. Pour cela on prépare 2 solutions :

Solution 1: On met **5 ml** de la solution fille de chaque colorant dans 3 fioles de **50 ml** respectivement, on ajoute **0,05 g** du **PANI** préparé auparavant. On laisse reposer pendant **24 h**.

Puis on dilue dans des tubes à essai **1 mg/l** de chaque solution dans **10 ml d'eau ultra pure**.

Solution 2 : on met **5 ml** de chaque solution fille de **Cr, RC, BM** dans 3 fioles différentes de **50 ml** respectivement, puis on ajoute **0,05 g** de **Charbon Actif**. On laisse reposer pendant **24 h**.

Puis on dilue **1 mg/l** de la solution dans des tubes à essai dans **10 ml d'eau ultra pure**.

La totalité des tubes est ensuite exposée aux rayons **UV** dans le but de dessiner la courbe d'étalonnage et déterminer la capacité d'absorption à l'équilibre par des longueurs d'ondes différentes.

IV.6. Cinétique d'absorption

a. Avec le charbon actif

On prépare des solutions filles à partir de chaque solution mère de **Cr, RC** et **BP**, en diluant **5 ml** de la solution mère dans **50 ml d'eau ultra pure** et en ajoutant **0.05 g** de **Charbon Actif**.

On met la solution sous agitation magnétique pour homogénéiser à (**200 Tr/min**), puis on prélève à chaque fois **1 ml** à **2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min** et **50 min** qu'on dilue dans **10 ml d'eau ultra pure**. (Figures IV.5, IV.6, IV.7).

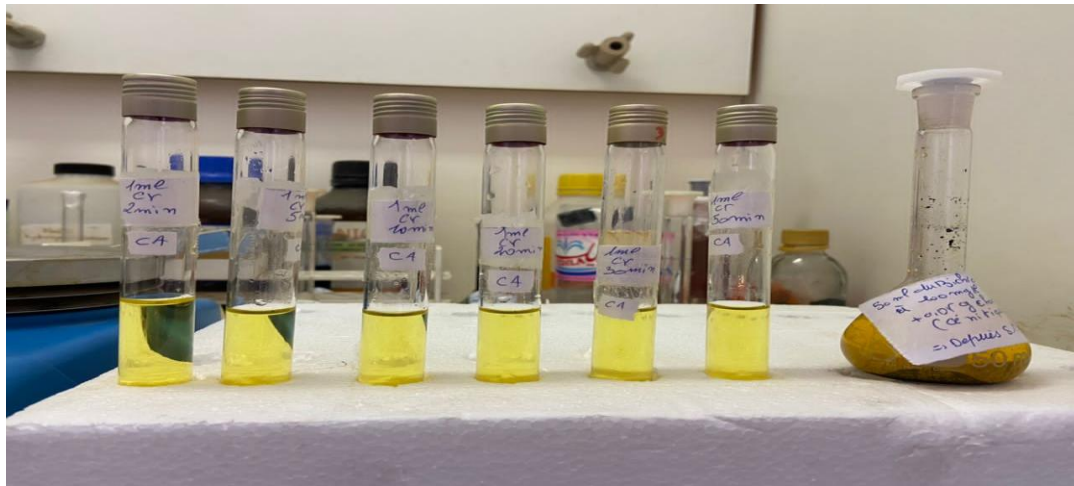


Figure IV.5 : Cinétique d'adsorption de BP sur CA.

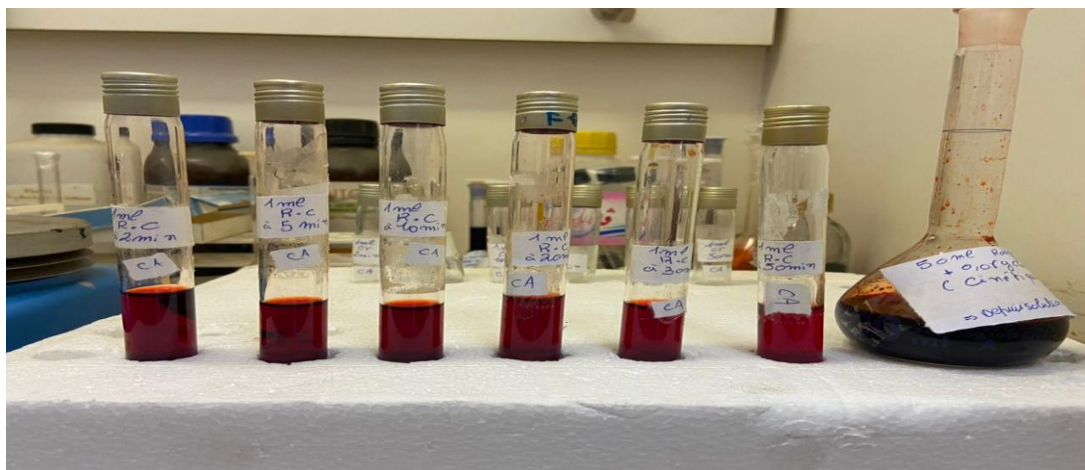


Figure IV.6 : Cinétique d'adsorption de RC sur CA

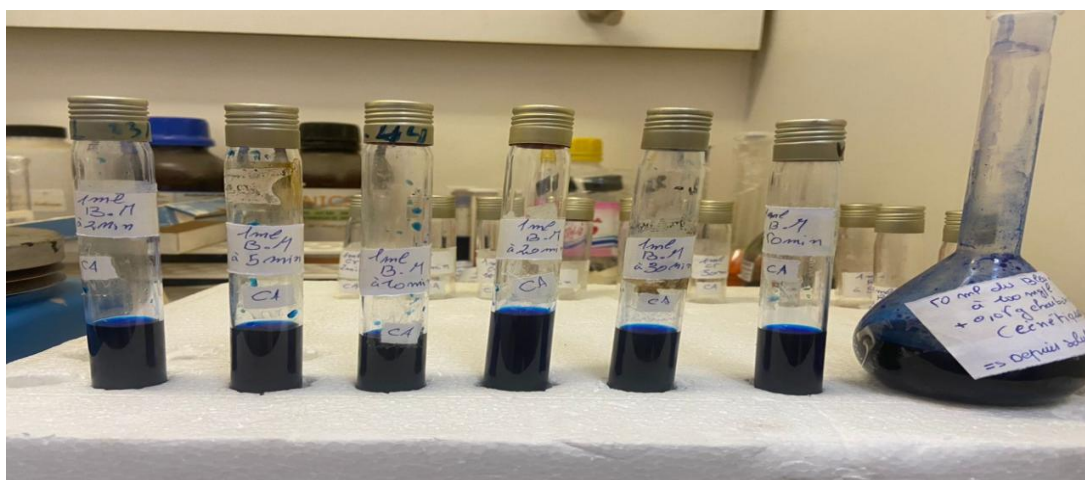


Figure IV.7 : Cinétique d'adsorption de BM sur CA.

b. Avec le PANI

On prépare 3 solutions filles à partir de **5 ml** des solutions mères dilués dans **50 ml UPW** et **0.05 g** de PANI.

On les met sous agitation magnétique (**200 Tr/min**) en prélevant **1 ml** à **2 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min et 50 min**, dilués dans **10 ml** d'eau ultra pure (voir les figures IV.8, IV.9, IV.10).

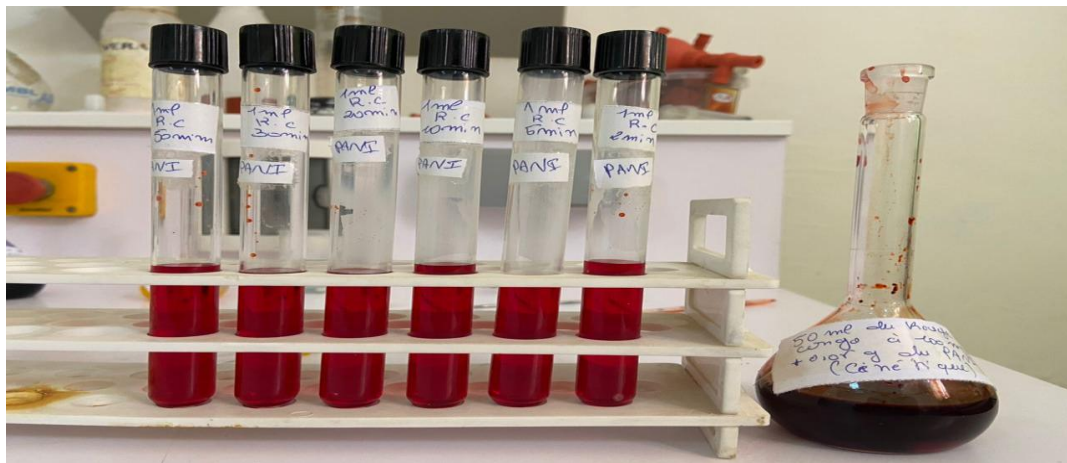


Figure IV.8: Cinétique d'adsorption du RC sur PANI.



Figure IV.9 : Cinétique d'adsorption de BM sur PANI.

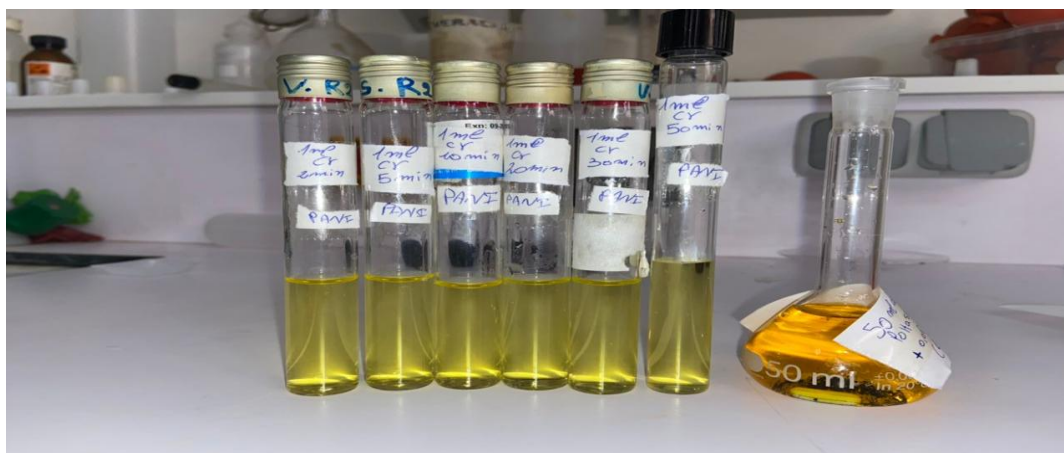


Figure IV.10: Cinétique d'adsorption de BP sur PANI.

Ces tubes sont passés par le spectrophotomètre UV-Visible, à des longueurs d'ondes différentes correspondent à chaque colorant.

IV.7. Spectrophotométrie d'adsorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle des radiations lumineuses d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser ce qui provoque des transmissions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de cette radiation est absorbé par l'échantillon t une partie est transmise (I). Cette méthode peut être utilisée uniquement pour des eaux contenant une très faible quantité de matières organiques, elle est donc applicable sur nos échantillons (M.Kahoul et M.Touhami, 2014).

Pour étudier la relation entre I_0 et I , on se base sur la *Loi de Beer et Lambert* :

$$A = \varepsilon C l = \log(I_0/I)$$

I_0 : Transmission de la solution ;

ε : Coefficient d'absorbance ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donné (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve (en cm) ;

C : concentration du soluté (en mg/L) ;

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil de marque OPTIZEN ;

IV.8. Microscopie électronique a balayage (MEB)

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal. Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles "condenseur" focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille "objectif" refocalise ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à

200 Å). Un jeu de bobines de déflection permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde, sous l'impact du faisceau d'électrons.

Il y a essentiellement :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident avec plus ou moins de perte d'énergie ;
- Émission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des couches externes des atomes de l'échantillon ;
- Émission de rayons X, concurrentiellement avec les électrons Auger ;
- Émission de photons UV-visible,
- Écoulement d'un courant vers la masse.

Tous ces signaux peuvent servir à former une image (**Faerber J, octobre 2004**)



Figure IV.11 : Microscopie électronique MEB De marque JEOL.

IV.9. Diffraction du rayon x (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permet de déterminer les positions des atomes dans un cristal, mais elle nécessite l'obtention de monocristaux. La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire :

L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).

La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).

La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.

La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique
(Serna F et al.)



Figure IV.12 : Appareillage DRX.

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1. Introduction

Nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus du processus d'adsorption des colorants (Bleu de méthylène, Rouge Congo et Bichromate de potassium) en utilisant deux adsorbants différents tel que le CAG et la PANI synthétisé spécialement à cette fin.

Les but est de mieux comprendre le processus de rétention de colorant synthétique. Cette étude a été menée en fonction des paramètres fixés à l'échelle laboratoire mais notre but est de limiter la pollution de l'industrie des textiles

Nous avons utilisé plusieurs techniques de caractérisation afin d'avoir une idée du point de vue morphologique et structurales.

V.2. Morphologie des adsorbants par le microscope électronique a balayage (MEB)

L'examen de la morphologie des deux adsorbants utilisé dans ce travail est réalisé à l'aide du MEB, la différence de potentiel est de 20 kv, la distance de pénétration 5 µm, 20 µm et 50 µm. L'analyse par MEB nous a permis de comparer la morphologie des adsorbants avant et après saturation à différentes résolutions.

V.2.1. Morphologie du charbon actif granulé (CAG)

La caractérisation du charbon à l'état brute «non saturé» (Figure V.1 (a)) a conduit à voir l'aspect général de la surface du CAG. Ce dernier présente une rugosité assez importante et de nombreuses cavités ou pores, la structure de ce charbon offre une importante surface poreuse pour l'adsorption des molécules ou des ions. Ces pores seraient aussi facilement obstrués, lors d'un processus d'adsorption.

- La figure V.1, (b), montre l'aspect de la surface du CAG après une cinétique d'adsorption.
- La figure V.1, (c), Les cavités et les pores observés ne sont plus visibles ; l'ensemble de la surface est occupée, résultat d'une colonisation des pores par les molécules et les ions adsorbés.
- La figure V.1, (c), on remarque l'absence de micropores et de mesopores et la présence de quelques macropores.

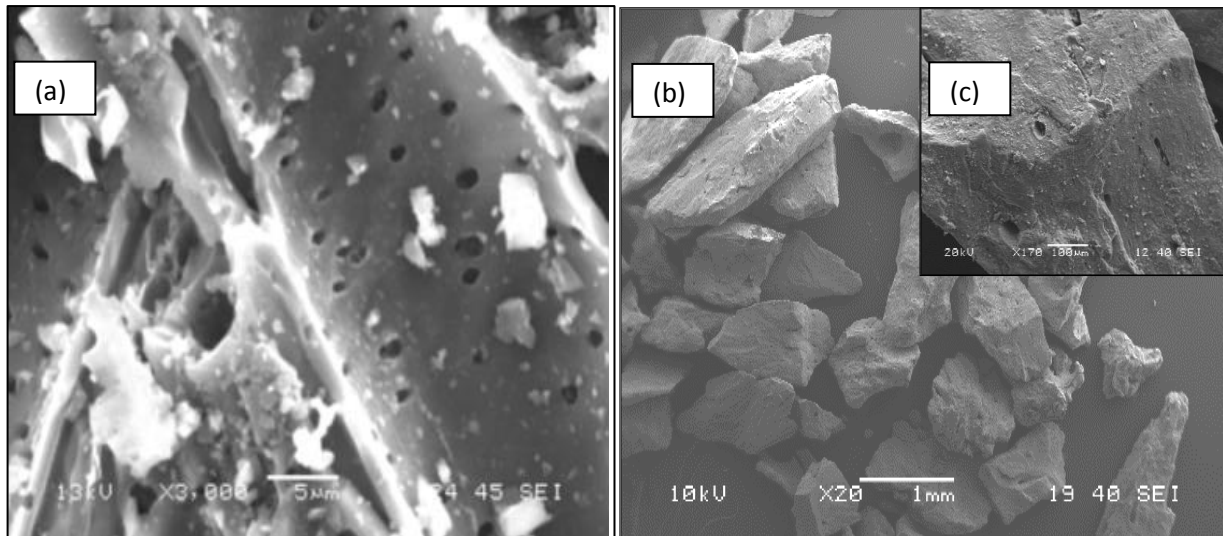


Figure V. 1 : Image MEB de la structure d'un CAG (a) état brut (b) état saturé x20, (c) état saturé x170.

V.2.2. Morphologie de la PANI

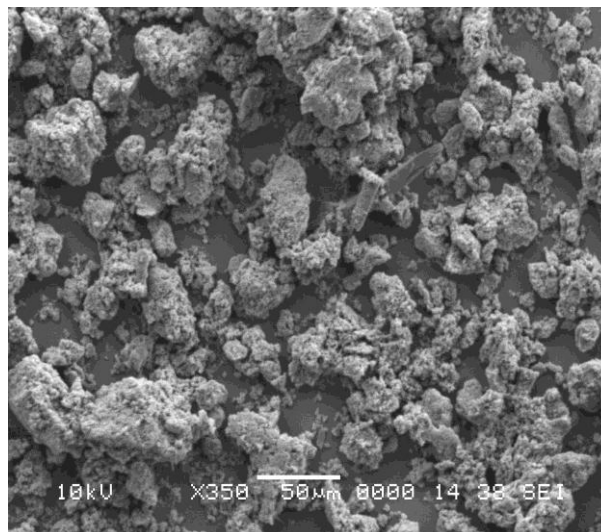


Figure V. 2 : Images MEB de la PANI synthétisé par la méthode oxydation rapide.

La figure V. 2, représente la morphologie des nanofibres synthétisés par la méthode dite oxydation rapide un rapport molaire $r = 0,5$ et une molarité de l'aniline égale à 1 M. Comme le montre la figure la morphologie du produit final est composée de gros agrégats poreux de forme irrégulière avec une taille de pores allant jusqu'à plusieurs microns. Les nanofibres se forment naturellement dans la première étape de la polymérisation, puis, en raison de la croissance secondaire, ces nanofibres se rassemblent pour former de gros agrégats (Huang, Kaner, 2004) (Huang, 2006).

V.3. DRX

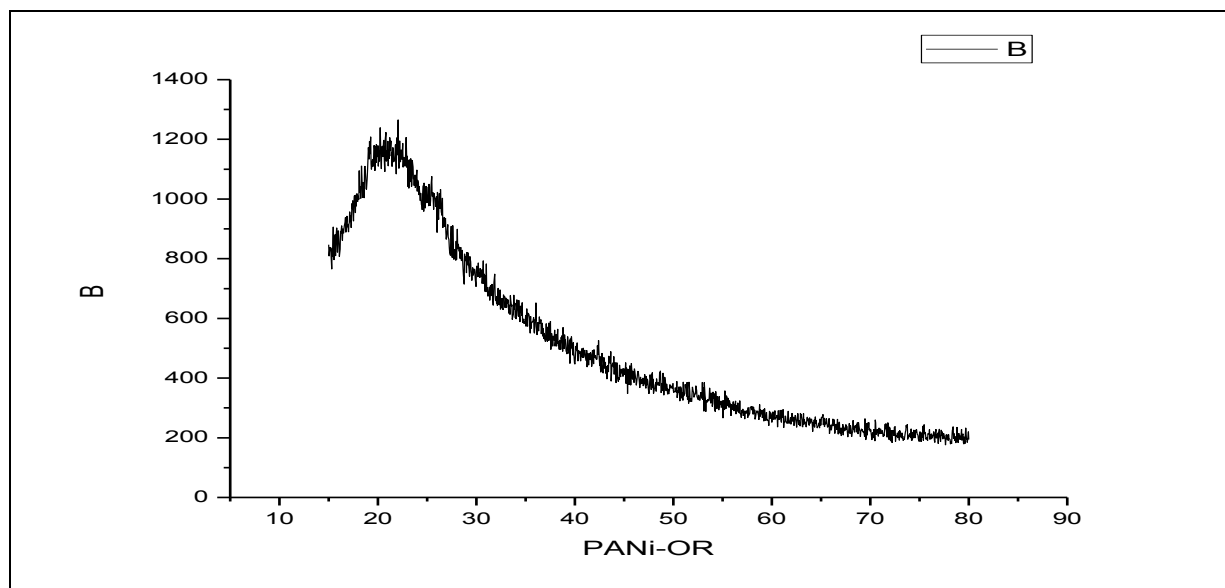


Figure V.3 : Diffraction des rayons X (DRX) des poudres de polyaniline.

La polyaniline est un polymère essentiellement amorphe comme la plupart des polymères conducteurs à leur état neutre. Tel que présenté à la (figure V.3) le spectre de diffraction des rayons X de la polyaniline présente principalement un halo aux grands angles et présente une diffraction localisée aux alentours de 20° qui est un caractère d'un polymère amorphe (apparition de large pic de diffraction à $2\theta \leq 35^\circ$ ce qui explique que les polymères étudiés ont une structure amorphe (N. Drolet 2001).

La présence de ce halo confirme la présence d'une certaine périodicité au sein du matériau laquelle est représentée par un pic très large et diffus, puisque la distance entre les chaînes principales du polymère, est variable. La crête à 26° est liée à la distance inter - plan de l'aniline – aniline.

Ces observations permettent de conclure l'hypothèse précédente de la synthèse du copolymère avec une structure propre, soluble dans plusieurs solvants organiques et plus stable thermiquement. Ces résultats corroborent avec ceux donnés par les analyses obtenues précédemment.

V.4. Cinétique de l'adsorption des colorants (temps de contact)

Courbes d'étalonnage

L'analyse des colorants étudiés a été réalisée par spectrophotométrie UV Visible. Le tableau V-1 indique les longueurs d'onde maximum (λ_{\max}) pour les différents colorants.

Tableau V-1 : Valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés.

Colorant	λ_{\max} (nm)
Rouge Congo	500
Bleu de Méthylène	600
Bichromate de Potassium	450

Les courbes d'étalonnages établis à partir des solutions diluées du colorant comprise entre 1 et 5 mg/l, sur la base de la longueur d'onde indiquée, les figures (voir figures en annexe 5) montrent une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ces colorants par cette méthode. La loi de Beer-Lambert, est ainsi respectée.

Les équations donnant l'absorbance en fonction de la concentration (C) du BP, RC, BM sont comme suit :

- BP : $Abs=0.0452 C$ avec $R^2=0.983$.
- RC : $Abs=0,6898C$ avec $R^2=0.9722$.
- BM : $Abs=0,8673C$ avec $R^2=0.9315$.

V.3.1. Cinétiques d'adsorption des trois colorants sur le Charbon actif

Cette étude a pour objectif principal de déterminer la durée nécessaire afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption des différents colorants sur le CAG. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau (V.4, V.5, V.6) et représenté sur la figure (V.5) en annexe.

La figure V.3 regroupe la cinétique d'adsorption des trois colorants sur le même graphe.

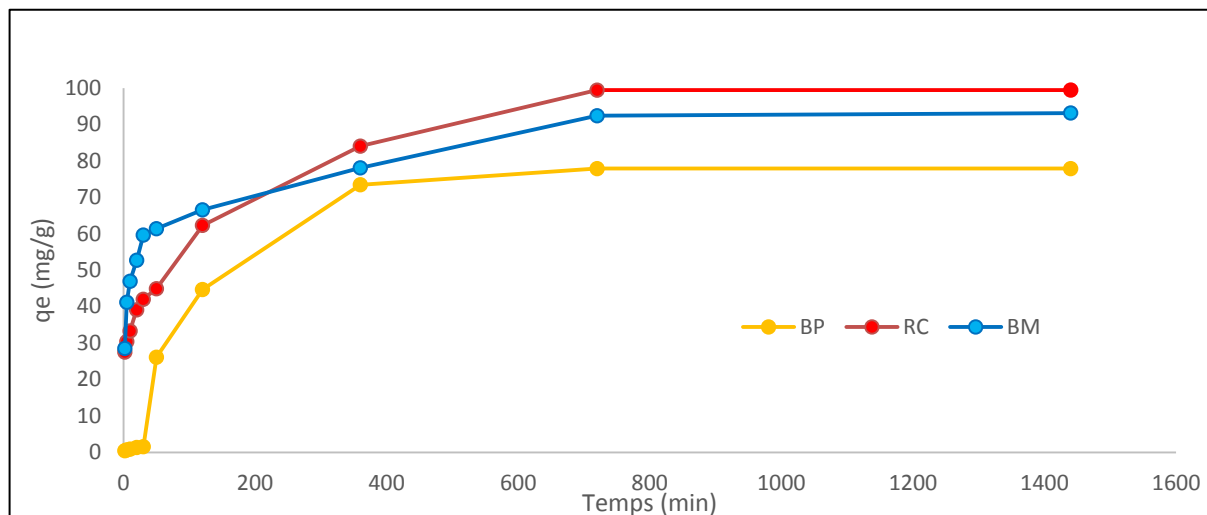


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption de BP, RC et BM sur charbon actif à $m = 0,05g$, $V=50$ ml, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$, $v= 200$ tr/min

Le temps de contact joue généralement un rôle essentiel dans les études sur l'adsorption, car il fournit des informations sur le temps nécessaire au système adsorbant-adsorbé pour atteindre l'équilibre.

La figure V.4 représente la cinétique d'adsorption des 3 colorants en présence du CA en fonction du temps.

L'évolution de la quantité adsorbée du colorant (RC, BM) par gramme du Charbon Actif en fonction du temps de contact, montre que la quantité d'adsorbé fixé sur le matériau augmente avec l'augmentation de la teneur de la solution. En fait, l'augmentation de la concentration induit l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration ; donc l'augmentation de la diffusion des molécules des colorants en solution à travers la surface de l'adsorbant.

A l'état d'équilibre, le CA fixe d'avantage le colorant RC (**100 mg/g**) que les deux autres colorants. Le BP est le moins adsorbé (**BM= 90 mg/g, BP= 70 mg/g**).

L'adsorption du RC à une grande quantité revient probablement au fait qu'il fait partie de groupement chromophore propriété des colorants azoïque (-N=N-) ou sa solubilité est plus grande grâce à son groupement sulfonates ou carboxylates, en plus de sa grande affinité qui est le résultat de liaisons ioniques. Sa fixation rapide s'explique aussi par la grande affinité de l'adsorbant CA à la rétention de ce colorant et par une meilleure diffusion du substrat à travers ses pores. Comme on a déjà vu dans la morphologie de CAG utilisé (vue sur MEB)

Ce dernier présente une rugosité assez importante et de nombreuses cavités ou pores, sa structure offre une importante surface poreuse pour l'adsorption des molécules ou des ions.

Par rapport à la quantité adsorbée de BM ça revient au fait que c'est un colorant organique cationique qui a une charge + sur le soufre. Il est donc attiré par le CA premièrement par des forces électrostatique. Son adsorption sur CA est assurée par les groupements oxygénés de surface qui lui donne un caractère acide.

Le BP est le moins adsorbé par rapport aux 2 autres colorants. Ceci peut être expliqué par le fait que le BP est un élément chimique, il forme uniquement les liaisons covalence, c'est un acide et bien qu'il est classé dans un groupe de métaux.

Les résultats obtenus sur le CA commercial ne sont pas avoisinante de ceux trouvés par **I. Maameri 2017** qui a étudiée l'adsorption de RC sur un CA préparé à partir des noyaux de jujube. L'état d'équilibre est atteint au bout de 720 min sur le CA commercial, et 260 min par le CA préparé. Les quantités adsorbées par le CA commercial et de 100 mg/g, 70 mg/g pour le RC et le BM respectivement et 70 mg/g, par contre est de l'ordre de 35 mg/g dans le cas de colorant RC. Une Autre étude conduite par **A. Khoualdi et A. A. Medjani 2017** pour l'adsorption de BM par l'argile ont trouvé une quantité adsorbée de l'ordre de 49.5 mg/g.

Nos résultats sont proches de ceux obtenus par **F. Benamraoui 2014** qui a procédé à l'élimination des colorants cationique par des CA synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, dont une quantité de 103,8 mg/g est éliminée de BM et 101,5 mg/g de Vert Brillant. **J. Mater 2015** qui a fait une étude sur la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois a trouvé une quantité adsorbé de l'ordre de 50 mg/g éliminée de BM. Ces résultats sont inférieurs à ce qu'on a trouvé sur le charbon actif commercial.

V.3.2. Modélisation des cinétiques de Bichromate de Potassium, Rouge Congo et de Bleu de Méthylène sur CA ou la PANI

La modélisation de la cinétique a pour objectif principal d'étudier et décrire le processus d'adsorption de BP, RC et RC sur le CA ou PANI en appliquant les modèles suivants :

a) Le modèle du Pseudo premier ordre

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre (chapitre II), on obtient l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

b) Le modèle du Pseudo deuxième ordre

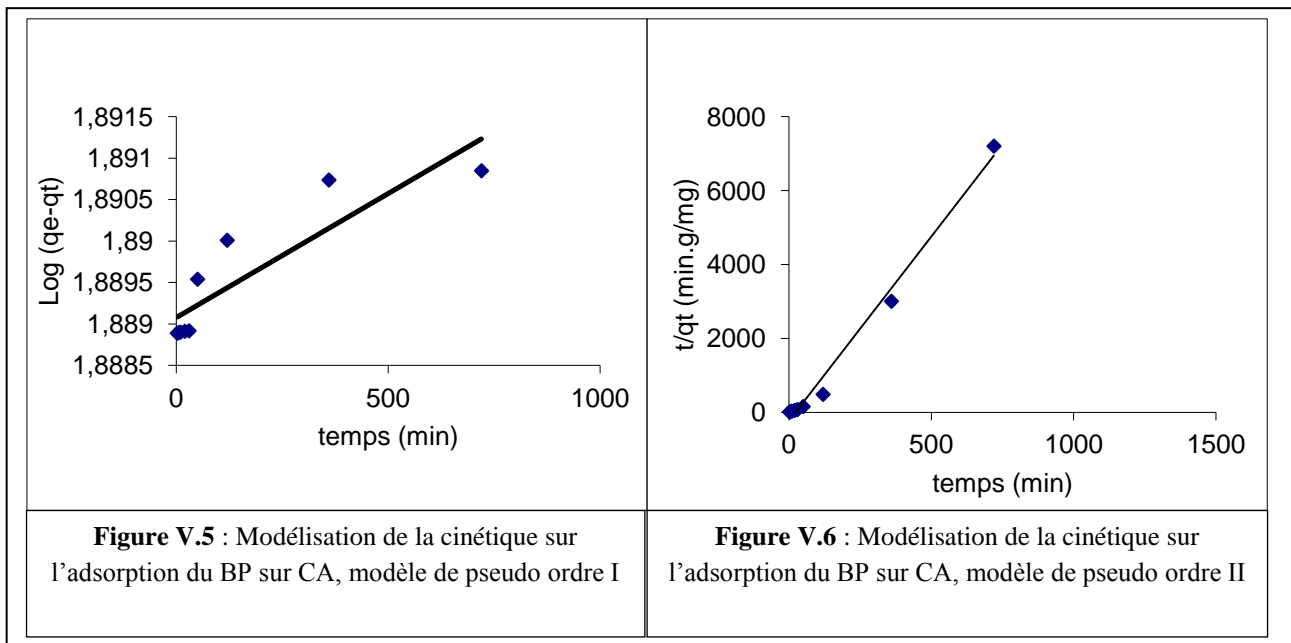
L'intégration de l'équation cinétique de pseudo second-ordre (chapitre II) donne la relation linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t$$

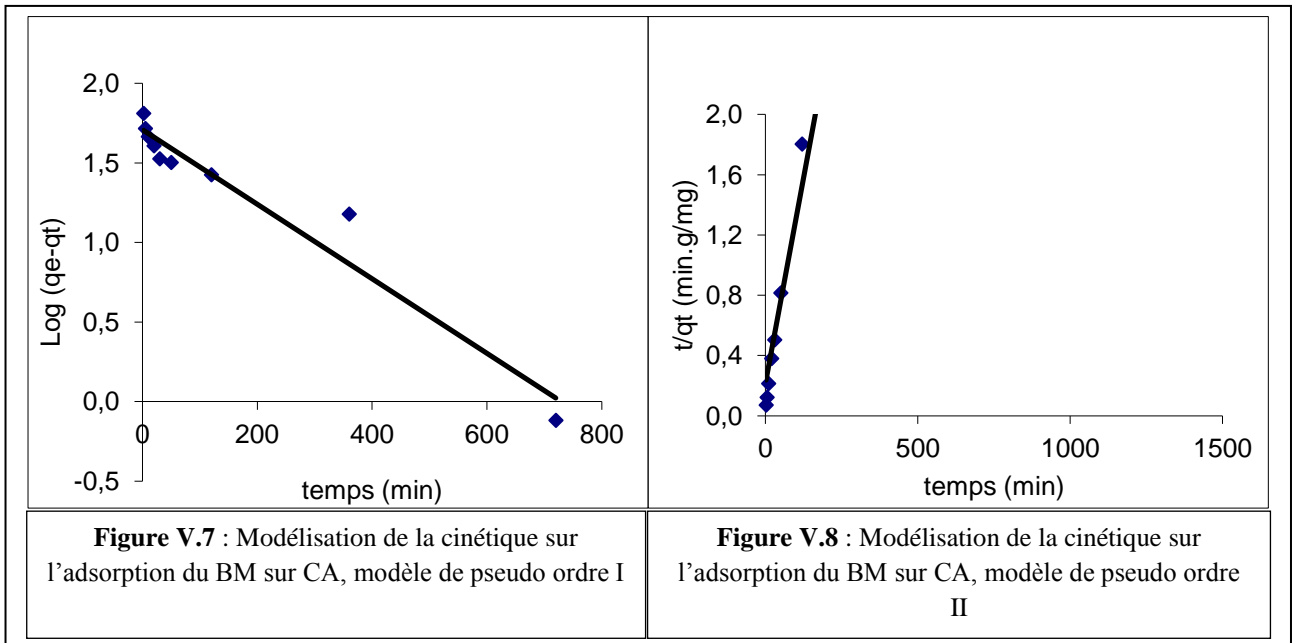
Nous avons déterminé les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbée maximales théoriques, expérimentales et les coefficient de corrélation R^2 , pour le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre qui sont déterminées graphiquement à partir des droites obtenues pour chaque couple colorant/ CA ou colorant/PANI.

Les figures (V.5, V.6, V.7, V.8, V.9, V.10) représentent les résultats des modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre des colorants BP, BM et RC.

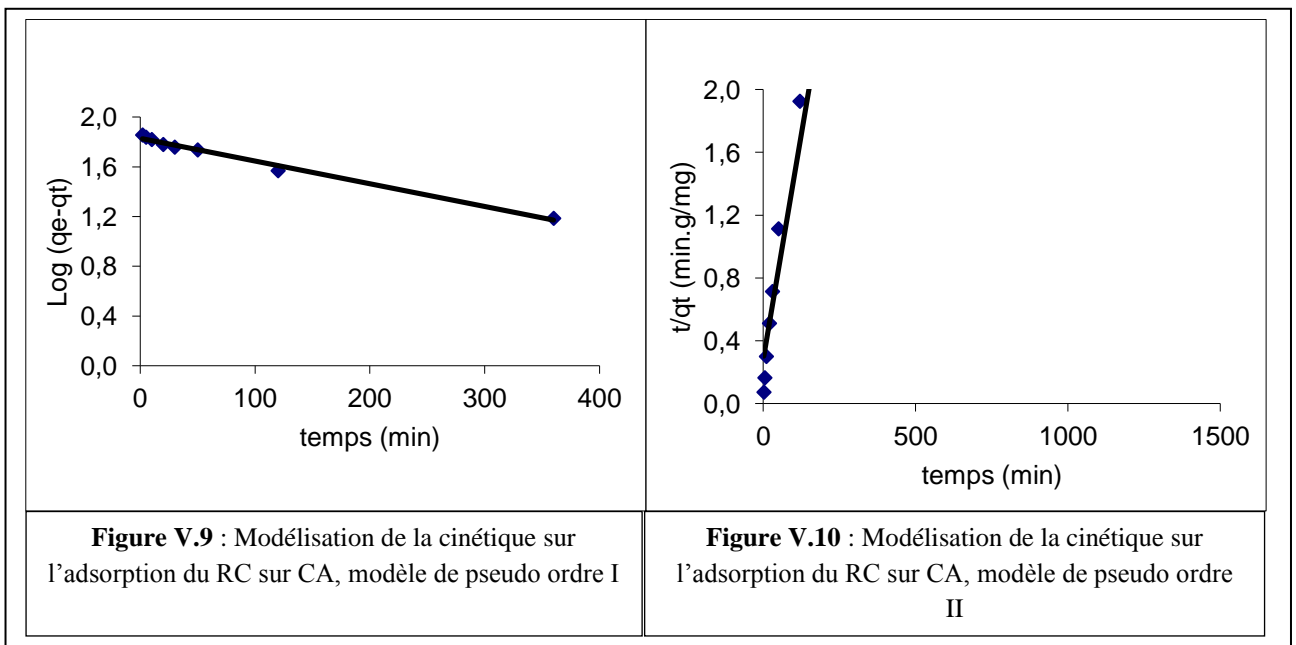
❖ Bichromate de potassium (BP)



❖ Bleu de méthylène (BM)



❖ Rouge Congo (RC)



Cette série de cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour chaque couple de colorant/CA. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.2.

Le facteur de corrélation est pris en compte pour le choix de meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption (V. Vimonses *et al* (2009), B.H. Hamed *et al* (2007), J.P. Wang *et al* (2007)).

Tableau V.2 : les différentes constantes des modèles d'adsorption, Constantes de vitesse, quantités adsorbée maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation

Colorant	Modèle	Equation	R ²	q _e exp (mg/g)	q _e modèle (mg/g)	[q>>]	K ₁ (min ⁻¹)/K ₂ (mg.min/g)
Bichromate de potassium	1 ^{er} ordre	y=3E-06x+1,8891	0,787	77,88	77,46	0,01	0.0000069
	2 ^{ème} ordre	y =9,9778x - 240,1	0,988	77,88	0,10	1,00	-0.415
Rouge Congo	1 ^{er} ordre	y = -0018x + 1,83	0,989	99,42	67,61	0,32	-0.004
	2 ^{ème} ordre	y== 0,115x +0,2793	0,981	99,42	86,96	1,00	0.279
Bleu de Méthylène	1 ^{er} ordre	y=-0,0023x+1.7105	0,922	93.15	51.35	0,45	-0.005
	2 ^{ème} ordre	y = 0,0109x +0,2154	0,988	93,15	91,74	0,02	0,215

Selon les résultats obtenus (voir tableau V.2), nous choisissons le modèle de pseudo premier ordre comme le modèle qui décrit mieux le processus d'adsorption du colorant BP et par la valeur positive de la constante de vitesse (K₁= 0.0000069 min⁻¹). De même et d'après les valeurs de q_e, on remarque que la valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement ce qui renforce notre choix.

Pour le colorant RC, la constante de vitesse du modèle pseudo-second ordre est (K₂= 0,279 mg.min/g), et la quantité adsorbée à l'équilibre calculée à partir du modèle du pseudo second ordre (86,96 mg/g) est proche de celle déterminées expérimentalement (99,42 mg/g). On peut en déduire donc que le modèle du pseudo-second ordre est celui qui décrit mieux le processus de la cinétique d'adsorption de RC sur le CA.

Pour le colorant BM nous remarquons que le facteur de corrélation de pseudo-second ordre est plus élevé et sa constante de vitesse est égale à 0,215 mg.min/g. On peut en déduire donc que le modèle du pseudo-second ordre est validé pour le cas de colorant BM.

V.3.3. Cinétique d'adsorption de BP, RC, BM sur PANI

Les figures illustrées dans l'annexe (8) représentent les cinétiques d'adsorption de chaque colorant sur la PANI.

La figure V.11 représente la cinétique d'adsorption des 3 colorants sur la PANI en fonction du temps. Le graphe à l'intérieur représente la cinétique d'adsorption au début d'interaction [0 min-100 min].

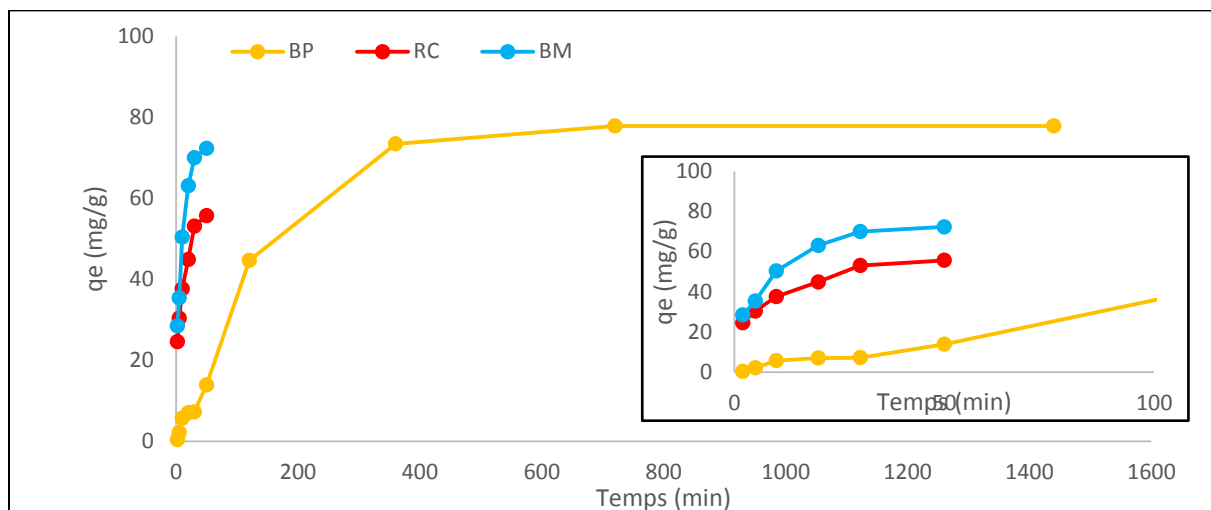


Figure V.11 : Cinétique d'adsorption de BP, RC et BM sur la PANI. $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$, $v=200 tr/min$

On remarque une adsorption rapide au début puis un étalement avec une saturation ; concernant les colorants (RC et BM). Une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du colorant à lieu en quelques minutes (20 minutes) à une quantité de **29 mg/g**. Elle est due à l'adsorption de RC et BM à la surface des particules de l'adsorbant. Cette première phase constitue l'essentiel du phénomène d'adsorption car la cinétique de fixation est limitée par la faible concentration résiduelle en colorant. Dans la seconde étape, l'occupation des sites profonds d'adsorption nécessite une diffusion de l'adsorbat au sein des micropores de l'adsorbant. On observe ainsi une seconde phase plus lente (après 20 minutes) selon la concentration initiale en colorant. Après cette phase on observe un palier de saturation.

Le BM est adsorbée à une quantité de **70 mg/g**, le RC à **55 mg/g**. Par contre l'adsorption du BP est très lente au début puis elle augmente au fur et à mesure avec le temps pour atteindre les **70 mg/g** à environs 400 min. elle reste constante par la suite.

Nous remarquons que la fixation du colorant BP prend beaucoup de temps par rapport aux deux autres colorants. Ceci montre que les fonctions de surface et les propriétés texturales

ainsi que la structure chimique, les groupements chromophores et la classification tinctoriale que ce soit pour les colorants ou bien l'adsorbant jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption.

Cependant, on suggère que l'adsorption du colorant RC moyennement forte parce que les molécules de la chaîne de PANI, qui sont principalement responsable de l'adsorption par liaison hydrogène et interaction π - π avec le colorant RC, sont adsorbées et attachées aux nanoparticules et surmontent ainsi la limitation de transfert de masse en étant mieux exposées aux molécules de colorant.

Par rapport au colorant BM qui est une forme des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides de certaines fibres. Leur fixation est par des liaisons chimiques, hydrogène ou Van Der Waals. Ils sont solubles dans l'eau et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. D'une autre part ce colorant est cationique typique, et comme la PANI a un grand nombre de groupes phosphate anionique qui contribue aux charges négatives de l'adsorbant, il peut fournir de nombreux sites d'adsorption pour l'attraction des molécules de BM. Ainsi les propriétés de l'échelle nanométrique et la surface spécifique relativement élevée de la PANI peuvent entrer en contact et adsorber efficacement les molécules de BM.

Le PANI joue un rôle dans le processus d'adsorption du BP. Nous avons supposé que la capacité d'adsorption de BP dépend des ratios de leurs composants. Le mécanisme d'adsorption du Cr sur le composite PANI peut être l'échange entre l'anion Cl^- et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

De même que le temps de contact élevés, la molécule a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface de l'adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps et aussi par la grande affinité des supports à la rétention de BM et RC et par une meilleure diffusion du substrat à travers les pores de ces adsorbants.

Comparons nos résultats à une autre étude sur l'adsorption de BM sur un matériau à base de Cactus faite par **F. Sakr et A. Sennaoui (2017)**, leurs résultats sont différents. Le BM à l'état d'équilibre est adsorbé à une quantité de 0.05 mg/g, donc nos résultats sont beaucoup plus supérieurs dans le cas des deux adsorbants utilisés.

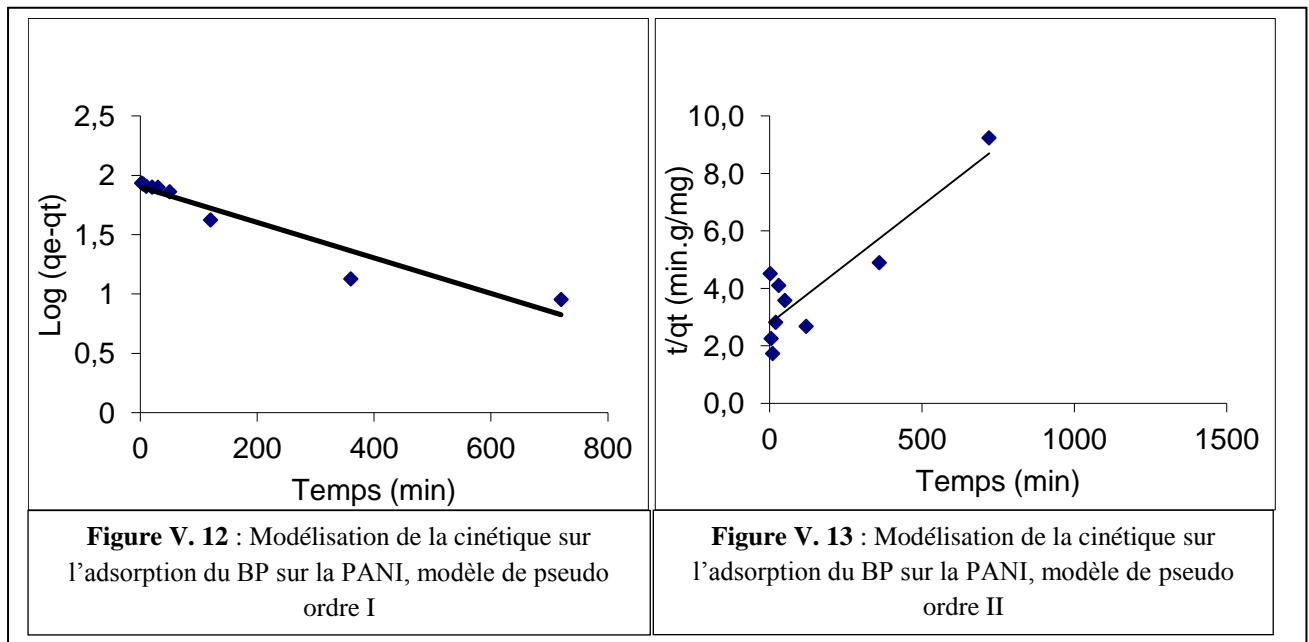
Les résultats obtenus par **B. Madhumita (2014)** qui ont fait une étude sur l'application de la polyaniline (PANI, PANI/Fe) sur le traitement de l'eau (cas de l'élimination de colorant de RC) montrent que les quantités adsorbées que ce soit par la PANI ou par le PANI/Fe sont

pratiquement dans le même ordre que nos résultats (70 mg/g, 100 mg/g) pour la PANI et (PANI/Fe) respectivement.

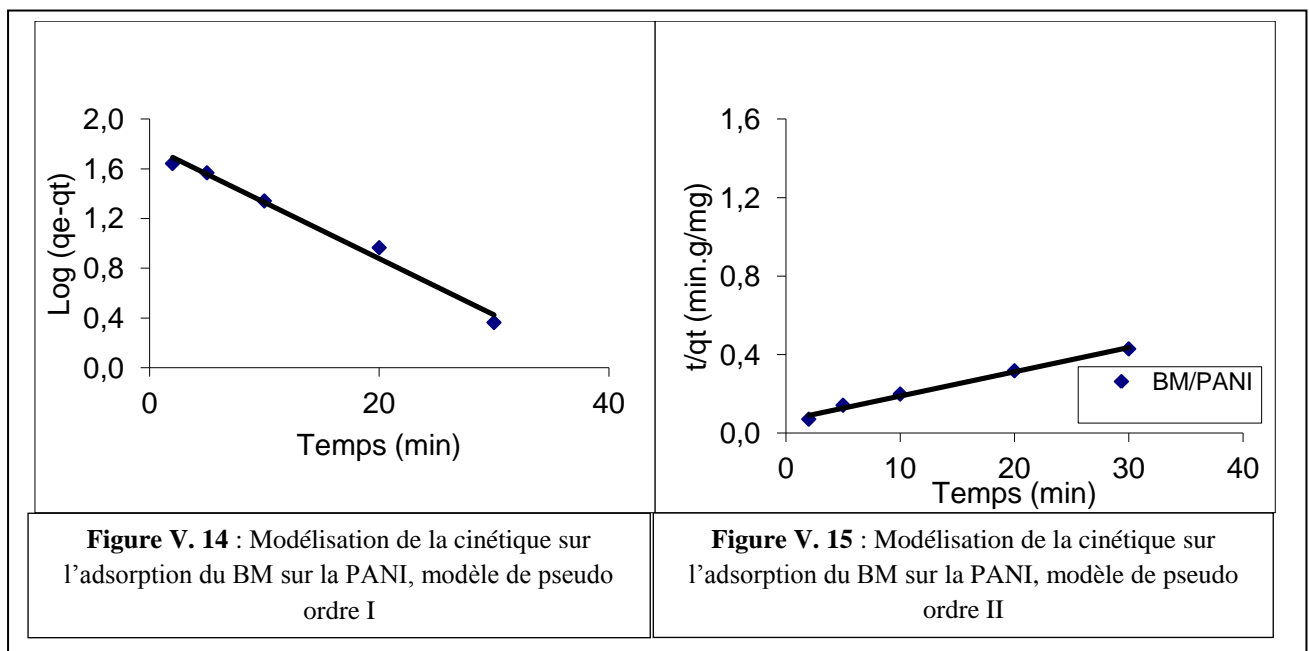
a) Modélisation des cinétiques des colorants sur PANI

Les figures (V.12, V.13, V.14, V.15, V.16, V.17) représentent les résultats des modèles de pseudo premier ordre et pseudo second ordre des colorants BP, BM et RC.

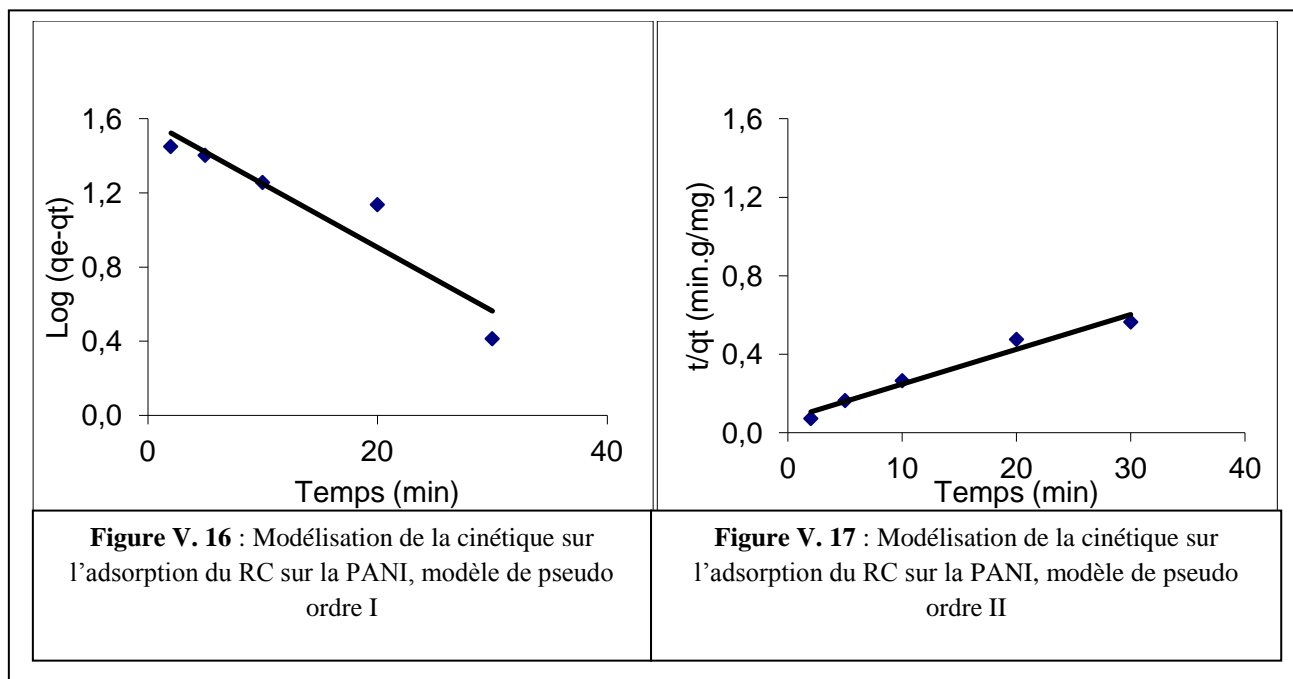
❖ **Bichromate de Potassium (BP)**



❖ **Bleu de méthène (BM)**



❖ Rouge Congo (RC)



Cette série de cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle pour chaque couple de colorant/PANI. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau V.3).

Tableau V.3 : Constantes de vitesse, facteur de corrélation et quantités adsorbées à l'équilibre calculées à partir du modèle du pseudo premier ordre et de pseudo second ordre et celle déterminées expérimentalement

Colorants	Modèle	équation	R ²	qe _{exp} (mg/g)	qe _{modèle} (mg/g)	[q>>]	$\frac{K_1 (\text{min}^{-1})}{K_2 (\text{mg} \cdot \text{min} / \text{g})}$
BP	1 ^{er} ordre	$y = 0,0015x + 1,9017$	0,9224	86,90	79,74	0,08	0,003454
	2 nd ordre	$y = 0,0082x + 2,7835$	0,7986	86,90	121,95	0,40	0,000024
RC	1 ^{er} ordre	$y = -0,0343x + 1,5919$	0,8894	55,726	39,08	0,30	-0,079
	2 nd ordre	$y = 0,0177x + 0,0715$	0,9682	55,726	56,50	0,01	0,004
BM	1 ^{er} ordre	$y = -0,0453x + 1,7819$	0,9871	86,90	60,52	0,30	-0,104
	2 nd ordre	$y = 0,0123x + 0,0659$	0,9907	86,90	81,30	0,06	0,002

A partir de ces résultats et en s'appuyant sur les valeurs de la constante de vitesse et le facteur de corrélation, on peut en déduire que le modèle de pseudo premier-ordre est celui qui décrit mieux le processus de la cinétique d'adsorption de BP sur le CA, avec une constante de

vitesse ($K_1 = 0.003454 \text{ min}^{-1}$). L'écart relatif entre la valeur d'adsorption maximale (q_m) déterminée expérimentalement (86,90 mg/g) et celle déterminée théoriquement (79,74 mg/g) est minime (8 %) ce qui renforce notre choix. Alors que celle de l'équation pseudo-second ordre est de l'ordre de 40 %. Par contre la cinétique d'adsorption obéit mieux au modèle pseudo second ordre lors des colorants BM et RC. Nos résultats concordent parfaitement avec ceux trouvés par **K Bekkara et K Boutayeb (2017)** lors de leur étude sur le colorant RC.

Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de conclure que :

L'équilibre d'adsorption des 3 colorants sur CA est atteint au bout de 720 min pour les 3 colorants. Ainsi que la cinétique d'adsorption obéit mieux au modèle de pseudo second ordre pour le colorant BM et RC, et celui de second ordre pour le colorant BP.

L'équilibre d'adsorption de RC et BM sur PANI est atteint au bout de 30 min, et de BM à 400 min. le modèle de pseudo second ordre décrit mieux le processus de la cinétique d'adsorption de RC et de BM, et celui de pseudo premier ordre pour le BP.

L'adsorption par la PANI préparé possède une grande capacité d'adsorption, meilleure que celle de charbon actif commercial. Cette différence peut être expliquée par un ensemble de paramètres, également la différence au niveau de la surface spécifique et l'affinité soit de l'adsorbant ou de l'adsorbat et la macroporosité qui intervient au niveau du nombre de sites actifs.

Nous n'avons pas arrivés à appliquer les isothermes d'adsorption dans cette étude.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude expérimentale menée a été consacrée dans un premier lieu à la préparation d'un adsorbant à base de l'aniline et les chlorures de fer donnant un polymère conducteur qui est la polyaniline (PANI), ensuite à l'évolution de ses performances dans le traitement de l'eau issue des industries textile (colorants textile) qui sont le Bleu de Méthylène, le Rouge Congo et le Bichromate de potassium par un ensemble d'expériences sur la capacité d'adsorption de ces colorants. En dernier lieu, nous avons comparé les résultats des cinétiques d'adsorption des 3 colorants sur PANI avec les résultats que nous avons obtenus par un autre solide adsorbant qui est le charbon actif commercial connu depuis toujours par son efficacité d'adsorber la pollution de l'eau. De l'ensemble des résultats obtenus, on a pu conclure que :

L'équilibre d'adsorption sur PANI est atteint au bout de 30 minutes pour les colorants BM et RC, et à environs 400min pour le BP. Le PANI adsorbe mieux le Bleu de Méthylène à une quantité de 70 mg/g, puis le Rouge Congo mais à une quantité d'environs 55mg/g. le Bichromate de Potassium est adsorbé lentement à une quantité similaire de celle de Bleu de Méthylène 70 mg/g. Le modèle de pseudo second ordre décrit mieux le processus d'adsorption sur PANI de BM et de RC et celui de premier ordre pour le BP.

L'étude de la cinétique d'adsorption sur CA montre que l'équilibre d'adsorption des mêmes colorants est atteint au bout de 720 min. Le RC est éliminé à une quantité de 100 mg/g, à 90 mg/g pour le BM et à 70 mg/g pour le BP respectivement, bien que la cinétique d'adsorption sur CA suive un modèle du pseudo deuxième ordre.

Cette différence dans le processus d'adsorption de ces colorants sur PANI et sur CA dépend de plusieurs paramètres : La structure chimique, les groupements chromophores, la classification tinctorial.

Les résultats obtenus dans ce travail ont montré que, La PANI présente une rapidité d'adsorption très importante pour l'élimination des colorants Bleu de Méthylène et Rouge Congo et un pouvoir remarquable pour l'adsorption de bichromate de potassium par rapport à l'adsorption de mêmes colorants sur le CA (adsorption lente).

Ces résultats variables entre les 2 adsorbants peuvent être expliqués par une différence au niveau de la surface spécifique et qui apparait supérieur au niveau du PANI et qui intervient au niveau de nombre de sites d'adsorption disponible vis-à-vis le Charbon actif granulé. La

Conclusion générale

PANI se compose de gros agrégats poreux de forme irrégulière avec des tailles de pores allant jusqu'à plusieurs microns, favorisant une adsorption rapide sur PANI que CA.

On ressort de cette étude que ce polymère conducteur (PANI) est un bon adsorbant, surtout face à un matériau très utilisé et connu par son efficacité (CA). Ces résultats montrent que la PANI a des avantages plus intéressants par sa rapidité à adsorber la pollution textile.

Enfin nous incitent à le favoriser et le développer encore mieux et le tester sur d'autres contaminants susceptibles de polluer l'eau.

Références bibliographiques

Références bibliographique

- **Ben Mehrzaz. A,** Louelh.DJ, Contribution à l'évaluation de la qualité des effluents industriels au niveau de l'Entreprise Nationale des Industries de l'Electroménager« ENIEM ». université UMMTO, mémoire Master, 2016. (p01)
- **AFFSET, (2006).** L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail.
- **Aksas H, 2013.** Thèse de Doctorat. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. (P4)
- **Armand M, 1983.** Solid States Ionics, 745,(P 09-10).
- **Asturias G. E, MacDiarmid A. G, McCall R. P, and. Epstein A. J, Mar.1989.**The oxidation state of emeraldine 'base, || Synth. Met., vol. 29, no. 1, pp. 157–162.
- **Bamba D, Donogui B, Trokourey A, Elogne Zoro G, Athéba G P, Didier R, Wéber J V, 2009.** Etude compares des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron.J. Soc.Ouest-afr. Chim.028. (P09)
- **Baup S, 2000.**Thèse de Doctorat. Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de stimuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. (P013)
- **Bertrand Sancey.** Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : abattement chimique et gain environnemental. Ecologie, Environnement. Université de Franche-Comté, 2011. Français. ffNNT : 2011BESA2016ff. fftel-01062560
- **B.H. Hameed,** Equilibrium and kinetics studies of 2, 4, 6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochemical .Eng. Aspects 307 (2007) 45-52.
- **Boulkrah. H, 2008.** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université 20 août 1955 Skikda (Algérie). (139), (P : 49,50, 58)
- **Bras J, Guillerez S,Pépin-Donat B, 2000.** Chem. Mater. 12 (8), 2372-2384
- Brossard I, 1997.Technologie des textiles éditions Dunod, Paris.
- **Buzea C, Pacheco II, Robbie K.** Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. Biointerphases. 2007;2(4):MR17–R71

Références bibliographique

- **B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele**, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.
- **C. Anselme, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes. New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- **Cardo C**, 1999. Les traitements de l'eau : procédés physico-chimiques, cours et problèmes résolus. Elipses. Paris. (22)
- **Capon M, Caorilleu V, Valette C**, 1999. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, culture et technique.(21)
- **Claude Ostiguy et Brigitte Roberge** ; Les nanoparticules de synthèse Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en SST 2e édition, Service soutien à la recherche et à l'expertise, IRSST Catherine Woods et Brigitte Soucy, IRSST/Université de Montréal. (2006). 10-11.
- **C. Bauer ; P.Jacques ; A.Kalt** ; Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ; *Journal of Photochemistry and Photobiology A* ; 140 (1)(2001) 87-92.
- **C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, C. A. Buckley, D. A. Mulholland and E. Senior**, Microbial Decolorization of a Reactive Azodye under Anaerobic Conditions. *Water SA*, Vol. 21 (1) (1995) 61-69.
- **Colour Index**, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- **C. Raghavacharya**, Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World*, 1979, 32, 53-54.
- **DEPA** (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark. Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- **Desjardins R**, 1990. le traitement des eaux, deuxième édition revue et enrichie
- Montréal. (35)
- **Edelmann G et Favejee J C L**, 1940. On the Cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed, Kriste, 102,417. (38)
- **E. Guivrach, M.A. Oturan**, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire? *Actualité chim.*, 277/238 (2004) 65-68.
- **E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder**, Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge. *J. Hazard. Mat*, 98(2003), 91-106.

Références bibliographique

- **Faerber J, octobre 2004.** Microscopie électronique à balayage, institut de physique et chimie des matériaux de Strasbourg, (IPCMS),
- **E. Weber, N.L. Wolfe,** Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911-920.
- **Fernandez Ibanez E, 2002.** Thèse de Doctorat. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. (40)
- **Francois A, 07/07/ 2003.**Mesure de bruit en 1/f sur des composites : Polyaniline/ Polyméthacrylate de méthyle (PANI/ PMMA)", Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, France. Soutenue le : 01/07/2003.
- **Gaid K, 1981.** Thèse de Doctorat. Mode d'élimination de polluants sur filtres, Science physiques, University of Rennes ; France, p.200-344. (42)
- **Gaujous D, 2008.** la pollution des eaux aquatiques, 2em addition.
- **Hatem R ,2007.**Elimination de la pollution organique par adsorption sur charbon actif magnétisé. (7 III) (45)
- **H. Belmiloud et K. Saidi.** Traitement chimique de la boue de l'industrie de textile. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. Master en développement durable et environnement. 2015.
- **H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier , L. Chekir-Ghedira, R Mosrati.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238.
- **H. Chenini,** Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de doctorat, Université de Constantine 1 (2012).
- **Hiemenz P C,** in: principales of colloid and surface chemistry, ED, Marcel Dekker, New YORK, 1986.353-419.(47)
- **Houria K, 26/02/2014.**Etude de la synthèse par voie chimique de nanostructures de polyaniline et de nanocomposites de polyaniline / particules métalliques - Application à la détection d'ammoniac, thèse DOCTORAT de UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1.
- **H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed,** The absorption of dyes on activated sludges. J. Soc. Dyers and colorists, 94(2) (1978) 71-76.
- <http://fr.wikipedia.org>

Références bibliographique

- **H. Zollinger**, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 2nd Ed, VCH, 1991.
- **IARC** (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Lyon, France, (1982).
- **Le monnier M L, Viguiet M, 1978**. Les textiles et leur entretient Edition Jaques Lanore.(52)
- **ICON 2008. Towards Predicting** Nano-Biointeractions: An International Assessment of Nanotechnology Environment, Health and Safety Research Needs. International Council on Nanotechnology, Number 4, May 1, 2008, 80 p.
- **Imane R, 2015**. Synthèse et caractérisation des matériaux composites conducteurs organique/inorganique à base des isomères d'anisidine et d'aniline sur différents support, Doctorat de université de Mustapha stambouli, mascara
- **Jean-Mistral.C, 2009**. Récupération d'énergie mécanique par polymères électro actifs pour microsystèmes autonomes communicants, Energie électrique, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 27 Jan 2009.
- **J. Lederer** ;Encyclopédie de l'hygiènealimentaire ; Tome 4 ; Edition : Nauwewelears ; S.A. Malone; (1986).
- **J. Minker** « Les nanoparticules et leurs déchets », Projet de recherche, Laboratoire de génie chimique de l'Ensiacet, (2009)
- **JORA**, Journal Officiel de La République Algérienne N° 26 23, Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels, du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 Avril (2006).
- **J.P.Chen, L. Wang**, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere 54 (2004) 397-404.
- **J.P. Wang, H. M. Feng, H.Q. Yu**, Analysis of adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. j.Hazardous materials 144 (2007) 200-207.
- **J. Shore**; Colorant and auxiliaries: Organic chemistry and application properties; 2eme Edition; Formerly of BTTO/Shir ley and ICI Dyes (now Dy Star); society of dyers and colourists; Manchester; (1) (2002).
- **J.S. Taylor, E.P. Jacobs**, Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- **Koller E, 2001**.Aide –mémoire Génie chimique. DUNOD. (50)

Références bibliographique

- **Laforgue A, 19/03/2001.**Synthèse et caractérisation de polymères conducteurs ; Application au stockage de l'énergie", Thèse de Doctorat, Université Val de Marne – Paris XII, France.
- **L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat,** Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density hydrophobicity and polarizability properties. *Water research*, 30 (1996) 1137-1142.
- **Lemarchand D ,1981.**Thèse de Doctorat. Contribution a l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, Université de Renne, France.(53)
- **Letheby H, 1862.**On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Soc.*, 15 (1862) 161–163.
- **CAR/PP,** l'industrie textile, prévention de la pollution dans la région méditerranéenne, centre d'activités régionales pour la production propre (CAR/PP). septembre (2002) 29-31.
- **L. H. Needles;** Textile fibres, dyes, finishes, and processes; University of Davis California; (1986).
- **Loucif-Siad. M, 2012.** Contribution à l'étude de l'adsorption et de la bioadsorption du phénol sur charbon actif granule en batch, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger (Algérie). (91)
- **L. Zhenwang, L. Zhenluc, L. jranjan,** The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th Word conference on non-destructive testing, Rome, (2000).
- **M.A. Brown, S.C. Devito,** predicting azo dye toxicity. *Critical review in environ. Sc. And techn.*12 (1993) 405-414.
- **Maloum. T, Fenek. S, 2016.** Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite, Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. (Algérie). (55)
- **Manole Creanga C, 2007.** Thèse de Doctorat. Procédé AD-OX d'élimination de pollution organiques non biodégradables (par adsorption puis Oxydation catalytique). (p55)
- **Master MMS, 05/2006.**Molécules, Matériaux, Surfaces, "Synthèse d'un polymère : la polyaniline", Université Denis Diderot - Paris VII, Vol. 09, (2004).

Références bibliographique

- **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette**, Chimie des couleurs et des odeurs. Nantes, Culture et technique, 253p, (1993).
- **M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon**, Characterisation of textile wastewaters - a review. Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.
- **Medekhel. A, 2018**. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire de Master Académique, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued (Algérie). (59)
- **M.G. Evans, P. George, N. URI**, The $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ and $[\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})]^{2+}$ complexes. Trans Faraday Soc.45. 1949. 230-236.
- **Mimanne G, Benhabib k, Benghalem A, 2014.Taleb S.**, Etude de l'adsorption de métaux.
- **M. Lemonnier ; M. Viguier** ; Les textiles et leur entretien ; 7^{ème} Edition : Jacques Lanore ; Paris ; (2002) 104-105.
- **Mouhamad L, 2008**. Adsorption de métaux lourd dans des eaux usée pare des charbons actifs prépare a partir de biomasse locales. Mémoire pour l'obtention du diplôme d'ingénieur de l'équipement rurale. Institue internationale d'ingénierie de l'eau et de l'environnement. (60)
- **M. S.Boumaza** ; Optimisation et Modélisation de la fabrication du Charbon actif : Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse ; mémoire Magister; Université des Sciences et de la Technologie de H. Boumediene ; (2011).
- **M. Sperandi**, Développement d'une procédure de compartimentation d'une eau résiduaire urbaine et application à la modélisation dynamique de procédés à boues activées. Thèse de doctorat Génie des procédés, INSA, Toulouse, 1998.
- **Nadia Morin-Crini et Grégorio Crini, 2017**. Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques et procédés d'épuration innovants
- **N. Drolet; Memoire du (M. Sc), Janvier (2001)**.
- **O. J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang**, Decolorization of wastewater. Crit. Rev. Envir. Sci. Technol., 2000, 30, 4, 449-505.
- **Okamoto H, Okamoto M, Kotaka T, (1998)**. Structure development in polyaniline films during electrochemical polymerization. II: Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization, Polymer, Volume 39, Issue 18, pp 4359-4367.39.

Références bibliographique

- **P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete**, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72 (1998) 289-302.
- **Planes J, 27/10/2000**. Composites à base de polymères conducteurs électroniques : Transport, Microstructure, Propriétés mécaniques", Thèse d'habilitation, Grenoble, France
- **Preining O**. The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour. *J. Aerosil Sci.* 1998;5(6):481–4495.
- **Pron.A, Genoud. F, Menardo.C,1988 Nechtschein.M**. The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, 24 193–201.
- **P.V. Messina ; P.C. Schulz ; J. Colloid ;** Study of the physicochemical characteristics of mesoporous carbons obtained by using SBA-16 mesoporous silica as template (2006).
- **R. Ganesh, Fatevof azo dye in sludges. Th : Chim. :** Virginia polytechnic institute and state university: 1992, 193p.
- **R.K. Sani, U.C. Banerjee**, *Enzyme and microbial Tech.* 24 (1999) 433-437.
- **S. Aliouche**, Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV. Thèse de Doctorat, Université des Freres Mentouri Constantine, Algérie, (2017).
- **Santé Canada**, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999)
- **S. Barclay, C. Buckley**, Waste minimization guide for the textile industry. A step towards cleaner production, the pollution research group. University of Natal Durban, South Africa, for the south African, Water Research Commission, 1 (2000).
- **S. Bouafia**, Dégradation des colorants textiles par des procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton-Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat, Université Saâd Dahlab, Blida, Algérie, (2010).
- **S. Boumaza**, Evaluation rapide des protéines par turbidimétrie : Application à quelques effluents agro-alimentaires avant et après un traitement de clarification. Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie, (2014).

Références bibliographique

- **S. Chetioui**, structure et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Thèse de Magistère en chimie, université de Mentouri Constantine. Algérie, (2010).
- **Scott C, Kaufman J. H, Brock P. J, DiPietro R, Salem J, Goitia J. A, Appl J, 1996.** Phys. 79, p.2745.
- **S. Deckers** «Effets biologiques de nanoparticules manufactures: influence de leurs caractéristiques», Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, (2008)
- **S.E. Manahan**, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, 1994.
- Tiffon G ,1970.Le charbon, Edition PRESSES université de France.108, Boulevard Saint-Germain, Paris : 124. (74)
- **Thttp://www.dotapea;com/2T**, site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.
- **Serna F, Lagneau J, Carpentier J.M.** La Diffraction Des Rayons X : Une Technique Puissante Pour Résoudre certains problèmes industriels et technologiques, Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique, Avenue du Gouverneur Emile Cornez, 4, 7000 MONS.
- **S. Frédérique**, Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2008).
- **S.J. Clup, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutagenicity and carcinogenicity** in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. Mutation research 506-507 (2002) 55-63.
- **S. Hammami**, Etude de dégradation des colorants textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Science de l'environnement. Université de Marine la Vallée, 2008.
- **S. Kaiba, H. Lalaoui ;** Elimination d'un colorant alimentaire par photodégradation catalytique. Université A.MIRA de Bejaïa Faculté des Sciences Exactes DEPARTEMENT DE CHIMIE, 2020.
- **S. Kendouli ;** Préparation et fonctionnalisation de quelques nanostructures sous forme de nanofibres. Thèse de magistère en Physique, université Mentouri de Constantine. (2012)

Références bibliographique

- **S. Lanone, J. Boczkowski** ; les sources de nanoparticules. Inserm, université Paris-Est. 11 mars 2010/ Revue française d'allergologie.
- **Sun L M, Meunier, 2007**. Adsorption : aspects théoriques, techniques de l'ingénieur, J2 730.(71)
- **Thongruang W, 2001**. Properties of polymer blends filled with mixtures of conductive fillers, Thèse de Philosophie Doctorate (Ph. D.), North Carolina State University, USA.
- **Taiba Mohammed** ; Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu, Centre Universitaire Belhadj Bouchaib-Ain Témouchent, Thèse de doctorat, 2019.
- **Tomalia DA, 2004**. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic organic chemistry, *Aldrichimica Acta*, 37 (2) : 39- 57
- **U. Pagga, K. Taeger**, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.* 28(5) (1994) 1051-1057.
- **V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- **Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin , Chris W.K. Chow , Chris Saint**, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354-364.
- **Villa p, 2003**. La culture de l'olivier. Edition De Vecchi S.A.Paris. (78)
- **Virabghavan T, Kapoor A ,2008** . Adsorption of from wastewater by Bentonite. *Applied clay science*, 9,31-39.(79)
- **Wallace G. G, Spinks G. M and Kane-Maguire L. A. P, 2002**. Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems, CRC Press
- **Witschger O, Fabries J-F**. Particules ultra-fines et santé au travail. 2- Sources et caractérisation de l'exposition. *Cahiers de notes documentaires - INRS*. 2005 p. 177.
- **W.J. Weber; B.M.Vanvliet**; Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase; Ed: I.H.suffet; M.J.Mcguirel; (2010).
- **W. Lemlikchi**, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, Algérie, (2012)

Références bibliographique

- **Wu.A, Venancio E. C and MacDiarmid A. G, Apr. 2007.** Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, *J Synth. Met.*, vol. 157, no. 6–7, pp. 303–310,
- **Yahiaoui N, 2012.** Mémoire de Magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olives sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif.(80)
- **Yano.J and Yamasaki.S, Jun.1999.** Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly (o -phenylenediamine), *J Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, p. 1157,
- **Zeroual S, Hazouri S, Guerfi K, 2007.** Caractérisation de charbon actif fabriqué à base de noyaux de dattes, *Sngid-07, enset-oran.*(81)
- **Zerrouki. A, Taib. H, (2020).** Régénération des filtres à charbon actif d'une station de dé-ionisation des eaux. Mémoire de fin de cycle. Université Mouloud Maameri Tizi Ouzou.

Annexes

Annexes

Annexe 01

Tableau V.1 : Etalonnage pour Bichromate de potassium.

Concentration (mg/l)	1mg/l	2mg/l	3mg/l	4mg/l	5mg/l
Absorbance	0,044	0,072	0,14	0,179	0,232

Tableau V.2 : Etalonnage pour Rouge Congo.

Concentration (mg/g)	1mg/l	2mg/l	3mg/l	4mg/l	5mg/l
Absorbance	0,771	1,451	1,837	2,993	3,357

Tableau V.3: Etalonnage pour Bleu de méthylène

Concentration (mg/g)	1mg/l	2mg/l	3mg/l	4mg/l	5mg/l
Absorbance	1,027	2,073	3,053	3,33	4,01

Annexes

Annexes 02

Tableau V.4 : Résultats de la cinétique d'adsorption de bichromate de potassium sur CA

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil} *100	C _{sec réel}	qe
2	0,45	9,96	99,56	0,44247788
5	0,449	9,93	99,34	0,66371681
10	0,448	9,91	99,12	0,88495575
20	0,446	9,87	98,67	1,32743363
30	0,445	9,85	98,45	1,54867257
50	0,334	7,39	73,89	26,1061947
120	0,25	5,53	55,31	44,6902655
360	0,12	2,65	26,55	73,4513274
720	0,1	2,21	22,12	77,8761062
1440	0,1	2,21	22,12	77,8761062

Tableau V.5 : Résultats de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur CA

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil} *100	C _{sec réel}	qe
2	5	7,25	72,48	27,5152218
5	4,8	6,96	69,59	30,4146129
10	4,6	6,67	66,69	33,3140041
20	4,2	6,09	60,89	39,1127863
30	4	5,80	57,99	42,0121774
50	3,8	5,51	55,09	44,9115686
120	2,6	3,77	37,69	62,3079153
360	1,1	1,59	15,95	84,0533488
720	0,04	0,06	0,58	99,4201218
1440	0,04	0,06	0,58	99,4201218

Tableau V.6 : Résultats de la cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène sur CA

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil} *100	C _{sec réel}	qe
2	6,20	7,15	71,49	28,5137784
5	5,10	5,88	58,80	41,1968177
10	4,60	5,30	53,04	46,9618356
20	4,10	4,73	47,27	52,7268535
30	3,50	4,04	40,36	59,6448749
50	3,35	3,86	38,61	61,3859103
120	2,90	3,34	33,44	66,5628963
360	1,90	2,19	21,91	78,0929321
720	0,66	0,76	7,61	92,3901764
1440	0,59	0,68	6,85	93,1511588

Annexes

Annexes 03

Tableau V.7 : Résultats de la cinétique d'adsorption de bichromate de potassium sur PANI

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil *100}	C _{sec réel}	qe
2	0,45	9,96	99,56	0,44247788
5	0,442	9,78	97,79	2,21238938
10	0,426	9,42	94,25	5,75221239
20	0,42	9,29	92,92	7,07964602
30	0,419	9,27	92,70	7,30088496
50	0,389	8,61	86,06	13,9380531
120	0,25	5,53	55,31	44,6902655
360	0,12	2,65	26,55	73,4513274
720	0,1	2,21	22,12	77,8761062
1440	0,1	2,21	22,12	77,8761062

Tableau V.8 : Résultats de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur PANI

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil *100}	C _{sec réel}	qe
2	5,2	7,54	75,38	24,6158307
5	4,8	6,96	69,59	30,4146129
10	4,3	6,23	62,34	37,6630908
20	3,8	5,51	55,09	44,9115686
30	3,233	4,69	46,87	53,1313424
50	3,054	4,43	44,27	55,7262975

Tableau V.9 : Résultats de la cinétique d'adsorption de Bleu de Méthylène sur PANI

Temps (min)	Abs	C _{sec Dil *100}	C _{sec réel}	qe
2	6,20	7,15	71,49	28,5137784
5	5,60	6,46	64,57	35,4317998
10	4,30	4,96	49,58	50,4208463
20	3,20	3,69	36,90	63,1038856
30	2,60	3,00	29,98	70,0219071
50	2,40	2,77	27,67	72,3279142

Annexes

Annexes 04

Tableau V.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BP sur PANI

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	0,44	86,9	1,93680278	4,520
5	2,21	86,9	1,92781988	2,260
10	5,75	86,9	1,90927668	1,738
20	7,08	86,9	1,90211365	2,825
30	7,30	86,9	1,90090824	4,109
50	13,94	86,9	1,86309641	3,587
120	44,69	86,9	1,62541262	2,685
360	73,45	86,9	1,12867942	4,901
720	77,88	86,9	0,95539398	9,245
1440	86,90	86,9	#NOMBRE!	16,571

Tableau V.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de RC sur PANI

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	27,52	55,7262975	1,45041965	0,073
5	30,41	55,7262975	1,40332105	0,164
10	37,66	55,7262975	1,25679485	0,266
20	42,01	55,7262975	1,13716795	0,476
30	53,13	55,7262975	0,41412984	0,565
50	55,73	55,7262975	#NOMBRE!	0,897

Tableau V.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BM sur PANI

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	28,51	72,3279142	1,64161425	0,070
5	35,43	72,3279142	1,56698063	0,141
10	50,42	72,3279142	1,34058425	0,198
20	63,10	72,3279142	0,96492064	0,317
30	70,02	72,3279142	0,36286065	0,428
50	72,33	72,3279142	#NOMBRE!	0,691

Annexes

Annexes 05

Tableau V.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de BP sur CA

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	0,45	77,8761062	1,88888742	4,444
5	0,449	77,8761062	1,88889303	11,136
10	0,448	77,8761062	1,88889864	22,321
20	0,446	77,8761062	1,88890985	44,843
30	0,445	77,8761062	1,88891546	67,416
50	0,334	77,8761062	1,88953759	149,701
120	0,25	77,8761062	1,8900078	480,000
360	0,12	77,8761062	1,8907345	3000,000
720	0,1	77,8761062	1,8908462	7200,000
1440	0,1	77,8761062	1,8908462	14400,000

Tableau V.14 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de RC sur CA

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	27,5152218	99,4201218	1,85675849	0,073
5	30,4146129	99,4201218	1,83888376	0,164
10	33,3140041	99,4201218	1,82024165	0,300
20	39,1127863	99,4201218	1,78037014	0,511
30	42,0121774	99,4201218	1,758972	0,714
50	44,9115686	99,4201218	1,73646465	1,113
120	62,3079153	99,4201218	1,56951678	1,926
360	84,0533488	99,4201218	1,18658268	4,283
720	99,4201218	99,4201218	#NOMBRE!	7,242
1440	99,6230792	99,4201218	#NOMBRE!	14,454

Tableau V.15 : modélisation de cinétique d'adsorption de BM sur CA

t	qt	qe	log(qe-qt)	t/qt
2	28,5137784	93,1511588	1,81048375	0,070
5	41,1968177	93,1511588	1,71562184	0,121
10	46,9618356	93,1511588	1,6645416	0,213
20	52,7268535	93,1511588	1,60664257	0,379
30	59,6448749	93,1511588	1,52512626	0,503
50	61,3859103	93,1511588	1,50195226	0,815
120	66,5628963	93,1511588	1,42468996	1,803
360	78,0929321	93,1511588	1,17777383	4,610
720	92,3901764	93,1511588	-0,11862541	7,793
1440	93,1511588	93,1511588	#NOMBRE!	15,459

Annexes 06

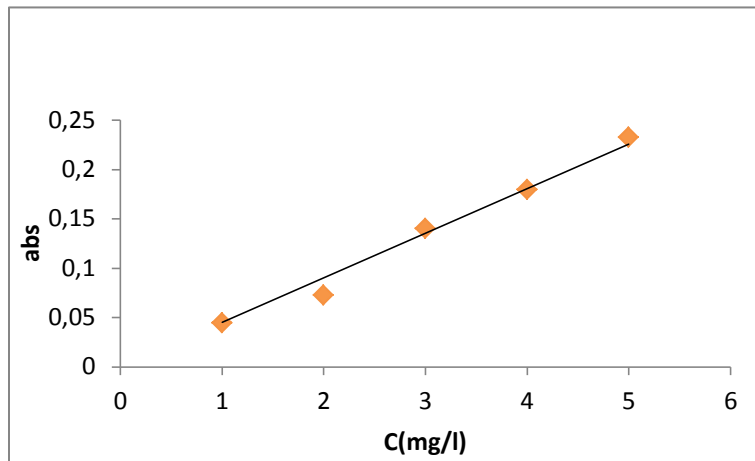


Figure V.1 : Courbe d'étalonnage de BP.

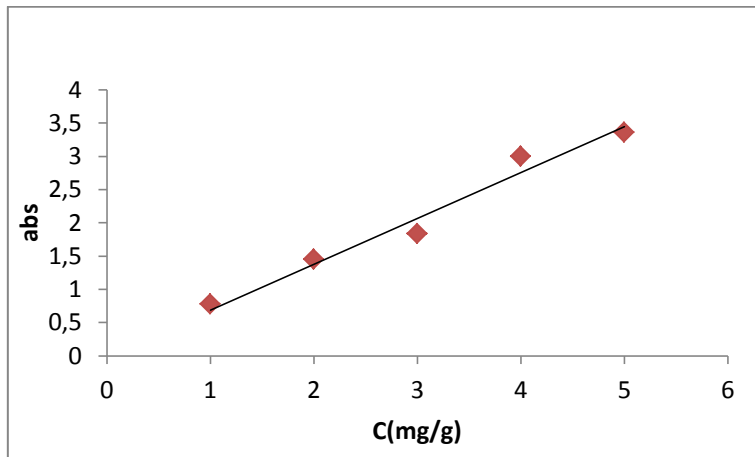


Figure V.2 : Courbe d'étalonnage de RC.

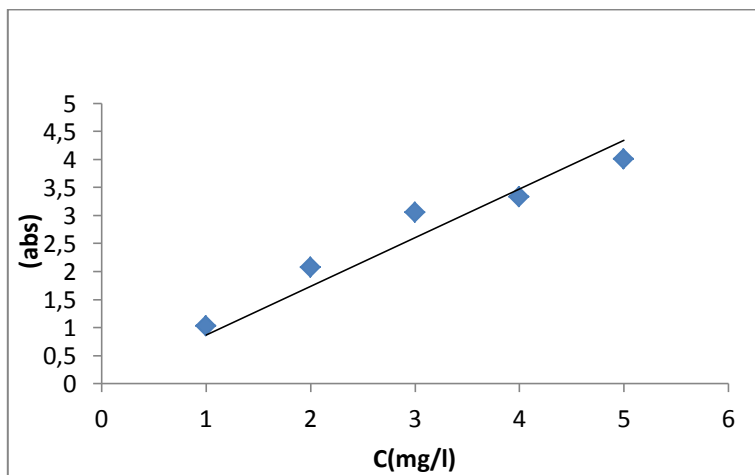


Figure V.3 : Courbe d'étalonnage de BM.

Annexes 07

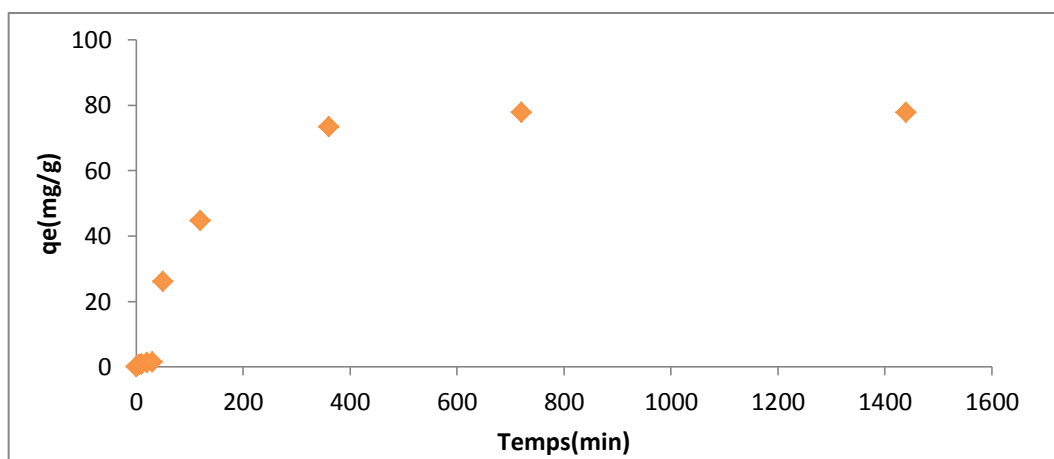


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption de BP sur CA à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$,

$v= 200 tr/min$

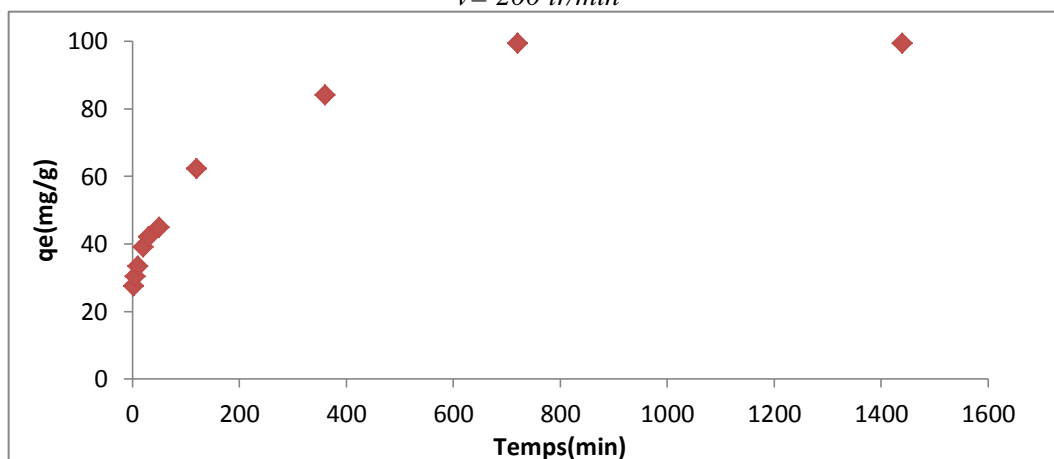


Figure V.5 : Cinétique d'adsorption de RC sur CA à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$,

$v= 200 tr/min$

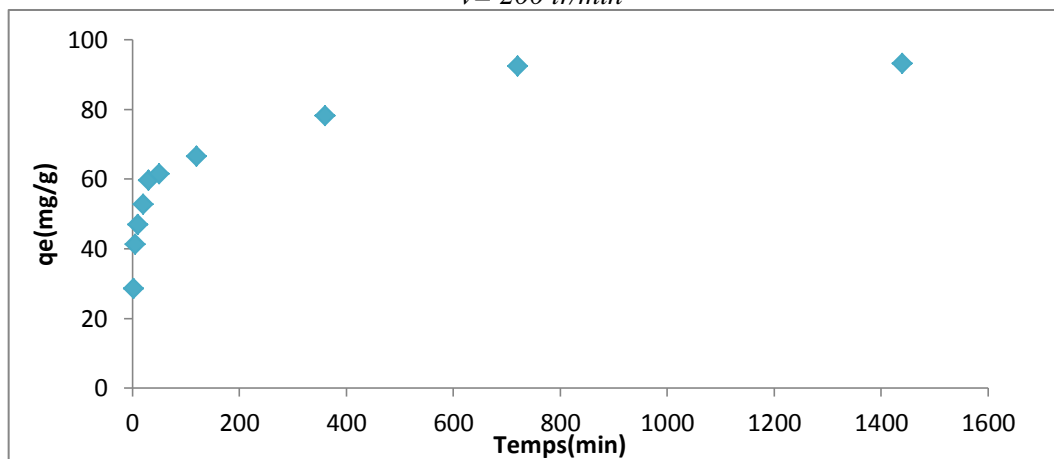


Figure V.6 : Cinétique d'adsorption de RC sur CA à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$,

$v= 200 tr/min$

Annexes 08

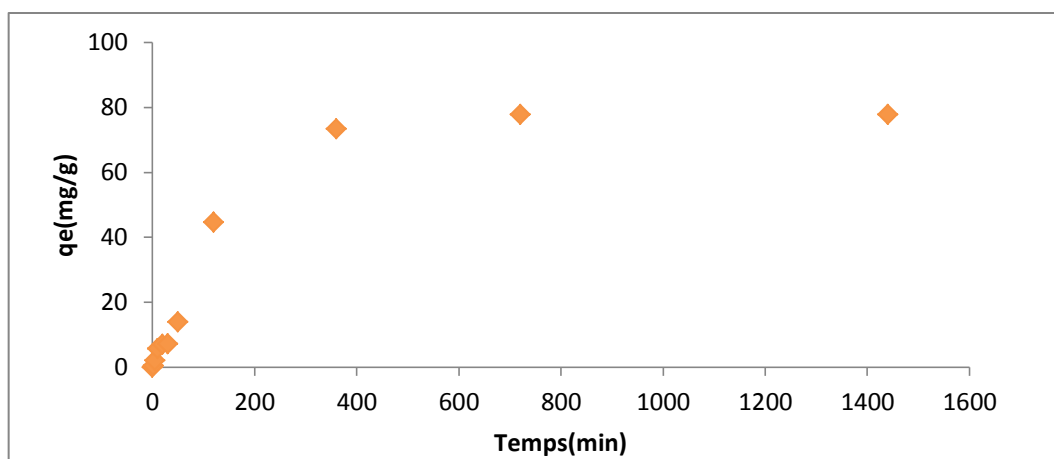


Figure V.16 : Cinétique d'adsorption de BP sur PANI à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$,
 $v= 200 tr/min$

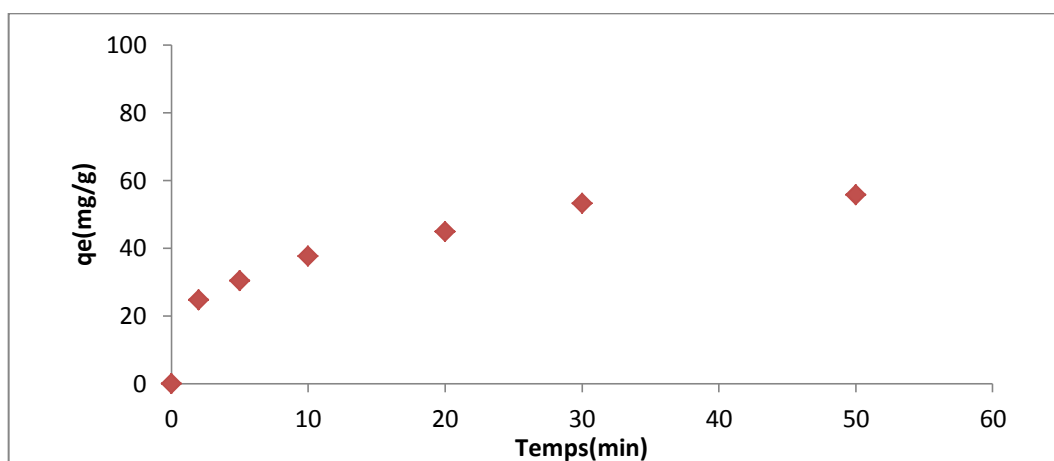


Figure V.17 : Cinétique d'adsorption de RC sur PANI à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$, $T= 25^{\circ}C$, $v= 200 tr/min$

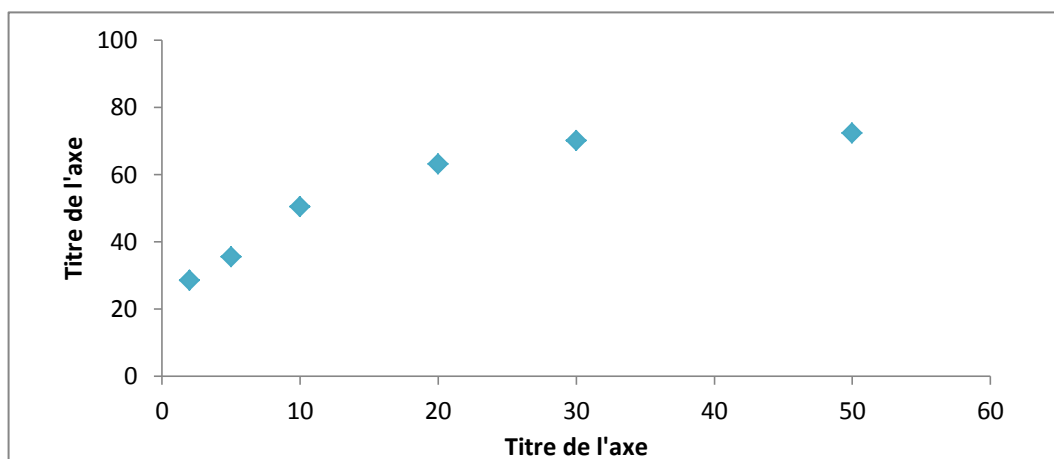


Figure V.18 : Cinétique d'adsorption de BM sur PANI à $m = 0,05g$, $V=50 ml$, $C=25mg/l$,
 $T= 25^{\circ}C$, $v= 200 tr/min$

Résumé

Au cours de cette étude nous avons procédé à la préparation d'un polymère conducteur (PANI). La préparation est basée sur un mélange d'un monomère d'aniline avec du chlorure de Fer comme oxydant suivi d'un ensemble d'expériences pour évaluer son performance dans l'élimination d'une pollution issues de l'industrie textile (colorants synthétique). Ensuite le comparer à un Charbon Actif commercial. La morphologie et les propriétés physiques du composite résultant et du CA ont été caractérisées par un microscope électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX). Le composite élimine rapidement et efficacement le Bleu de Méthylène, le Rouge Congo, ainsi que le colorant Bichromate de Potassium en solutions aqueuses mieux que le Charbon Actif, suggérant leurs utilité pour éliminer les matières toxiques des eaux usées. Les fibres composites ont une grande capacité pour l'élimination de ces colorants à 70 mg/g de Bleu de Méthylène, 55mg/g de Rouge Congo et 70 mg/g de Bichromate de Potassium par rapport aux résultats sur Charbon Actif qui sont de 100 mg/g pour le Rouge Congo, 90 mg/g pour le Bleu de Méthylène et 70 mg/g pour le Bichromate de Potassium respectivement suite aux résultats obtenus après l'étude des cinétiques d'adsorption de chaque colorant sur les deux adsorbants. Les model de pseudo premier et pseudo second ordre sont appliqués.

Mots clé : Adsorption, les colorants, fibres, PANI, Charbon Actif, industrie textile.

Abstract

During this study we proceeded to the preparation of a conductive polymer (PANI). The preparation is based on a mixture of aniline monomer with iron chloride as oxidant followed by a set of experiments to evaluate its performance in the removal of pollution from the textile industry (synthetic dyes). Then compare it to a commercial activated carbon. The morphology and physical properties of the resulting composite and the AC were characterized by a scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD). The composite removes Methylene Blue, Congo Red, as well as Potassium Dichromate dye in aqueous solutions rapidly and efficiently better than CA, suggesting their usefulness in removing toxic materials from wastewater. The composite fibers have a high capacity for the removal of these dyes at 70 mg/g Methylene Blue, 55mg/g Congo Red and 70 mg/g Potassium Dichromate compared to the results on Activated Carbon which are 100 mg/g for Congo Red, 90 mg/g for Methylene Blue and 70 mg/g for Potassium Dichromate repectivly following the results obtained after the study of the adsorption kinetics of each dye on the two adsorbents. The pseudo first and pseudo second order models are applied.

Key Words: Adsorption, dyes, fibers, PANI, Activated Carbon, textile industry.