



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

BENIKHLEF Manel
ZAIR Sara

Sur le thème

Etude comparative de composite hybride montmorillonite/polyaniline pour un traitement efficace des eaux usées

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

MmHAMIDI Fatiha
Mme KHALDI Khadidja
Mm AMEUR Nawal

MCA
MRA
MCA

Université de Tlemcen
CRAPC
ESGEEO

Présidente
Encadrante
Examinatrice

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant et miséricordieux, de m'avoir donné la santé, le courage, la patience et la volonté de commencer et terminer ce modeste mémoire dans de bonnes conditions. J'ai eu l'opportunité et le plaisir de faire mes recherches dans le laboratoire de catalyse et de synthèse de Chimie Organique « LCSCO » de la faculté des sciences à université de TLEMCEM ; dirigé par Monsieur le Professeur CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine, je le remercie vivement de m'avoir accueilli au sien de son laboratoire.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadrant, Mme Khaldi Khadidja, Maitre de Recherche dans le centre de recherche CRAPC ; qui a fait un effort pour que ce mémoire puisse voir le jour, et avoir le plus possible d'informations donc je la remercie pour ses conseils, ses encouragements et son aide dans la réalisation de ce travail. Merci beaucoup pour votre gentillesse, vous étiez quelque chose qui a ravivé l'amour d'apprendre, et je n'oublierai jamais le mot "ma fille". Je voudrais remercier également Mm. HAMIDI Fatiha Maitre de conférence A à l'université de TLEMCEM pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du juré. Je remercie aussi Mm. AMEUR Nawal, Maitre de conférence A l'Ecole Supérieure en Génie Electrique et Energétique d'Oran (ESGEEO), d'avoir accepté d'étudier ce travail. Un grand merci également au Dr.MEKIDICHE Mounir pour son aide, ses conseils et sa gentillesse envers nous que Dieu vous bénisse. J'adresse mes remerciements à MOUKRI Fatima Zohra et NEGUADI Sofiane ingénieurs au LCSCO et BOULAHBEL Hani et RAMDANI Soumia ingénieurs au CRAPC-PTAPC

Remerciements

OUARGLA pour la caractérisation de mes échantillons et leur disponibilité. Un grand merci à Mon meilleur enseignant MOUSSAOUI Yahia ; je n'oublierai jamais tous ce que vous avez faits pour moi. Je tiens à remercier tous mes professeurs durant mon cursus universitaire pour la qualité de leur formation. Enfin, un très grand merci pour mes collègues de formation ainsi que les membres du laboratoire de LCSCO sans exception pour leurs encouragements, leur soutien et les bons moments qu'on a passé ensemble et à toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

"La vie, c'est comme une bicyclette, il faut avancer pour ne pas perdre l'équilibre" Je me souviens bien cette phrase qu'il nous a dit, M. CHOUKCHOU ABDRAHIM dans son dernier cours en 2018, et j'ai continué à progresser malgré les difficultés et les obstacles pour arriver à ce jour grâce à Dieu, et comme Il a été déjà dit chaque début a une fin et aujourd'hui c'était la fin de mon cycle actuel.

Et avec cela, je dédie cet humble travail à mes chers parents qui ont toujours été ma source de soutien et d'inspiration, les mots ne suffisent pas vraiment pour exprimer à quel point je suis reconnaissant de vous avoir dans ma vie. Vous être la lumière de mes yeux et la source de la tendresse Je vous aime vraiment, Puisse ALLAH, vous préserve et vous accordez santé, longue vie et le bonheur.

A tous mes chère frères, « Maissa », « Fatima Zahra" et "Mouhamed Al Amine », et à toute la famille "BENIKHLEF " et la famille "BENMRAH».

A ma chère binôme SARA, pour sa patience, au long de ce mémoire. Et enfin A mes amies et mes collègues avec qui on a passé ensemble des bons moments et des merveilleux souvenir et le plus particulier qu'on était solidaires jusqu'aux derniers minutes.

MA NEL

Dédicace

Je tiens à remercier avant tout le bon Dieu pour la volonté et la patience qu'il m'a prodigué.

A MON TRÈS CHER PÈRE : Tu as su m'inculquer le sens de la responsabilité, de l'optimisme et de la confiance en soi face aux difficultés de la vie, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A MA TRÈS CHERE MÈRE :

A la personne qui représente pour moi la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Tu m'as comblé avec ta tendresse et affection tout au long de mon parcours. Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, Depuis ma naissance ma plus belle chance. Puisse le tout puissant te donner

Santé, bonheur et longue vie afin que je puisse te combler à mon tour.

A mon frère « Youcef » et ma sœur « Hadjer », A toute ma famille « ZAIR » et « BADRAOUI » pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

A ma chère *binôme* « Manel » pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet

A mes chères amies surtout ma proche « MANEL »

En souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

SARA

Sommaire

I.	Introduction Générale :	1
II.	Chapitre I : Etude bibliographique	3
A.	Introduction	3
B.	Procédé d'oxydations avancées :	3
1.	Procédé Fenton :	3
2.	Procédé photo-Fenton : ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-vis}$)	4
3.	Procédé photocatalyse	4
C.	Inhibiteurs d'espèces réactives	5
D.	Polymères conducteurs :	5
4.	Généralités :	5
5.	Polyaniline :	7
6.	Propriétés physicochimiques	7
7.	Utilisation de la polyaniline pour le traitement des eaux usée :	9
E.	Argiles :	9
8.	Définition :	9
9.	Structure :	10
10.	Propriétés :	10
11.	Utilisation des argiles modifiées avec le polymère polyaniline pour le traitement des eaux usée :	11
F.	Conclusion :	12
III.	Chapitre II : matériels et méthodes	14
G.	Produits chimiques	14
H.	Synthèse des catalyseurs	14
12.	1. PANI	14
13.	Fe-PANI-K10_1	15
14.	Catalyseurs utilisés :	15
I.	Tests catalytiques :	15
15.	Adsorption :	15
16.	Procédés Fenton :	15
17.	Procédés photocatalyse :	15
18.	Procédés photo-Fenton :	15
J.	Techniques d'analyse :	16
IV.	Chapitre III : Résultats et Discussion	17
K.	Introduction	17
L.	Caractérisation des matériaux préparés	17
19.	Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	17

Sommaire

20.	Analyse texturale :.....	18
21.	Analyse structurale.....	19
22.	Spectroscopie d'absorption atomique (SAA).....	21
23.	Analyse par microscopie électronique à balayage MEB.....	21
M.	Etude de la dégradation du RC par POAs.....	22
24.	Résultats des tests catalytiques :.....	22
25.	Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant par l'application d'un plan factoriel complet 27	
V.	Conclusion générale :.....	34
VI.	Références bibliographiques :.....	35

Liste des Figures

Liste des Figures :

Figure I-1 : Différents procédés d'oxydation avancée

Figure I-2 : Schéma du principe de la photocatalyse

Figure I-3 : La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux

Figure I-4 : Polyaniline dans différentes applications

Figure I-5 : Structure générale de la Polyaniline

Figure I-6 : Structure de base de la polyaniline

Figure I -7 : Structure cristallographique d'une montmorillonite

Figure I -8 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

Figure I -9 : Structures classiques de nanocomposites polymère/argile

Figure II -1 : Appareillage de UV-Vis

Figure III -1 : Spectres IR par transmission de composite préparés

Figure III -2 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents matériaux argileux

Figure III -3 : Diffractogramme de PANI

Figure III -4 : Diffractogrammes de matériaux préparés

Figure III-5 : les micrographes MEB de K10 et Fe-PANI-K10

Figure III -6 : La cinétique d'absorption de RC et de decolorization par les trois procédés (Fenton photocatalyse-photo-Fenton) en présence des différents catalyseurs préparés

Figure III-7 : la cinétique de décoloration du MO et BM par le procédé photo-Fenton.

Figure III-8 : Diagramme de Pareto des effets

Figure III-9 : Surface de réponse 3D pour les interactions significatifs : (a) BC, (b) CA

Figure III-10 : Efficacité de dégradation au RC du Fe-PANI-K10 avec différents capteurs des espèces actives dans le procédé photo-Fenton

Figure III-11 : Cycles de dégradation du RC en présence de Fe-PANI-K10_1

Figure III-12 : Résultats de recyclage du cat avant et après recyclage (a) DRX, (b) IR

Liste des tableaux et abréviations

Liste des tableaux :

Tableau I-1 : Liste des différentes oxydantes présentes dans les réactions des POAs

Tableau I-2 : Exemples de polymères conducteurs

Tableau I-3 : Décomposition de divers polluants organiques et inorganiques par les adsorbants à base de PANI

Tableau I -4 : Décomposition de divers polluants organiques et inorganiques par composites PANI/Argile.

Tableau II-1 : les différents produits utilisés

Tableau III-1 : Propriétés texturales des matériaux argileux

Tableau III -2 : Les d_{001} des matériaux élaborés

Tableau III-3 : Les conditions opératoires de différents procédés

Tableau III-4 : Les taux d'adsorptions et celle de décoloration obtenue avec les différents catalyseurs lors de l'application des procédés d'oxydation avancés

Tableau III-5 : Facteurs et les niveaux étudiés

Tableau III-6 : Plan d'expérience et résultats expérimentaux

Tableau III-7 : Tableau d'analyse de la variance [Somme partielle des carrés - Type III]

Abréviations :

POAs : Procédés d'oxydation avancée.

PANI : Polyaniline

K10 : Montmorillonite K10 synthétique.

h-BN : Hexagonal boronitride

PPy: Polypyrrole

MF : Mousse de mélamine

APS : Persulfate d'ammonium

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

DRX : Diffraction des rayons X.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage.

SAA : Spectrométrie d'absorption atomique.

RC : Rouge Congo

BM : Bleu de méthylène

MO : Méthyle orange

Introduction Générale

Introduction générale

Les colorants organiques sont connus pour être l'un des principaux polluants rejetés dans l'environnement par les industries textile, alimentaire, pharmaceutique, photographique et papetière ^[1]. Malheureusement, on estime qu'environ 100 000 types différents de colorants synthétiques sont utilisés industriellement, avec une consommation d'environ 700 000 tonnes par an, et qu'entre 10 et 15 % de tous les colorants utilisés sont rejetés dans les eaux usées, ce qui pose un problème dangereux pour les animaux aquatiques, en inhibant la photosynthèse des organismes aquatiques ^[2]. La plupart des colorants appartiennent à la famille azoïque (ceux avec une fonction azoïque "-N=N-"), qui représente 70% de la consommation industrielle^[3], les colorants azoïques ont des effets cancérigènes, géno-toxiques et mutagènes sur les êtres vivants ^[4]. Cependant, plusieurs techniques ont été établies pour l'assainissement des eaux usées contaminées par des colorants, telles que les méthodes physiques conventionnelles comme l'adsorption ^[5], les méthodes chimiques comme la précipitation ^[6] et les méthodes biologiques ^[7]. En effet, l'élimination des colorants par ces procédés conventionnels sont devenus inefficaces en raison de ; la haute résistance des colorants, leur stabilité et la formation de polluants secondaires plus toxiques ^[8].

Actuellement, le procédé d'oxydation avancée (POA) est l'une des options viables pour la dégradation complète des colorants organiques (en sous-produit non toxique CO₂ + H₂O) et qui repose sur la génération de radicaux hautement réactifs pour le traitement de ces colorants polluants ^[9]. De plus, ces procédés ont besoin d'un catalyseur pour se produire, malheureusement, le procédé POA homogène présente de nombreux inconvénients comme la séparation difficile du catalyseur qui augmente le coût global du procédé et la formation de boues perdant une grande quantité de métaux catalytiques ^[10], par conséquent, de nombreux chercheurs se motivent à développer de nouveaux catalyseurs hétérogènes sensibles à la lumière.

Ainsi, différents types de support de catalyseurs ont été étudiés comme méthode d'amélioration des propriétés catalytiques et de l'efficacité de récupération des catalyseurs. Les argiles, spécialement la montmorillonite (Mt), sont l'un des meilleurs candidats, elles sont non toxiques et bon marché. De plus, elle ont une grande capacité d'échange cationique, un bon pouvoir gonflant et la possibilité de la fixation de plusieurs groupes fonctionnels à la surface^[5, 10]. Cependant, ces propriétés peuvent être améliorées par plusieurs procédés de modification de surface ou par la formation de composites avec d'autres matériaux.

La synthèse de composites montmorillonite/polymère a été introduite comme méthode efficace pour améliorer les propriétés mécaniques, la stabilité chimique et thermique ainsi que la capacité d'adsorption de l'argile, des propriétés intéressantes pour la préparation des bons catalyseurs.

Ces derniers temps les composites Mt/polymère conducteur, en particulier, la polyaniline (PANI), ont été largement étudiés. PANI possède de bonnes propriétés redox, une grande surface spécifique, une faible toxicité, un faible coût, une excellente stabilité environnementale et peut être facilement synthétisée en grandes quantités. Le composite PANI/Mt a été largement utilisé comme adsorbant, puisque selon la nature du dopant, le PANI peut être utilisé à la fois comme échangeur cationique et anionique^[11].

Cette étude s'est orientée suivant deux axes principaux :

Introduction générale

i) Un objectif était d'effectuer des synthèses des composites PANI/Mt. Ces échantillons, ont été préparés en utilisant différentes méthodes de synthèse. Une fois les synthèses des différents matériaux ont été effectuées, les matériaux obtenus ont été caractérisés par FTIR, BET, DRX, SAA et MEB-EDX.

ii) Dans le deuxième axe, une étude de la dégradation du colorant, le Rouge Congo (RC), par les trois procédés d'oxydation avancés à savoir le Fenton, la photocatalyse et la photo-Fenton a été entamé.

Afin de développer ces deux axes de recherche, nous avons organisé ce travail en trois chapitres. Le premier chapitre résume la recherche bibliographique effectuée.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes de synthèse des matériaux élaborés, les protocoles de manipulations utilisés dans l'étude de la dégradation du colorant rouge Congo (RC), ainsi que les différents appareils d'analyse utilisés.

Le troisième chapitre expose les résultats des caractérisations physico-chimiques et les études de dégradation du RC avec les trois POAs effectuées sur les matériaux élaborés.

Et nous terminerons avec une conclusion générale résumant les résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre I : Etude bibliographique

A. Introduction

Les eaux usées issues des activités humaines présentent un danger pour l'environnement lorsqu'elles sont rejetées sans traitement adéquat. En effet, celles-ci peuvent conduire à la pollution des ressources en eau et à la détérioration des écosystèmes ^[12].

Afin de préserver les ressources en eau et de lutter contre la pénurie d'eau, la réutilisation des eaux usées est une solution intéressante. De nombreuses méthodes ont été développées dans ce sens-là, notamment des procédés de traitement physiques, biologiques et chimiques. Particulièrement, les procédés d'oxydation avancés (POA) ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur capacité d'éliminer rapidement et de manière non sélective les polluants ^[13].

B. Procédé d'oxydations avancées :

Le traitement des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée repose sur la production d'entités radicalaires fortement oxydantes, tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet)^[14].

Ces radicaux sont non sélectifs et ils sont capables de minéraliser partiellement ou complètement la plupart des composés organiques en CO_2 , H_2O et ions inorganiques.

La figure I-1 présente les différents procédés d'oxydation avancée. Parmi les principaux procédés d'oxydation avancée, on peut citer: le Fenton, photo-Fenton et la photocatalyse^[15]

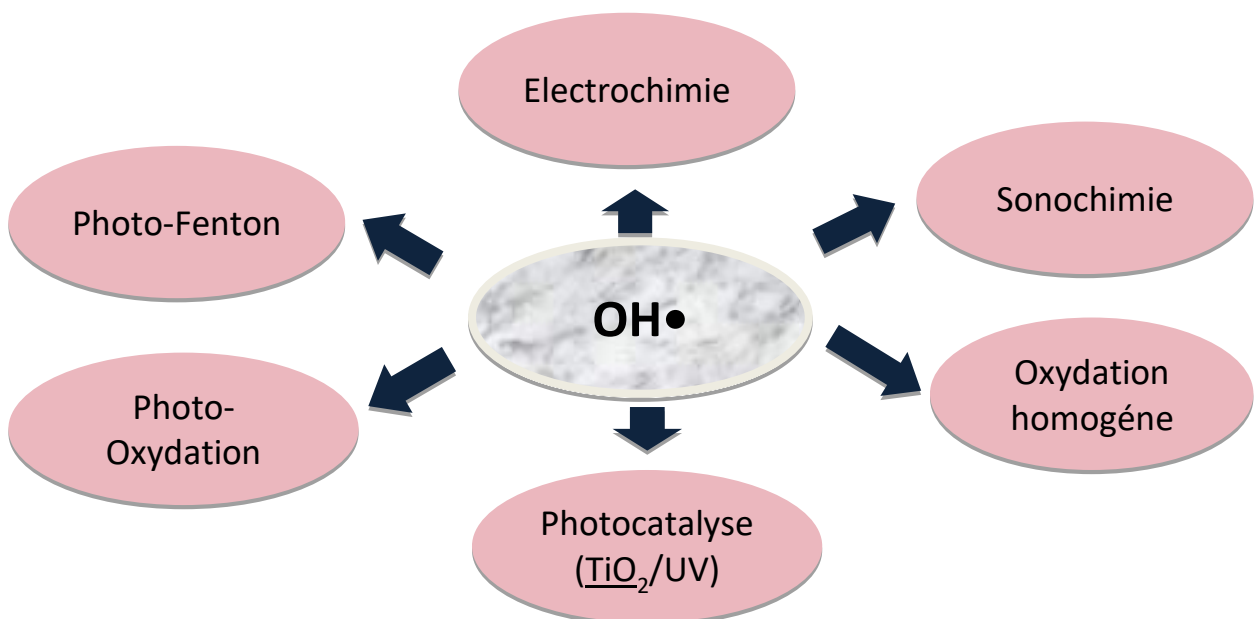


Figure I-1 : Différents procédés d'oxydation avancée

1. Procédé Fenton :

C'est un processus simple entre les ions fer (II) et H_2O_2 en absence de la lumière pour produire les radicaux hydroxyles selon le processus suivant ^[13] :



Ce processus se produit aussi avec d'autres ions métalliques tels que Cu^{2+} , Cr^+ , Fe^{3+} ..., ce qui s'appelle Fenton-Like.

Chapitre I : Etude bibliographique

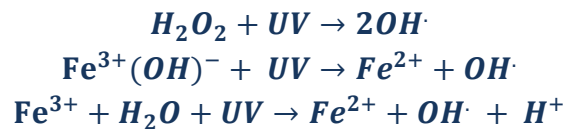
Le procédé Fenton Like $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ qui consiste à l'interaction du Fe (III) avec H_2O_2 , produisant des ions Fe^{2+} et des radicaux hydroxyles HO_2^{\bullet} ^[16], comme il est montré dans le mécanisme réactionnel suivant^[17]:



Ce processus est très lent en raison de la différence de réactivité entre les réactifs du fer (III) et H_2O_2 , donc il est difficile de former du fer(II), qui à son tour stimule la décomposition de H_2O_2 pour donner OH^{\bullet} ^[18]. Il existe deux façons d'accélérer cette réaction : soit par acidification du milieu réactionnel soit par l'exposition du processus aux rayons UV.

2. Procédé photo-Fenton : ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-vis}$)

C'est le même procédé que l'oxydation Fenton, à la différence qu'un traitement au rayonnement ultraviolet-visible est ajouté afin d'accélérer la production de Fe^{2+} et d'obtenir un grand nombre d'hydroxyle rapidement pour décomposer les composés organiques dans les eaux usées selon les réactions suivantes^[19]:



3. Procédé photocatalyse

La photocatalyse fait partie des processus les plus efficaces pour dégrader divers polluants. C'est un processus catalytique réalisé sous l'influence de l'irradiation des semi-conducteurs avec de la lumière (ultraviolet ou visible)^[20]. L'énergie des photons issu de la lumière doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite du photo-catalyseur.

Sur la surface du catalyseur se forment des sites électro-donneurs d'électrons. Ces électrons déplacent de la bande de valence vers la bande de conduction. Lorsque les électrons partent, des trous se forment réagissent avec H_2O pour produire des radicaux hydroxyles. Les électrons capturent O_2 pour former des radicaux O_2^{\bullet} , et ces radicaux participent à l'oxydation des polluants^[21].

Le schéma dans la figure I-2 résume les principaux procédés d'oxydation qui conduit à la production des radicaux hydroxyles.

Chapitre I : Etude bibliographique

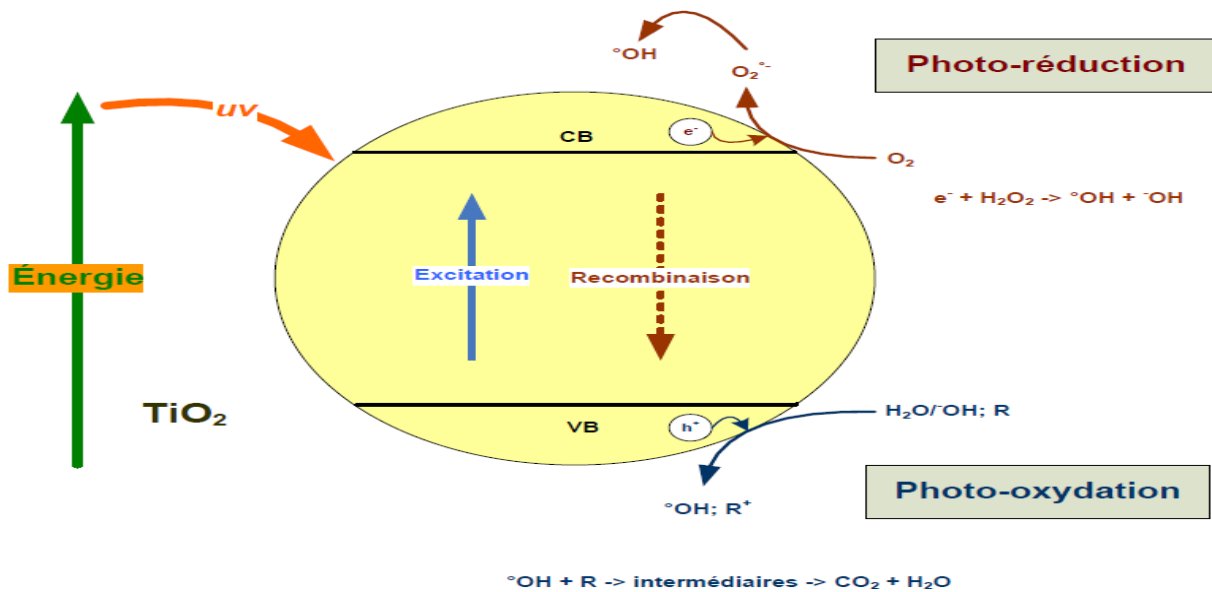


Figure I-2 : Schéma du principe de la photocatalyse [22]

C. Inhibiteurs d'espèces réactives

Les inhibiteurs d'espèces réactives peuvent permettre d'élucider le mécanisme de dégradation, par la détermination des espèces actives principales responsable de la réaction de photo-dégradation telles que OH^{\cdot} les trous et les électrons. Le tableau suivant montre les principaux inhibiteurs des espèces réactives.

Tableau I-1 : Liste des différents oxydants présents dans les réactions des POAs [23]

Inhibiteur	Oxydant
L'acide éthylènediamine-tétracétique (EDTA)	h^+
Acide formique	h^+
Nitrate cuivrique	e^-
Méthanol	HO^{\cdot}
Tertbutanol	HO^{\cdot}
1,4-benzoquinone	$O_2^{\cdot -}$

D. Polymères conducteurs :

4. Généralités :



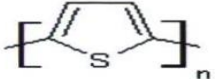
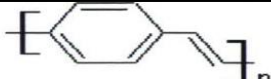
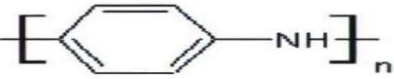
Les polymères conducteurs sont des matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ils présentent une structure constituée par une succession de liaisons simples et doubles. La conductivité augmente lorsque l'on oxyde ou l'on réduit la matrice polymérique. Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons le long du squelette macromoléculaire.

Chapitre I : Etude bibliographique

Ils peuvent être synthétisés par voie chimique ou électrochimique, et ils sont utilisés dans différents domaines grâce à leur propriétés physico-chimique^[24].

Le Tableau I-2 présent quelque exemple de polymères conducteurs :

Tableau I-2 :Exemples de polymères conducteurs^[25].

Familles de polymères conducteurs	Exemples
Polyénique	 polyacétylène
Aromatiques	 poly(<i>p</i> -phénylène)
Aromatiques hétérocycliques	 polythiophène
Mixtes	 poly(<i>p</i> -phénylène vinylène)
Aromatiques hétéroatomes	 polyaniline

A l'état neutre, les polymères non conducteur ont une conductivité de l'ordre de 10^{-12} S/m à 10^{-7} S/m^[26]. En devenant électriquement conducteur, un polymère doit imiter un métal, c'est - à - dire que ses électrons doivent être libres de se déplacer et non liés aux atomes, il faut aussi que le polymère soit constitué de simples et doubles liaisons alternées, appelées doubles liaisons conjuguées.

La deuxième condition est que le polymère doit être perturbé- soit par oxydation ou réduction de la matrice polymérique, le processus est connu sous le nom de **dopage**. La conductivité augmente et devient alors proche de celle des métaux (10^5 S/m pour les meilleurs polymères conducteurs)^[26].

La figure I-3 présente quelques exemples de polymères conducteurs avec leur domaine de conductivité, on remarque que la polyaniline occupe l'intervalle de conductivité le plus grand.

Chapitre I : Etude bibliographique

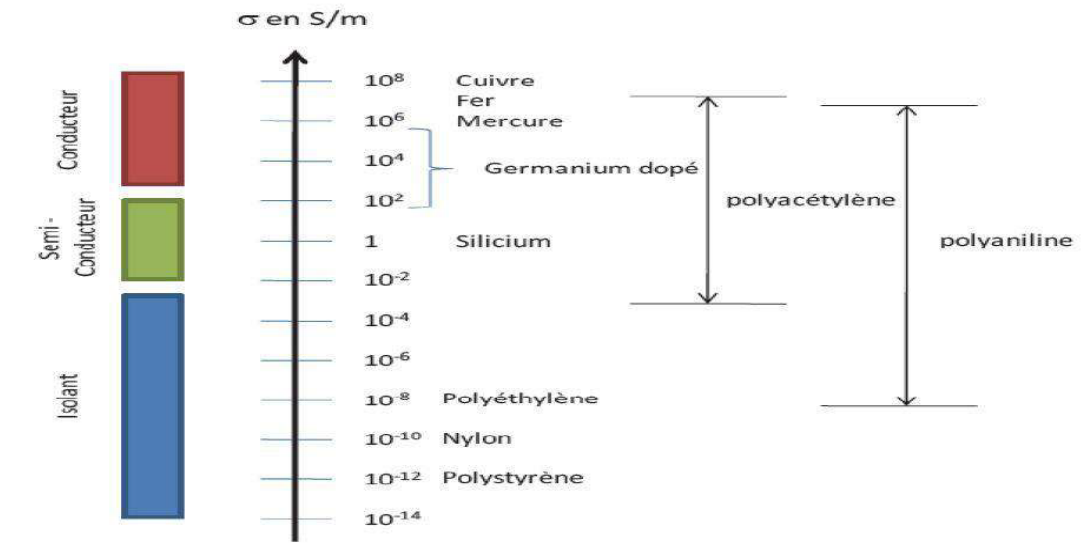


Figure I- 3: La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux [27]

5. Polyaniline :

La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur bien connu, li a suscité un grand intérêt en raison de ses propriétés d'oxydation, de sa facilité de contrôle de la taille et de la formation de structure hybride [28], de son prix abordable, de sa facilité d'immobilisation, de son excellente stabilité chimique, de sa conductivité électrique réglable, et de sa capacité à une bonne manipulation [29].

En raison de tous ces propriétés, le PANI a eu des applications potentielles dans divers domaines, tels que l'électronique organique, les panneaux solaires, les matériaux anticorrosion (figure I-4). Le PANI et ses matériaux composites sont également efficacement utilisés pour éliminer les polluants organiques et inorganiques dans les eaux usées, de par le fait qu'il possède une énergie de surface et un hydrophile élevé.



Figure I-4: Polyaniline dans différentes applications [30]

6. Propriétés physicochimiques

- Structure électronique

Chapitre I : Etude bibliographique

Le PANI se présente sous l'une des trois formes d'oxydation parfaites lors de la polymérisation du monomère d'aniline, la formule chimique générale de ces différentes formes est illustrée ci-dessous :

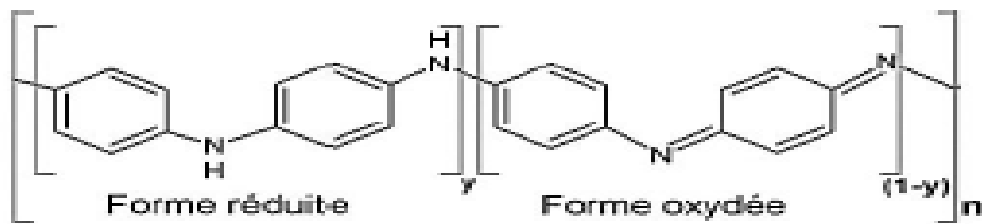


Figure I-5 : Structure générale de la Polyaniline^[25]

Le cycle (C_6H_4) dans sa première forme représente le benzoïque et le second est le quinoléïque. Les atomes d'azote de la chaîne principale déterminent les différents états d'oxydation. Ils jouent un rôle essentiel dans le processus de dopage, et sont donc responsables des différentes propriétés physiques et chimiques associées à la polyaniline.

-Lorsque la valeur $(1 - y)$ est nulle, le polymère est complètement réduit donc c'est une base de leucoemeraldine (solide blanc qui s'oxyde à l'air).

-Lorsque $(1 - y)$ est égal à 0,5, le polymère semi-oxydé est appelé émeraude (solide vert qui est stable dans les conditions ambiantes).

-Quand $(1 - y)$ égal à 1 le polymère est complètement oxydé, est alors une base de préganiline (solide rouge).

La figure I-6 représente ces différentes structures de base de polyaniline.

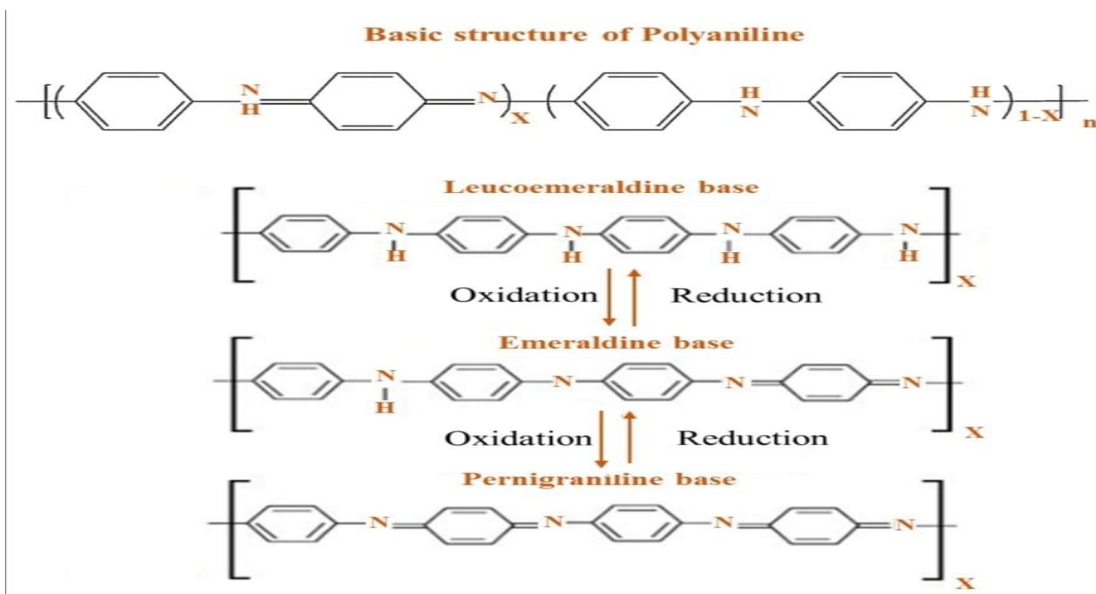


Figure I-6: Structure de base de la polyaniline^[30]

Chapitre I : Etude bibliographique

7. Utilisation de la polyaniline pour le traitement des eaux usées :

Des composites à base de PANI ont été utilisés dans le traitement des eaux usées spécialement comme des adsorbants ou comme des catalyseurs dans les procédés d'oxydation avancée. Les rendements obtenus ont été très encourageants comme montre le tableau suivant :

Tableau I-3 : Décomposition de divers polluants organiques et inorganiques par les adsorbants à base de PANI.

Composite	Méthodes de synthèse (Oxydant)	Adsorption et type de POA	Polluant	R% Ads	Référence
Chitosan/PANI	APS	Adsorption	Tartrazine	584 mg/g	[31]
PANI/PPy	FeCl ₃	Adsorption	Pyromellitique acid	111,29 mg/g	[32]
CuFe ₂ O ₄ PANI	Fe(NO ₃) ₃	Photoelectrocatalytique	Réduction du CO ₂ en méthanol	73	[33]
PANI-h-BN	APS	Photocatalyse	Blue de Méthylène et Méthyle orange	93 95	[34]
FeOCl-PANI	FeCl ₃	Fenton	Bisphénol A	70	[35]
PANI / Ni ₀	APS	Fenton-like	Brilliant green	94,5	[36]

R (%) : Rendement de la réaction (%)

Ads : Capacité d'adsorption (mg/g)

E. Argiles :

Les minéraux argileux, ou simplement les argiles, sont des aluminosilicates hydratés de la famille des phyllo-silicates qui sont sous forme d'empilement de feuillets. Dans cette étude on s'intéresse à une argile de type montmorillonite K10^[37].

8. Définition :

La montmorillonite aussi appelée smectite est une argile blanche, elle fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon dans la Vienne (France). C'est un minéral argileux de type TOT (Figure I-7). Elle est composée de deux feuillets de silice et d'un feuillet d'alumine, ces deux couches sont séparées par l'espace interfoliaire dont l'épaisseur est de l'ordre de 14 Å^[38].

Chapitre I : Etude bibliographique

9. Structure :

La montmorillonite est très utilisée à cause de sa structure multicouche instable qui est affectée par la présence d'eau et sa grande capacité d'échange cationique et de grande surface spécifique.

Sa structure a été définie par HOFMAN, elle répond à la formule générale^[39] :



La figure 7 montre la structure cristallographique d'une montmorillonite, c'est cette structure en feuillet, la charge négative des particules et la petite taille qui ont donnés des propriétés uniques aux minéraux argileux.

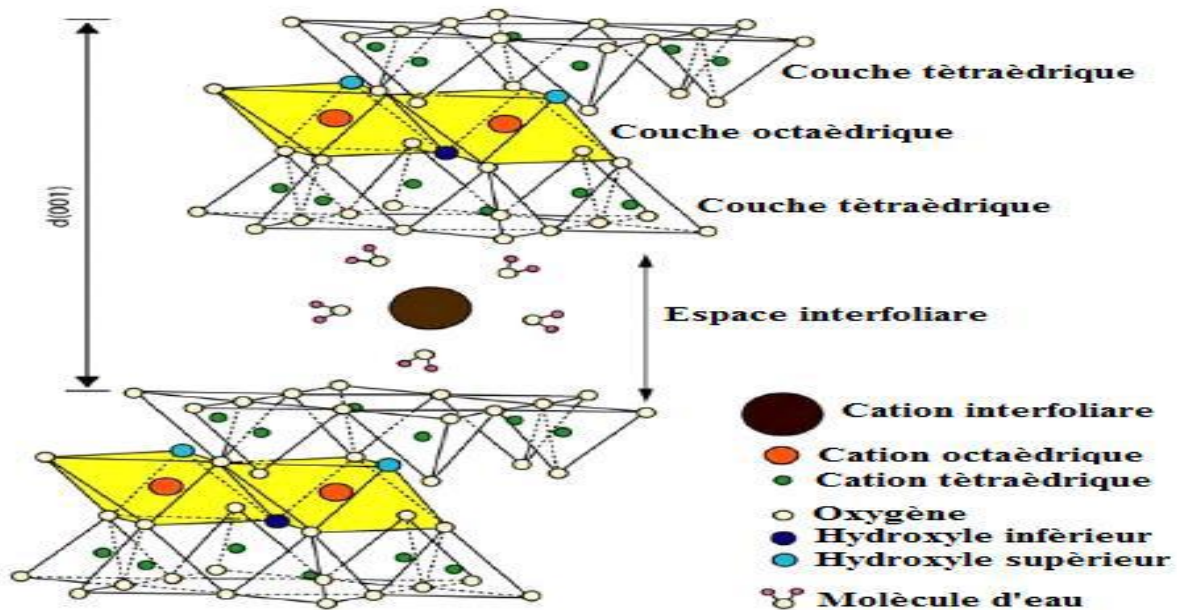


Figure I-7 : Structure cristallographique d'une montmorillonite^[38]

10. Propriétés :

La montmorillonite est une argile très pure, riche en magnésium qui contient de 50 à 60 % de silice. Très utilisée à cause de ses propriétés absorbantes.

La montmorillonite a capacité d'échange de cations très grande ; cette capacité est le pouvoir d'une argile a changé les cations compensateurs qui se trouve dans leurs espace inter foliaire par d'autre cations qui se trouve dans la solution. Elle varie de 100 à 150 milliéquivalents pour 100g d'argile en plus la montmorillonite a surface spécifique élevé qui est (pour la montmorillonite de MAGHNIA) de l'ordre de 250 m²/g^[38].

Les propriétés les plus importants de la montmorillonite sont présentées dans la figure I- 8 :

Chapitre I : Etude bibliographique

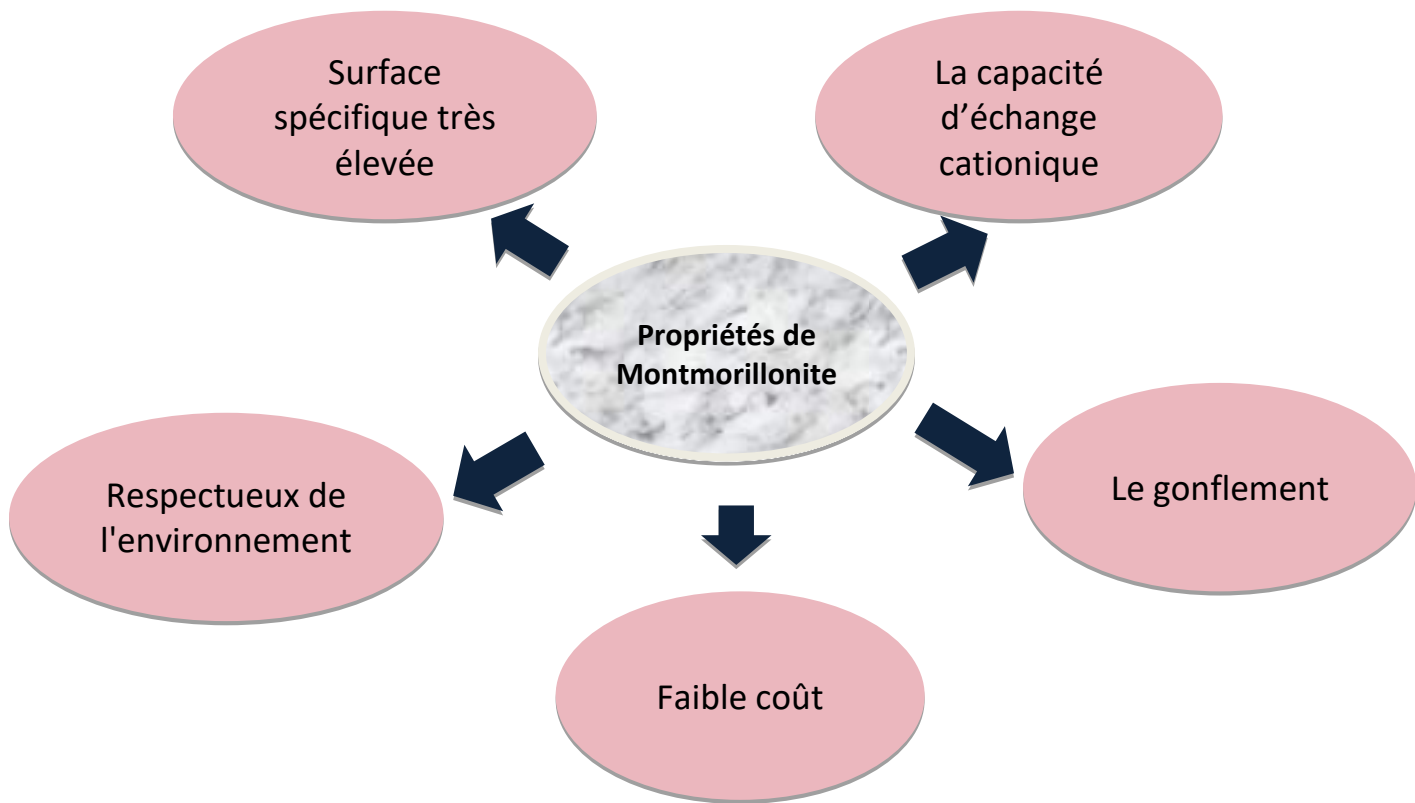


Figure I-8 : Propriétés physico-chimiques de la montmorillonite

11. Utilisation des argiles modifiées avec le polymère polyaniline pour le traitement des eaux usées :

Les composites argile/polymère se caractérisent généralement par leurs bonnes propriétés thermiques et mécaniques par rapport au polymère seul.

Grâce à une oxydation chimique in situ, il est possible de faire croître PANI sur la Mt pour obtenir les chaînes polymères liées sous trois formes, comme indiqué dans le schéma ci-dessus :

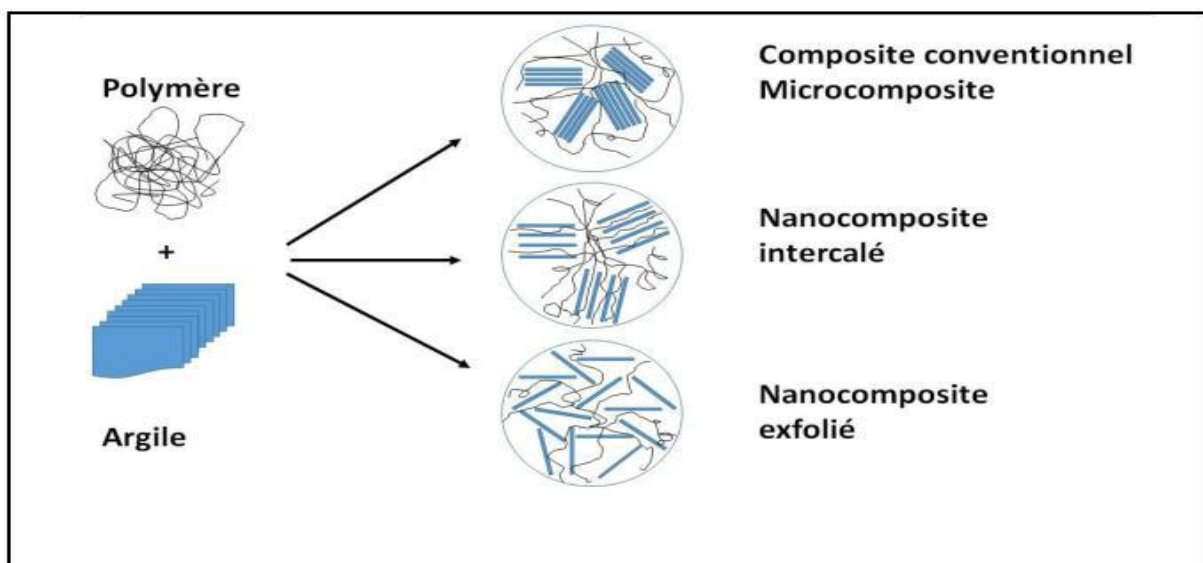


Figure I-9 : Structures classiques de nanocomposites polymère/argile^[40]

Chapitre I : Etude bibliographique

La Montmorillonite a été largement associée à différents polymères, dont la polyaniline, qui fait l'objet de notre étude, grâce à la présence de plusieurs propriétés dont les plus importantes sont l'inflation de comportement et coût économique, le composite PANI/Mt a retenu l'attention des chercheurs pour des applications dans la dépollution et la catalyse^[38].

Le tableau suivant montre différents exemples des composites polyaniline/montmorillonite qui ont été étudiés avec différents procédés :

Tableau I-4: Décomposition de divers polluants organiques et inorganiques par composites PANI/Argile.

Composite	Polluants	Adsorption et Type de POA	Rendement (%)	Référence
PANI/Mt	Césium	Adsorption	96	[41]
PANI/Argile	Phénol	Fenton	90	[42]
Heulandite/ PANI	Pigment vert clair	Photocatalyse	70,9	[43]

F. Conclusion :

On se basant sur tous ces données l'objectif de notre travail est la préparation d'une série de composites PANI/Mt par Cinque méthodes de polymérisations différentes ; et l'étude des performances catalytiques de ces catalyseurs dans la dégradation du rouge Congo.

Chapitre II

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Nous décrirons dans cette partie les différentes étapes de préparation des catalyseurs, les modes opératoires utilisés, les méthodes de caractérisation, ainsi le protocole des différents procédés d'oxydation avancée.

G. Produits chimiques

Nous avons utilisé dans cette étude plusieurs produits, indiqués dans le tableau suivant :

Tableau II-1 les différents produits utilisés

Produit	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Prévenance
PANI	93,13	/	/
K10	/	/	Sigma-Aldrich
Roug Congo	696,663	35	Sigma-Aldrich
H ₂ O ₂	34	35	/
FeCl ₂ .6H ₂ O	270,30	76	Sigma-Aldrich
CuCl ₂ .2H ₂ O	170,483	98	Sigma-Aldrich
APS	228,18	97,0	Sigma-Aldrich
NaOH	39,997	98,8	

H. Synthèse des catalyseurs

12. 1. PANI

Dans la polymérisation d'aniline par oxydation chimique, le catalyseur PANI est synthétisé en utilisant 2 béchers dans l'un on met une quantité de 1,7 g de APS avec 50 mL d'eau distillé et 2 mL de HCl, et dans l'autre bécher on met la même quantité d'eau distillé et de HCl avec une quantité de 0,5 M d'aniline.

On met les deux béchers sous agitation à une température de T= 15 °C. Lorsque la solution d'aniline devient totalement homogène on l'ajoute la solution d'APS. On laisse la solution sous agitation pendant 24 heures.

Le matériau obtenu (PANI) est rincé 6 fois, les deux premiers lavages ont été fait par l'acétone et les 4 derniers par l'eau distillée, après cela le matériau obtenu est récupéré et laissé dans l'étuve à 60°C pendant la nuit.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

13. Fe-PANI-K10_1 :

Dans un bécher de 1000 mL, 4 g de K10 ont été dispersés dans 200 mL d'eau distillée avec 8,4 mL d'HCl, et la solution a été laissée sous agitation pendant 30 min. en parallèle, 2 mL d'aniline dispersés dans 200 mL d'eau distillée et 8,4 mL d'acide chlorhydrique ont été préparés et ajoutés au premier mélange réactionnel. D'autre part 14g de fer a été dissoutes dans 200 mL d'eau distillée et laissé pendant 10 min dans un bain de glace. Ensuite ce dernier mélange est lentement ajouté au premier mélange et laissé sous agitation pendant une nuit.

Après 24 heures on met la solution dans un bain de sable de $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 min. Le matériau résultant a été filtré et lavée 6 fois abondamment à l'eau distillée. Le produit final obtenu a été séché à $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une nuit et après, il a été récupéré sous forme de poudre vert-noire et marquée Fe-PANI-K10_1.

14. Catalyseurs utilisés :

D'autres catalyseurs ont été utilisés dans cette étude à savoir :

- PANI
- Fe-PANI-K10_2
- Cu-PANI-K10
- PANI-K10_1
- PANI-K10_2

Ces catalyseurs ont été synthétisés par notre encadreur Dr. Khaldi.

I. Tests catalytiques :

15. Adsorption :

0,05 g du catalyseur est dispersé dans 100 mL de la solution de rouge Congo (24,5 ppm) et laissé sous agitation pendant 2 heures, des prélèvements ont été faits chaque 15 min en utilisant une seringue de 2,5 mL. Le catalyseur est séparé de la solution par un filtre à seringue de 0,45 μm .

16. Procédés Fenton :

Une masse de 0,05 g du catalyseur est introduit dans 100 mL de rouge Congo (24,5 ppm), le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à ce moment le premier prélèvement C_0 est pris et 50 μL de H_2O_2 est ajoutés directement au mélange réactionnel, puis la réaction est laissée pendant 2 heures, la décoloration est suivie par un prélèvement toutes les 15 minutes.

17. Procédés photocatalyse :

Un volume de 100 mL de rouge Congo (24,5 ppm) est introduit dans un ballon Bicol avec 0,05 g du catalyseur choisi et le mélange est agité pendant 30 min d'adsorption puis le premier prélèvement C_0 est effectué. Ensuite, la lampe UV (254 nm, 10 W) est allumée, et le suivi cinétique de la réaction est effectué avec un prélèvement toutes les 10 min pendant 90 min.

18. Procédés photo-Fenton :

Le même protocole précédant est utilisé sauf, cette fois 50 μL de H_2O_2 est ajouté après 30 min d'adsorption, puis la lampe est allumée.

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Les prélèvements s'effectuent dans chaque procédé ont été analysés par un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde de 497 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant rouge Congo. Le taux de décoloration du colorant a été déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Décoloration (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II-1})$$

Avec : C_0 : la concentration après 30 min d'adsorption.

C_t : la concentration après dégradation du colorant.

J. Techniques d'analyse :

Dans cette partie, nous décrivons les techniques de caractérisations (FTIR, DRX, SAA et UV-vis) et d'observations (MEB) mises en œuvre au cours de ce travail ainsi que les instruments associés. Il ne s'agit pas, ici, de décrire dans le détail chaque technique mais de donner les grandes lignes ayant servi à l'obtention et l'interprétation des résultats.

Les spectres FTIR des matériaux préparés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre FTIR Agilent Technologies Cary 600 par la technique des pastilles de KBr en mode transmittance dans la région du nombre d'onde de 550 à 4000 cm^{-1} à une résolution spectrale de 4 cm^{-1} avec 32 balayages. Une normalisation d'échelle a été effectuée.

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été réalisées sur un diffractomètre de rayons X sur poudre Rigaku D/max2500. Les diagrammes DRX des poudres ont été obtenus en utilisant un rayonnement CuK α ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$) dans la gamme 2θ de 2° à 70° , avec un pas de $0,03^\circ$, la loi de BRAGG (équation II-2) a été utilisée pour les calculs de $d_{(001)}$:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II-2})$$

Avec :

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident on utilisant un rayonnement CuK α ($\lambda = 1,541874$).

d_{hkl} : la distance inter-réticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l

θ : l'angle de diffraction

n : un entier désignant l'ordre de diffraction. On considère toujours la diffraction d'ordre 1 si bien que n 'est généralement égal à l'unité.

Les surfaces, le volume poreux, ainsi que les distributions de taille de pores ont été réalisés par adsorption d'azote à 77 K sur un appareil volumétrique statique (m-micrométriques). Avant les mesures d'adsorption-désorption, tous les échantillons ont été dégazés à 60°C pendant la nuit. Par l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET), les surfaces spécifiques totales ont été calculées. La distribution de la taille des pores a été calculée à partir de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) sur la branche d'adsorption isotherme.

La morphologie de surface et la composition chimique des matériaux obtenus ont été enregistrées par le microscope électronique à balayage. La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) Perkin ElmerAAAnalyte300 a été utilisée pour calculer, d'une part, le taux réel de fer et cuivre présents dans les catalyseurs. Pour cela, une masse de 0,016 g du catalyseur a été dissoute dans 2 mL de mélange d'acides (3 V/V, HCl/HNO $_3$) et laissée sous agitation pendant

Chapitre II : Matériels et Méthodes

une nuit. Après cela, le mélange a été dilué avec de l'eau. D'autre part, l'AAS a été utilisé pour calculer la concentration des ions de fer et de cuivre existants en solution après les réactions catalytiques.

Les spectres d'absorption visible des prélèvements effectués lors des réactions catalytiques ont été analysés par un spectrophotomètre SPECORD 200 PLUS-223E1769C.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et Discussion

K. Introduction

Dans ce travail six composites ont été élaborés. Il s'agit de : PANI, PANI-K10_1 ; PANI-K10_2 ; Fe-PANI-K10_1 ; Fe-PANI-K10_2 et Cu-PANI-K10. Pour cela nous avons appliqué plusieurs protocoles (déjà cité dans le rapport d'activité précédent). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX, FTIR et MEB-EDX ; pour l'analyse adsorption-désorption de N₂ nous n'avons pas pu faire l'analyse de tous les échantillons élaborés.

Les résultats des analyses physico-chimiques obtenues en seront discutés dans cette partie, pour différents catalyseurs préparés par des procédés d'oxydation avancés.

L. Caractérisation des matériaux préparés

19. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour savoir des informations sur les liaisons chimiques présentes dans les matériaux synthétisés et confirmer l'interaction de PANI avec de la K10, nous avons utilisé l'analyse IR.

La Figure III-1 montre les spectres infrarouges des différents matériaux argileux synthétisés.

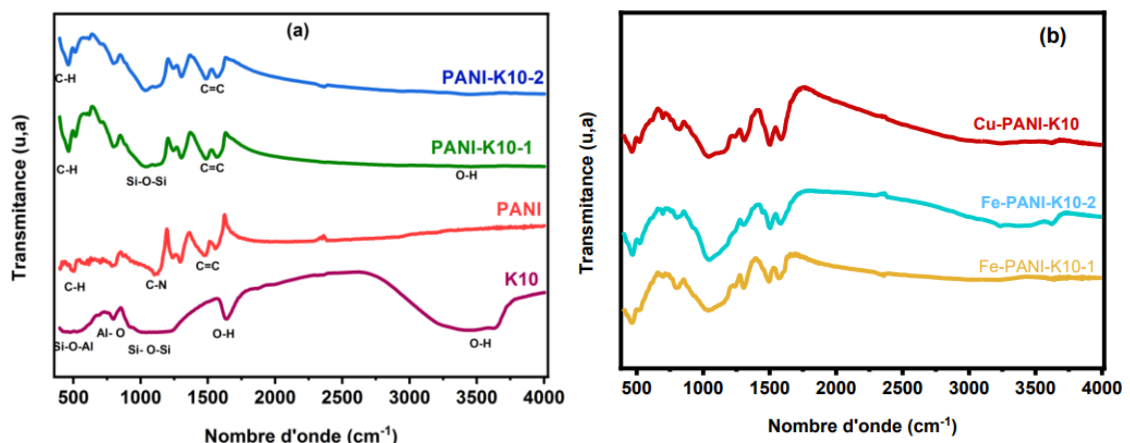


Figure III -1 : Spectres IR par transmission de composite préparés.

D'après la figure 1, on constate que le spectre K10 présente toutes les bandes caractéristiques pour MT K10 en particulier, les bandes à 449 cm^{-1} et à 514 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibrations de déformation de Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement^[44]. Le mode de vibrations d'élongation symétrique de Si-O-Si est défini par la bande située autour de 1027 cm^{-1} . La bande à 782 cm^{-1} est due aux vibrations de la liaison Al-OH. Les larges bandes autour de 3623 et 3400 cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation de la liaison O-H présente respectivement dans Al-Al-OH, Al-Mg-OH et l'eau physisorbée^[45]. Enfin, la bande à 1612 cm^{-1} est attribuée au mode de vibrations de déformation de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées^[46].

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le spectre du PANI présente des bandes à 1567, 1477, 1294, 1246, 1131 et 806cm^{-1} correspondant à C=C vibrations d'élongation dans le cycle quinoïde, C=C vibrations d'élongation dans le cycle benzénoïde, C-N vibration d'élongation de cycle benzénique, vibration d'élongation de $-\text{CN}^+$ (dans la structure polaron), et C=N vibration d'élongation ($-\text{N}=\text{quinoïde}=\text{N}-$) et vibrations de déformation C-H hors plan dans le cycle benzénique de PANI, respectivement^[11]. Une intensité presque égale de deux pics à 1567, 1477cm^{-1} indique que le PANI synthétisé est à l'état PANI émeraude^[47].

Après l'interaction entre la montmorillonite K10 et la polyaniline dans les différents composites, les spectres FT-IR sont similaires et reflètent la présence de mélanges des groupes fonctionnels entre la K10 et le PANI réfléchissant la combinaison entre les deux composants c'est-à-dire l'exemple de la bande C=C à 1567cm^{-1} et la bande du silicate Si-O-Si à 1127cm^{-1} .

20. Analyse texturale :

L'analyse adsorption-désorption de N_2 permet de mesurer la surface spécifique des particules de poudre, y compris les surfaces présentant des pores ouverts ou des fissures accessibles de l'extérieur pour les particules de gaz. Les mesures peuvent être effectuées sans modifier la géométrie de l'échantillon. La figure III-2 montre les isothermes d'adsorption de N_2 pour les échantillons K10, Fe-PANI-K10_1, Fe-PANI-K10_2, Cu-PANI-K10, PANI-K10_1 et PANI-K10_2. Toutes les courbes sont approximativement identiques et peuvent être incluses selon la classification IUPAC dans la classe IV. Ces isothermes sont caractérisées par une boucle d'hystérésis évidente de type H4 pour les échantillons K10, Fe-PANI-K10_1 et Fe-PANI-K10_2, Cu-PANI-K10, cela confirme que ces composites contiennent une distribution continue de mésopores et micropores. Alors que les boucles d'hystérésis des autres échantillons sont de type H3 à basse pression, indiquant la présence de mésopores.

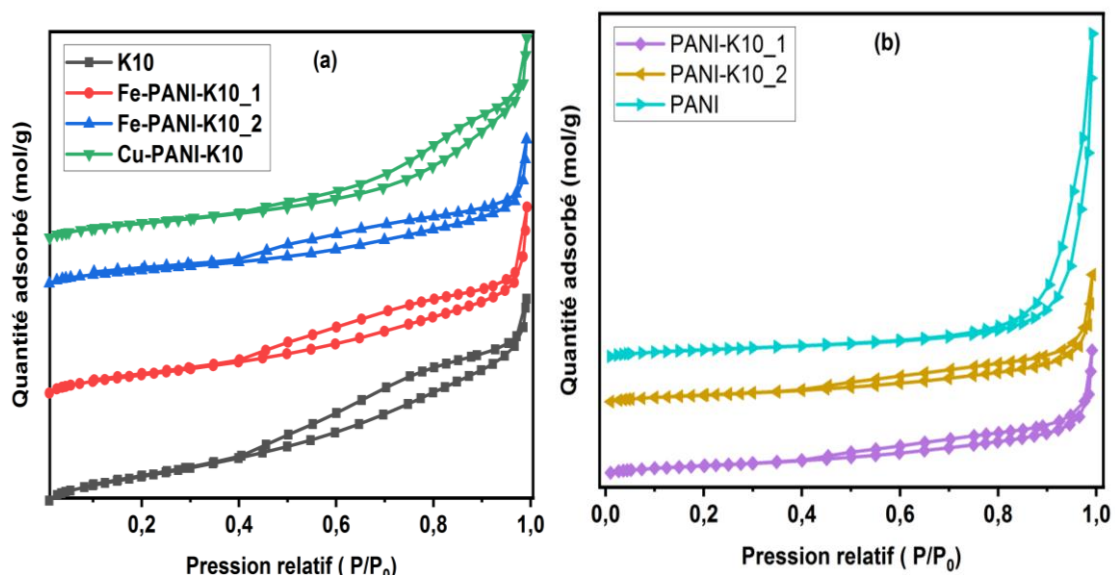


Figure III -2 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents matériaux argileux

Les Propriétés texturales des matériaux argileux sont présentées dans le tableau III -1.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III-1 : Propriétés texturales des matériaux argileux

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux total (cm ³ /g)
K10	225	7	0,420
PANI	51	37	0,551
Fe-PANI-K10_1	172	9	0,376
Fe-PANI-K10_2	123	10	0,286
Cu-PANI-K10	125	11	0,398
PANI-K10_1	58	14	0,217
PANI-K10_2	54	15	0,226

Les résultats dans le tableau III-1 montre que les surfaces spécifiques de la K10 est la plus élevée et celle de PANI pur est la plus faible. Il est également important de noter que tous les composites préparés sont inférieurs à celle de la K10 ; indiquant que la polyaniline était étroitement liée à la surface Mt, quelle que soit la polymérisation a commencé à l'intérieur ou à l'extérieur de la suspension.

D'autre part les composites synthétisés en présence des ions métalliques (Cu ou Fe) ont des surfaces spécifiques plus élevées part apport à celles qui n'ont pas. Nous remarquons aussi que la surface spécifique de **Fe-PANI-K10_1** est plus élevé part apport à celle de **Fe-PANI-K10_2** ce qui confirme que la présence de HCl dans le protocole de synthèse a un effet positif sur la surface spécifique.

21. Analyse structurale :

DRX a été utilisé pour déterminer la valeur d_{001} qui est liée à la quantité d'aniline répartie dans la montmorillonite K10.

Les analyses par diffraction des rayons X des matériaux élaborés sont présentées dans la figure III -1.

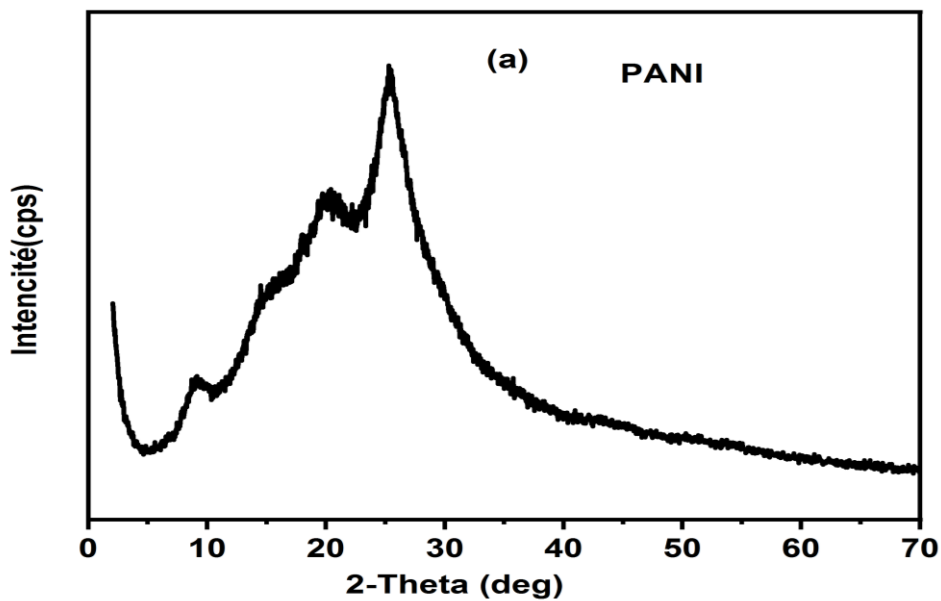


Figure III -3: Diffractogramme de PANI

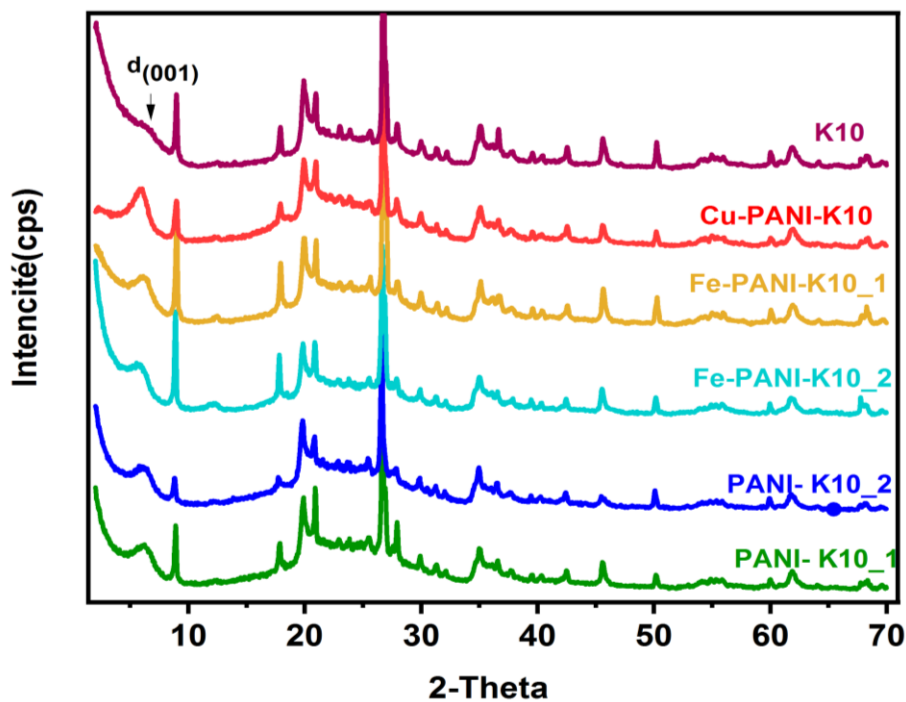


Figure III -4 : Diffractogrammes de matériaux préparés

Le diffractogramme de la poudre de PANI pure (Figure III-1-a) présente trois principaux pics larges autour de $2\theta = 9$; 20 et 26° correspond au 121, 113 et 322 plans cristallins ce qui indique que la polyaniline préparée contient des domaines cristallins^[1].

Nous remarquons dans Figure III-1-b que les principaux pics de diffraction de la montmorillonite K10 ont été détectés à des angles 2θ d'environ $19,92^\circ$; $20,89^\circ$; $35,08^\circ$ et

Chapitre III : Résultats et Discussion

61,88 °, d'autre part il y'a les pics à $2\theta = 26,7^\circ$ et 60° correspond au quartz qu'est l'impureté principale dans la K10. Le pic $2\theta = 5,62^\circ$ correspond à un espacement basal $d_{001} = 1,57 \text{ nm}$ [2].

Dans les diffractogrammes de tous les nanocomposites préparés, les principaux pics sont similaires aux celle de la K10, ce qui a confirmé que la structure cristalline de la montmorillonite K10 est bien préservé après le processus de polymérisation du PANI. En raison de la couche relativement mince et homogène du PANI préparé, aucun pic de diffraction évident pour le PANI n'est détecté [3].

On remarque aussi que le pic basal de tous les échantillons a été décalé légèrement vers les grands angles de la même manière. Ce qui signifie que l'espacement d_{001} se rétrécissait, indiquent que la polymérisation du PANI n'a pas eu lieu entre les feuillies mais à l'extérieure, cela en raison de la contrainte de traction interne qui est perpendiculaire à la direction de croissance du PANI [4], ce qui confirme qu'on a obtenu une structure microcomposite (déjà montré dans Figure I-9).

Le tableau III -2 montre d_{001} des matériaux élaborés.

Tableau III -2 : les d_{001} des matériaux élaborés

Echantillons	d_{001} (nm)
K10	1,57
Cu-PANI-K10	1,511
Fe -PANI-K10 _2	1,454
Fe -PANI-K10 _1	1,573
PANI-K10_1	1,482
PANI-K10_2	1,427

22. Spectroscopie d'absorption atomique (SAA) :

L'absorption atomique est utilisée pour déterminer la teneur réelle en Cu et Fe dans les catalyseurs : Cu-PANI-K10, Fe -PANI-K10 _1 et Fe -PANI-K10 _2 ou nous avons trouvé une teneur de 0,56% en cuivre et de 0,4 % et 2,7 % en fer respectivement.

23. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB :

Chapitre III : Résultats et Discussion

Figure III-5 montre des images de micrographie MEB de composites : Fe-PANI-K10_1, Fe-PANI-K10_2, Cu-PANI-K10, PANI-K10_1 et PANI-K10_2. La micrographie électronique à balayage a révélé quelques différences morphologiques intéressantes entre les composites préparés. On peut observer la présence de petites particules de géométries différentes dans l'image de l'échantillon Cu-PANI-K10. D'autre part, les images MEB des autres échantillons ont révélé la présence de particules plus grandes avec différentes morphologies.

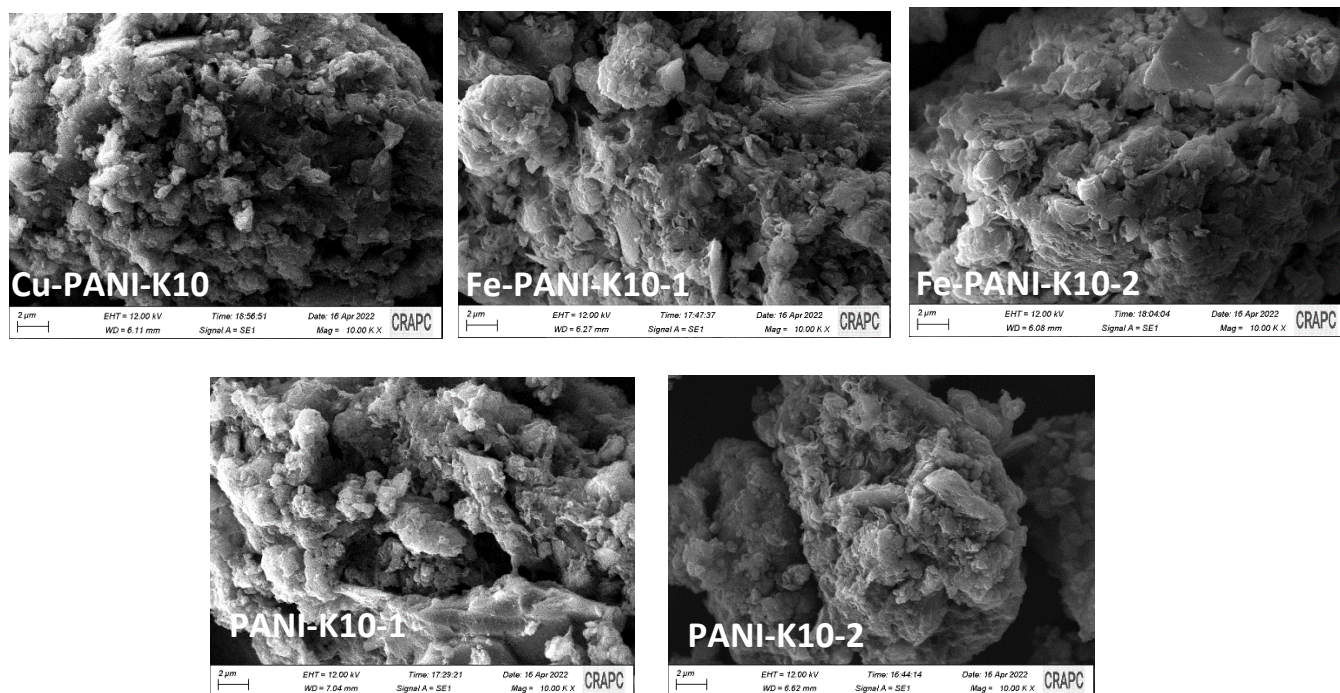


Figure III-5 : les micrographes MEB de K10 et Fe-PANI-K10

M. Etude de la dégradation du RC par POAs

24. Résultats des tests catalytiques :

Nous avons effectué dans cette partie une étude détaillée de la dégradation de la molécule rouge Congo (RC) par les réactions : Fenton, photocatalyse et photo-Fenton en utilisant les différents catalyseurs synthétisés. Les conditions opératoires employées dans les trois procédés d'oxydation et l'adsorption sont présentés dans le tableau III-3.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Tableau III-3 : Les conditions opératoires de différents procédés.

	[RC] (mg/L)	V _{RC} (mL)	m catalyseur (g)	V _{H2O2} (mL)	Temps (min)
Adsorption	24,4	100	0,05	-	90
Fenton	24,5	100	0,05	0,05	90
Photocatalyse	24,5	100	0,05	-	90
Hybride	24,5	100	0,05	0,05	90

La figure III-6 présente la cinétique de l'absorption de RC en solution aqueuse et la cinétique de décoloration par les trois procédés (Fenton, photocatalyse et photo-Fenton) méditées par les différents catalyseurs préparés. Les taux finaux d'adsorption et de décoloration sont affichés dans le tableau III-4

Tableau III-4 : Les taux d'adsorptions et celle de décoloration obtenus avec les différents catalyseurs lors de l'application des procédés d'oxydation avancés.

Catalyseurs	Adsorption (%)	Fenton (%)	Photocatalyse (%)	Photo-Fenton (%)
K10	12	00	50	85
PANI	65	35	40	60
PANI-K10_1	45	33	31,3	57,5
PANI-K10_2	57	20	45	65
Cu-PANI-K10	45	28	30	86
Fe- PANI-K10_1	40	15,5	51	99,66
Fe-PANI-K10_2	37	19	42	98,29

La comparaison des résultats des différents catalyseurs dans la réaction d'adsorption montre que la K10 a un taux d'adsorption très faibles 12 %, contrairement au PANI qui a un taux d'adsorption élevé 65% qui est due à la forte attraction du PANI pour les espèces anioniques (RC) en raison de la présence d'atomes d'azote chargés positivement dans la chaîne polymère^[11]. Après la polymérisation du PANI sur la K10, le taux d'adsorption des composites résultants a été augmenté, cela confirme que la modification de la montmorillonite avec le

Chapitre III : Résultats et Discussion

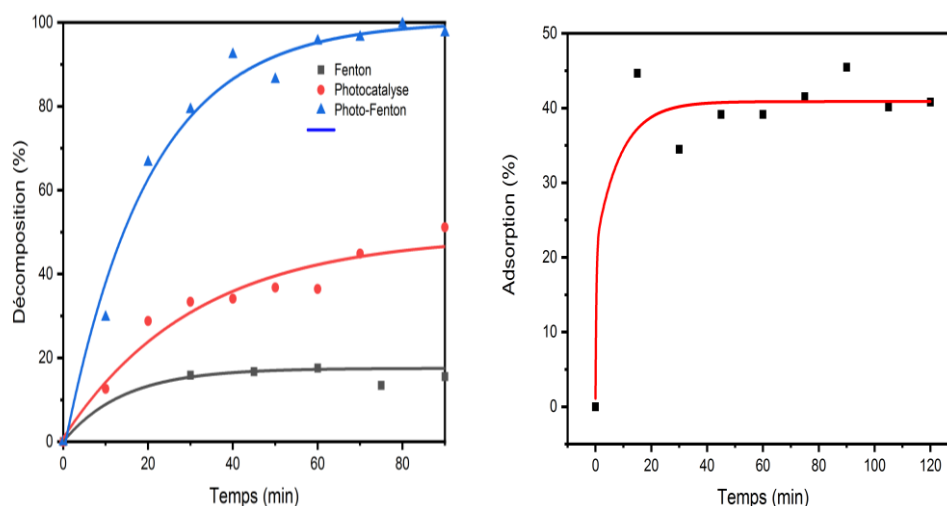
PANI augmente son pouvoir d'adsorption. L'adsorption du RC sur la surface de la Mt est importante dans la réaction d'oxydation, puisque c'est l'étape qui précède sa dégradation.

Dans le procédé de Fenton le substrat K10 n'a montré aucune activité catalytique, avec le même procédé ; le PANI a donné un taux de dégradation de 35%. La modification du K10 avec le PANI avec les différentes méthodes de synthèse a présenté des taux de dégradations qui varient entre 13 et 28%. Ce qui signifie l'activité catalytique de la K10 a été amélioré après son modification avec le PANI.

Les matériaux synthétisés non pas montré une bonne activité catalytique avec le procédé photocatalyse. Par contre ces matériaux ont présenté une bonne activité catalytique avec le procédé photo-Fenton. Ceci est probablement dû à l'amélioration de la production de OH^\bullet dans le procédé photo-Fenton en raison de la combinaison de la photocatalyse avec le système Fenton.

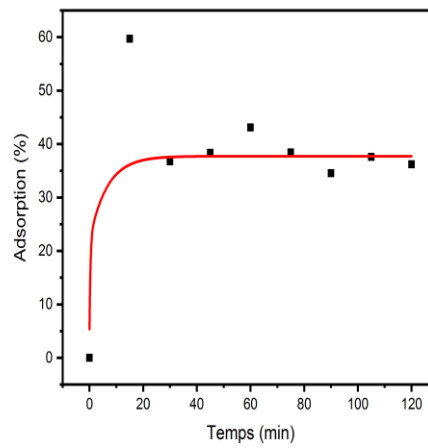
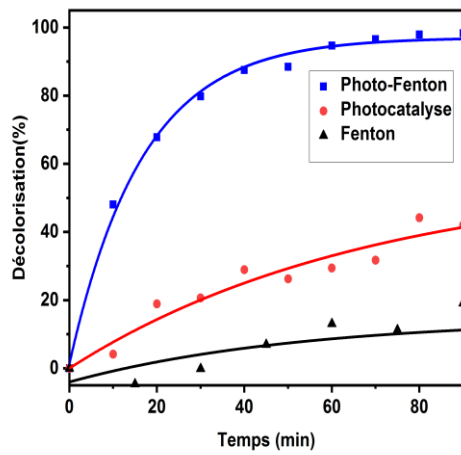
Ces résultats indiquent que la réaction de photo-Fenton est la réaction la plus efficace pour la dégradation du RC. Notez que le taux de lixiviation du fer dans cette réaction n'a pas dépassé 10 %. Ceci indique que la réaction est hétérogène puisque le taux de lessivage est presque négligeable. Le meilleur taux de dégradation a été enregistré par le catalyseur Fe-PANI-K10_1 avec un taux de 99.66 % après 80 min de réaction dans le procédé photo-Fenton.

Fe-PANI-K10_1 :

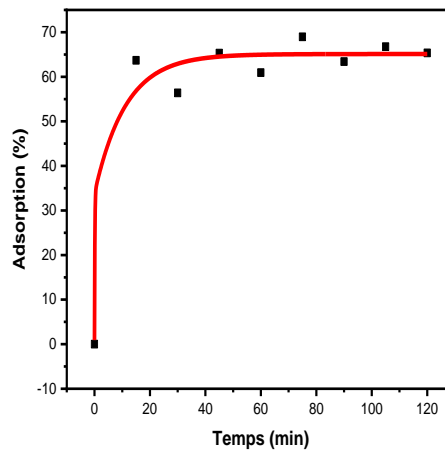
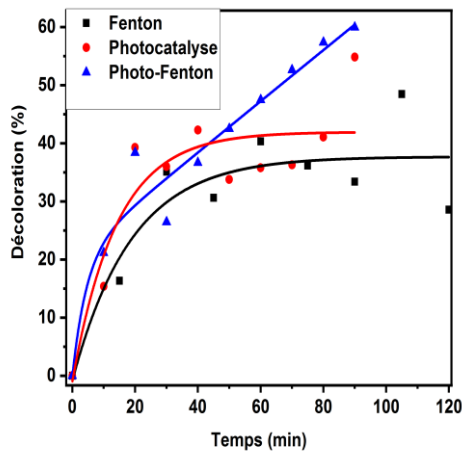


Fe-PANI-K10_2 :

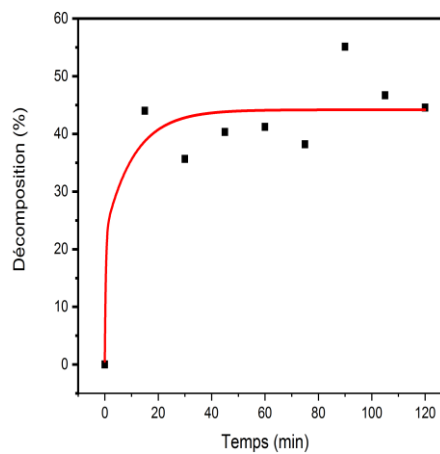
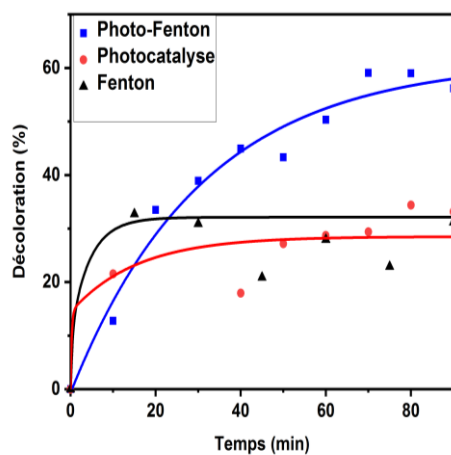
Chapitre III : Résultats et Discussion



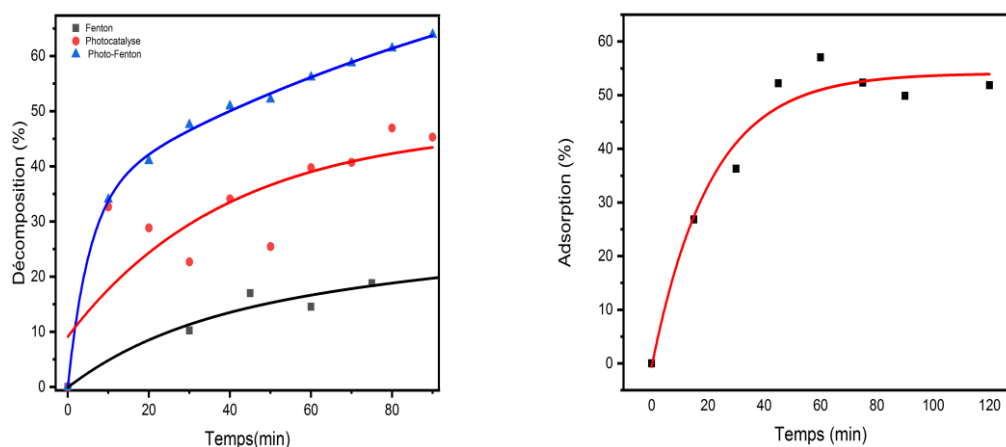
PANI :



PANI-K10_1 :



PANI-K10_2:



Cu-PANI-K10:

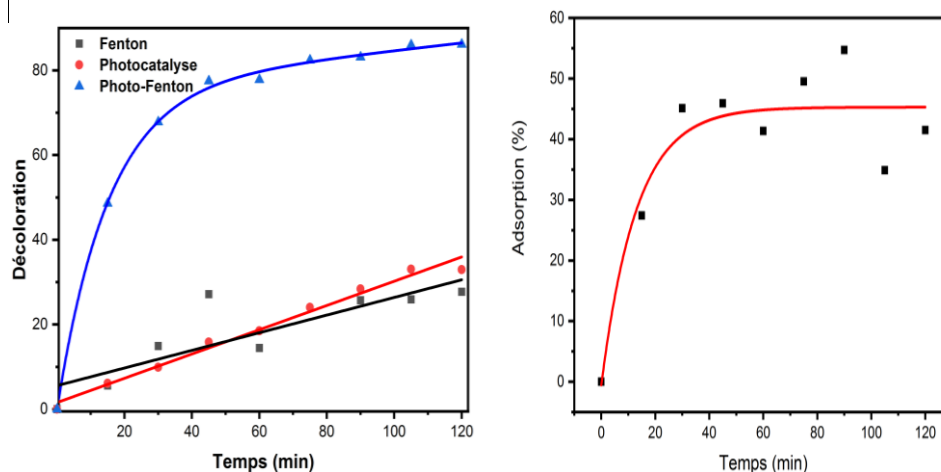


Figure III -6 : La cinétique d'absorption de RC et de decolorization par les trois procédés (Fenton photocatalyse-photo-Fenton) en présence des différents catalyseurs préparés.

La dégradation des colorants Méthyle Orange (MO), Méthylène Bleu (MB) à 24,5 ppm par le photo-catalyseur Fe-PANI-K10-1 ont été étudiés.

Les courbes de la figure III-7 montrent que la dégradation s'est produite en deux étapes ; un premier rapide et un second lent. Après les 10 premières minutes, 94 % du taux de dégradation du MO a été atteint ; le même taux a été atteint après 20 minutes par BM et après 60 min par RC. Le MO était le colorant le plus rapide à se dégrader, puis le BM et finalement le RC. Ces résultats peuvent être expliqués en fonction de la nature de la charge et de la structure de ces colorants, car MO et RC sont à la fois des colorants azoïques et anioniques, tandis que MB est

Chapitre III : Résultats et Discussion

un colorant cationique, ce qui contribue à leur bonne ou/et mauvaise absorption puis à leur décomposition. La masse molaire de RC est presque le double de la masse molaire de MO et de la masse molaire de BM cela peut expliquer la décomposition rapide de MO et BM par rapport à RC.

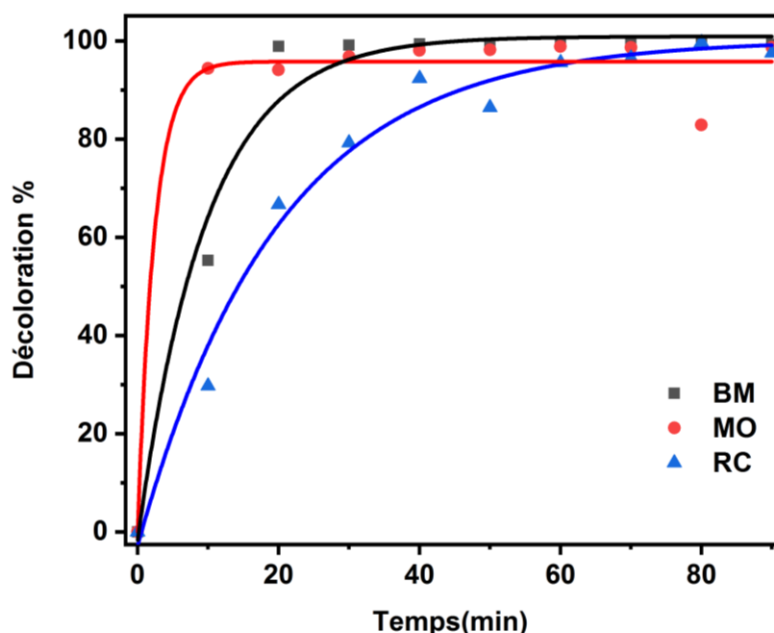


Figure III-7 : la cinétique de décoloration du RC, MO et BM par le procédé photo-Fenton.

25. Etude des paramètres influençant la dégradation du colorant par l'application d'un plan factoriel complet

Un plan factorielle complète a été utilisée pour étudier la dégradation photo-Fenton du colorant RC en présence du catalyseur Fe-PANI-K10-1, pour la réalisation de cette étude, trois facteurs ont été choisis pour construire un plan factoriel à deux niveaux (haut (+) et bas (-)). Au total, 8 (2^3) expérimentations factorielles ont été réalisées.

Le tableau III-5 illustre les conditions opérationnelles utilisées dans cette étude.

Tableau III-5 : Facteurs et les niveaux étudiés

Variables	Facteurs	Niveau		
		Bas (-)	Centre (0)	Haut (+)
X1	$M_{cat}(g)$	0,02	0,05	0,08
X2	$V_{H_2O_2}(mL)$	20	50	80
X3	$[RC](g)$	0,05	0,07	0,09

Chapitre III : Résultats et Discussion

Le plan d'expérience des essais et les résultats de décoloration expérimentaux sont montrés dans le tableau III-6

Tableau III-6: Plan d'expérience et résultats expérimentaux

Essai n°	m catalyseur(A)	V H ₂ O ₂ (B)	[RC] (C)	R%
1	-	-	-	85%
2	+	-	-	98%
3	-	+	-	78%
4	+	+	-	90%
5	-	-	+	47%
6	+	-	+	42%
7	-	+	+	88%
8	+	+	+	88%

Tableau III-7 : Tableau d'analyse de la variance [Somme partielle des carrés - Type III]

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F Value	p-value Prob> F	Significant
Model	3035,50	5	607,10	186,80	0,0053	Significant
A-mcat	50,00	1	50,00	15,38	0,0593	
B-V_{H2O2}	648,00	1	648,00	199,38	0,0050	Significant
C-Crc	924,50	1	924,50	284,46	0,0035	
AC	112,50	1	112,50	34,62	0,0277	
BC	1300,50	1	1300,50	400,15	0,0025	
Residual	6,50	2	3,25	/	/	
Cor Total	3042,00	7	/	/	/	

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle sont présentés dans le tableau III-7. La valeur F du modèle est de 14,63. La valeur de « P-value » pour les modèles est < 0,05, ce qui implique qu'il est significatif car il montre que les termes du modèle ont un effet considérable sur la réponse. Des valeurs de « valeur P » inférieures à 0,05 auraient indiqué que les termes du modèle sont significatifs. De plus, avec une valeur de « P-value » supérieure à 0,05, on peut prouver que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Dans ce cas, les principaux facteurs B (V_{H₂O₂}), C ([RC]), et les interactions BC et AC sont des termes du modèle significatif. Les valeurs comprises entre 0,05 et 0,10 sont peu significatives comme A (m_{cat}). Les valeurs supérieures à 0,10 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. Le modèle a montré un coefficient élevé des valeurs de détermination ($R^2 = 0,9979$ et $Adj-R^2 = 0,9925$). Ces résultats impliquent que le modèle établi dans cette étude est acceptable et validé.

En utilisant une analyse de régression multiple, l'équation polynomiale du premier ordre suivante (en unités codées) qui pourrait relier la dégradation du colorant aux facteurs étudiés a été obtenue comme équation.

Chapitre III : Résultats et Discussion

$$R = +77,00 + 2,50A + 9,00B - 10,75C - 3,75AC + 12,75BC \quad \text{(III -1)}$$

Où R est la fonction de réponse prédite ou l'efficacité de la décoloration du colorant.

Les résultats précédents sont vérifiés par un diagramme de Pareto (la figure III-9) affichant les valeurs de t-effets, qui sont proportionnelles à leur degré de signification. Les valeurs des effets sont calculées par la formule et comparées aux lignes de référence : limite de t-valeur standard = 4,3 et limite de Bonferroni plus rigoureuse = 11,76. Tous les effets au-dessus de la limite de Bonferroni sont certainement significatifs à très importants, tandis que ceux au-dessus de la limite de la valeur t standard sont peut-être significatifs à modérément importants [48].

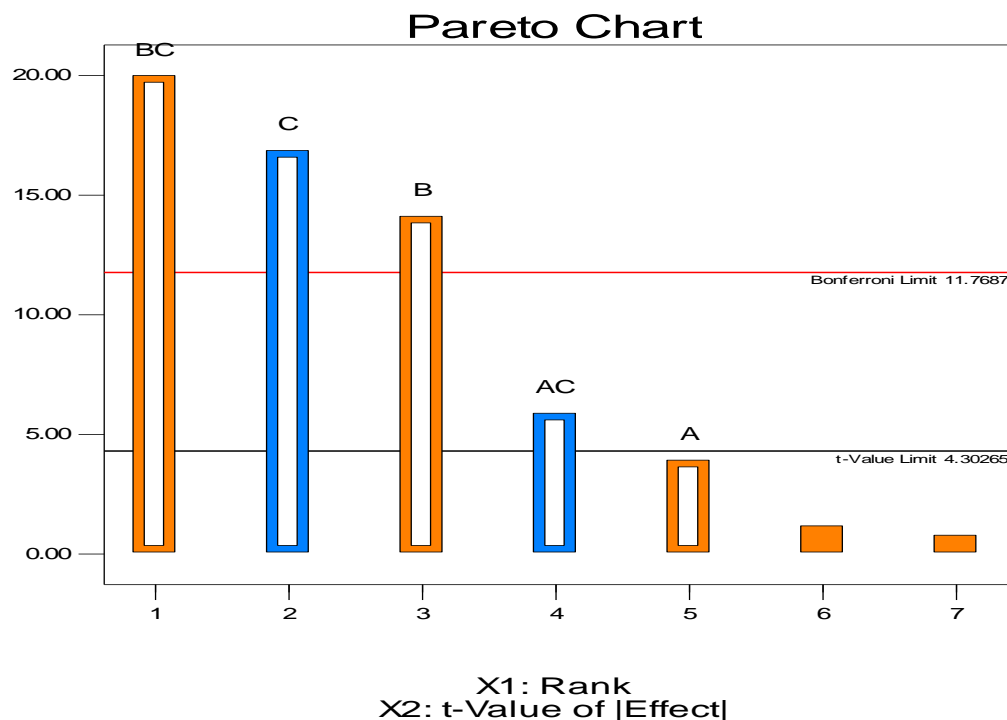


Figure III-8: Diagramme de Pareto des effets

La figure III-9 montre que l'influence décroissante des facteurs très importants et de leurs interactions sur la dégradation du RC peut s'exprimer comme suit : $BC > C > B > AC > A$. L'interaction BC et les deux facteurs C et B peuvent être considérées comme très importants, d'autre part l'interaction AC est considérée modérément importante, tandis que le facteur A est considéré insignifiant. Par conséquent, en utilisant les résultats obtenus à partir du tableau III-8 et de la figure III-9, l'équation III -1 devient :

$$R = + 77,00 + 9,00 B - 10,75 C - 3,75 AC + 12,75 BC \quad \text{(III -2)}$$

Les combinaisons de niveaux des paramètres ont été transformées en graphiques tridimensionnels et de contour (figure III-10 a – b), ce qui impliquait l'efficacité de la décoloration.

Dans la figure III-10 (a), l'efficacité de la décoloration augmente en augmentant le volume de H_2O_2 et en diminuant la concentration du colorant masse du catalyseur.

Chapitre III : Résultats et Discussion

Dans la figure III-10 (b), l'efficacité de la décoloration augmente en diminuant la concentration du colorant et en augmentant la masse du catalyseur.

Les tracés de contour pour l'interaction de ces deux facteurs sur l'efficacité de la décoloration sont également présentés.

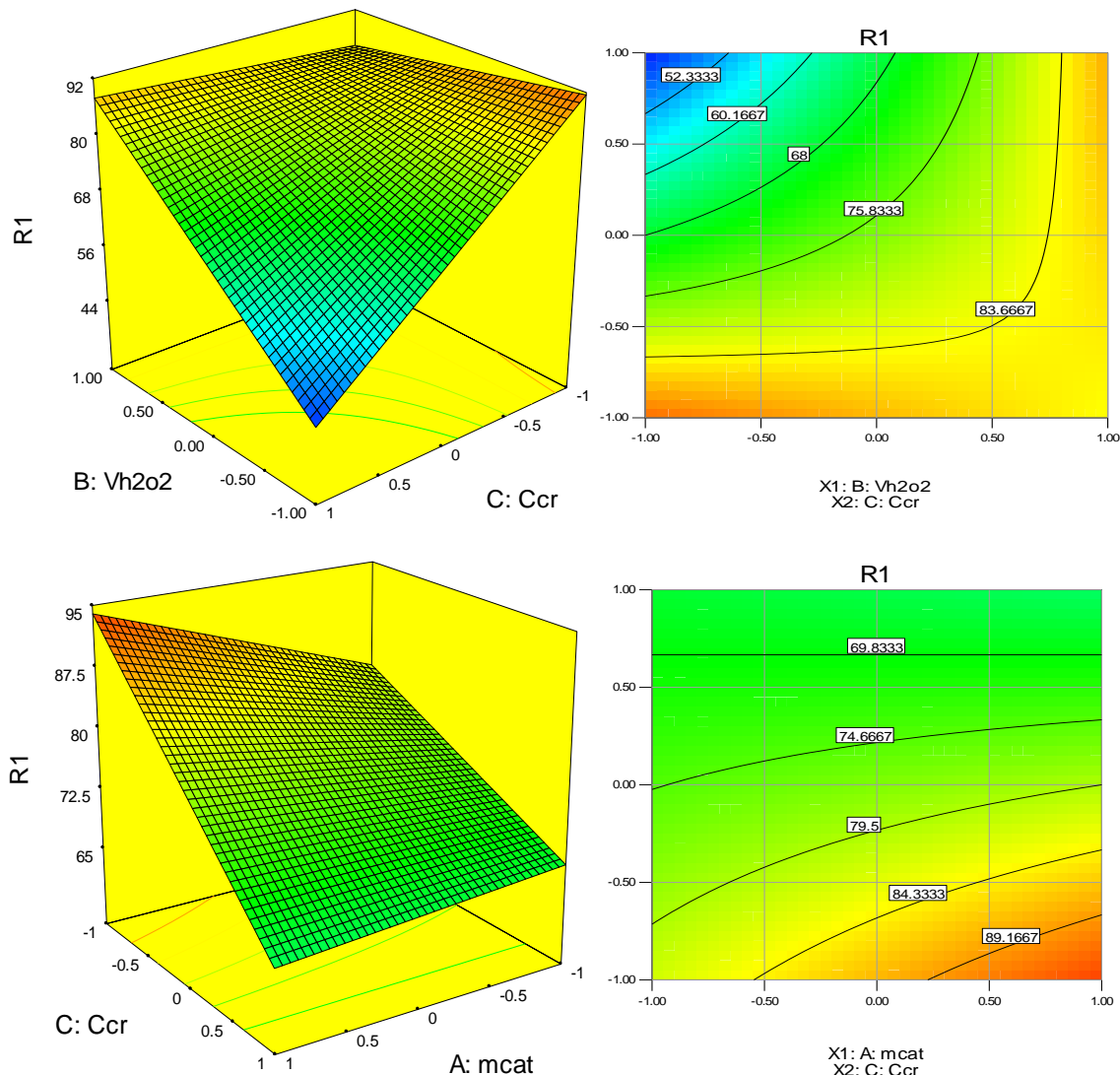


Figure III-9 : Surface de réponse 3D pour les interactions significatifs : (a) BC, (b) CA

Optimisation des conditions opératoires de la dégradation du RC :

L'analyse statistique du logiciel Design-Expert a donné une solution numérique des conditions optimales avec une valeur de désirabilité de 0,961 pour la dégradation de rouge Congo sur l'efficacité maximale de décoloration du colorant. Les facteurs optimaux déterminés numériquement à l'aide d'un logiciel à forte désirabilité étaient les suivants : la masse du catalyseur (+1), $V_{H_2O_2}$ (-1), et la concentration de rouge Congo C_{rc} (-1). Dans ces conditions, l'efficacité de décoloration du colorant était de 97,749 %. Ces conditions sont trop similaires à celles de l'essai 8 (tableau III-6). L'essai 8 a une efficacité de dégradation de 98 %. Sur la base de ces résultats, la valeur expérimentale (98 %) obtenue pour le processus de décoloration s'est

Chapitre III : Résultats et Discussion

avérée être en bon accord avec la valeur prédite par le plan factoriel complet (97,749 %). Les données ont confirmé la prévisibilité du modèle pour le processus de décoloration et de dégradation du colorant dans les conditions expérimentales.

3. Etude de mécanisme réactionnel dans le procédé photo-Fenton

Pour identifier les espèces réactives impliquées lors du processus de dégradation photo-Fenton du rouge Congo par Fe-PANI-K10_1, des expériences de d'inhibition ont été effectuées dans des conditions expérimentales identiques à celles des expériences de photo-Fenton, sauf que des inhibiteurs spécifiques (1mM) ont été ajoutés aux suspensions avant exposition à la lumière UV. L'acide éthylènediaminététra-acétyquedisodique (EDTA- 2Na) a été utilisé comme inhibiteur des trous (h^+), le tert-butanol pour les radicaux hydroxyyles (OH^\bullet), et la p-benzoquinone pour les radicaux superoxydes ($O_2^{\bullet-}$).

La figure 4 présente la photodégradation de RC catalysée par Fe-PANI-K10_1 en absence et présence de ces trois piègeurs.

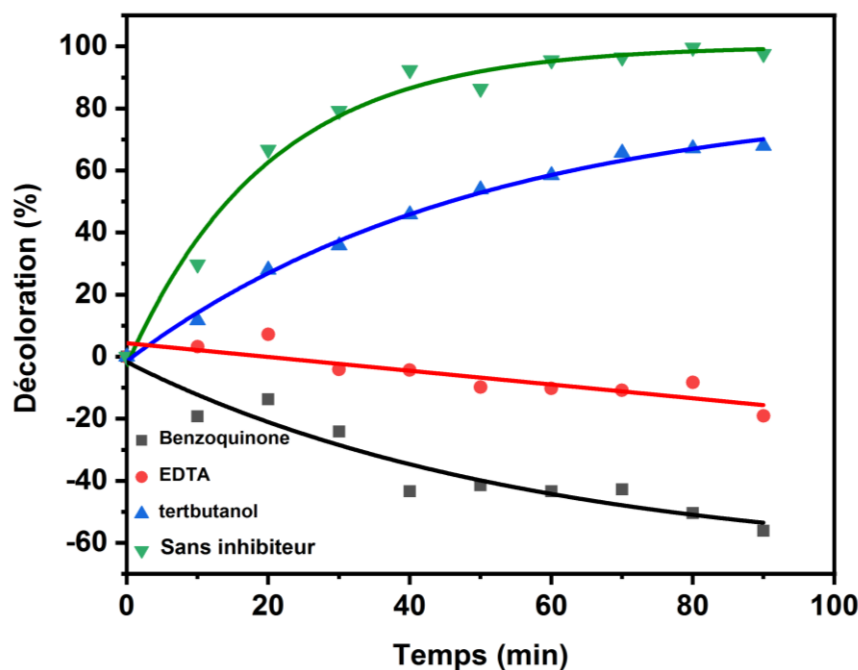


Figure III-10: Efficacité de dégradation au RC du Fe-PANI-K10 avec différents capteurs des espèces actives dans le procédé photo-Fenton.

Comparé à la réaction sans inhibiteur (ligne verte), le taux de décoloration de RC en présence de l'inhibiteur d' OH^\bullet le tert-butanol (ligne bleu) est demuni de 98% à 65%. En présence des inhibiteurs d' $O_2^{\bullet-}$ et de h^+ (benzoquinone et EDTA-2Na respectivement), les activités photocatalytiques ont été carrément stoppées et même ils ont provoqué un phénomène de désorption ; ou elle a été plus forte en présence de benzoquinone. Ces résultats indiquent fortement que les radicaux $O_2^{\bullet-}$ et h^+ jouent des rôles plus importants que les OH^\bullet dans la dégradation photocatalytique du RC.

4. Recyclage catalytique :

Du point de vue application, la stabilité photo-catalytique de matériau préparé lors des cycles photo-catalytiques ultérieurs est un facteur important. La stabilité de l'échantillon Fe-PANI-K10_1 a été effectuée pendant trois cycles photo-catalytiques consécutifs. Le recyclage a été effectué dans les mêmes conditions qu'auparavant, en utilisant photo-Fenton comme processus de décomposition. Nous avons retiré le catalyseur en le laissant précipiter pendant une heure ou plus, en filtrant et en collectant autant de catalyseur que possible, en le laissant sécher pendant une journée complète et en l'utilisant avec le nouveau mélange réactionnel dans la réaction suivante. Le résultat est montré dans la figure III-12.

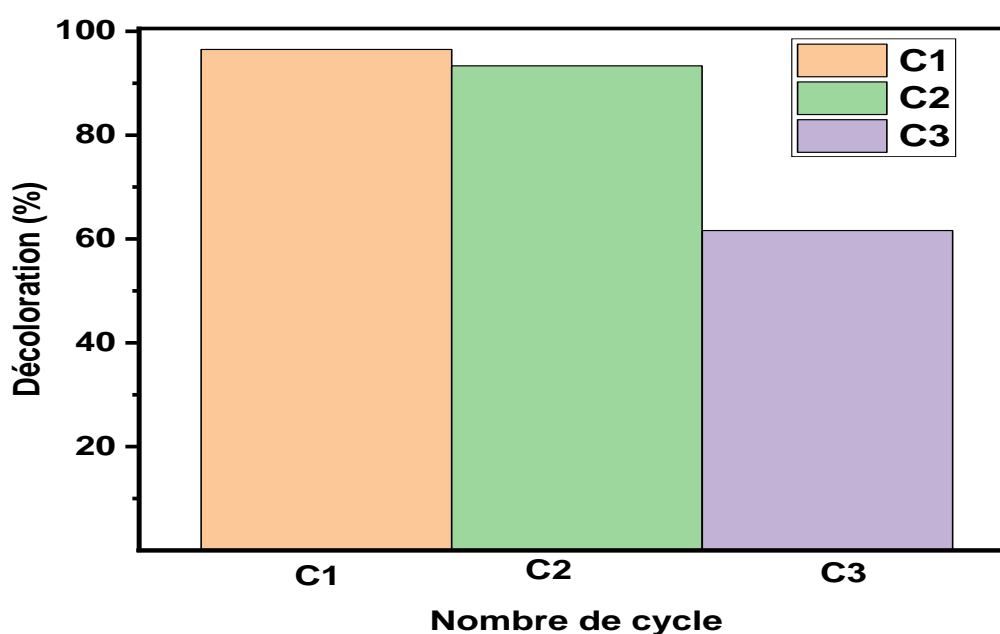


Figure III-11 : Cycles de dégradation du RC en présence de Fe-PANI-K10_1

Les résultats obtenus montrent que la dégradation de RC a atteint 97% lors du premier cycle, puis une légère diminution (93% de dégradation) a été observée lors du second cycle, indiquant une bonne stabilité. Au cours du troisième cycle, l'efficacité de dégradation du RC a diminué jusqu'à 60%.

Afin d'expliquer ces résultats, l'échantillon Fe-PANI-K10_1 a été analysé avec la DRX et le FTIR avant et après les trois cycles de réaction photo-Fenton, les résultats obtenus sont présentés dans la figure III-12.

La comparaison des deux diagrammes DRX (figure III-12-a) du catalyseur Fe-PANI-K10_1 frais et réutilisé confirme de manière convaincante que la structure de la K10 reste inchangée après trois cycles de la réaction photo-Fenton. Cependant, la forme du spectre IR du catalyseur Fe-PANI-K10_1 (figure III-12-b) après le recyclage est légèrement différente de celui avant le

Chapitre III : Résultats et Discussion

recyclage. Ainsi, la structure du photocatalyseur a été modifiée au cours de la réaction photocatalytique. Après le recyclage, les intensités des pics caractéristiques du PANI ont été diminuées. Ce qui suggère la rupture partielle de la structure des molécules de PANI, ce qui explique la forte diminution du taux de décoloration après le troisième cycle photo-catalytique. D'autre part cela confirme aussi les résultats de caractérisation DRX et BET qui indique la structure micro-composite du composite Fe-PANI-K10_1 ; par conséquent le polymère PANI a protégé la K10.

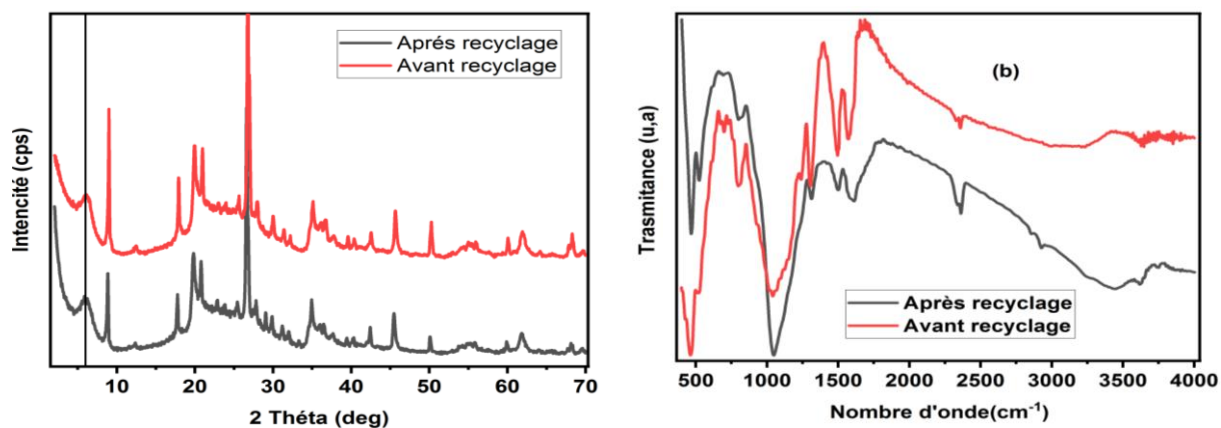


Figure III-12 : Résultats a)-DRX et b)-IR ; de l'échantillon Fe-PANI-K10_1 avant et après recyclage.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les composites à base de PANI/K10 sont efficaces pour la dégradation des colorant avec les procédés d'oxydation avancée : Fenton, photocatalyse et photo-Fenton.

Donc, six composites ont été synthétisés par des méthodes simples et peu coûteuses, il s'agit de : PANI ; PANI-K10_1 ; PANI-K10_2 ; Fe-PANI-K10_1, Fe-PANI-K10_2 ; Cu-PANI-K10.

Des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur les catalyseurs élaborés. Les résultats d'IR ont confirmés le succès de la polymérisation d'aniline sur la K10, le PANI synthétisé est à l'état PANI émeraude. Les analyses DRX et BET montrent que PANI est croître sur la MT pour obtenir la forme composite conventionnel micro-composite. La présence de fer et de cuivre dans les catalyseurs Fe-PANI-K10_1 ; Fe-PANI-K10_2 et Cu-PANI-K10_1 est confirmée et déterminée par SAA. La teneur réelle en cuivre du catalyseur est de 0,56 %. Alors que la teneur réelle en fer du catalyseur Fe-PANI-K10_1 est de 0,4 %, et pour Fe-PANI-K10_2 est de 2,7 %.

Une étude comparative de la dégradation de RC dans trois différents procédés de dégradation, Fenton, photocatalyse et photo-Fenton avec les six composites élaborés. Les résultats obtenus de cette étude nous ont permis de conclure que le procédé hybride (photo-Fenton) est plus performant que Fenton et la photocatalyse. La combinaison du procédé Fenton et la photocatalyse hétérogène a amélioré l'efficacité de la dégradation de RC et a permis d'atteindre un taux de décolorisation de l'ordre de 98% après 90 min d'exposition. Le composite Fe-PANI-K10_1 a montré la meilleure efficacité dans la dégradation du RC par le procédé photo-Fenton. De même il a montré une très bonne efficacité photo-catalytique dans la dégradation des colorants BM et MO.

L'application de la méthodologie de recherche expérimentale, moyennant les plans factoriels complet, a permis de déterminer les effets individuels ainsi que les interactions des facteurs influençant (concentration initiale du colorant et le volume de H_2O_2) sur la réaction d'oxydation du RC par procédé photo-Fenton et de déterminer les conditions optimales pour sa décoloration totale : $m_{cat} = 0,08 \text{ g}$; $V_{H_2O_2} = 20 \text{ uL}$; $[RC] = 0,05 \text{ M}$.

Par ailleurs, le rôle des espèces radicalaires a été mis en évidence dans le système de dégradation photo-Fenton par des inhibiteurs. Les résultats montrent que $O_2^{\bullet -}$ et h^+ sont les espèces actives clés pour la dégradation de RC par Fe-PANI-K10_1, et OH^{\bullet} a joué un rôle supplémentaire au cours du processus photo-catalytique. La stabilité du catalyseur qui a donné le meilleur rendement a été étudiée.

Finalement ce mémoire nous a permis d'élaborer des matériaux hybrides ayant des propriétés photo-catalytique très intéressantes peuvent être appliqués pour le traitement des eaux usées.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] F. D. Chequer, G. R. De Oliveira, E. A. Ferraz, J. C. Cardoso, M. B. Zanoni and D. P. de Oliveira, *Eco-friendly textile dyeing and finishing* **2013**, *6*, 151-176.
- [2] E. Almeida and C. Corso, *International journal of environmental science and technology* **2019**, *16*, 1319-1328.
- [3] N. K. Gupta, Y. Ghaffari, S. Kim, J. Bae, K. S. Kim and M. Saifuddin, *Scientific reports* **2020**, *10*, 1-11.
- [4] Y. Zhao, S. Kang, L. Qin, W. Wang, T. Zhang, S. Song and S. Komarneni, *Chemical Engineering Journal* **2020**, *379*, 122322.
- [5] M. Saeed, M. Munir, M. Nafees, S. S. A. Shah, H. Ullah and A. Waseem, *Microporous and mesoporous materials* **2020**, *291*, 109697.
- [6] N. Alotaibi, A. Nassar, G. Alrwaili, T. S. Elnasr and E. Abo Zeid, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* **2019**, *49*, 395-400.
- [7] a) I. Khouni, B. Marrot and R. B. Amar, *Separation and Purification Technology* **2012**, *87*, 110-119; b) I. Khouni, G. Louhichi and A. Ghrabi, *Process Safety and Environmental Protection* **2020**, *135*, 364-382.
- [8] S. Martínez-López, C. Lucas-Abellán, A. Serrano-Martínez, M. T. Mercader-Ros, N. Cuartero, P. Navarro, S. Pérez, J. A. Gabaldón and V. M. Gómez-López, *Journal of Cleaner Production* **2019**, *217*, 757-766.
- [9] a) L. G. Covinich, D. I. Bengoechea, R. J. Fenoglio and M. C. Area, *American Journal of Environmental Engineering* **2014**, *4*, 56-70; b) A. C. Mecha and M. N. Chollom, *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *18*, 1491-1507.
- [10] J. Herney-Ramirez, M. A. Vicente and L. M. Madeira, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *98*, 10-26.
- [11] S. Sahu, U. K. Sahu and R. K. Patel, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**, *64*, 1294-1304.
- [12] A. Benazia and Z. Maiassi, Contribution à la connaissance de la composition des eaux usées urbaines de la ville d'El Oued, Mémoire de master. Université d'El OUAD, **2021**.
- [13] H. Boukrika, A. Khelfallah and K. E. Rida, *Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydation avancée en système homogène et hétérogène*, Mémoire de Master, Université de Jijel, **2019**.
- [14] F. Didi, A. Boulahbel and F. E. Krika, *Oxydation d'un polluant organique par le procédé d'oxydation avancé (POA)-procédé Fenton*, Mémoire de master, Université de Jijel, **2021**.
- [15] H. NICHANI, W. HAFUUDI and H. Gaffour, *Etude de la dégradation d'un produit Pharmaceutique par des procédés d'oxydation avancée*, Mémoire de master, universite Ahmed Draia-ADRAR, **2021**.
- [16] K. O'Dowd and S. C. Pillai, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, *8*, 104063.
- [17] G.-H. Yu and Y. Kuz'yakov, *Earth-Science Reviews* **2021**, 103525.
- [18] S. Hammami, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée, **2008**.
- [19] S. Chergui, *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, **2010**.
- [20] M. Hojamberdiev, B. Czech, A. Wasilewska, A. Boguszewska-Czubara, K. Yubuta, H. Wagata, S. S. Daminova, Z. C. Kadirova and R. Vargas, *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *429*, 128300.
- [21] F. Achouri, *Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire*, Thèse de doctorat Université de Lorraine, **2016**.
- [22] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier and J.-F. Blais, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* **2009**, *22*, 535-564.
- [23] M. Pelaez, P. Falaras, V. Likodimos, K. O'Shea, A. Armah, P. S. Dunlop, J. A. Byrne and D. D. Dionysiou, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2016**, *425*, 183-189.
- [24] A. Khelifa Baghdouche and L. Bencharif, *Synthèse et étude électrochimiques de nouveaux polymères organiques conducteurs conjugués dérivés de cyanovinylène fluorène*, These de doctorat. Université de costantine, **2018**.
- [25] T. B. Ghzaïel, *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés magnétiques et diélectriques de nanocomposites Polyaniline/hexaferrite pour l'absorption des micro-ondes*, These de doctorat. Université Paris Saclay (COMUE); Université de Tunis, **2017**.

Références bibliographiques

- [26] F. Bengherabi, *Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag⁺ par la polyaniline chimique Etude de l'activité antibactérienne*, These en doctorat, Université de BOUIRA, **2015**.
- [27] I. Chikouche in *Conception et caractérisation d'un matériau d'électrode silicium/polymère-métal*, Mémoire de master, Université de Ourgla, **2018**.
- [28] C. H. Nguyen, C.-C. Fu, D.-Y. Kao, T. T. V. Tran and R.-S. Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2020**, *112*, 259-270.
- [29] P. Zarrintaj, M. K. Yazdi, H. Vahabi, P. N. Moghadam and M. R. Saeb, *Progress in Organic Coatings* **2019**, *130*, 144-148.
- [30] M. Beygisangchin, S. Abdul Rashid, S. Shafie, A. R. Sadrolhosseini and H. N. Lim, *Polymers* **2021**, *13*, 2003.
- [31] Khalil, M. A., El-Kady, M. F., El-Subruiti, G. M., El-Sayed, E. M., & El-Sayed, E. M. *Desalin. Water Treat* **2020**, *181*, 436-446.
- [32] M. Laabd, A. Hallaoui, N. Aarb, A. Essekre, H. Eljazouli, R. Lakhmiri and A. Albourine, *Fibers and Polymers* **2019**, *20*, 896-905.
- [33] K. M. R. Karim, M. Tarek, S. M. Sarkar, R. Mouras, H. R. Ong, H. Abdullah, C. K. Cheng and M. M. R. Khan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 24709-24720.
- [34] S. Shahabuddin, R. Khanam, M. Khalid, N. M. Sarih, J. J. Ching, S. Mohamad and R. Saidur, *Arabian Journal of Chemistry* **2018**, *11*, 1000-1016.
- [35] J. Wang, M.-c. Tsai, Z. Lu, Y. Li, G. Huang, H. Wang, H. Liu, X. Liao, B.-j. Hwang and A. Neumann, *ACS omega* **2019**, *4*, 21945-21953.
- [36] M. Bhaumik, A. Maity and H. G. Brink, *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *611*, 408-420.
- [37] A. Eskinlou and Q. Huang, *Minerals Engineering* **2021**, *162*, 106745.
- [38] C. O. Torchi Souhila, *Effet de l'activation chimique de la montmorillonite sur la photocatalyse des colorants*, Mémoire de master, Université de Biskra, **2020**.
- [39] K. Król-Morkisz and K. Pielichowska in *Thermal decomposition of polymer nanocomposites with functionalized nanoparticles*, Elsevier, **2019**, pp. 405-435.
- [40] D. Smail, *Matériaux Nanostructurés: synthèse, caractérisation et étude de quelques systèmes de nanocomposites hybrides polymères-montmorillonite*, These de doctorat, Université de Setif, **2019**.
- [41] M. L. Para, D. Versaci, J. Amici, M. F. Caballero, M. V. Cozzarin, C. Francia, S. Bodoardo and M. Gamba, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *880*, 114876.
- [42] R. G. El-Sharkawy, *Materials Chemistry and Physics* **2022**, *277*, 125507.
- [43] M. R. Abukhadra, M. Rabia, M. Shaban and F. Verpoort, *Advanced Powder Technology* **2018**, *29*, 2501-2511.
- [44] A. Motawie, M. Madany, A. El-Dakrory, H. Osman, E. Ismail, M. Badr, D. El-Komy and D. Abulyazied, *Egyptian journal of petroleum* **2014**, *23*, 331-338.
- [45] A. d. M. F. Guimarães, V. S. T. Ciminelli and W. L. Vasconcelos, *Applied Clay Science* **2009**, *42*, 410-414.
- [46] a) R. Vijayaragavan, S. Mullainathan, M. Balachandramohan, N. Krishnamoorthy, S. Nithyanantham, S. Murugesan and V. Vanathi, *International Journal of Modern Physics: Conference Series* **2013**, pp. 62-70; b) M. Mekidiche, K. Khaldi, A. Nacer, S. Boudjema, N. Ameur, D. Lerari-Zinai, K. Bachari and A. Choukchou-Braham, *Applied Surface Science* **2021**, 151097.
- [47] E. Akbarinezhad, M. Ebrahimi and F. Sharif, *The Journal of Supercritical Fluids* **2011**, *59*, 124-130.
- [48] a) S. Boudjema, M. Zerrouki and A. Choukchou-Braham, *Journal of the Chinese Chemical Society* **2018**, *65*, 435-444; b) M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham and I. Rekkab-Hammoumraoui, *New Journal of Chemistry* **2018**, *42*, 16287-16296.

ملخص

ركزت هذه الأطروحة على توليف مواد هجينة بسيطة تعتمد على المونتموريلونيت K10 المعدل بالبوليانيلين. لذلك تم تطوير ست مواد بطرق بسيطة وغير مكلفة وهي: PANI؛ PANI-K10_1؛ PANI-K10_2؛ Fe-PANI-K10_1؛ Fe-PANI-K10_2؛ Cu-PANI-K10. تم إجراء التحليلات الفيزيائية والكيميائية على محفزات المحضر. أكدت نتائج الأشعة تحت الحمراء نجاح بلمرة الأنيلين على K10. أظهرت تحليلات حيود الأشعة السينية وامتصاص النيتروجين أن بوليانيلين تنمو على K10 للحصول على الشكل المركب المركب الدقيق التقليدي. تم الكشف عن وجود الحديد في المحفز بواسطة مطيافية الامتصاص الذري والمحتوى الفعلي في المحفز Fe-PANI-K10_1 هو 0.4%. دراسة تحلل الصبغة، الكونغو الأحمر، من خلال عمليات الأكسدة الثلاث المتقدمة، وهي فينتون؛ التحفيز الضوئي والتحفيز الضوئي فينتون. تمت دراسة ثبات المحفز الذي يعطي أفضل أداء. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركبات الوظيفية المحضرة هي مواد واعدة ذات تطبيقات محتملة لمعالجة مياه الصرف الصحي.

Abstract :

This thesis focused on the synthesis of simple hybrid materials based on montmorillonite (Mt) modified with polyaniline. So six materials have been developed by simple and inexpensive methods, they are : PANI; PANI-K10_1; PANI-K10_2; Fe-PANI-K10_1, Fe-PANI-K10_2; Cu-PANI-K10. Physico-chemical analyzes were carried out on prepared catalysts. IR results confirmed the success of aniline polymerization on K10. XRD and BET analyzes showed that PANI is growing on MT to obtain the conventional composite form. The presence of iron and copper in the catalysts is revealed by AAS. A study of the degradation of the dye, Congo Red, by the three advanced oxidation processes, namely Fenton; photocatalysis and photo-Fenton were produced. The stability of the catalyst that gave the best performance was studied. The results obtained show that the functional composites prepared are promising materials with potential application for the treatment of wastewater.

Résumé :

Ce travail de mémoire a porté sur la synthèse de matériaux hybrides simples à base de la montmorillonite (Mt) modifiée avec de la polyaniline. Donc six matériaux ont été élaborés par des méthodes simples et peu coûteuses, il s'agit de : PANI ; PANI-K10_1 ; PANI-K10_2 ; Fe-PANI-K10_1, Fe-PANI-K10_2 ; Cu-PANI-K10. Des analyses physico-chimiques ont été effectuées sur les catalyseurs préparés. Les résultats d'IR ont confirmé le succès de la polymérisation d'aniline sur la K10. Les analyses DRX et BET ont montré que PANI est en croissance sur la Mt pour obtenir la forme composite conventionnelle microcomposite. La présence de fer dans le catalyseur est révélée par SAA et la teneur réelle dans le catalyseur Fe-PANI-K10_1 est de 0,4 %. Une étude de la dégradation du colorant, le rouge Congo, par les trois procédés d'oxydation avancés à savoir le Fenton ; la photocatalyse et la photo-Fenton ont été produites. La stabilité du catalyseur qui a donné le meilleur rendement est étudiée. Les résultats obtenus montrent que les composites fonctionnels préparés sont des matériaux prometteurs avec un potentiel d'application pour le traitement des eaux usées.