



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

LAKERMI Fedwa  
MOKRANI Nardjes

Sur le thème

## **Optimisation par plan d'expérience de l'adsorption d'un colorant textile sur des matériaux à base du Polyaniline**

Soutenu publiquement le 03 juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr CHABANE SARI S.M	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BELKHODJA Abdelmajid	MAB	Université de Tlemcen	Encadrant
Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esma	Professeure	Université de Tlemcen	Co-encadrante
Mr HOCINE Tayeb	MCA	Université de Tlemcen	Examineur

# Remerciements

Avant toute chose, nous souhaitons exprimer notre gratitude infinie envers Allah, le Tout-Puissant, pour sa sagesse et son soutien tout au long de notre parcours universitaire.

Mes sincères remerciements vont à nos encadrants, **Mr BELKHODJA Abdelmajid** et **Mme CHOUKCHOU BRAHAM Esma**, pour leur soutien, leurs conseils précieux, leur aide, et pour tout ce que nous avons appris d'eux durant la réalisation de ce mémoire. Merci.

Nous remercions **Mme SEKKAL Samira** pour l'accueil au sein du laboratoire de recherche *TOXICOMED* de l'Université Abou Bekr Belkaid à Tlemcen, en Algérie.

Nous remercions l'ensemble des membres du jury. Sincères remerciements à **Mr CHABANE SARI S.M**, président de jury de ce mémoire. Nous sommes extrêmement reconnaissant envers **Mr HOCINE** Tayeb pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à l'ingénieur du laboratoire de recherche *TOXICOMED* de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen-Algérie **Mr TALEB Zoheir** pour sa sympathie et leur grande disponibilité.

Nos remerciements vont également à Mr **BENABDELLAH Sid Ahmed**, l'ingénieur de laboratoire *LRM* de l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen-Algérie pour son aide en analyses IR et sa disponibilité.

Nous tenons à remercier Mlle **ABBOU Imen** pour ses précieux conseils et son aide durant les moments de ce travail.

Un grand merci à tous les membres de nos familles et à nos collègues de la promotion chimie des matériaux.

# Dédicace

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, je dédie ce modeste travail de fin d'étude à*

*Mes chers parents*

*Qui ont souffert sans me laisser souffrir, qui n'ont jamais dit non à mes exigences et qui n'ont épargné aucun effort pour me rendre heureuse.*

*A mon fiancé*

*Merci pour ta patience, ta compréhension et ta présence à mes côtés tout au long de mes études.*

*Je dédie aussi ce travail à ma sœur *Khawla*, mon frère *Nouh*, ma cousine *Wafaa* et mes amies qui n'ont pas cessé de m'encourager.*

*Sans oublier mon binôme *Nardjes* pour son soutien moral, sa patience et ces efforts au long de ce projet.*

LAKERMI Fedwa

# Dédicace

*Du profond de mon cœur je dédie ce travail*

*A mes chers parents*

*Un immense merci pour leur soutien indéfectible tout au long de ces années d'apprentissage.*

*A ma sœur Nour*

*qui m'a toujours apporté son aide précieuse et ses conseils avisés*

*A mon frère Morthada*

*qui a su illuminer mes journées de son sourire.*

*Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous mes amis qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de ce parcours, un grand merci à mon binôme *Fedwa* pour son aide précieuse et les moments inoubliables partagés pendant cette période.*

MOKRANI Nardjes

## Liste des symboles

**UV-Visible:** Spectroscopie UV-Visible

**FTIR:** Spectroscopie infra rouge

**DRX:** Diffraction des Rayon X

**MEB:** Microscopie électronique à balayage

**Hcl:** Chlorure d'hydrogène

**NaOH:** Hydroxyde de sodium

**APS:** Persulfate d'ammonium

**CaCl<sub>2</sub>:**Chlorure de calcium

**PANI:** Polyaniline

**RP:** Rouge de Palanil

**Alg-PANI/Sépiolite:**Alginate-Polyaniline/Sépiolite

**q<sub>ads</sub>** :quantité d'adsorption

**C<sub>i</sub>** :Concentration initial

**C<sub>f</sub>** :Concentration final

**T<sub>f</sub>** :Température de fusion

**T<sub>eb</sub>** :Température d'ébullition

**V:**Volume

**X:** Facteur

**Y:** Réponse

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de régression

## Liste des figures

Figure I.1 La structure de la sépiolite	7
Figure I.2 La structure de la bentonite	8
Figure I.3 Photographie des sources d'alginate	9
Figure I.4 La Structure chimique d'alginate	10
Figure I.5 Structure polyaniline	11
Figure I.6 Représentation Schématique d'un matériau composite	12
Figure II.1 Sépiolite	17
Figure II.2 Bentonite	17
Figure II.3 Composite PANI/Sépiolite	18
Figure II.4 Composite PANI/Bentonite	19
Figure II.5 Photographies numériques des billes Alg-PANI/Sépiolite-composite avant et après séchage	20
Figure II.6 Photographies numériques de film Alg-PANI/Sépiolite avant et après séchage	20
Figure II.7 Préparation des solutions étalons	21
Figure II.8 Courbe d'étalonnage du RP à $\lambda = 470$ nm	22
Figure II.9 la préparation des solutions adsorbats	23
Figure III.1 Analyse FTIR de PANI, Sépiolite et PANI/Sépiolite	28
Figure III.2 Analyse FTIR de PANI, bentonite et PANI /bentonite	30
Figure III.3 Analyse FTIR de Alginate de sodium et les billes Alg-PANI/Sépiolite	31
Figure III.4 Analyse FTIR d'Alginate de sodium et de film Alg-PANI/Sépiolite	32
Figure III.5 Diffractogramme des rayon X de composite PANI/Sépiolite	33
Figure III.6 Diffractogramme des rayons X de composite PANI/Bentonite	34
Figure III.7 Images MEB (a) : Sépiolite pur (b) : Composite PANI/Sépiolite	35
Figure III.8 Images MEB (a): Les billes Alg –PANI/Sépiolite, (b) : Film Alg-PANI/Sépiolite	35
Figure III.9 Pourcentage d'adsorption du RP par les deux composites PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite	36
Figure III.10 Photographie numérique pour chaque adsorbant avant l'adsorption et après l'adsorption	37
Figure III.11 Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du RP	38
Figure III.12 Représentation schématique de la contribution des facteurs linéaires	45
Figure III.13 Les données expérimentales et les données prédites de l'adsorption du colorant par le PANI/Sépiolite	48
Figure III.14 Contour d'optimisation de l'adsorption du RP par le PANI/Sépiolite (a) dosage de l'adsorbant - pH ; (b) concentration - pH ; (c) concentration - Dose	49
Figure III.15 Contour d'optimisation de l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite	51

## Liste des tableaux

Tableau II.1 Les propriétés physico-chimiques du monomère aniline.	15
Tableau II.2 Propriétés physico-chimiques d'alginate de sodium.	16
Tableau II.3 Les caractéristiques du colorant RP.	16
Tableau II.4 Matrice des variables indépendantes et de leurs niveaux codés d'adsorption de RP par le composite PANI/Sépiolite.	25
Tableau III.1 Pourcentage d'adsorption du RP par PANI/Sépiolite , le film Alg-PANI/Sépiolite et les billes Alg-PANI/Sépiolite	37
Tableau III.2 Influence du pH sur la capacité d'adsorption du RP par PANI/Sépiolite.	39
Tableau III.3 Influence de la concentration sur la quantité et le pourcentage d'adsorption du RP par PANI/ sépiolite.	40
Tableau III.4 Influence de la dose d'adsorbant sur la quantité et le pourcentage d'adsorption du RP.	40
Tableau III.5 Résultats expérimentaux de l'adsorption de RP par le composite PANI/Sépiolite.	42
Tableau III.6 Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit.	43
Tableau III.7 Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le central composite design CDD.	47
Tableau III.8 Conditions optimales pour l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite	51

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
I.1 Pollution	5
I.2.Polluant	5
I.2.1 Les colorants textiles	5
I.2.2 Toxicité des colorants textiles	5
I.3 Adsorption	6
I.3.1 Facteurs influençant le processus d'adsorption	6
I.3.2 Les adsorbants naturels	6
I.4 Les argiles	7
I.4.1 La sépiolite	7
I.4.1.1 la sépiolite et l'adsorption du polluant	8
I.4.2 La bentonite	8
I.4.2.1 Les propriétés de la bentonite	9
I.4.2.2 Les applications de la bentonite	9
I.5 L'alginat de sodium	9
I.5.1 La structure d'alginat	9
I.5.2 Les caractéristiques d'alginat	10
I.5.3 Alginat de sodium et l'adsorption des polluant	10
I.6 Poly aniline	11
I.6.1 Définition	11
I.6.2 PANI et élimination des polluants	11
I.7 Matériaux composite	12
I.7.1 Définition	12
I.7.2 Les composants de matériaux composites	12

I.7.3 Les application de matériaux composite	13
I.8 Plans d'expérience	13
I.8.1 Généralités	13
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>	14
II.1 Introduction	15
II.2 Matériels et matière premières	15
II.2.1. Matériels	15
II.2.2. Matières premières	15
II.2. Préparation des matériaux adsorbants	17
II.2.1. Synthèse de PANI	17
II.2.2 Préparation du composite PANI/Sépiolite	18
II.2.3. Préparation du composite PANI/Bentonite	18
II.2.4. Préparation des billes Alg-PANI /Sépiolite	19
II.2.5. Préparation de film Alg-PANI/Sépiolite	20
II.3. L'adsorption du colorant	20
II.3.1. Préparation des solutions étalons	20
II.3.2. Détermination la longueur d'onde maximale du colorant	21
II.3.3. Adsorption du RP par les matériaux	22
II.3.4. Adsorption du RP par les PANI/Sépiolite	23
II.3.5 Optimisation de l'adsorption du RP sur le composite PANI/Sépiolite	24
<b>CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b>	26
III.1 Introduction	27
III.2 Analyse infrarouge des matériaux adsorbants	27
III.3 Analyse DRX des matériaux adsorbants	32
III.4 Analyse MEB des matériaux adsorbants	34

III.5 Adsorption du RP par les matériaux	35
III.5.1 Choix d'un adsorbant	35
III.5.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption du RP	38
III.5.3 Effet du pH sur l'adsorption du RP	39
III.5.4 Effet de la concentration sur l'adsorption du RP	40
III.5.5 Effet de la dose sur l'adsorption du RP	40
III.6 Plan d'expérience	41
III.6.1 Réalisation des expériences	41
III.6.2 Analyse de la variance	43
III.6.3 Modèle mathématique	45
III.6.4 Validité du modèle de prédiction	46
III.6.5 Méthode de surface de réponse	48
III.6.6 Optimisation des conditions opératoire de l'adsorption du RP par le PANI/Sépiolite	50
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>53</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Depuis la révolution industrielle, les polluants sont relâchés de manière croissante, surtout au cours des dernières décennies. Parmi les industries les plus polluantes, la fabrication textile se démarque en raison de l'utilisation intensive des produits chimiques, notamment des colorants, qui se retrouvent dans les cours d'eau et le sol [1].

Pour répondre à ce défi, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace pour éliminer les colorants des eaux usées [2], en particulier en utilisant des biomatériaux comme la sépiolite [3] et la bentonite [2]. Ces matériaux offrent une grande surface spécifique favorisant l'adsorption des polluants, renforcée par leur association avec des polymères organiques tels que la polyaniline (PANI), connue pour sa disponibilité électronique élevée et son pouvoir d'adsorption [4].

Cependant, les composites sous forme de poudre peuvent présenter des défis de séparation. Pour y remédier, la fabrication de composite sous forme de film ou de billes facilite leur récupération et leur séparation à partir de la solution aqueuse, grâce à l'utilisation d'alginate comme support. Ce dernier, un polysaccharide naturel, présente des propriétés gélifiantes qui facilitent la production de film et de billes, ainsi que des avantages en termes de biocompatibilité et de biodégradabilité [5].

D'autre part, les études d'adsorption nécessitent plusieurs expériences pour déterminer les bonnes conditions opératoires, plus de temps et de produits, ce qui augmente le coût investi dans l'étude [6]. C'est pourquoi les scientifiques utilisent des études analytiques prédictives pour résoudre les problèmes environnementaux. Ainsi, la méthodologie de plan d'expérience peut être utilisée pour étudier l'effet de différentes variables influençant l'adsorption des colorants textiles afin d'optimiser les meilleures conditions expérimentales possibles pour une meilleure adsorption.

Le but principal de cette étude consiste à utiliser des composites à base de biomatériaux respectueux de l'environnement et économiques pour éliminer le colorant textile Rouge de Palanil (RP).

À cet égard, le mémoire intitulé "Optimisation par plan d'expérience de l'adsorption d'un colorant textile sur des matériaux à base de Polyaniline" est divisé en trois chapitres :

**Chapitre 1** : décrit la partie bibliographique, aborde divers aspects de la pollution environnementale, des polluants tels que les colorants textiles sur la santé humaine et

l'environnement. Il explore également l'adsorption comme une solution potentielle à ce problème, en examinant différents matériaux adsorbants, ainsi qu'une introduction générale à la méthodologie des plans d'expérience.

**Chapitre 2** : présente les matériaux et méthodes utilisés dans l'étude, notamment la préparation des matériaux adsorbants tels que les composites PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite, ainsi que le film Alg-PANI/Sépiolite et les billes Alg-PANI/Sépiolite. Il décrit également le protocole expérimental pour l'adsorption du colorant rouge de l'aniline par ces matériaux, ainsi que les conditions opératoires pour la conception des plans d'expérience.

**Chapitre 3** : focalise sur les résultats obtenus ainsi que les discussions sur les différentes caractéristiques des matériaux élaborés, et sur les résultats d'adsorption du colorant par ces matériaux. De plus, il présente l'optimisation des plans d'expérience visant à améliorer l'adsorption de ce colorant spécifique.

CHAPITRE I :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1 Pollution

Les industries utilisent une variété de produits chimiques dans leurs processus de fabrication, ce qui a entraîné une utilisation généralisée de ces substances à travers la production industrielle. Parmi ces industries, celles du textile se distinguent par leur émission d'eaux usées contenant des métaux lourds et des colorants, contribuant ainsi de manière significative à la pollution environnementale. La purification de ces polluants, qu'ils soient organiques ou inorganiques, présente des défis distincts. Les polluants organiques peuvent être dégradés naturellement, facilitant leur élimination, tandis que les polluants inorganiques restent dans l'environnement car ils ne sont pas biodégradables. Cependant, les recherches récentes se concentrent sur l'utilisation de techniques physico-chimiques, telles que l'adsorption, pour décontaminer les sols et les eaux [7].

## I.2.Polluant

### I.2.1 Les colorants textiles

Dans l'industrie textile, les colorants sont largement utilisés et classés en fonction de leur application et de leur structure chimique [8]. La structure chimique d'un colorant textile comprend trois éléments essentiels : le squelette, les groupes chromophores qui déterminent sa couleur, les auxochromes qui facilitent son adhérence au substrat, et les groupes solubilisants qui influent sur sa solubilité dans l'eau ou les solvants organiques.

Un auxochrome est une entité fonctionnelle renfermant des paires d'électrons isolées qui intensifient la couleur, jouant ainsi un rôle crucial dans la structure des colorants et contribuant à améliorer la capacité du chromophore à absorber la lumière [9].

### I.2.2 Toxicité des colorants textiles

Les colorants, couramment utilisés pour colorer et finir les tissus, sont des substances chimiques qui comportent des risques considérables pour la santé humaine et l'écosystème. La dégradation des colorants azoïques est liée à des risques de cancer, ce qui a un impact sur la qualité du sol.

Dans l'eau, même de petites quantités de ces colorants peuvent modifier son aspect esthétique et sa transparence. L'activité photosynthétique des organismes vivants est perturbée par cette pollution aquatique, ce qui entraîne des déséquilibres dans les cycles biologiques et met en péril la survie des espèces [10].

## I.3 Adsorption

Ces dernières années, il y a eu beaucoup d'intérêt pour l'adsorption environnementale, qui consiste à éliminer les polluants de l'eau. Cette méthode est populaire pour sa simplicité de conception, son efficacité et son coût relativement bas.

L'adsorption est un processus où une substance (appelée adsorbat) passe d'une phase gazeuse ou liquide pour former une fine couche à la surface d'un solide ou d'un liquide condensé (appelé adsorbant). Les molécules, atomes ou ions présents dans le gaz, le liquide ou le solide dissous se lient généralement à la surface de l'adsorbant. Ce processus peut être réalisé en lots ou de manière continue en utilisant des colonnes remplies de matériaux poreux qui absorbent les substances [11].

### I.3.1 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Différents facteurs jouent un rôle dans le processus d'adsorption, tels que le type de polluant, comme les colorants, leur composition chimique, ainsi que les caractéristiques des adsorbants utilisés. L'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, la chimie de surface et la structure poreuse de l'adsorbant, la taille des particules, la nature de l'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact sont parmi ces paramètres physico-chimiques. Il est également important de prendre en considération les caractéristiques de l'adsorbant, comme son poids moléculaire, sa structure, sa taille et sa polarité [11].

### I.3.2 Les adsorbants naturels

Le choix de l'adsorbant est l'un des principaux facteurs influençant le processus d'adsorption. Il est important de prendre en compte leurs propriétés, leur efficacité, leur coût, ainsi que leur impact sur l'environnement et leur aspect écologique.

Chaque adsorbant possède ses caractéristiques uniques, comme la porosité, la structure des pores, la surface d'adsorption et ses propriétés structurelles spécifiques. Une variété

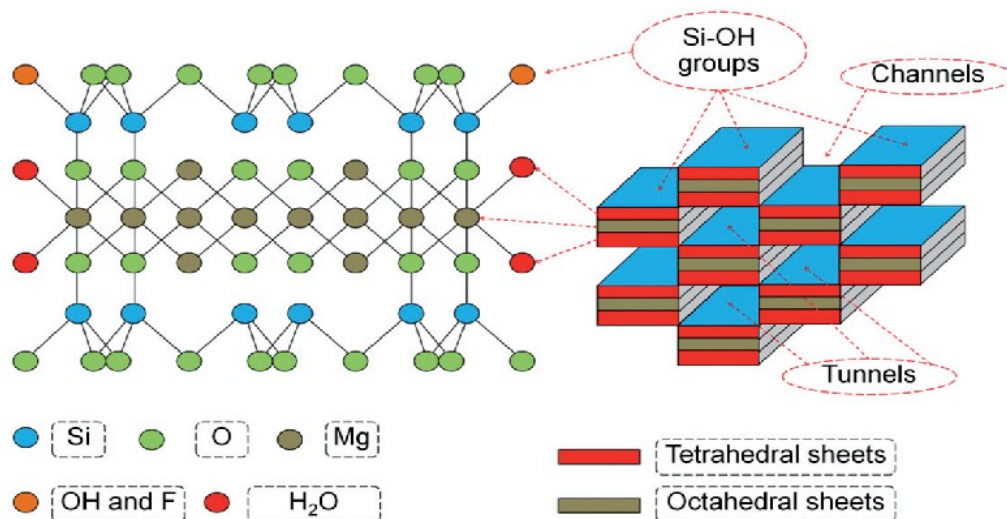
d'adsorbants a été examinée pour traiter les eaux contaminées par des colorants, notamment les crevettes, la chitosane, les cyclodextrines, la cellulose et les argiles [11].

## I.4 Les argiles

### I.4.1 La sépiolite

La sépiolite est un minéral argileux fibreux caractérisé par des feuilles d'oxyde/hydroxyde tétraédriques et octaédriques. Sa formule chimique est  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$ .

Sa structure présente une morphologie fibreuse, observable à des échelles microscopiques et parfois macroscopiques, ce qui le distingue des minéraux argileux lamellaires [12]. La sépiolite se caractérise par la présence d'une couche d'ions magnésium disposés en coordination octaédrique, accompagnée de deux couches de silice arrangées en tétraèdres (**Figure I. 1**). De plus, la sépiolite comporte des canaux illimités avec une section transversale de  $1 \times 0,4 \text{ nm}^2$ , ce qui contribue significativement à augmenter sa surface spécifique jusqu'à atteindre 200-300  $\text{m}^2/\text{g}$  [13].



*Figure I.1 : La structure de la sépiolite*

La sépiolite présente plusieurs caractéristiques remarquables, telles que sa structure particulière, ses propriétés de renforcement, ainsi qu'une capacité d'adsorption remarquable grâce à sa vaste surface spécifique. Ces caractéristiques en font un matériau polyvalent qui

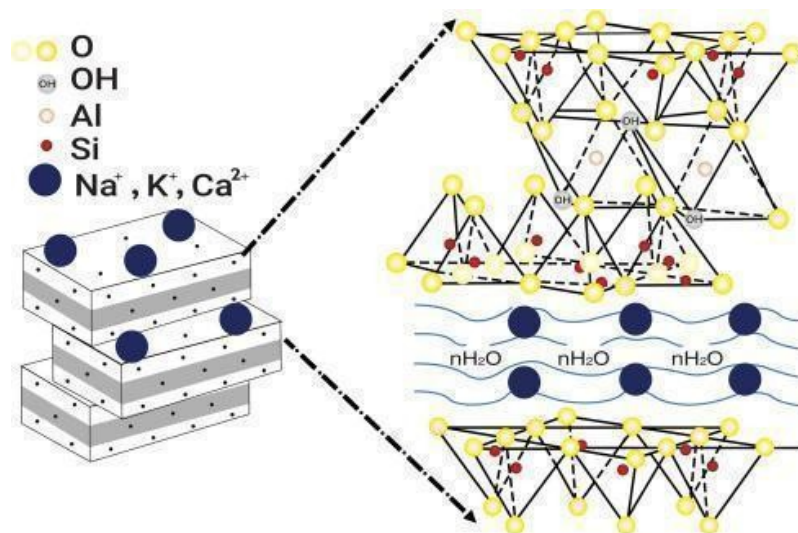
peut être utilisé dans de nombreux domaines, grâce à sa capacité exceptionnelle à absorber les substances [14].

#### I.4.1.1 la sépiolite et l'adsorption du polluant

La sépiolite, un minéral argileux avec une structure fibreuse et des nanopores, est couramment employée comme adsorbant, durable et sécuritaire pour purifier les eaux usées. Cette substance est efficace pour éliminer divers polluants tels que les métaux lourds, les colorants toxiques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques, le phosphore, le bore, l'ammonium, les pesticides et d'autres composés organiques dangereux [14].

#### I.4.2 La bentonite

La bentonite, classée comme une argile naturelle à forte capacité d'adsorption d'eau, se compose principalement de minéraux smectites, avec une formule chimique générale de  $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4,\text{O}_{10})\text{OH} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$  [15]. Elle est constituée des feuilles octaédriques et tétraédriques alternées dans un rapport de 2 :1,[16] comme illustré dans **la Figure I.2**



**Figure I.2** : La structure de la bentonite

#### I.4.2.1 Les propriétés de la bentonite

La bentonite présente de nombreux bénéfices, tels qu'une surface large pour l'adsorption, une porosité élevée, une accélération de l'échange cationique, un coût modéré et sa disponibilité. Néanmoins, son désavantage réside dans le fait qu'il faut modifier l'adsorption des anions, mais elle est couramment employée dans différents domaines en raison de ses caractéristiques exceptionnelles [15].

#### I.4.2.2 Les applications de la bentonite

La bentonite est utilisée pour la première fois comme agent de blanchiment. Au fil des siècles, la bentonite est devenue utilisable dans plusieurs secteurs tels que la production de papier, le traitement des eaux usées, la lutte contre les algues nuisibles et même la gestion des déchets nucléaires [15].

En raison de sa non-toxicité et de sa capacité d'adsorption, elle est également utilisée dans l'industrie pharmaceutique [17], ainsi que dans l'agriculture comme amendement naturel du sol, en raison de ses propriétés non toxiques et de sa capacité à retenir l'eau [18].

### I.5 L'alginate de sodium

Le polysaccharide naturel de l'alginate de sodium, qui peut être extrait par des algues brunes [19] et divers deux genres de bactéries, *Pseudomonas* et *Azotobacter* [20].



**Algues brunes**



**Pseudomonas**



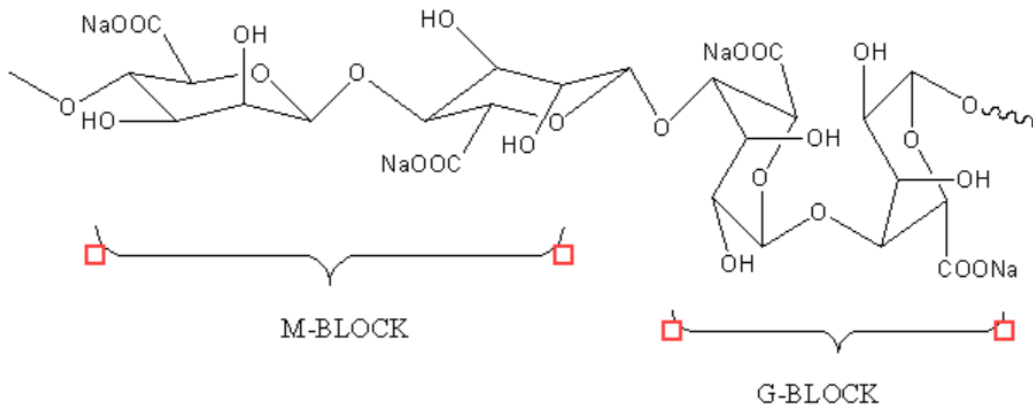
**Azotobacter**

*Figure I.3 : Photographie des sources d'alginate*

#### I.5.1 La structure d'alginate

L'alginate est un copolymère contenant des blocs pouvant être de type M soit de type G, et ils sont arrangés de différentes manières le long de la chaîne. Selon le nombre de blocs M ou G présents, les propriétés de l'alginate changent : plus il y a de blocs M, plus le gel sera

élastique, tandis que plus il y a de blocs G, plus le gel sera dur et cassant. En outre, les parties spécifiques de l'alginate peuvent se lier aux ions métalliques, ce qui en fait des endroits où ces ions peuvent être retenus lors du processus d'adsorption [5].



**Figure I.4 :** La Structure chimique d'alginate

### I.5.2 Les caractéristiques d'alginate

L'alginate présente des caractéristiques différentes selon la source, en fonction du rapport entre les résidus β-D-mannuronate (M) et α-L-guluronate (G). Grâce à sa composition spécifique, ses caractéristiques physiques uniques lui permettent d'être utilisé comme stabilisant, viscosifiant et agent gélifiant dans les secteurs de l'alimentation, des boissons, et pharmaceutique. Ses propriétés exceptionnelles, telles qu'une grande biocompatibilité, une biodégradabilité élevée et une nature renouvelable [5].

### I.5.3 Alginate de sodium et l'adsorption des polluant

L'alginate est une substance largement étudiée pour son efficacité dans la rétention des polluants. Elle est appréciée pour sa performance, son faible coût, sa dégradabilité et son respect de l'environnement.

Cependant, son aptitude à se dissoudre dans l'eau et sa stabilité limitée rendent l'alginate de sodium inadapté à une utilisation directe dans le processus de dépollution. Pour les améliorer, diverses modifications physiques et chimiques ont été élaborées pour renforcer la



d'adsorption, en utilisant la polymérisation in situ de l'aniline en présence d'autres matériaux [23].

## I.7 Matériaux composite

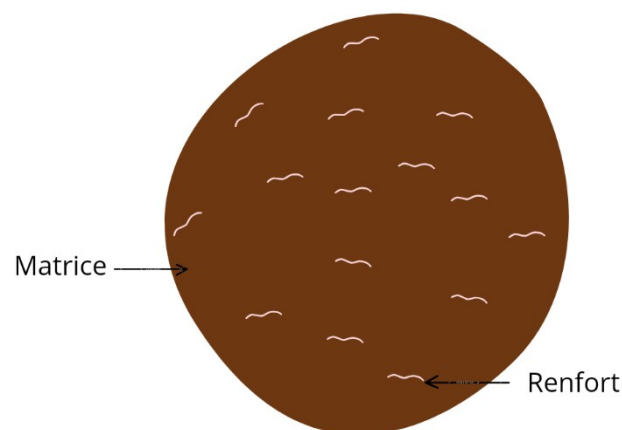
### I.7.1 Définition

Les matériaux composites sont des combinaisons de deux matériaux ou plus, ayant des propriétés améliorées par rapport à chaque composant pris individuellement. Ces matériaux sont généralement non miscibles, ils sont constitués de deux phases : l'une est connue sous le nom de renfort ou d'un matériau de renforcement, tandis que l'autre est la matrice. Le composite est homogène à l'échelle macroscopique et hétérogène à l'échelle microscopique [24].

### I.7.2 Les composants de matériaux composites

Les constituants essentiels des matériaux composites sont la matrice et le renfort.

- **Le renfort** : Agit pour améliorer les propriétés de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres, en différentes quantités.
- **La matrice** : Enveloppe le renfort et assure sa protection.



*Figure I.6 : Représentation Schématique d'un matériau composite*

### I.7.3 Les application de matériaux composite

Les matériaux composites jouent un rôle important dans différents secteurs d'utilisation, tels que l'emballage, l'industrie automobile, les structures légères, le génie civil, l'aviation, la biomédecine, les composants thermomécaniques et l'aérospatiale [24].

## I.8 Plans d'expérience

### I.8.1 Généralités

Actuellement, de nombreux procédés de fabrication ou expérimentaux deviennent de plus en plus complexes en raison de la multiplicité des variables impliquées, rendant leur contrôle intuitif difficile. Les expériences demeurent l'unique moyen de saisir et de modéliser de tels phénomènes complexes. Cependant, leur exécution sans une méthodologie rigoureuse peut conduire à des impasses, telles que des modèles impossibles à ajuster ou des résultats incohérents. Afin de surmonter ces défis, il est impératif de réduire le nombre d'essais nécessaires tout en maintenant la qualité des résultats. C'est là que la méthode des plans d'expériences intervient comme une solution recommandée pour optimiser cette approche. Son objectif essentiel est d'obtenir un maximum d'informations tout en réalisant un minimum d'essais, tout en établissant des liens entre les facteurs influençant le phénomène étudié et la variable considérée. Dans le contexte industriel, où minimiser les essais se traduit par un gain de temps et de productivité, cette approche revêt une importance cruciale. Les entreprises cherchent constamment à atteindre la meilleure qualité au coût le plus bas possible, rendant l'application de la méthode des plans d'expériences indispensable.

CHAPITRE II :

PARTIE EXPÉRIMENTALE

## II.1 Introduction

Cette étude a été réalisée dans le laboratoire de recherche Toxicomed de la faculté de Médecine de l'université ABOU BEKR BELKAID Tlemcen.

## II.2 Matériels et matière premières

### II.2.1. Matériels

- Les verreries

- Cristallisoir
- Bécher (20 mL, 50 mL)
- Fiole (25 mL, 100 mL et 250 mL)
- Pipette (10 mL)
- Mortier
- Éprouvette (10 mL)

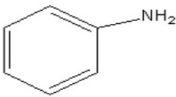
- Appareillage

- Balance analytique
- Spectroscopie UV-Visible
- Centrifugeuse
- Spectroscopie infrarouge
- Agitateur magnétique
- Diffraction des rayons X (DRX)
- pH mètre
- Microscopie électronique à balayage

### II.2.2. Matières premières

- Le monomère aniline

**Tableau I.1** : Les propriétés physico-chimiques du monomère aniline.

<b>Aniline</b>	<b>Formule Brute</b>	$C_6H_7N$
	<b>État Physique</b>	Liquide
	<b>Masse Moléculaire</b>	93,12 g/mol
	<b>Solubilité dans l'eau</b>	35,00 g/L à 20 °C
	<b>Point de fusion</b>	-6,2 °C

- Alginate de sodium

L'alginate de sodium a été utilisé dans la préparation des billes et du film. Le tableau suivant présente leurs propriétés physiques et chimiques.

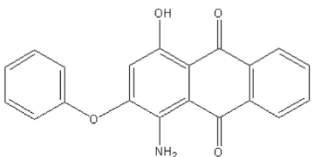
**Tableau I.2** : Propriétés physico-chimiques d'alginate de sodium.

<b>Formules chimiques</b>	$C_6 H_7 Na O_6$
<b>Masse molaires (g/mol)</b>	198,1059
<b>T<sub>f</sub> (°C)</b>	>300
<b>T<sub>eb</sub>(°C)</b>	495,2
<b>Solubilité</b>	Eau

- Le colorant RP

Le Rouge de Palanil (RP) est utilisé comme colorant, dont la formule chimique est : 9,10-anthracènedione, 1-amino-4-hydroxy-2-phénoxy-. Il fait partie des colorants textiles de l'entreprise EATIC, ex-Cotex, de Batna.

**Tableau I.3** : Les caractéristiques du colorant RP.

<b>RP</b>	<b>Formule Brute</b>	$C_{20}H_{13}NO_4$
	<b>État Physique</b>	Solide poudreux
	<b>Odeur</b>	Inodore
	<b>Solubilité</b>	Miscible dans l'eau
	<b>Masse moléculaire</b>	331,34 g/mol
	<b>Stabilité Thermique</b>	Décomposition irréversible à 90°C

- Sépiolite

La sépiolite est un minéral argileux d'origine turque, caractérisée par sa formule chimique générale  $(\text{Mg, Fe})_4 \text{Si}_6 \text{O}_{15} 5 (\text{OH})_2 6 \text{H}_2\text{O}$  et se présentant sous forme d'une poudre solide comme illustré dans **la Figure II.1**



*Figure II.1 : Photographie numérique de la Sépiolite*

- Bentonite

La bentonite, définie par sa formule chimique  $(\text{Na,Ca})_{0.33} (\text{Al,Mg})_2 (\text{Si}_4, \text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , provenant de la région de Maghnia (ouest de l'Algérie, Tlemcen), se présente sous forme d'une poudre fine, comme le montre la **Figure II.2**



*Figure II.2 : Photographie numérique de la Bentonite*

## II.2. Préparation des matériaux adsorbants

### II.2.1. Synthèse de PANI

La synthèse du PANI a été effectuée en combinant deux solutions distinctes. La première solution contient l'oxydant APS avec 10 mL de solution de HCl, tandis que la deuxième est composée de 10 mL d'une solution HCl et du monomère aniline purifié. Après une agitation

d'une heure, les deux solutions sont mélangées puis laissées reposer pendant 24 heures afin de permettre la polymérisation.

Après la polymérisation, une séparation a été réalisée pour récupérer le PANI, suivie d'un lavage avec une solution de NaOH. Le produit final est obtenu par une deuxième séparation. Ce dernier a été séché à l'air libre afin d'obtenir une poudre de PANI.

### II.2.2 Préparation du composite PANI/Sépiolite

Le composite PANI/Sépiolite a été élaboré par polymérisation in situ en combinant deux solutions distinctes. Une solution comprenait 10 mL de solution HCl avec une masse d'oxydant APS, tandis que l'autre solution contenait 1g de sépiolite avec le monomère aniline dans 10 mL de solution HCl. Après agitation pendant 3 heures, les deux solutions ont été mélangées pour amorcer la polymérisation.

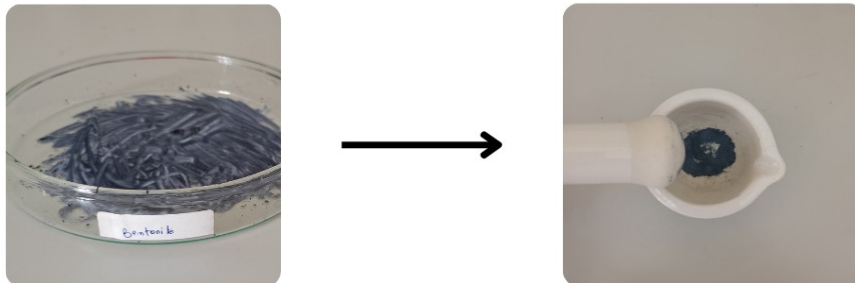
Il convient de noter qu'au bout de quelques minutes, un changement de couleur en vert a été observé. Le mélange a été laissé reposer pendant 24 heures. Après cette période, une séparation de phase a été effectuée, et le produit obtenu a été lavé avec 10 mL de solution NaOH, une deuxième séparation a été réalisée, suivie d'un séchage pendant 24 heures pour obtenir le composite sous forme d'une fine poudre à l'aide d'un mortier.



**Figure II.3** : photographie numérique de Composite PANI/Sépiolite

### II.2.3. Préparation du composite PANI/Bentonite

L'élaboration du composite PANI/Bentonite suit les mêmes étapes que celles décrites précédemment pour le composite PANI/Sépiolite. Le produit final est illustré dans la **Figure II.4**

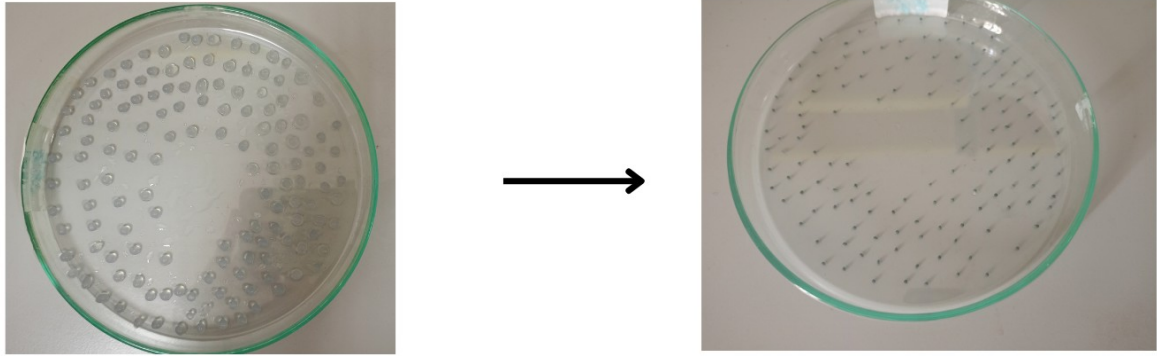


*Figure II.4 : Photographie numérique de Composite PANI/Bentonite*

### II.2.4. Préparation des billes Alg-PANI /Sépiolite

La préparation des billes Alg-PANI/Sépiolite a été effectuée en mélangeant 0,02 g du composite PANI/Sépiolite avec 0,2 g d'alginate dans un volume de 10 mL. Ce mélange a été soumis à une agitation jusqu'à ce que toute la poudre du composite soit dissoute et que le mélange devient visqueux.

Afin de former des billes, une solution d'un réticulant  $\text{CaCl}_2$  a été préparée par un mélange de 2 g de  $\text{CaCl}_2$  avec un volume de 100 mL dans un bécher. Les billes sont formées en utilisant une burette pour régler le débit goutte par goutte, permettant ainsi aux gouttes d'alginate-PANI/Sépiolite de tomber dans le bécher contenant la solution de  $\text{CaCl}_2$  réticulant. Une fois les billes formées, elles sont ensuite filtrées et lavées avec de l'eau distillée, puis laissées à sécher.



**Figure II.5 :** Photographies numériques des billes Alg-PANI/Sépiolite-composite avant et après séchage

### II.2.5. Préparation de film Alg-PANI/Sépiolite

Deux solutions ont été préparées ,dans la première, 0,1 g du PANI/Sépiolite a été dissous dans 10 mL d'eau distillée et agité pendant 24 heures. Dans la seconde solution, 1 g d'alginate a été dissous dans 100 mL d'eau distillée et agité pendant 1 heure. Les deux solutions ont été combinées et agitées pendant 4 heures avec l'ajout d'une goutte de glycérol afin de rendre le film plus flexible.

Une fois le temps d'agitation terminé, le mélange a été transféré dans une boîte de petri et placé à l'étuve à une température de 40°C.



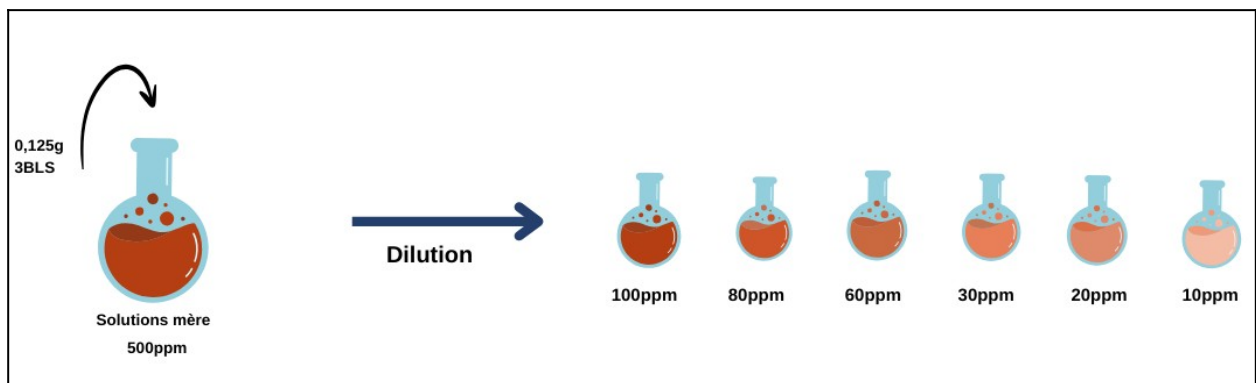
**Figure II.6 :** Photographies numériques de film Alg-PANI/Sépiolite avant et après séchage

Après le séchage, le film a été rincé avec une solution de réticulation  $\text{CaCl}_2$  et laissé dans cette solution pendant un certain temps, par la suite le film a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de la solution de puis placé à l'étuve pour la deuxième fois.

## II.3. L'adsorption du colorant

### II.3.1. Préparation des solutions étalons

Une solution mère de colorant de concentration 500 ppm est préparée en dissolvant une masse de 0,125g de colorant dans une fiole de 250 mL. Des dilutions de cette solution mère sont réalisées pour obtenir des solutions filles de concentrations variées, notamment 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 60 ppm, 80 ppm et 100 ppm. Ces solutions ont été soumises à une analyse par spectroscopie UV-visible afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale du colorant.

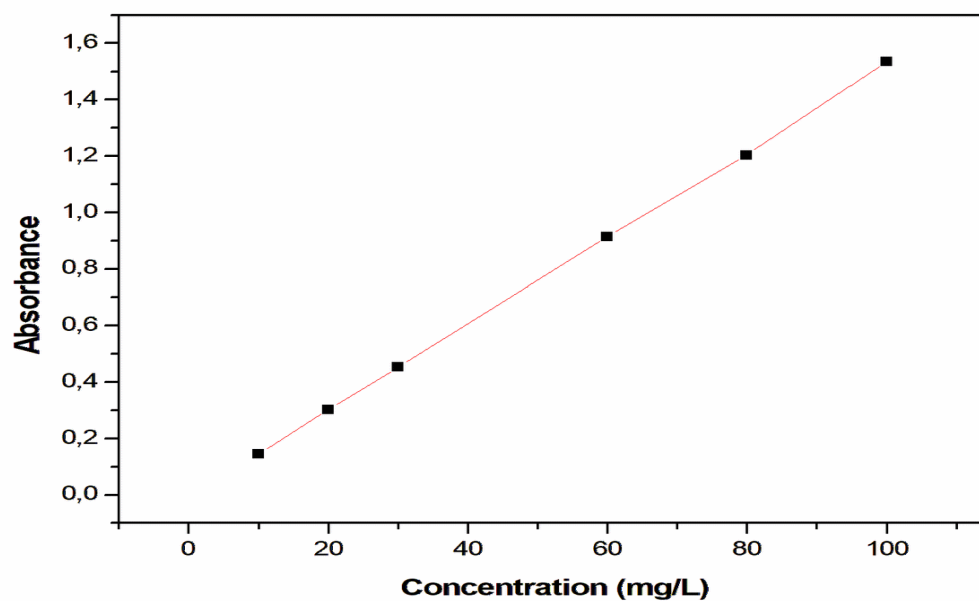


*Figure II.7 : Préparation des solutions étalons*

### II.3.2. Détermination la longueur d'onde maximale du colorant

La longueur d'onde maximale a été déterminée à 470 nm par l'analyse UV-visible.

L'absorbance de chaque concentration a été mesurée, afin d'établir la courbe d'étalonnage présentée dans la **Figure II.8**.

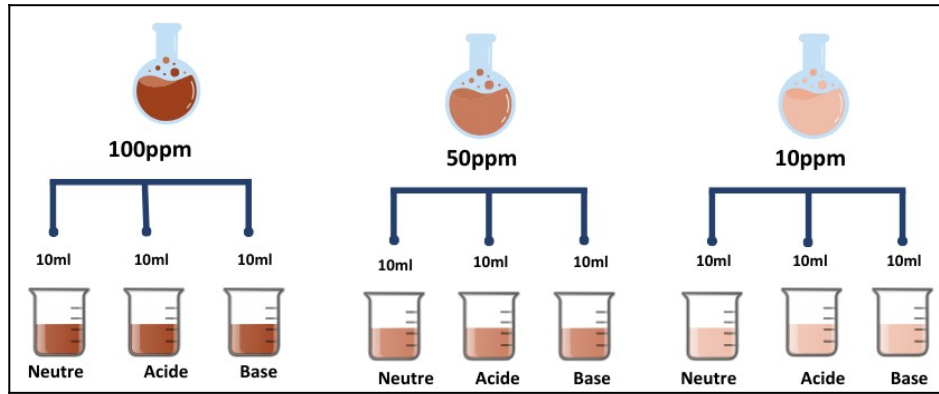


*Figure II.8 : Courbe d'étalonnage du RP à  $\lambda = 470 \text{ nm}$*

### II.3.3. Adsorption du RP par les matériaux

#### ❖ PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite

Afin d'étudier l'adsorption du colorant, trois solutions de concentrations différentes (10 ppm, 50 ppm et 100 ppm) ont été préparées. Pour chaque concentration, 10 mL de solution ont été prélevés et le pH de milieu a été ajusté à 2 (milieu acide), 7 (milieu neutre) et 10 (milieu basique). Ce changement de pH visait à déterminer le milieu et la concentration d'adsorption les plus optimaux.



**Figure II.9 :** la préparation des solutions adsorbats

Deux adsorbants ont été testés dans cette étude d'adsorption du colorant : le composite PANI/Sépiolite, le composite PANI/Bentonite. Pour chaque adsorbant, une solution a été préparée en dissolvant 0,01 g de l'adsorbant dans 10 mL de solution de colorant à différentes concentrations (10 ppm, 50 ppm et 100 ppm) et dans différents milieux (acide, neutre et basique). Les solutions ont été agitées pendant 1 heure, centrifugées pour séparer les deux phases. L'absorbance de chaque solution préparée a été mesurée par spectroscopie UV-visible afin de déterminer la quantité de colorant adsorbé par chaque adsorbant dans chaque condition expérimentale, en utilisant l'équation suivante :

$$q_{ads} \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{c_i - c_e}{m} \times V \quad (II.1)$$

Le pourcentage d'adsorption a été calculé par l'équation suivante :

$$Adsorption (\%) = \frac{c_i - c_e}{c_i} \times 100 \quad (II.2)$$

Avec :

$q_{ads}$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L) ;

$V$  : volume de la solution (L),

$m$  : masse d'adsorbant (g).

#### ❖ **PANI/Sépiolite**

Une expérience d'adsorption a été réalisée en utilisant le composite PANI/Sépiolite, avec une solution de colorant RP à une concentration de 20 ppm, dans un milieu acide de pH=2, et une dose d'adsorbant PANI/Sépiolite de 0,010 g, suivie une agitation pendant 60 min, la solution a été centrifugée puis analysée par UV-Visible afin de calculer le pourcentage d'adsorption.

#### ❖ **Film Alg-PANI/Sépiolite**

Les mêmes conditions d'adsorption que celles utilisées pour le PANI/Sépiolite ont été appliquées au film, Cependant, le temps d'agitation a été réalisé à 3 jours, et analysé par UV-Visible.

#### ❖ **Les billes Alg-PANI/Sépiolite**

La même préparation a été effectuée pour adsorber le colorant RP à l'aide des billes Alg-PANI/Sépiolite, sous une agitation de 3 jours, puis analysée par UV-Visible.

### II.3.4. Adsorption du RP par les PANI/Sépiolite

Les conditions d'adsorption, telles que la durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, le pH du milieu, la concentration de la solution colorée et la dose d'adsorbant, vont impacter le phénomène d'adsorption. Pour cela, des tests ont été réalisés, comprenant l'étude de la cinétique, du pH, de la dose et de la concentration dans le processus d'adsorption du colorant par le composite PANI/Sépiolite. Pour évaluer la cinétique, neuf solutions de colorant ont été préparées dans un milieu acide à pH=2, avec des temps de contact variés, suivis d'une centrifugation et d'une analyse UV-Visible. Le pH a été examiné en préparant quatre solutions de colorant dans des milieux de pH différents (2, 5, 10 et 11), puis centrifugées et analysées pour déterminer le pH optimal d'adsorption. Pour étudier l'impact de la dose, quatre doses d'adsorbant ont été testées (1 g/L, 0,5 g/L, 1,5 g/L et 2 g/L) dans des solutions de colorant, puis centrifugées et analysées. Enfin, l'effet de la concentration a été examiné en préparant des solutions de colorant à différentes concentrations (10, 30, 50, 80 et 100 ppm) dans un milieu acide contenant le composite PANI/Sépiolite, suivies d'une centrifugation et d'une analyse par spectroscopie UV-Visible.

### II.3.5 Optimisation de l'adsorption du RP sur le composite PANI/Sépiolite

La méthodologie de la surface de réponse (RSM) vise à optimiser les conditions expérimentales en combinant plusieurs paramètres à l'aide de méthodes statistiques et mathématiques. Son objectif principal est de déterminer les conditions expérimentales idéales pour améliorer les performances d'un matériau. A ce titre, le plan de Box-Behnken a été sélectionné pour cette étude. Ce plan est conçu pour incorporer au moins trois facteurs (continus ou numériques) et propose trois niveaux de facteurs : un niveau supérieur (codé -1), un niveau inférieur (codé +1) et un niveau central (codé 0).

Les trois variables choisies pour la conception expérimentale étaient le pH, la dose du composite PANI/Sépiolite et la concentration initiale en RP. Afin d'optimiser ces paramètres et d'étudier leur effet ainsi que leurs interactions sur le pourcentage d'adsorption, nous avons mis en œuvre un plan de Box-Behnken comprenant 15 expériences réparties en 8 points factoriels, 4 points axiaux et 3 répétitions centrales.

La délimitation appropriée des intervalles de variation des paramètres est une étape cruciale pour la création d'un modèle précis décrivant de manière exhaustive le processus étudié. Par conséquent, nous avons sélectionné une plage expérimentale pour chaque paramètre, comme indiqué dans le **Tableau II.4**, avec une fourchette de pH ( $X_1$ ) allant de 2 à 10, une plage de 0,005 à 0,015 g pour la dose d'adsorbant ( $X_2$ ), et une gamme de 150 à 250 mg/L pour la concentration initiale du colorant ( $X_3$ ).

**Tableau II.4** : Matrice des variables indépendantes et de leurs niveaux codés d'adsorption de RP par le composite PANI/Sépiolite.

Facteurs		Niveaux		
		Haut (-1)	Milieu (0)	Elevé (+1)
$X_1$	pH	2	6	10
$X_2$	Dose, g	0,005	0,01	0,015
$X_3$	Concentration initiale, mg/L	20	50	100

Une équation quadratique utilisant l'équation polynomiale du second degré a également été développée pour décrire la corrélation entre la réponse et les variables sélectionnées, définies comme suit :

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 \quad (\text{II.3})$$

Avec

Y représente la variable réponse ou la grandeur d'intérêt, mesurée pendant l'expérimentation avec une précision déterminée.  $X_i$  correspond au niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour chaque essai, une valeur connue avec précision. Les coefficients  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ij}$ ,  $a_{ii}$  constituent les paramètres du modèle mathématique préalablement adopté. Leur valeur n'est pas initialement connue et doit être calculée à partir des résultats expérimentaux. Le coefficient  $a_0$  représente systématiquement la moyenne des réponses mesurées y des n expériences du plan.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

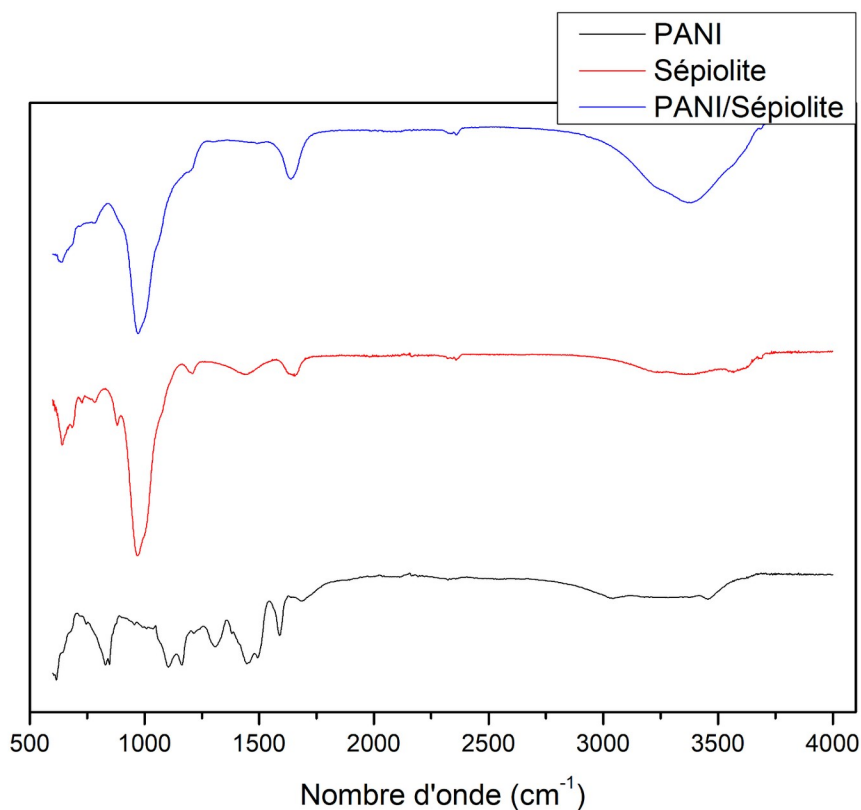
### III.1 Introduction

En raison de l'augmentation de l'utilisation des colorants par l'industrie textile, ceux-ci représentent une source majeure de pollution, étant toxiques pour l'environnement et la santé humaine. Par conséquent, plusieurs études ont été menées pour éliminer ces polluants par adsorption. Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation des matériaux adsorbants, conçus dans le but d'évaluer leur capacité à adsorber le colorant textile RP. Les paramètres examinés comprennent la concentration de l'adsorbat, le pH du milieu réactionnel, et la dose de l'adsorbant.

### III.2 Analyse infrarouge des matériaux adsorbants

#### Composite PANI/Sépiolite

Les spectres infrarouges de PANI, la sépiolite et composite PANI/Sépiolite sont illustrés dans la **Figure III.1**



**Figure III.1** : Analyse FTIR de PANI, Sépiolite et PANI/Sépiolite

Dans le spectre FTIR du PANI, on observe les pics caractéristiques suivants :

- Un pic intense à  $829\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique à des anneaux aromatiques para-substitués ;
- Deux pics intenses à  $1164\text{ cm}^{-1}$  et  $619\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux mouvements de flexion C-H dans le plan et hors du plan des cycles benzoïques;
- Un pic à  $1164\text{ cm}^{-1}$  est également attribué à l'absorption de la vibration  $[\text{N}=\text{Q}=\text{N}]$  ;
- Un pic à  $1309\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement C-N du polymère;
- L'intervalle entre  $[1446-1592]\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C=C des composés aromatiques ;
- L'intervalle entre  $[1592-1699]\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la flexion N-H ;
- La bande  $[3039-3460]\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement des N-H ;

Ces résultats sont en accord avec la littérature [4].

Dans le spectre de la sépiolite, on remarque les pics suivants :

- Un pic à  $3680\text{ cm}^{-1}$  est dû aux groupes OH dans la couche octaédrique ;
- Un pic intense à  $969\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de flexion de la liaison Si-O ;
- Un pic à  $641\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de flexion du Mg-OH.
- Les résultats obtenus sont conformes à ceux mentionnés dans les études [3].

Le spectre de PANI/Sépiolite présente des pics similaires à ceux de la sépiolite.

- On observe une bande large à  $3378\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyles ;
- Un pic à  $1637\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux modes d'étirement quinoïdes et benzoïdes du PANI ;
- Un pic à  $972\text{ cm}^{-1}$ , lié à la vibration de flexion de la liaison Si-O, devient plus intense que dans le spectre de la sépiolite ;
- Un pic à  $635\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de flexion du Mg-OH.

Ces résultats sont conformes avec la littérature [25].

### Composite PANI/Bentonite

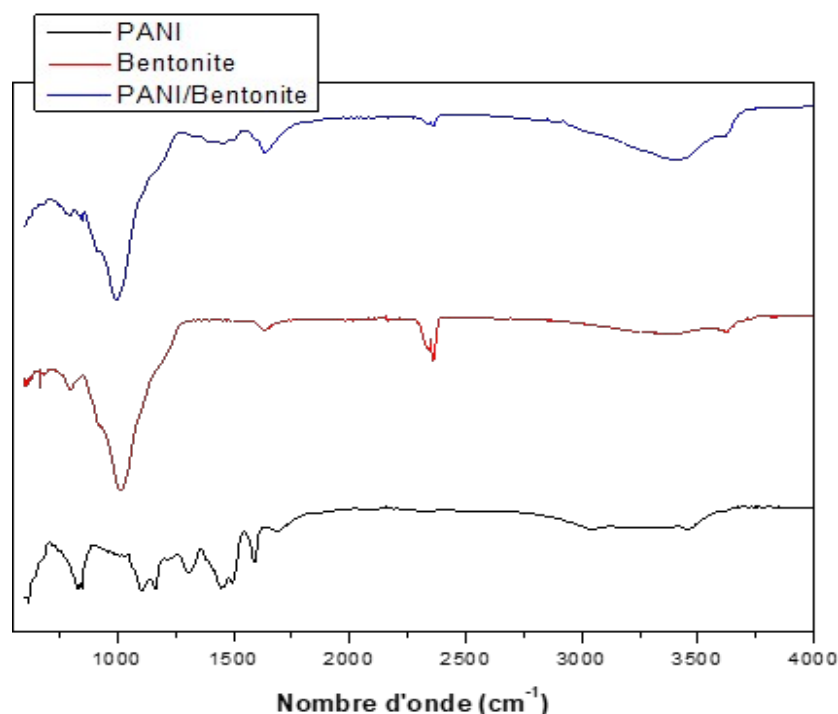
La **Figure III.2** présente les spectres infrarouges de PANI, de la bentonite et de composite PANI/Bentonite.

Les pics caractéristiques de la PANI ont été représentés précédemment dans la **Figure III.1**

Le spectre de la bentonite est caractérisé par les pics suivants :

- Un pic correspondant aux vibrations d'élongation du groupe OH situé à  $3633\text{ cm}^{-1}$  ;
- Un pic de vibration de déformation de l'eau adsorbée, localisé à  $1628\text{ cm}^{-1}$  ;
- Un pic intense observé à  $1014\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de valence du Si-O-Si ;
- Des pics à  $929$ ,  $800$  et  $668\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de déformation des groupes Al-Al-OH, Al-Mg-OH et Al-O-Si.

Les résultats obtenus sont conformes à ceux mentionnés dans les études [26].



**Figure III.2 :** Analyse FTIR de PANI, bentonite et PANI /bentonite

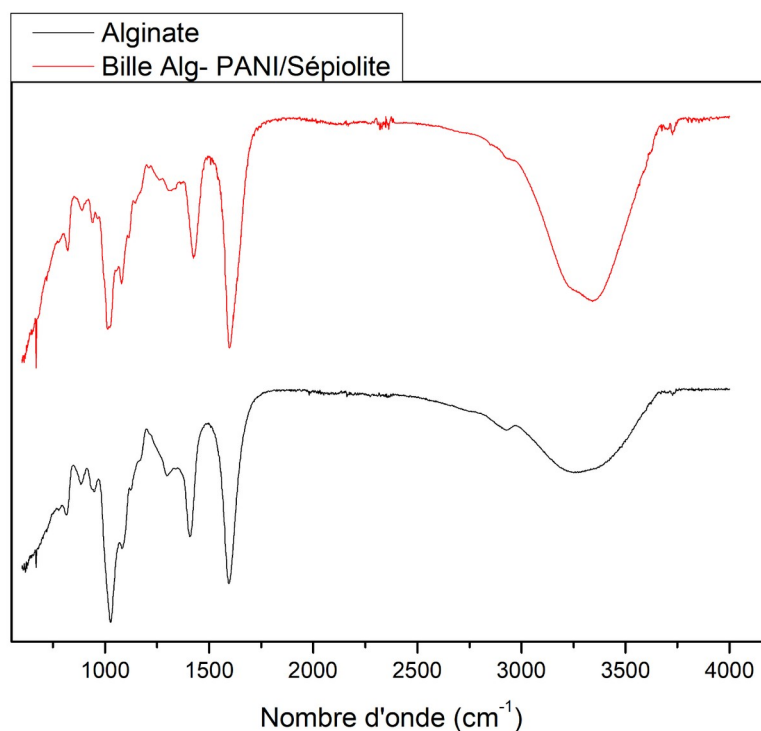
D'autre part, l'analyse du spectre de PANI /bentonite présente les pics caractéristiques suivants :

- Une bande d'absorption plus intense à  $3378\text{ cm}^{-1}$  par rapport à la bentonite, attribuable à la présence d'amine aromatique ;
- Un pic à  $1637\text{ cm}^{-1}$  attribué aux groupes carbonyle C=C ;
- Les pics à  $972$  et  $635\text{ cm}^{-1}$ , attribués respectivement aux vibrations d'étirement des liaisons Si-O-Si et aux modes de déformation des groupes –OH.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [27].

### Les billes Alg –PANI /sépiolite

Les spectres infrarouges d'alginate de sodium, PANI/Sépiolite et les billes Alg – PANI/Sépiolite sont illustrés dans la **Figure III.3**.



**Figure III.3 :** Analyse FTIR de l'alginate de sodium et des billes Alg-PANI/Sépiolite

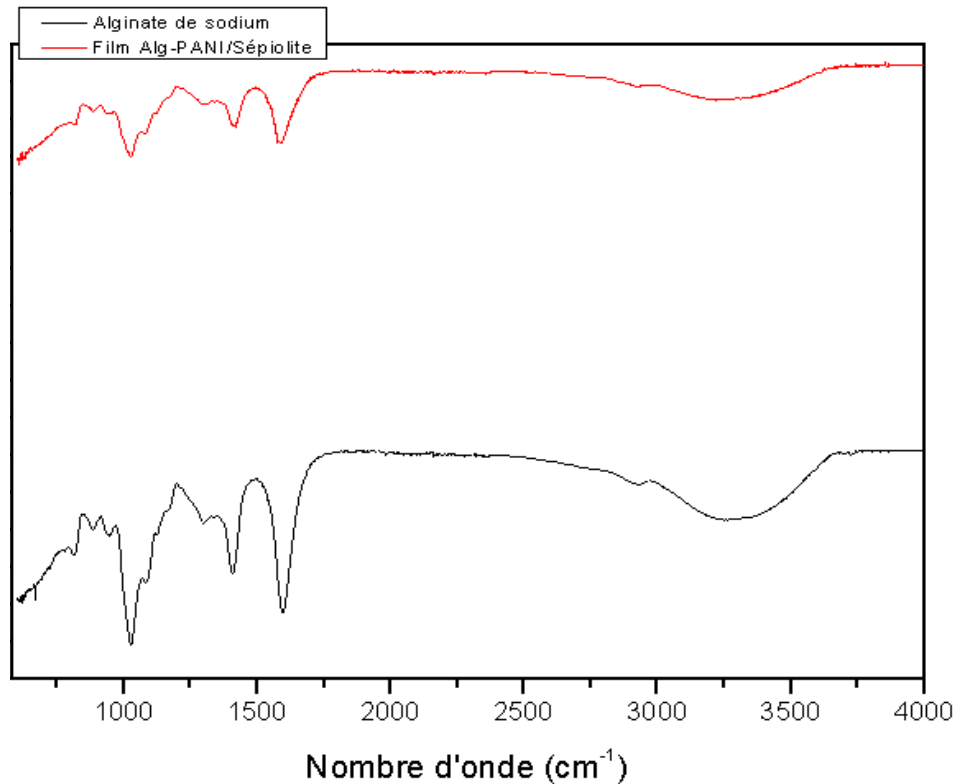
Le spectre de l'alginate de sodium présente les pics caractéristiques suivants [28] :

- Une bande large dans la région de  $[3500-3141]$   $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations des groupes OH ;
- Deux pics à 1596 et 1412  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant respectivement aux vibrations asymétriques et symétriques des groupes  $\text{COO}^{-}$  ;
- Un pic à 1297  $\text{cm}^{-1}$ , attribué à la vibration du squelette moléculaire ;
- Deux pics à 1081 et 1026  $\text{cm}^{-1}$ , représentant respectivement les vibrations asymétriques de groupe  $\text{C-O-C}$ .

Le spectre des billes Alg-PANI/Sépiolite est très similaire à celui de l'alginate, avec tous les pics d'absorption correspondants présents. On remarque notamment que la bande située entre 3500 et 3141  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations des groupes OH, est plus intense que celle du spectre de l'alginate de sodium. Cette intensification est probablement due à des interactions.

#### **Film Alg – PANI /sépiolite**

Les spectres infrarouges de l'alginate de sodium et du film Alg-PANI/Sépiolite sont représentés dans la **Figure III.4**, une similitude est observée entre les deux spectres, le film présentant les mêmes pics que l'alginate. On attribue ces pics, qui se situent autour de 3241, 1592, 1419 et 1024  $\text{cm}^{-1}$  aux groupes OH,  $\text{COO}^{-}$  (asymétrique),  $\text{COO}^{-}$  (symétrique) et à la vibration asymétrique du groupe C–O–C.



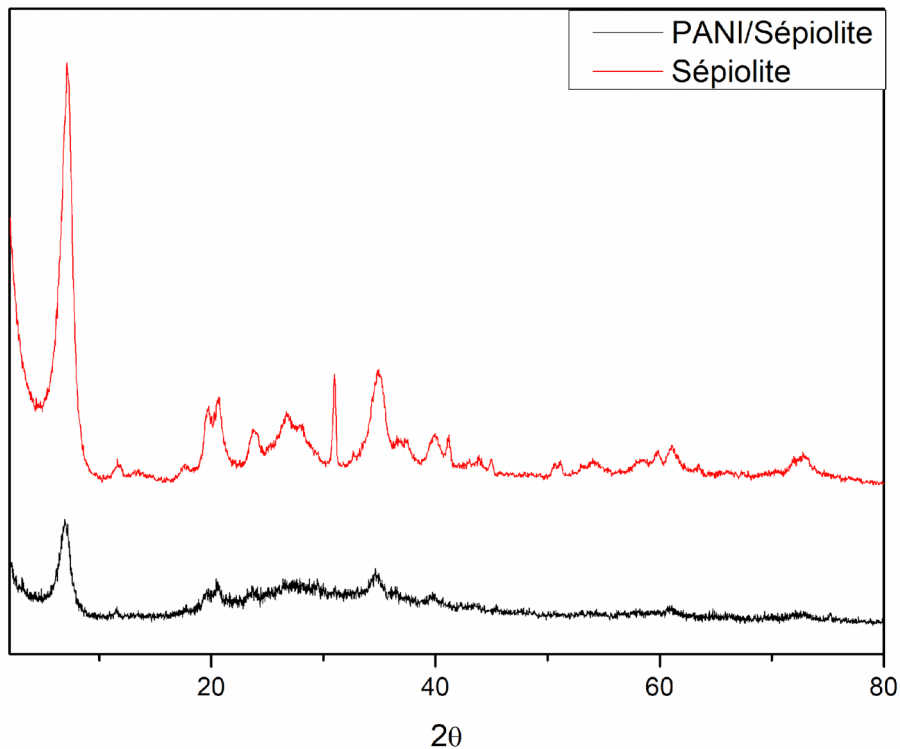
**Figure III.4 :** Analyse FTIR d'Alginate de sodium et de film Alg-PANI/Sépiolite

Cependant, il est remarquable que l'intensité de ces pics diminue par rapport à celle de l'alginate de sodium en raison des interactions.

### III.3 Analyse DRX des matériaux adsorbants

#### Composite PANI/Sépiolite

Les diagrammes de diffraction des rayons X de Sépiolite et PANI/Sépiolite sont représentés dans la **Figure III.5**.



**Figure III.5 :** *Diffractogramme des rayons X de composite PANI/Sépiolite*

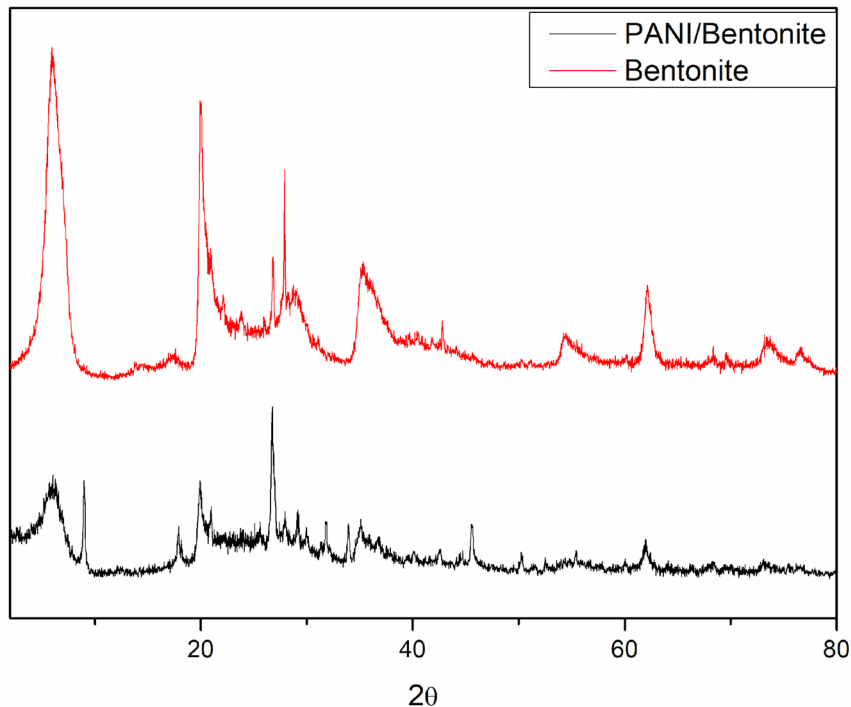
Le diffractogramme du composite PANI/Sépiolite met en évidence cinq pics distincts, dont un pic élevé à  $(7.22^\circ, d_{110}=1,224 \text{ nm})$ , ainsi que d'autres pics à  $20.05^\circ$ ,  $39.62^\circ$ ,  $61.2^\circ$  et  $72.78^\circ$  en plus. Le diffractogramme de la sépiolite, qui comporte 23 pics avec le pic le plus élevé à  $2\theta=7.19^\circ$ , semble correspondre à l'espacement des couches  $d_{110} = 1,24 \text{ nm}$ , comme le montrent les pics à  $20,75^\circ$  et  $37,6^\circ$ , ce qui suggère la présence de quartz [25]. Il convient de souligner que la présence de polyaniline entraîne l'absence de certains pics dans le diffractogramme du composite PANI/Sépiolite.

### Composite PANI/Bentonite

Le diagramme de diffraction des rayons X du bentonite et composite PANI/ bentonite sont illustrés dans la **Figure III.6**.

La bentonite a été analysée par diffraction des rayons X (DRX) et a montré des pics caractéristiques à  $2\theta = 6,03^\circ$ ,  $d((001)) = 14,66 \text{ \AA}$  et à  $2\theta = 20,03^\circ$ ,  $d((105)) = 4,42 \text{ \AA}$ .  $2\theta =$

35,44°,  $d = 2,53 \text{ \AA}$ ) et  $2\theta = 54,41^\circ$ ,  $d = 1,68 \text{ \AA}$ . Il a également été observé des pics attribués à des impuretés, tels que du quartz à ( $d = 3,31 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 26,89^\circ$ ) et de la calcite à ( $d = 3,15 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 28,27^\circ$ ). Ces résultats sont en accord avec ceux mentionnés dans la littérature [5].



*Figure III.6 : Diffractogramme des rayons X de composite PANI/Bentonite*

Dans le diffractogramme du composite PANI/Bentonite on observe neuf pics caractéristiques, à diverses positions angulaires, tels que  $2\theta = 8,98^\circ$ ;  $19,90^\circ$ ;  $27,94^\circ$ ;  $29,20^\circ$ ;  $35,03^\circ$ ;  $45,55^\circ$ ;  $50,22^\circ$  et  $62,01^\circ$ . Remarquablement, on note un déplacement de ces pics par rapport à la bentonite, ce qui est attribuable à la présence de PANI et à leur interaction avec la bentonite.

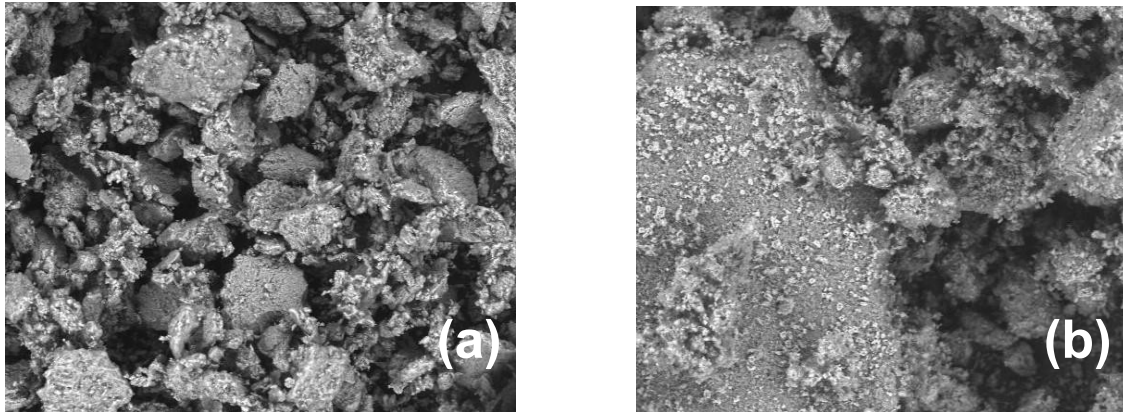
### **Les billes Alg-PANI/Sépiolite et film Alg-PANI/Sépiolite**

L'analyse DRX des billes et du film Alg-PANI/Sépiolite révèle la présence de pics cristallins correspondant au composite PANI/Sépiolite (**Figure III.5**).

### III.4 Analyse MEB des matériaux adsorbants

#### Composite PANI/Sépiolite

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'observer la morphologie de surface de PANI/Sépiolite. Les images de sépiolite et composite PANI/Sépiolite avec le grossissement de  $200 \times$  ont été illustrées dans la **Figure III.7** (a) et **III.7** (b) respectivement.



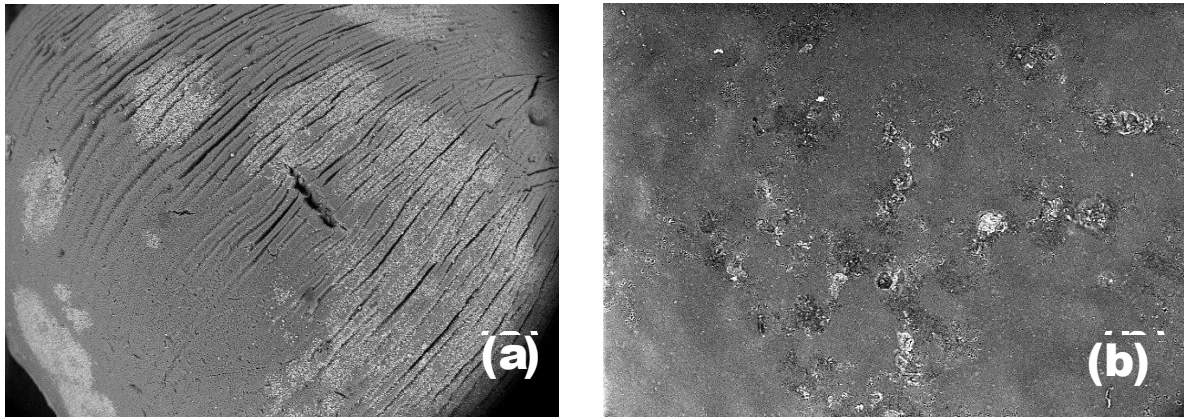
*Figure III.7 : Images MEB (a) : Sépiolite pur (b) : Composite PANI/Sépiolite*

Le microscope électronique à balayage (MEB) montre une différence entre la surface de la sépiolite (a) et celle du composite PANI/Sépiolite (b). Le composite présente une surface différente de celle de la sépiolite, avec des agglomérats en surface, ce qui peut être expliqué par la présence de PANI dans le composite.

#### Les billes Alg –PANI/Sépiolite et le film Alg –PANI/Sépiolite

La morphologie de surface des billes Alg - PANI/Sépiolite et le film Alg-PANI/Sépiolite été visualisée grâce à la microscopie électronique à balayage (MEB) avec le grossissement de  $200 \times$  comme illustré dans la **Figure III. 8.**(a) et,(b) respectivement

L'image MEB des billes Alg-PANI/Sépiolite (a) illustre une forme sphérique à ce à ce grossissement, contenant des zones avec des arêtes à cause de séchage.



**Figure III.8 :** Images MEB (a): Les billes Alg –PANI/Sépiolite, (b) : Film Alg-PANI/Sépiolite

La morphologie du film Alg-PANI/Sépiolite est illustrée par l'image (b), qui présente une surface lisse, indéterminée, avec des zones agglomérées en forme d'agrégats blancs.

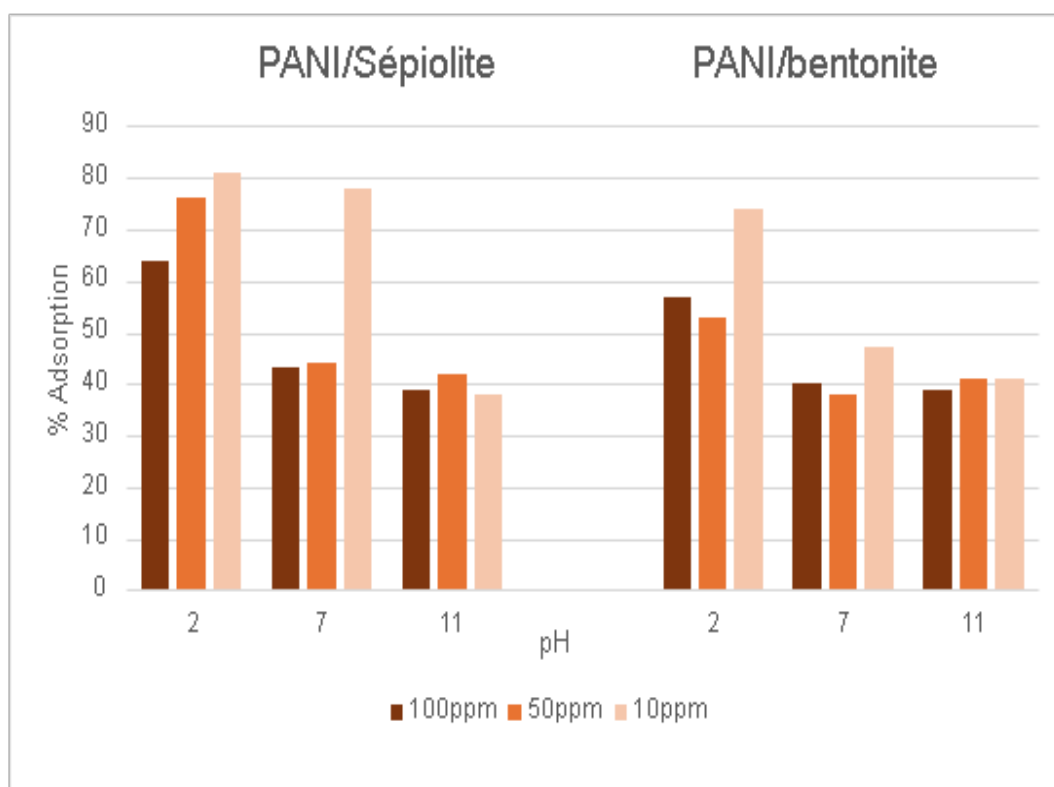
### III.5 Adsorption du RP par les matériaux

#### III.5.1 Choix d'un adsorbant

##### ❖ PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite

Plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés dans différentes conditions afin de déterminer le composite le plus efficace entre PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite afin d'adsorber le colorant RP, tels que le pH et la concentration d'adsorbat. Les résultats illustrés dans la **Figure III.9**.

Les résultats montrent que l'adsorption du colorant par le composite PANI/Sépiolite dans un milieu acide pH=2, à une concentration de 50 ppm, est plus élevée que de PANI/Bentonite. En effet, nous suivrons notre étude avec le composite PANI/Sépiolite.



**Figure III.9 :** Pourcentage d'adsorption du RP par les deux composites PANI/Sépiolite et PANI/Bentonite

❖ **PANI/Sépiolite, billes Alg-PANI/Sépiolite et film Alg-PANI/Sépiolite**

On observe que pour le composite PANI/Sépiolite, la couleur du colorant devient claire après 60 min, tandis que pour les billes, on observe une dégradation de la couleur après 3 jours. De même, pour le film, la couleur de la solution contenant le film est transparente, ce qui est dû à l'adsorption totale. Ces observations sont illustrées dans la **Figure III.10**.



**Figure III.10** : Photographie numérique pour chaque adsorbant avant l'adsorption et après l'adsorption

**Tableau III.1** : Pourcentage d'adsorption du RP par PANI/Sépiolite, le film Alg-PANI/Sépiolite et les billes Alg-PANI/Sépiolite

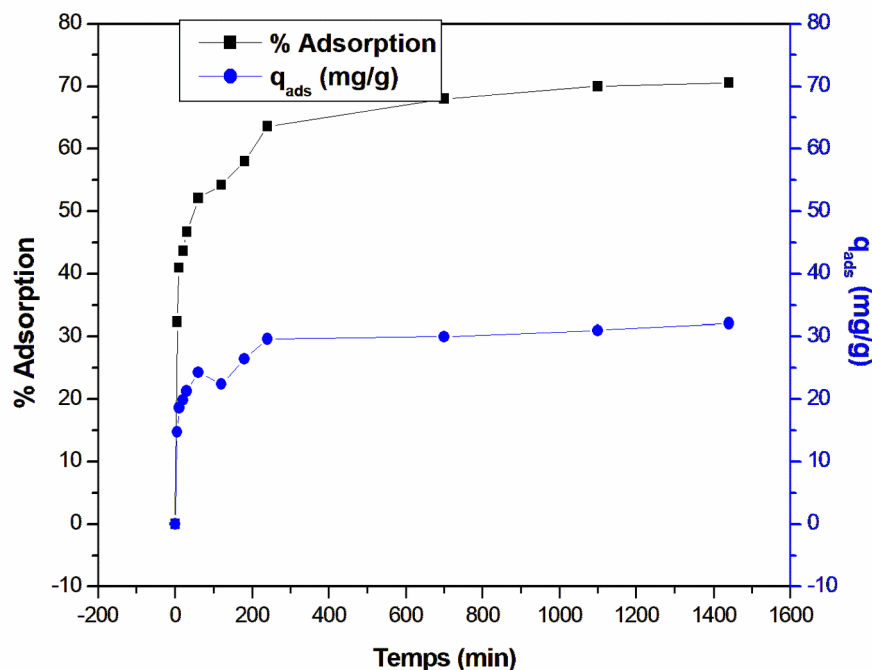
Les matériaux	Temps d'adsorption	%Adsorption
PANI/Sépiolite	60 min	88%
Les billes Alg-PANI/Sépiolite	3 jours	91%
Film Alg-PANI/Sépiolite	3 jours	100%

D'après les résultats des tests d'adsorption pour trois types de matériaux composite PANI/Sépiolite, Film Alg-PANI/Sépiolite et des billes, présentés dans le **Tableau III.1**, on observe que pour le composite PANI/Sépiolite présente une capacité d'adsorption élevée, atteignant 88% d'adsorption du colorant RP en 60 min seulement. Cela est dû au contact direct entre l'adsorbant et l'adsorbat. Par conséquent, le temps nécessaire pour l'adsorption est moindre par rapport au film Alg-PANI/Sépiolite et aux billes.

Après ces expériences d'adsorption avec le composite PANI/Sépiolite, le film Alg-PANI/Sépiolite et les billes, le composite PAN/Sépiolite a été sélectionné comme adsorbant afin d'étudier les effets de l'adsorption du colorant RP.

### III.5.2 Effet du temps de contact sur l'adsorption du RP

Pour améliorer l'efficacité de PANI/Sépiolite dans l'adsorption du RP, nous avons examiné l'influence de la durée de contact entre l'adsorbant et la solution colorée sur le taux et la quantité d'adsorption, comme présenté dans la **Figure III.11**.



**Figure III.11** : Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption du RP

D'après cette figure, on observe une augmentation rapide des quantités et du pourcentage d'adsorption du colorant RP au cours des premières minutes, en raison de la disponibilité des

sites d'adsorption vacants [4]. Après un certain temps, la plupart des sites d'adsorption sont occupés par le RP, entraînant un ralentissement de la vitesse d'adsorption.

En effet, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est de 180 minutes.

### III.5.3 Effet du pH sur l'adsorption du RP

En général, le pH de la solution aqueuse joue un rôle important dans le contrôle du processus d'adsorption. Les charges de surface des groupes fonctionnels de surface, qui interagissent avec les molécules des colorants, peuvent être protonées ou déprotonées en fonction des valeurs de pH. Par conséquent, nous avons examiné l'impact du pH sur l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite dans une gamme de pH allant de 2 à 11, comme le montre le **Tableau III.2**.

**Tableau III.2** : Influence du pH sur la capacité d'adsorption du RP par PANI/Sépiolite.

pH	2,52	5,06	10,95	11,39
Adsorption (%)	58,20	36,07	35,50	31,17
$q_{ads}$ (mg/g)	26,51	16,43	16,17	14,20

Le **Tableau III.2** montre que l'influence du pH sur la rétention du RP par PANI/Sépiolite. Elle indique que le pourcentage et la quantité d'adsorption diminuent à mesure que le pH augmente. Lorsque le pH varie de 2 à 11, l'efficacité d'adsorption du RP passe de 58 % à 31 %. Selon ces résultats, l'adsorption du colorant est influencée par la surface de l'adsorbant.

En présence d'un pH faible, la surface de PANI/Sépiolite présente une charge positive, ce qui entraîne une augmentation des attractions électrostatiques entre les anions du RP, qui sont chargés négativement, et les sites actifs positifs de PANI/Sépiolite, augmentant ainsi l'adsorption du colorant RP.

### III.5.4 Effet de la concentration sur l'adsorption du RP

Afin d'optimiser les performances de PANI/Sépiolite pour l'adsorption du RP, nous avons étudié l'effet de la concentration de la solution colorée sur le pourcentage et la quantité d'adsorption, comme illustré dans le **Tableau III.3**.

**Tableau III.3** : Influence de la concentration sur la quantité et le pourcentage d'adsorption du RP par PANI/ sépiolite.

Concentration	10	30	50	80	100
Adsorption (%)	85,61	79,09	50,42	44,43	43,045
$q_{ads}$ (mg/g)	8,176	21,79	24,02	32,92	32,27

Le **Tableau III.3** montre la variation de la quantité adsorbée du RP en milligrammes par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration en milligrammes par litre (ppm) pour le PANI/Sépiolite.

La quantité d'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant, en raison de la force motrice du transfert de masse à des concentrations initiales élevées [29]. En revanche, le pourcentage d'adsorption du RP diminue, probablement à cause de la saturation ou de l'occupation des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.

### III.5.5 Effet de la dose sur l'adsorption du RP

Afin d'optimiser les performances de PANI/Sépiolite dans l'adsorption du RP nous avons examiné l'impact de la dose de composite PANI/Sépiolite sur le pourcentage et la quantité d'adsorption du colorant comme le montre le **Tableau III.4**.

**Tableau III.4** : Influence de la dose d'adsorbant sur la quantité et le pourcentage d'adsorption du RP.

Dose (g)	0,005	0.010	0.015	0.02
Adsorption (%)	36,50	42,37	72,05	71,11
$q_{ads}$ (mg/g)	30,1	18,05	19,80	14,66

Dans le **Tableau III.4**, on peut observer que le pourcentage d'adsorption du RP augmente en fonction de la quantité d'adsorbant PANI/Sépiolite. Cela s'explique par l'augmentation de la surface disponible et la présence de plus de sites actifs pour l'adsorption. Cependant, à partir d'une dose de 0,015g de PANI/Sépiolite, le pourcentage d'adsorption se stabilise, indiquant que l'équilibre d'adsorption a été atteint. Ce résultat montre que, pour de petites doses, les sites de surface disponibles étaient suffisamment couverts par les molécules de colorant en solution.

Après les expériences d'adsorption, le composite PAN/Sépiolite a été choisi comme l'adsorbant pour une étude plus approfondie afin de déterminer les paramètres optimaux. Cela a été réalisé en utilisant un plan d'expérience.

## III.6 Plan d'expérience

### III.6.1 Réalisation des expériences

L'optimisation des conditions opératoires pour l'adsorption du RP a été conduite en utilisant le logiciel Design Expert® (Version d'essai 13.0.1) conjointement avec la méthodologie de la surface de réponse (RSM). Nous avons spécifiquement employé le plan de Box-Behnken, un schéma expérimental à trois niveaux et trois facteurs, choisi en fonction de la littérature existante et des caractéristiques de l'adsorption. Ce plan est approprié pour l'analyse de la surface de réponse quadratique et des modèles polynomiaux du second ordre, permettant une optimisation efficace avec un nombre minimal d'essais (15 essais, comprenant 3 points centraux répliqués). Une équation quadratique dérivée du logiciel a été utilisée pour représenter la relation non linéaire entre les variables d'adsorption.

Le **tableau III.5** présente la corrélation entre les données expérimentales de l'adsorption du RP par le composite PANI/Sépiolite et les variables, à la fois codées et réelles, où  $X_1$  correspond au pH,  $X_2$  à la quantité d'adsorbant utilisée et  $X_3$  à la concentration initiale du colorant.

**Tableau III.5 :** Résultats expérimentaux de l'adsorption de RP par le composite PANI/Sépiolite.

	Valeurs codées				Valeurs réelles		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$pH$	$Dose$ (g)	$C$ (mg/L)	$\% d'ads$
1	-1	-1	0	2	0,005	50	38,9
2	1	-1	0	10	0,005	50	15,4
3	-1	1	0	2	0,015	50	60,2
4	1	1	0	10	0,015	50	24,7
5	-1	0	-1	2	0,01	20	85,6
6	1	0	-1	10	0,01	20	36,6
7	-1	0	1	2	0,01	100	42,3
8	1	0	1	10	0,01	100	22,3
9	0	-1	-1	6	0,005	20	48,7
10	0	1	-1	6	0,015	20	63,1
11	0	-1	1	6	0,005	100	17,3
12	0	1	1	6	0,015	100	31,8
13	0	0	0	6	0,01	50	41,8
14	0	0	0	6	0,01	50	42,4
15	0	0	0	6	0,01	50	42,6

### III.6.2 Analyse de la variance

Le **Tableau III.6** expose les résultats de l'analyse de variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit. La pertinence des coefficients de régression dans l'équation du modèle a été évaluée en examinant les valeurs de P et de F, permettant ainsi de déterminer la signification statistique des résultats calculés.

**Tableau III.6** : Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle de surface de réponse quadratique réduit.

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Moyenne quadratique	Valeur F	Valeur P	
Modèle	4813,05	9	534,78	66,80	0,0001	Significatif
$X_1$	1784,31	1	1784,31	222,89	< 0.0001	
$X_2$	429,12	1	429,12	53,60	0,0007	
$X_3$	1809,01	1	1809,01	225,98	< 0.0001	
$X_1 X_2$	36,00	1	36,00	4,50	0,0874	
$X_1 X_3$	186,68	1	186,68	23,32	0,0048	
$X_2 X_3$	0,0031	1	0,0031	0,0004	0,9851	
$X_{12}$	0,9078	1	0,9078	0,1134	0,7500	
$X_{22}$	179,42	1	179,42	22,41	0,0052	
$X_{32}$	270,92	1	270,92	33,84	0,0021	
Résiduel	40,03	5	8,01			
Manque d'ajustement	39,68	3	13,23	76,31	0,0130	Significatif
Erreur pure	0,3467	2	0,1733			
Total SS	4853,08	14				

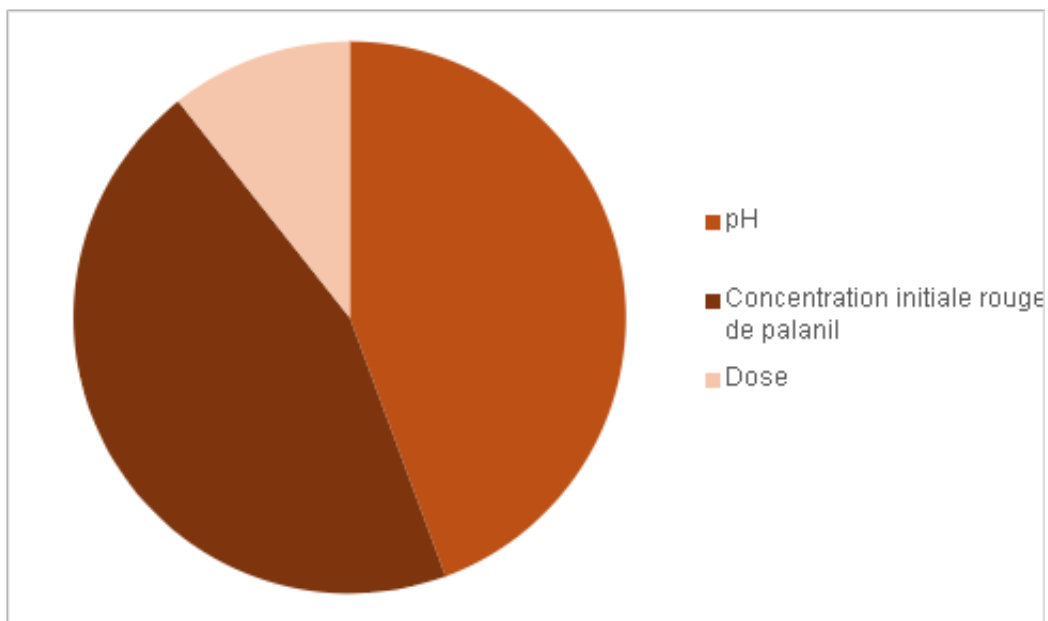
Il convient de noter que dans le modèle, les termes avec une valeur P inférieure à 0,05 sont considérés comme significatifs, tandis que ceux avec une valeur supérieure à 0,1 ne le sont pas. La réduction du modèle peut être bénéfique en présence de nombreux termes non significatifs, à l'exception de ceux nécessaires pour maintenir la structure du modèle. Dans notre étude, la valeur F du modèle, évaluée à 66,80, indique une significativité, avec seulement une probabilité de 0,01 % pour qu'une valeur F aussi élevée soit observée par pur hasard. Toutefois, l'insuffisance de l'ajustement du modèle est également notable, avec une valeur F de 76,31, démontrant seulement 1,30 % de chances pour qu'une telle valeur F élevée soit attribuable au hasard.

De plus, les coefficients linéaires  $X_1$  (pH),  $X_2$  (quantité d'adsorbant) et  $X_3$  (concentration initiale du colorant), ainsi que leurs interactions  $X_1 X_3$ , et les termes quadratiques  $X_1^2$ ,  $X_2^2$  et  $X_3^2$ , sont tous significatifs dans le modèle.

Le poids des facteurs ou la part de variance prise par chaque facteur considéré (calculé à partir de la formule 2) est représenté par la **Figure III.12**.

$$PTCi = \frac{SSi}{\sum_{i=1}^n SSi} \times 100 \quad (III.1)$$

Avec : SSi est la somme des carrés du facteur i



**Figure III.12** : Représentation schématique de la contribution des facteurs linéaires

### III.6.3 Modèle mathématique

En utilisant l'équation du modèle quadratique exprimée en facteurs codés, il est possible de prédire la réponse pour des niveaux spécifiques de chaque facteur, ce qui permet de mieux comprendre l'impact de chaque facteur sur la réponse et leurs interactions. En outre, l'équation codée peut aider à identifier l'influence relative des facteurs en comparant leurs coefficients. L'équation représente le modèle quadratique pour l'adsorption du RP par le composite PANI/Sépiolite en termes de facteurs codés.

En appliquant l'équation du modèle quadratique dans ses formes codées, il devient envisageable de prédire la réponse pour des niveaux spécifiques de chaque facteur, facilitant ainsi une meilleure appréhension de l'impact individuel de ces facteurs sur la réponse ainsi que de leurs interactions. De plus, cette forme codée de l'équation peut servir à évaluer l'importance relative des différents facteurs en comparant leurs coefficients respectifs. Cette équation représente le modèle quadratique pour l'adsorption de RP par PANI /sépiolite en termes de facteurs codés.

$$\% \text{ d'ads} = 37,93 - 15,16 X_1 + 7,43 X_2 - 15,04 X_3 - 3,00 X_1 X_2 + 6,73 X_1 X_3 - 0,0273 X_2 X_3 - 0,4958 X_1^2 - 6,97 X_2^2 + 9,27 X_3^2 \quad (\text{III.2})$$

En ce qui concerne les facteurs linéaires, nous observons un effet négatif pour le pH ( $X_1$ ) et la concentration initiale du colorant ( $X_3$ ), indiquant des coefficients négatifs, tandis que la dose ( $X_2$ ) affiche un effet positif avec un coefficient positif. Dans le contexte de l'équation, un signe positif représente un effet synergique, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste. Cela signifie que le taux d'adsorption du colorant diminue lorsque les valeurs des variables  $X_1$  et  $X_3$  augmentent, tandis qu'il augmente avec l'augmentation de la variable  $X_2$ .

D'un côté, les effets conjoints du pH et de la dose d'adsorbant ( $X_1 X_2$ ) et de la dose d'adsorbant avec la concentration initiale du colorant ( $X_2 X_3$ ), tous deux caractérisés par des coefficients négatifs, présentent une synergie remarquable. De même, les effets quadratiques  $X_1^2$  et  $X_3^2$  démontrent une synergie dans leur impact. En revanche, les interactions entre le pH et la concentration initiale du colorant ( $X_1 X_3$ ), ainsi que la variable quadratique  $X_2^2$ , exercent un effet antagoniste sur le pourcentage d'adsorption du colorant par PANI/Sépiolite.

#### III.6.4 Validité du modèle de prédiction

Le **Tableau III.7** représente la comparaison des valeurs expérimentales et prédites de l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite

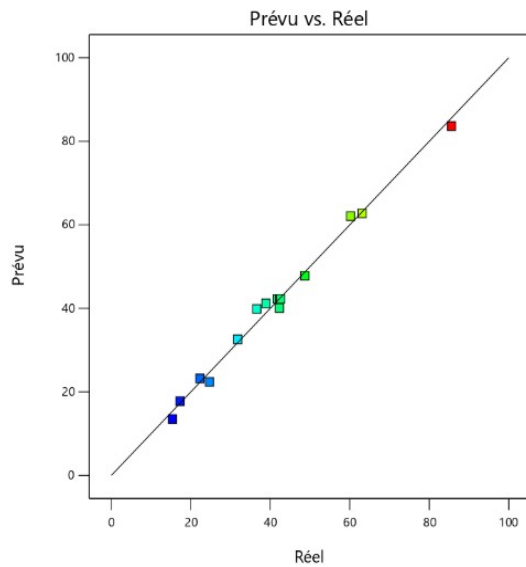
La qualité d'un modèle se mesure par la proximité entre les valeurs expérimentales et celles prédites par le modèle correspondant. Dans notre étude, nous avons constaté une concordance satisfaisante entre ces deux ensembles de valeurs, ce qui est appuyé par un

coefficient de régression de 0,9918, indiquant une bonne adéquation entre les observations et les prédictions du modèle.

**Tableau III.7** : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le central composite design CDD.

Expériences	Valeurs expérimentales	Valeurs prédites	Différences
1	85,60	83,62	1,98
2	31,80	32,59	-0,7943
3	36,60	39,85	-3,25
4	15,40	13,52	1,88
5	22,30	23,23	-0,9307
6	60,20	62,08	-1,88
7	41,80	42,27	-0,4667
8	63,10	62,72	0,3761
9	24,70	22,40	2,30
10	17,30	17,78	-0,4807
11	42,40	42,27	0,1333
12	48,70	47,80	0,8989
13	38,90	41,20	-2,30
14	42,60	42,27	0,3333
15	42,30	40,09	2,21

La Figure III.13 illustre les valeurs expérimentales mesurées, représentées par un nuage de points, ainsi que les valeurs théoriques prédites, présentées sous forme d'une ligne linéaire, selon le modèle mathématique. De plus, le  $R^2$  prédit de 0,8694 que nous avons obtenu est en accord raisonnable avec le  $R^2$  ajusté de 0,9769. Cette différence inférieure à 0,2 confirme la validité du modèle de régression.



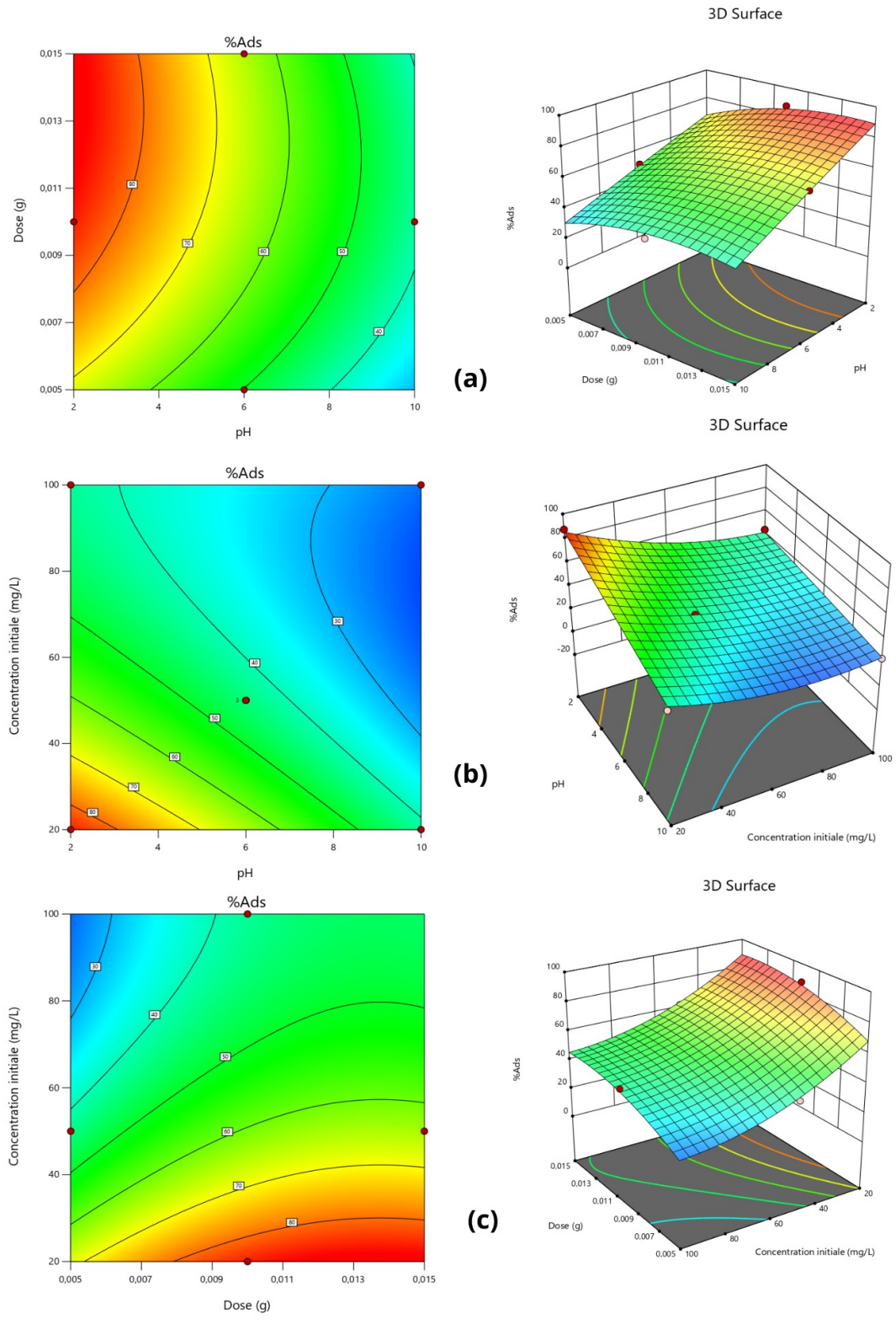
$R^2$             0,9918  
 $R^2$  ajusté    0,9769  
 $R^2$  prédit    0,8694

**Figure III.13** : Les données expérimentales et les données prédites de l'adsorption du colorant par le PANI/Sépiolite

### III.6.5 Méthode de surface de réponse

Afin d'approfondir notre compréhension du processus d'adsorption, nous avons exploré l'influence de plusieurs facteurs, tels que le pH initial de la solution, la concentration initiale du RP et la dose d'adsorbant, ainsi que leurs interactions dans le processus d'adsorption du colorant par le composite.

Cette analyse a été réalisée grâce à la méthodologie de surface de réponse, qui a été illustrée visuellement à l'aide de courbes de niveau en 2D (contours) et de courbes de niveau en 3D.



**Figure III.14 :** Contour d'optimisation de l'adsorption du RP par le PANI/Sépiolite (a) dosage de l'adsorbant - pH ; (b) concentration - pH ; (c) concentration - Dose

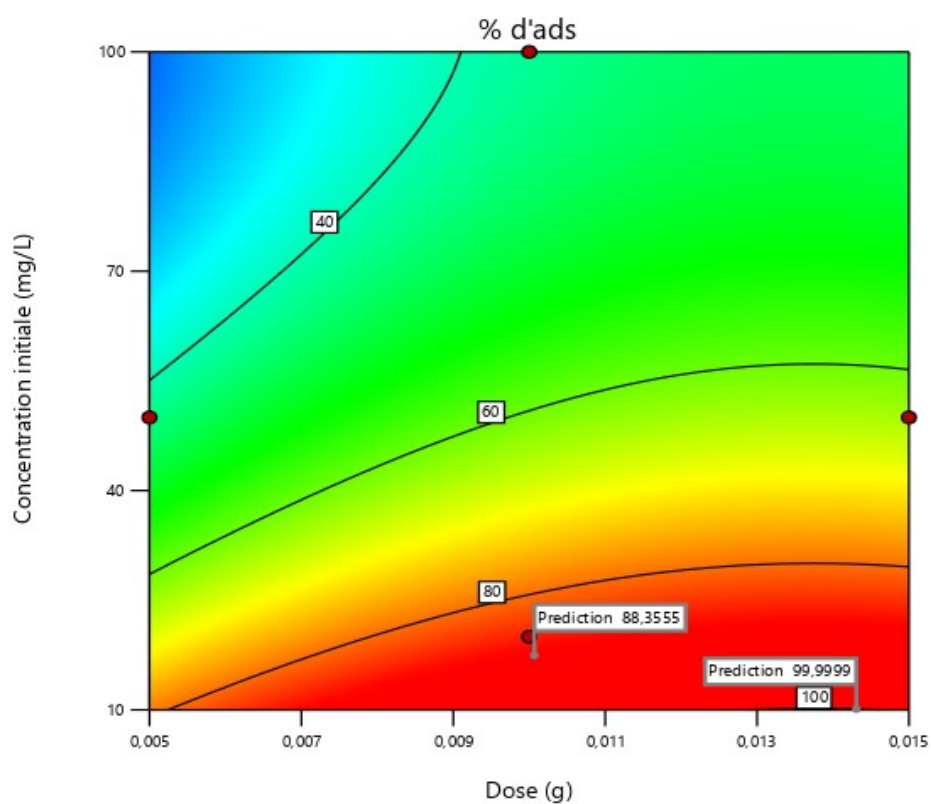
Les graphiques présentés dans les **Figure III.14** (a,b) décrivent l'effet conjoint du pH, de la dose d'adsorbant et de la concentration initiale du colorant, respectivement. Les résultats indiquent que l'élévation du pH conduit à une diminution de l'efficacité d'adsorption du colorant. Ce phénomène pourrait être dû à la disponibilité réduite des sites actifs chargés positivement à la surface de l'adsorbant, qui interagissent avec les molécules chargées négativement du RP.

L'influence conjointe de la dose du PANI/Sépiolite, du pH et de la concentration initiale du RP sur le taux d'adsorption est présentée dans les **Figure III.14** (a,c) respectivement. À mesure que la dose d'adsorbant augmente, la surface spécifique et le nombre de sites actifs d'adsorption augmentent également, ce qui se traduit par une augmentation du pourcentage d'adsorption du colorant.

L'influence significative de l'interaction simultanée entre la concentration initiale du colorant, le pH et la dose d'adsorbant sur le pourcentage d'adsorption du colorant par le composite est démontrée dans les **Figures III.14** (b,c), respectivement. Une augmentation de la concentration initiale du colorant entraîne une diminution du pourcentage d'adsorption, attribuable à l'occupation préalable des sites actifs appropriés par les molécules de colorant à des concentrations plus faibles.

### III.6.6 Optimisation des conditions opératoire de l'adsorption du RP par le PANI/Sépiolite

D'un point de vue économique, l'objectif de l'optimisation des paramètres expérimentaux est de découvrir les conditions les plus efficaces pour maximiser l'adsorption du RP par le PANI/Sépiolite **Figure III.15**. Cela implique l'identification des conditions opératoires optimales qui favorisent un pourcentage d'adsorption maximale. En outre, cette optimisation basée sur l'utilisation de moins de masse adsorbante possible sur une concentration élevée du colorant.



*Figure III.15 : Contour d'optimisation de l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite*

**Tableau III.8 : Conditions optimales pour l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite**

Variables	Conditions optimales	
<b>pH</b>	2	2
<b>Concentration initiale du colorant (mg/L)</b>	10	100
<b>Dose (g)</b>	0,012	0,01
<b>Pourcentage d'adsorption (%)</b>	100	42

Le **Tableau III.8**, présente les conditions optimales pour l'adsorption du RP par PANI/Sépiolite. Le résultat révèle une adsorption totale du colorant dans un milieu acide à pH=2, une dose d'adsorbant de 0,012 g et une concentration de solution colorant de 10 mg/L.

D'autre part, avec un minimum de masse adsorbante de 0,01 g et une concentration initiale du RP de 100 ppm, nous avons obtenu un pourcentage d'adsorption optimale important de 42 %, tout en maintenant le pH à 2.

Ces points ont été confirmés par expérimentation, ce qui confirme la validité de ce modèle étudié.

# CONCLUSION GÉNÉRALE

La pollution des eaux résiduaires provenant des usines textiles représente un défi majeur pour l'environnement. Cette étude s'inscrit à l'intersection de trois disciplines : la chimie des matériaux, le génie des procédés et l'environnement. Elle vise à développer des solutions de traitement pour les eaux colorées, en utilisant des matériaux innovants tels que les bentonites, les polymères et la sépiolite.

Quatre matériaux ont été préparés en combinant la polyaniline, qui a été synthétisé par polymérisations in situ, avec des matériaux naturels, notamment la bentonite et la sépiolite. Leur caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR), microscopie électronique à balayage (MEB) et diffraction des rayons X (DRX) a confirmé leur structure et leur composition.

L'optimisation des conditions opératoires pour l'adsorption maximale du colorant RP par le composite PANI/Sépiolite a été réalisée grâce à une méthodologie de plan d'expériences. Les résultats ont montré une adsorption totale du RP avec une dose d'adsorbant de 0,012 g, une concentration de RP de 10 mg/L et un pH de 2. De plus, avec un minimum de masse de composite PANI/Sépiolite de 0,01 g et une concentration initiale du RP de 100 ppm, un pourcentage d'adsorption optimale important de 42 % a été obtenu dans un milieu de pH 2.

Les résultats de cette étude sont très encourageants, démontrant l'efficacité des matériaux préparés confirmant l'intérêt des argiles et des polymères dans le traitement des eaux polluées, et ouvre la voie à de nouvelles avancées dans ce domaine crucial pour la préservation de l'environnement. Ils soulignent également leur potentiel pratique et économique dans le domaine du traitement des eaux contaminées.

En termes de l'impact socioéconomique, il est donc possible d'utiliser la méthode des plans d'expériences pour limiter et planifier rigoureusement le nombre d'expériences nécessaires pour étudier le phénomène d'adsorption des polluants.

Enfin, à la lumière de ces résultats nous recommandons d'approfondir la préparation des films et des billes et de proposer des plans d'expériences pour trouver les conditions optimales pour chaque matériau.

# RÉFÉRENCES

- [1] Aldalbahi, A., El-Naggar, M.E., El-Newehy, M.H., Rahaman, M., Hatshan, M.R. and Khattab, T.A., 2021. Effects of technical textiles and synthetic nanofibers on environmental pollution. *Polymers*, 13(1), p.155.
- [2] Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M.J. and Hussain, M., 2021. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp.9050-9066.
- [3] Largo, F., Haounati, R., Akhouairi, S., Ouachtak, H., El Haouti, R., El Guerdaoui, A., Hafid, N., Santos, D.M., Akbal, F., Kuleyin, A. and Jada, A., 2020. Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 318, p.114247.
- [4] Chauhan, N.P., Jangid, N.K. and Punjabi, P.B., 2013. Synthesis and characterization of conducting polyanilines via catalytic oxidative polymerization. *International Journal of Polymeric materials and polymeric biomaterials*, 62(10), pp.550-555.
- [5] Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H. and Li, M., 2020. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives. *International journal of biological macromolecules*, 164, pp.4423-4434.
- [6] Cerqueira, U.M.F.M., Bezerra, M.A., Ferreira, S.L.C., de Jesus Araújo, R., da Silva, B.N. and Novaes, C.G., 2021. Doehlert design in the optimization of procedures aiming food analysis—a review. *Food Chemistry*, 364, p.130429.

- [7] Khan, M.R., Hegde, R.A. and Shabiimam, M.A., 2017. Adsorption of lead by bentonite clay. *International Journal of Scientific Research and Management*, 5(7), pp.5800-5804.
- [8] Dave, B. and Sanghvi, G., 2022. Enzyme action for dye degradation. *Dye Biodegradation, Mechanisms and Techniques: Recent Advances*, pp.141-163.
- [9] Drumond Chequer, F.M., Rodrigues de Oliveira, G.A., Anastacio Ferraz, E.R., Cardoso, J.C., Boldrin Zanoni, M.V., Oliveira, D.P.D. and Gunay, M., 2013. Textile dyes: dyeing process and environmental impact.
- [10] Manzoor, J. and Sharma, M., 2020. Impact of textile dyes on human health and environment. In *Impact of textile dyes on public health and the environment* (pp. 162-169). IGI Global.
- [11] Rápó, E. and Tonk, S., 2021. Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 26(17), p.5419.
- [12] Kıpçak, İ., Ersal, E.K. and Özdemir, M., 2020. Adsorptive removal of Ni<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by nodular sepiolite (meerschaum) and industrial sepiolite samples from Eskişehir, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 68(3), pp.220-236.
- [13] Khan, Z.I., Habib, U., Mohamad, Z.B., Rahmat, A.R.B. and Abdullah, N.A.S.B., 2022. Mechanical and thermal properties of sepiolite strengthened thermoplastic polymer nanocomposites: A comprehensive review. *Alexandria Engineering Journal*, 61(2), pp.975-990.
- [14] Tian, G., Han, G., Wang, F. and Liang, J., 2019. Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional applications. In *Nanomaterials from Clay Minerals* (pp. 135-201). Elsevier.

- [15] Maxim, L.D., Niebo, R. and McConnell, E.E., 2016. Bentonite toxicology and epidemiology a review. *Inhalation toxicology*, 28(13), pp.591-617.
- [16] Prabhu, P.P. and Prabhu, B., 2018. A review on removal of heavy metal ions from waste water using natural/modified bentonite. In *MATEC Web of conferences* (Vol. 144, p. 02021). EDP Sciences.
- [17] Stojiljković, S.T. and Stojiljković, M.S., 2017. Application of bentonite clay for human use. In *Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference* (pp. 349-356). Atlantis Press.
- [18] Mi, J., Gregorich, E.G., Xu, S., McLaughlin, N.B., Ma, B. and Liu, J., 2021. Changes in soil biochemical properties following application of bentonite as a soil amendment. *European journal of soil biology*, 102, p.103251.
- [19] Hay, I.D., Rehman, Z.U., Moradali, M.F., Wang, Y. and Rehm, B.H., 2013. Microbial alginate production, modification and its applications. *Microbial biotechnology*, 6(6), pp.637-650.
- [20] Merakchi, A., Bettayeb, S., Drouiche, N., Adour, L. and Lounici, H., 2019. Cross-linking and modification of sodium alginate biopolymer for dye removal in aqueous solution. *Polymer Bulletin*, 76, pp.3535-3554.
- [21] Chauhan, N.P.S., 2019. Functionalized polyaniline and composites. In *Fundamentals and emerging applications of polyaniline* (pp. 177-201). Elsevier.
- [22] Abdelmajid, B., Benkhaled, A., Attar, T., Bousalem, S. and Choukchou, B.E., 2022. Use of experimental design to evaluate the adsorption of chromium (VI) by alginate/polyaniline beads. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 87(5), pp.589-601.

- [23] Chen, J., Hong, X., Xie, Q., Li, D. and Zhang, Q., 2014. Highly efficient removal of chromium (VI) from aqueous solution using polyaniline/sepiolite nanofibers. *Water science and technology*, 70(7), pp.1236-1243.
- [24] Hsissou, R., Seghiri, R., Benzekri, Z., Hilali, M., Rafik, M. and Elharfi, A., 2021. Polymer composite materials: A comprehensive review. *Composite structures*, 262, p.113640.
- [25] Jang, D.S. and Choi, H.J., 2015. Conducting polyaniline-wrapped sepiolite composite and its stimuli-response under applied electric fields. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 469, pp.20-28.
- [26] Hayati-Ashtiani, M., 2011. Characterization of nano-porous bentonite (montmorillonite) particles using FTIR and BET-BJH analyses. *Particle & Particle Systems Characterization*, 28(3-4), pp.71-76.
- [27] Meng, F., Wang, L., Pei, M., Guo, W. and Liu, G., 2017. Adsorption of metanil yellow from aqueous solution using polyaniline-bentonite composite. *Colloid and Polymer Science*, 295, pp.1165-1175.
- [28] Beata Łabowska, M., Michalak, I. and Detyna, J., 2019. Methods of extraction, physicochemical properties of alginates and their applications in biomedical field—a review. *Open Chemistry*, 17(1), pp.738-762.
- [29] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S. and Ang, H.M., 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 209, pp.172-184.

## Résumé

Dans cette étude deux composites ont été élaborés à base de polyaniline et de matériaux naturels, dans le but de tester leur capacité à adsorber un colorant textile, le Rouge de Palanil. Les composites ont été caractérisés par FTIR, DRX et MEB. Les résultats d'adsorption ont indiqué que le composite PANI/sépiolite présentait une capacité d'adsorption plus élevée que celui composé de PANI/Bentonite. En optimisant les conditions expérimentales du composite PANI/sépiolite par l'utilisation du plan d'expérience, une adsorption totale a été atteinte avec un pH de 2, une concentration initiale en colorant de 10 mg/L et une dose d'adsorbant de 0,012 g. Pour faciliter la récupération de l'adsorbant, deux autres composites ont été préparés, l'un sous forme des billes et l'autre sous forme de film, à base d'alginate et PANI/Sépiolite. Ces composites ont également présenté une efficacité d'adsorption maximale.

Mots clés : PANI, sépiolite, colorant textile, adsorption et plan d'expérience

## Abstract

In this study, two composites were developed based on PANI and natural materials, with the aim of testing their ability to adsorb a textile dye, Palanil Red. The composites were characterised by FTIR, XRD and SEM. The adsorption results showed that the PANI/sepiolite composite had a higher adsorption capacity than the PANI/Bentonite composite. By optimising the experimental conditions of the PANI/sepiolite composite using the experimental design, total adsorption was achieved with a pH of 2, an initial dye concentration of 10 mg/L and an adsorbent dose of 0.012 g. To facilitate recovery of the adsorbent, two other composites were prepared, one in bead form and the other in film form, based on alginate and PANI/Sepiolite. These composites also showed maximum adsorption efficiency.

Key words: PANI, sepiolite, textile dye, adsorption, experimental design.

## ملخص

في هذه الدراسة تم تطوير مركبين بناء على مادة البولي انثيلين و المواد الطبيعية من أجل اختبار قدرتها على امتصاص صبغة احمر بالنيل تم توصيف المركبات بواسطة FTIR و DRX و MEB أظهرت نتائج الامتصاص أن المركب PANI/sepiolite له قدرة الامتصاص أعلى من المركب PANI/Bentonite تم تحقيق الامتصاص الكامل للمركب PANI/sepiolite بشروط تجريبية محسنة وهي درجة الحموضة 2 ، وتركيز الصبغة بمقدار 10 ملغ/لتر، وجرعة ممتصة بمقدار 0.012 غرام

لتسهيل استرجاع الممتص، تم إعداد مركبين آخرين، أحدهما على شكل خرز والآخر على شكل فيلم، بناءً على الألجينات و مركب لتسهيل استرجاع الممتص، تم إعداد مركبين آخرين، أحدهما على شكل خرز والآخر على شكل فيلم، بناءً على الألجينات و مركب أظهرت هذه المركبات أيضًا أقصى كفاءة امتصاص.

الكلمات الرئيسية: بوليأنيلين، سيبوليت، صبغة نسيجية، امتصاص، تصميم تجريبي