



UNIVERSITE IBN ZOHR

CENTRE DES ETUDES DOCTORALES IBN ZOHR

Formation doctorale

Chimie fondamentale et appliquée

ETABLISSEMENT

Faculté des Sciences d'Agadir

THESE

Présentée par

Hafsa CHAFAI

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université Ibn Zohr

Spécialité : Sciences Analytiques, Contrôle de qualité, Elaboration de Processus et Environnement

Synthèse du polypyrrole et de la polyaniline et leur application à l'élimination de certains polluants par adsorption.

Soutenue le 19 Janvier 2013

Devant la commission d'examen composée de :

Pr. Ali ASSABBANE	Faculté des Sciences d'Agadir	Président
Pr. Lahcen BAZZI	Faculté des Sciences d'Agadir	Rapporteur
Pr. Abdelghani BOUSSAOUD	Faculté Polydisciplinaire de Safi	Rapporteur
Pr. Abderrahman NOUNAH	Ecole Supérieure de Technologie de Salé	Rapporteur
Pr. Belkhir HAMMOUTI	Faculté des Sciences D'Oujda	Examinateur
Pr. Hayat LOTFI	Faculté de Pharmacie de Limoges	Examinatrice
Pr. Abdallah ALBOURINE	Faculté des Sciences d'Agadir	Directeur de thèse

A mes chers parents

Pour leur soutien inconditionnel tout au long de mes études

A mon cher frère Youssef

A ma petite sœur Hajar

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Tout d'abord je tiens à remercier le Doyen de la Faculté des Sciences d'Agadir Monsieur le Professeur **Ihya AIT ICHOU** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail ; son soutien moral et matériel ainsi que ses conseils m'ont été très précieux.

Le présent travail a été réalisé au sein de l'ÉQUIPE DE CHIMIE DE COORDINATION du Laboratoire Matériaux et Environnement de la faculté des Sciences d'Agadir sous la direction du Professeur **Abdallah ALBOURINE**. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son Laboratoire tout au long de mes années de recherche.

J'exprime mes sincères remerciements au Professeur **Mohammed BAZZAUI** pour avoir co-encadré ce travail, pour sa disponibilité et pour ses précieux conseils.

Mes sincères remerciements vont également à Madame le Professeur **Hayat LOTFI** pour m'avoir accueillie dans le Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de pharmacie de Limoges. Je lui exprime toute ma gratitude pour sa grande disponibilité et ses grandes qualités humaines et scientifiques.

Je tiens aussi à remercier Professeur **Michel BAUDU** Directeur du Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de l'Université de Limoges pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes remerciements vont également au Professeur **Jean Philippe BASLY** de la Faculté de pharmacie de Limoges pour son aide pendant mon stage à Limoges.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **Po-Da HONG** Professeur à la Faculté des Sciences et Technologie de Taipei (Taiwan) pour son aide concernant la caractérisation de nos matériaux DRX et MEB et à Monsieur **José Inácio Martins** Professeur à la Faculté d'ingénierie de Porton (Portugal) pour la réalisation des analyses d'IR.

Je remercie également Monsieur le Professeur **Ali ASSABBANE** pour ses conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis aussi sensible à l'honneur que me fait les Professeurs **Lahcen BAZZI** de la Faculté des Sciences d'Agadir, **Abdelghani BOUSSAOUD** de la Faculté Polydisciplinaire de Safi, **Abderrahman NOUNAH** de l'Ecole Supérieure de Technologie et **Belkhir HAMMOUTI** de la Faculté des Sciences d'Oujda en acceptant de juger ce travail. Je leur adresse mes vifs remerciements pour avoir cautionné ce travail de thèse.

Mes remerciements vont également vers les Professeurs **Hassan Kabli, Maria Elamine, Abdeljalil Benlhachmi et Mohamed Ezahri** pour leur contribution soit à la rédaction de cette thèse ou à l'interprétation de certains résultats de ce travail.

Une pensée particulière est accordée à Madame **L. Mina Idrissi Hassani**, directrice du centre des études doctorales et professeur à la faculté des sciences de l'Université Ibn Zohr d'Agadir, pour son soutien et son encouragement.

Un grand merci à Monsieur **Omar Hassnaoui** administrateur au centre des études doctorales pour sa grande disponibilité, sa bonne humeur, sa gentillesse et ses conseils sincères et fructueux durant nos nombreuses discussions.

Je n'oublie pas de remercier les thésards du Laboratoire des Matériaux et Environnement ainsi les thésards du Département de chimie pour les moments agréables que j'ai passé avec eux ; en particulier, les thésards du Laboratoire de Matériaux, Photocatalyse et Environnement.

RESUME

La synthèse chimique du polypyrrole (PPY) et de la polyaniline (PANI) à partir de leur monomère a été réalisée en vue de leur utilisation dans l'extraction de différents polluants (colorants, métaux lourds, dérivés médicamenteux et dérivés d'acides humiques). La synthèse des polymères s'est effectuée en présence de deux oxydants $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ respectivement pour le PPY et la PANI. Les matériaux synthétisés ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie Infra-Rouge, diffraction des rayons X (RDX) et spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

La méthode d'extraction des polluants a été optimisée en examinant différents paramètres influençant sur le phénomène d'adsorption : cinétique, isothermes d'adsorption et l'effet du rapport masse du support/volume de la solution, du pH et de la température. Ainsi, la cinétique d'adsorption est du pseudo deuxième ordre. L'étude des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le plus adapté quelque soit la nature du polluant ou du matériau. Pour l'effet du pH, il n'a aucune influence sur le rendement d'extraction pour les colorants et le salicylate de sodium. En revanche, pour le chrome(VI), nous constatons une influence notable du pH qui passe d'un rendement de 100 % en milieu acide (formation des ions dichromate) à 0 % en milieu basique (formation des ions chromate). De même pour le cas des dérivés d'acides humiques, l'effet du pH montre une faible rétention pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 10.

Enfin, en parallèle, une étude théorique à l'aide de la méthode AM1 a été menée afin de déterminer les charges des atomes et l'enthalpie de formation du monomère, dimère et trimère. Ceci permet de calculer l'affinité protonique de chaque site de la molécule. L'examen des complexes avec certains métaux lourds montre que les complexes du pyrrole sont plus stables que ceux de l'aniline.

Mots clés : Adsorption, AM1, Extraction, Polyaniline, Polymères, Polymérisation oxydante, Polypyrrole.

ABSTRACT

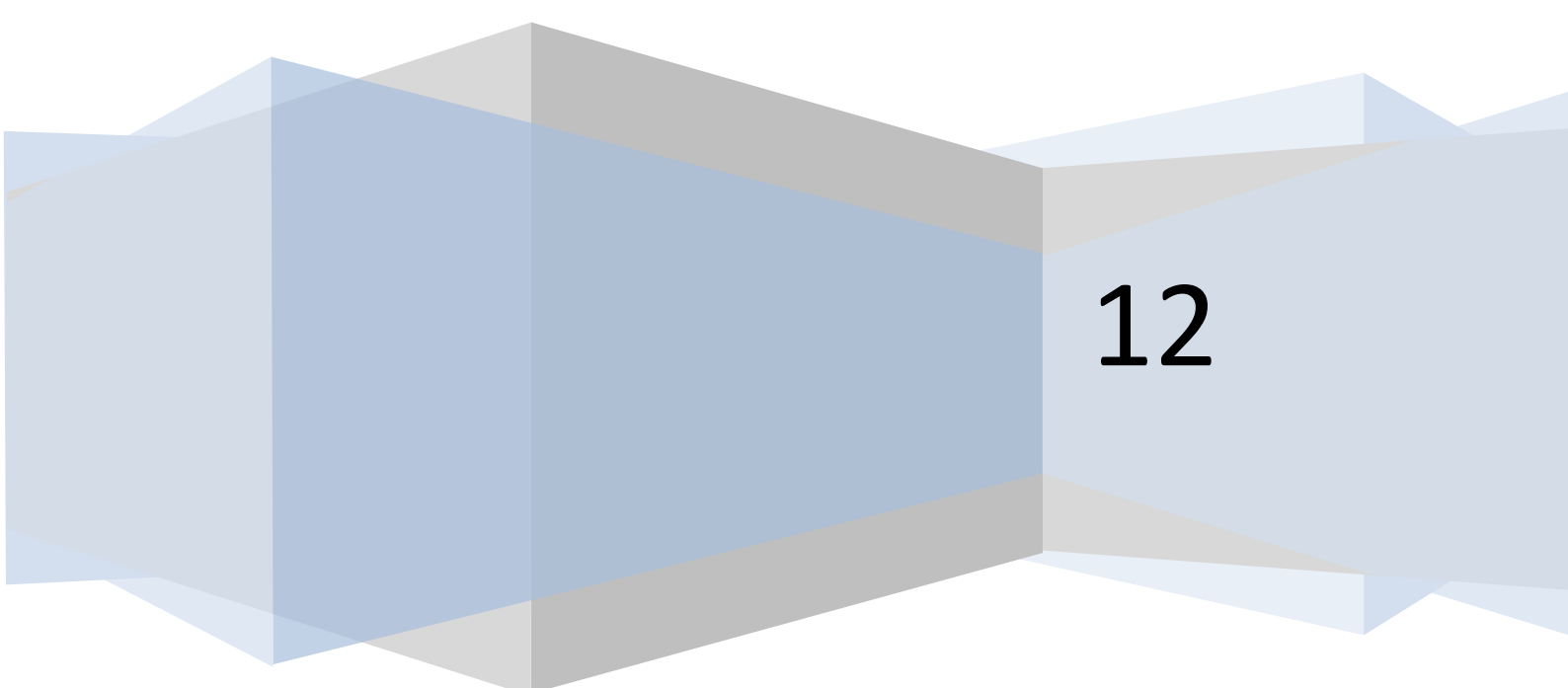
The chemical synthesis of polypyrrole (PPY) and polyaniline (PANI) starting from their monomer was carried out for their use in the extraction of various pollutants (heavy dyes, metals, derivatives medicamentous and derived from humic acids). The synthesis of polymers was carried out in the presence of two oxidants $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ respectively for the PPY and the PANI. The synthesized materials were analyzed by electronic scan microscopy (MEB), Infra-Red spectroscopy, diffraction of X-rays (RDX) and spectroscopy of photoelectrons X (XPS).

The method of extraction of the pollutants was optimized by examining various parameters influencing on the phenomenon of adsorption: kinetics, isotherms of adsorption and the effect of the report/ratio mass support/volume of the solution, pH and temperature. Thus, the kinetics of adsorption is of the pseudo second order. The study of the isotherms of adsorption shows that the model of Langmuir is adapted the most some is the nature of the pollutant or material. For the effect of the pH, it does not have any influence on the output of extraction for the dyes and the salicylate of sodium. On the other hand, for chrome(VI), we note a notorious influence of the pH which passes from an output of 100 % in acid medium (formation of the ions dichromate) to 0 % in basic medium (formation of the chromate ions). In the same way for the case of derived from humic acids, the effect of the pH shows a weak retention for the pH lower than 4 and higher than 10.

Lastly, in parallel, a theoretical study using method AM1 was undertaken in order to determine the loads of the atoms and the enthalpy of formation of the monomer, dimer and trimère. This makes it possible to calculate the protonic affinity of each site of the molecule. The examination of the complexes with certain heavy metals shows that the complexes of the pyrrole are more stable than those of aniline.

Key words : Adsorption, AM1, Extraction, Polyaniline, Polymers, oxidizing Polymerization, Polypyrrole.

SOMMAIRE GENERAL



12

INTRODUCTION GENERALE.....	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION.....	4

Partie A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE A.I :

Généralités sur le phénomène d'adsorption

A.I.1. Adsorption.....	6
A.I.1.1. Définition.....	6
A.I.1.2. Description du processus d'adsorption.....	6
A.I.1.3. Types d'adsorption	7
A.I.1.3.1. L'adsorption physique (physisorption).....	7
A.I.1.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	7
A.I.1.4. Modèles d'isothermes d'adsorption	7
A.I.1.4.1. Classification des isothermes.....	8
A.I.1.4.2. isothermes d'adsorption.....	9
A.I.1.4.2.1. Isotherme de Langmuir	9
A.I.1.4.2.2. Isotherme de Freundlich	10
A.I.1.4.2.3. Isotherme de Temkin	10
A.I.1.4.2.4. Isotherme de Généralisés.....	10
A.I.1.5. Modèles cinétiques d'adsorption.....	11
A.I.1.5.1. Modèle réversible du premier ordre	12
A.I.1.5.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	13
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.I.	14

CHAPITRE A.II :

Généralités sur les Techniques de traitement des eaux usées

A.II.1. Introduction.....	17
A.II.2. Généralités sur les procédés d'épuration des eaux usées.....	17
A.II.2.1. Prétraitement	18
A.II.2.1.1. Dégrillage	18
A.II.2.1.2. Dessablage/ Déshuilage.....	18

A.II.2.1.3. Tamisage	18
A.II.2.2. Méthodes physiques	18
A.II.2.2.1.Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)	19
A.II.2.2.2.Procédés membranaires	19
A.II.2.2.3.Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	20
A.II.2.3. Méthodes chimiques.....	21
A.II.2.3.1.Procédés d'oxydation	21
A.II.2.3.1.1.Chloration.....	21
A.II.2.3.1.2.Ozonation	21
A.II.2.3.2.Résine échangeuse d'ions.....	21
A.II.2.3.3.Méthodes complexométriques.....	22
A.II.2.4. Méthodes biologiques	22
A.II.2.4.1.Traitement aérobie.....	22
A.II.2.4.1.Traitement anaérobie.....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.II.	23

CHAPITRE A.III :

Généralités sur les Matériaux et les polluants utilisés

A.III.1. Les Polymères conducteurs	27
A.III.1.1. Généralités	27
A.III.1.2. Définition des polymères conducteurs intrinsèques	27
A.III.1.3.Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués	30
A.III.1.3.1.Structure électronique avant dopage.....	30
A.III.1.3.2.Dopage	31
A.III.1.3.3.Les porteurs de charges.....	32
A.III.1.4.Cas de la polyaniline et du polypyrrole	34
A.III.1.4.1.La polyaniline	34
A.III.1.4.1.1.Synthèse de la polyaniline	36
A.III.1.4.1.2.Mécanisme de la polymérisation de l'aniline	37
A.III.1.4.2.Le polypyrrole.....	38
A.III.1.4.2.1.Méthode de synthèse du polypyrrole	39
A.III.1.4.2.2.Mécanisme polymérisation du pyrrole.....	40
A.III.2. Les polluants.....	40
A.III.2.1. Colorants.....	40

A.III.2.1.1.Définition	40
A.III.2.1.2.Classification des colorants	41
A.III.2.1.2.1.Classification chimique.....	41
A.III.2.1.2.2.La classification tinctoriale	46
A.III.2.1.3.Présentation des colorants sélectionnés	51
A.III.2.1.3.1.Rouge Congo.....	51
A.III.2.1.3.1.1.Définition	51
A.III.2.1.3.1.2.Toxicologie	51
A.III.2.1.3.2.Indigo Carmine.....	52
A.III.2.1.3.2.1.Définition	52
A.III.2.1.3.2.2.Toxicologie	52
A.III.3.Substances humiques	52
A.III.3.1.Définition	52
A.III.3.2.Formation des substances humiques	52
A.III.3.3.Types de substances humiques	53
A.III.3.4.Présentation des dérivés d'acides humiques sélectionnés.....	54
A.III.3.4.1.Risque de toxicité.....	55
A.III.4.Métaux lourds	55
A.III.4.1.Le chrome	56
A.III.5.Médicaments et leurs dérivés.....	57
A.III.5.1.Sources de rejets.....	58
A.III.5.2.Présentation d'un dérivé de médicaments : le salicylate de sodium	58
A.III.5.2.1.Définition	58
A.III.5.2.2.Toxicologie	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.III	61

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE B.I :

Synthèse Chimique et Caractérisation du Polypyrrole et de la Polyaniline

B.I.1.Synthèse du polypyrrole	67
B.I.1.1.Matériels	67
B.I.1.2.Mode opératoire.....	67
B.I.1.3.Caractérisation du polypyrrole	68
B.I.1.3.1.Spectroscopie IR	68

B.I.1.3.1.1.Influence du temps sur la polymérisation du pyrrole	68
B.I.1.3.1.2.Influence de la température sur sur la polymérisation du pyrrole	69
B.I.1.3.2.Microscopie électronique de balayage (MEB)	69
B.I.1.3.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	73
B.I.1.3.4.Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	74
B.I.1.3.2.Analyses thermiques	75
B.I.2.Synthèse de la polyaniline	77
B.I.2.1.Matières premières utilisées.....	77
B.I.2.2.Partie expérimentale	77
B.I.2.3.Caractérisation de la polyaniline.....	77
B.I.2.3.1.Spectroscopie IR	77
B. I.2.3.1.1.Etude de l'influence du temps sur polymérisation.....	77
B.I.2.3.1.2.Etude de l'influence de la température sur polymérisation	79
B.I.2.3.2.Microscope électronique de balayage (MEB)	81
B.I.2.3.2.1.Effet de la température sur la polymérisation	81
B.I.2.3.2.2.Effet du temps sur la polymérisation	82
B.I.2.3.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	85
B.I.2.3.4.Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	85
B.I.2.3.5.Analyses thermiques	86
B.I.3.Conclusion	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.I	88

Chapitre B.II :

Adsorption des Polluants sur la Polyaniline et le Polypyrrole

B.II.1.Etude de l'adsorption - Conditions d'analyse - Dispositif expérimental.....	90
B.II.2.Adsorption du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine sur la PANI et le PPY	94
B.II.2.1.Effet du rapport (masse du support/volume de la solution).....	94
B.II.2.2.Effet du temps de contact	96
B.II.2.3.Modèle des isothermes d'adsorption	98
B.II.2.4.Effet du pH du milieu	104

B.II.2.5.Effet de la température	106
B.II.3.Adsorption du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY	108
B.II.3.1.Effet de la masse du support (masse du support/volume de la solution)... 108	
B.II.3.2.Effet du temps de contact	109
B.II.3.3.Modèles des isothermes d'adsorption	110
B.II.3.4.Effet du pH du milieu	114
B.II.3.5.Effet de la température	115
B.II.4.Adsorption du chrome (VI) sur la PANI et le PPY	116
B.II.4.1.Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution).....	116
B.II.4.2.Effet du temps de contact	117
B.II.4.3.Modèle des isothermes d'adsorption	118
B.II.4.4.Effet du pH du milieu	121
B.II.4.5.Effet de la température	123
B.II.5.Adsorption des dérivés d'acides humiques sur la PANI et le PPY	124
B.II.5.1.Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution).....	124
B.II.5.2.Effet du temps de contact	126
B.II.5.3.Modèle des isothermes d'adsorption	129
B.II.5.4.Effet du pH du milieu	138
B.II.5.5.Effet de la température	141
B.II.6.Conclusion	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.II.....	145

Partie C : ETUDE THEORIQUE

Chapitre C.I :

Méthodes théoriques utilisées

Méthodes théoriques utilisées	147
-------------------------------------	-----

CHAPITRE C.II :

Etude théorique de la protonation des monomères, dimères et trimères du pyrrole et de l'aniline.

C.II.1. Molécules neutres	155
C.II.1.1. Etude du pyrrole	155
C.II.1.2. Etude de l'aniline.....	159
C.II.2. Molécules déprotonnées	164

C.II.2.1. Etude du pyrrole	164
C.II.2.1. Etude de l'aniline.....	164
C.II.3. Calcul des affinités protoniques.....	176
C.II.3.1. Pyrrole (Monomère, dimère)	177
C.II.3.2. Aniline (Monomère, dimère).....	178
C.II.4. Conclusion	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE C.II.....	182

CHAPITRE C.III :
Complexation binaire du pyrrole et de l'aniline avec Hg(II) et Zn(II)

C.III.1. COMPLEXES MERCURIQUES	184
C.III.1.1. ASPECT ENERGETIQUE	184
C.III.1.1.1. Systèmes Hg(II) / Pyrrole.....	184
C.III.1.1.2. Systèmes Hg(II) / Aniline	188
C.III.2. COMPLEXES ZINCIQUES	191
C.III.2.1. ASPECT ENERGETIQUE	192
C.III.2.1.1. Systèmes Zn(II) / Pyrrole	192
C.III.2.1.2. Systèmes Zn(II) / Aniline	196
C.III.3. Conclusion.....	199
CONCLUSION GENERALE	201

Liste des figures

Partie A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A.I :

Généralités sur le Phénomène d'Adsorption

Figure A.I.1 : Représentation schématique du mécanisme de l'adsorption sur une surface poreuse	6
Figure A.I.2 : Classification des quatre isothermes d'adsorption	8
Figure A.I.3 : Forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre	12
Figure A.I.4 : Forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre	13

CHAPITRE A.II :

Généralités sur les Techniques de Traitement des Eaux Usées

Figure A.II.1 : Processus de dégrillage	18
Figure A.II.2 : Processus de Dessablage/Déshuilage	18
Figure A.II.3 : Processus de coagulation, floculation et de sédimentation	19
Figure A.II.4 : Processus de filtration membranaire	20

CHAPITRE A.III :

Généralités sur les Matériaux et les Polluants Utilisés

Figure A.III.1 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux : Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur.....	30
Figure A.III.2 : Processus du dopage chimique réversible.....	31
Figure A.III.3 : Polyacétylène à l'état fondamental dégénéré	32
Figure A.III.4: Formation de solitons par dopage de type p du polyacétylène [8]	33
Figure A.III.5 : Polythiophène à l'état fondamental non dégénéré	33
Figure A.III.6: Formation d'un polaron (b) puis d'un bipolaron (c) par dopage de type p du poly (thiophene) depuis l'état neutre (a) [8].....	34
Figure A.III.7 : Leuco éméraldine Base : forme totalement réduite	35
Figure A.III.8 : Eméraldine Base : forme partiellement oxydée	35
Figure A.III.9 : Pernigraniline Base : forme totalement oxydée	36

Figure A.III.10 : Structures électroniques de la polyaniline : (a) l'éméraldine-sel, (b) l'éméraldine-basique.....	36
Figure A.III.11 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline	38
Figure A.III.12 : Structure du polypyrrole	39
Figure A.III.13 : Réactions de polymérisation simplifiées du pyrrole par voie chimique [58]	39
Figure A.III.14 : Formation du polypyrrole	40
Figure A.III.15 : Structure de l'azobenzène	42
Figure A.III.16 : Structure de l'antraquinone	43
Figure A.III.17 : Structure de l'Indigo coloré insoluble.....	43
Figure A.III.18 : Formule chimique du colorant jaune 11	44
Figure A.III.19 : Formule chimique du colorant jaune 28	44
Figure A.III.20 : Structure du triphénylméthane	45
Figure A.III.21 : 2 – nitrophénol.....	45
Figure A.III.22 : phtalocyanine de cuivre (PB15	46
Figure A.III.23 : formule développée du Rouge Congo	46
Figure A.III.24 : Vert de base 4	47
Figure A.III.25 : Fibre de laine ou soie.....	47
Figure A.III.26 : Structure de l'indigo coloré insoluble	48
Figure A.III.27 : Structure du Noir réactif 5	48
Figure A.III.28 : Para red formé dans la fibre.....	49
Figure A.III.29 : Jaune dispersé 3.....	50
Figure A.III.30 : Structure de la laine.....	50
Figure A.III.31 : Structure de la mélanine.....	51
Figure A.III.32 : Mécanismes de formation des substances humiques du sol.....	53

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE B.I :

Synthèse Chimique et Caractérisation du Polypyrrole et de la Polyaniline

Figure B.I.1 : Spectre IRTF du polypyrrole à différents temps	68
Figure B.I.2 : Spectre IRTF du polypyrrole à différentes températures	69
Figure B.I.3 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à différents temps : a) 25 min ; b) 2h ; c) 24 h.....	70

Figure B.I.4 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à différents temps : a) 25 min ; b) 2h ; c) 24 h.....	71
Figure B.I.5 : MEB du polypyrrole synthétisé à 2 h pour différentes manières d'ajout a) : ajout goutte à goutte ; b) : ajout rapide	72
Figure B.I.6 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à 2 h pour différentes dimensions	73
Figure B.I.7 : Diffractogramme RX du polypyrrole.....	74
Figure B.I.8 : XPS du polypyrrole	75
Figure B.I.9 : Traitement thermique du polypyrrole à 600°C sous air avec 10°C/mn.....	76
Figure B.I.10 : Spectre IRTF de la polyaniline à différents temps	78
Figure B.I.11 : Spectre IRTF de la polyaniline à différentes températures : a) 0°C ; b) 25°C ; c) 45°C	80
Figure B.I.12 : Images MEB de la PANI synthétisé à différentes températures: (a) 0°C ; (b) 25°C ; (c) 45°C.....	81
Figure B.I.13 : Images MEB de la PANI synthétisée à différents temps : (a) 25min ; (b) 2h ; (c) 24 h	83
Figure B.I.14 : Images MEB de la PANI synthétisé à différentes temps : (a) 25min ; (b) 2h ; (c) 24 h	83
Figure B.I.15 : Images MEB de la PANI synthétisé à 2h : (a) ajout goutte à goutte ; (b) ajout rapide.....	84
Figure B.I.16 : Images MEB de la polyaniline synthétisée à 2 h pour différentes dimensions	84
Figure B.I.17 : Diffractogramme RX de la polyaniline	85
Figure B.I.18 : Diagramme XPS de la polyaniline	86
Figure B.I.19 : Traitement thermique de la polyaniline à 600°C sous air avec 10°C/mn	86

Chapitre B.II :

Adsorption des Polluants sur la Polyaniline et le Polypyrrole

Figure B.II.1 : Spectre d'absorption du Rouge Congo dans le domaine du Visible	91
Figure B.II.2 : Spectre d'absorption de l'Indigo Carmine dans le domaine du Visible	91
Figure B.II.3 : Spectre d'absorption du salicylate de sodium dans le domaine UV	91
Figure B.II.4 : Spectre d'absorption du complexe de Cr(VI) dans le domaine du Visible	92
Figure B.II.5 : Spectre d'absorption de l'acide hemimellitique dans le domaine UV	92
Figure B.II.6 : Spectre d'absorption de l'acide trimimellitique dans le domaine UV	92
Figure B.II.7 : Spectre d'absorption de l'acide pyromellitique dans le domaine UV.....	93

Figure B.II.8 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.....	94
Figure B.II.9 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Rouge Congo par la PANI et le PPY : ($pH_i=6,55$; $C_0=20$ mg/l; $V_s=150$ ml, $T=25$ °C)	95
Figure B.II.10 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY : ($pH_i=5$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml, $T=25$ °C)	95
Figure B.II.11 : Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du Rouge Congo par la PANI et le PPY : ($R=0,5$ g/l ; $R=2$ g/l) $pH_i=6,55$; $C_0=20$ mg/l ; $T=25$ °C.....	96
Figure B.II.12 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'Indigo Carmine par la PANI et PPY : ($R=0,66$ g/l ; $R=0,93$ g/l) ; $pH_i=5$; $C_0=10$ mg/l ; $T=25$ °C).....	97
Figure B.II.13 : Isothermes d'adsorption du Rouge Congo	99
Figure B.II.14 : Isothermes d'adsorption de l'Indigo Carmine	99
Figure B.II.15 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Rouge Congo	100
Figure B.II.16 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Rouge Congo	100
Figure B.II.17 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du Rouge Congo....	100
Figure B.II.18 : Forme linéaire du modèle Généralisés de l'adsorption du Rouge Congo ..	101
Figure B.II.19 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'Indigo Carmine	101
Figure B.II.20 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'Indigo Carmine	101
Figure B.II.21 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'Indigo Carmine	102
Figure B.II.22 : Forme linéaire du modèle de Généralisé de l'adsorption de l'Indigo Carmine.....	102
Figure B.II.23 : Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo : $C_0=20$ mg/l ; $t=45$ min ; $T=25$ °C ; $R=0,5$ g/l pour PANI et 2 g/l pour PPY	105
Figure B.II.24 : Effet du pH sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY; $C_0=10$ mg/l; $t= 45$ min ; $T=25$ °C ; $R=0,66$ g/l pour PANI et $0,93$ g/l pour PPY	106
Figure B.II.25 : Effet de la température sur la rétention du Rouge Congo par la PANI et le PPY : $C_0=20$ mg/l ; $t= 45$ min ; $pH=6,55$; $R=0,5$ g/l pour PANI et 2 g/l pour PPY	107
Figure B.II.26 : Effet de la température sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY; $C_0=10$ mg/l; $t= 45$ min ; $pH=5$; $R=0,66$ g/l pour PANI et $0,93$ g/l pour PPY	107
Figure B.II.27 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du salicylate de sodium par la PANI et le PPY : $pH_i=4,62$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml, $T=25$ °C	108
Figure B.II. 28 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée du salicylate de sodium par la PANI et le PPY : ($R = 0,66$ g/l ; $R = 1$ g/l) ; $pH_i = 4, 62$; $C_0= 10$ mg/l ; $T=25$ °C)....	109
Figure B.II.29 : Isothermes d'adsorption obtenues du salicylate de sodium	111

Figure B.II.30 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du salicylate de sodium.....	112
Figure B.II.31 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du salicylate de sodium.....	112
Figure B.II.32 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du salicylate de sodium.....	112
Figure B.II.33 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption du salicylate de sodium.....	113
Figure B.II.34 : Effet du pH sur la rétention du salicylate de sodium par la PANI et le PPY; $C_0=10$ mg/l; $t= 60$ min ; $T=25$ °C ; $R=0,66$ g/l pour PANI et 1 g/l pour PPY	114
Figure B. II. 35 : Effet de la température sur la rétention du Salicylte de sodium par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t= 60$ min ; $pH=4,62$; $R=0,66$ g/l pour PANI et 1 g/l pour PPY	115
Figure B.II.36 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : $pH_i=5$; $C_0=50$ mg/l; $V=150$ ml, $T=25$ °C.....	116
Figure B.II.37 : Effet du temps de contact sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : ($R = 1$ g/l ; $R = 1,5$ g/l) ; $pH_i = 5$; $C_0= 50$ mg/l ; $T=25$ °C).....	117
Figure B.II.38 : Isothermes d'adsorption obtenues du Cr(VI).....	119
Figure B.II.39 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Cr(VI)	119
Figure B.II.40 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Cr(VI)	120
Figure B.II.41 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du Cr(VI).....	120
Figure B.II.42 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption du Cr(VI).....	120
Figure B.II.43 : Effet du pH sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY; $C_0=50$ mg/l; $t =45$ min pour PANI ; $t = 30$ min pour PPY) ; $T=25$ °C ; $R = 1$ g/l pour PANI et 1,5 g/l pour PPY	122
Figure B.II.44 : Effet de la température sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : $C_0=50$ mg/l ; ($t= 45$ min pour la PANI ; $t = 30$ min pour le PPY) ; $pH = 5$; $R=1$ g/l pour PANI et 1, 5 g/l pour PPY	123
Figure B.II.45 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5, 43$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml ; $T=25$ °C.....	125
Figure B.II.46 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5, 43$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml ; $T=25$ °C	125
Figure B.II.47 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5, 43$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml ; $T=25$ °C	125
Figure B.II.48 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0, 66$ g/l pour la PANI ; $R = 1, 33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5, 43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T=25$ °C.....	127

Figure B.II.49 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0,66$ g/l pour la PANI ; $R = 1,33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5,43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T=25$ °C	127
Figure B.II.50 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0,2$ g/l pour la PANI ; $R = 0,33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5,43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T=25$ °C.	127
Figure B.II.51 : Isothermes d'adsorption de l'acide hemimellitique	129
Figure B.II.52 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide hemimellitique.....	130
Figure B.II.53 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide hemimellitique.....	130
Figure B.II.54 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide hemimellitique.....	130
Figure B.II.55 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide hemimellitique.....	131
Figure B.II.56 : Isothermes d'adsorption de l'acide trimellitique	132
Figure B.II.57 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide trimellitique	132
Figure B.II.58 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide trimellitique	132
Figure B.II.59 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide trimellitique	133
Figure B.II.60 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide trimellitique	133
Figure B.II.61 : Isothermes d'adsorption de l'acide pyromellitique	134
Figure B.II.62 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide pyromellitique	135
Figure B.II.63 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide pyromellitique	135
Figure B.II.64 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide pyromellitique	135
Figure B.II.65 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide pyromellitique	135
Figure B.II.66 : Effet du pH sur la rétention de l'acide Hem par la PANI et le PPY ; $C_0=10$ mg/l; $t =60$; $T=25$ °C ; $R = 0,66$ g/l pour PANI et $1,33$ g/l pour PPY.....	140
Figure B.II.67 : Effet du pH sur la rétention de l'acide Tri par la PANI et le PPY ; $C_0=10$ mg/l; $t =60$; $T=25$ °C ; $R = 0,66$ g/l pour PANI et $1,33$ g/l pour PPY.....	141

Figure B.II.68 : Effet du pH sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY ; $C_0=10$ mg/l; $t=60$; $T=25$ °C ; $R = 0,2$ g/l pour PANI et $0,33$ g/l pour PPY	141
Figure B.II.69 : Effet de la température sur la rétention de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t=60$ min ; $pH = 5,43$; $R=0,66$ g/l pour PANI et $1,33$ g/l pour PPY.....	142
Figure B.II.70 : Effet de la température sur la rétention de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t=60$ min ; $pH = 5,43$; $R=0,66$ g/l pour PANI et $1,33$ g/l pour PPY	143
Figure B.II.71 : Effet de la température sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t=60$ min ; $pH = 5,43$; $R=0,2$ g/l pour PANI et $0,33$ g/l pour PPY	143

Partie C : ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE C.I :

Méthodes théoriques Utilisées

Figure C.I.1 : Hiérarchie des méthodes quantochimiques.....	151
--	------------

CHAPITRE C. II :

Etude théorique de la protonation des monomères, dimères et trimères du pyrrole et de l'aniline

Figure C.II.1 : Structure du pyrrole.....	155
Figure C.II.2 : Structure du bipyrrrole	156
Figure C.II.3 : Structure du tripyrrrole.....	158
Figure C.II.4 : Structure de l'aniline.....	159
Figure C.II.5 : Structure de la bianiline	160
Figure C.II.6 : Structure de la trianiline.....	162
Figure C.II.7 : Structures des anions de la déprotonation du Pyrrole.....	164
Figure C.II.8 : Différentes voies possibles de déprotonation du bipyrrrole	166
Figure C.II.9 : Structures des anions de la déprotonation de l'Aniline	171
Figure C.II.10 : Structures des anions issus de la déprotonation de la Bianiline	172
Figure C.II.11 . Schéma du processus énergétique de la réaction de déprotonation.....	176
Figure C.II.12 : Différents voies possibles de déprotonation de tripyrrrole.....	180
Figure C.II.13 : Structures des anions de la déprotonation de la trianiline.....	181

CHAPITRE C. III :
Complexation Binaire du Pyrrole et de l'Aniline
avec Hg(II) et Zn(II)

Figure C.III.1 : Structures des différents complexes	186
Figure C.III.2 : Structures des différents complexes	190
Figure C.III.3 : Structures des différents complexes	194
Figure C.III.4 : Structures des différents complexes	198

Liste des tableaux

Partie A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE A.III :

Généralités sur les Matériaux et les Polluants Utilisés

Tableau A.III.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [59-62]	41
Tableau. A.III.2 : Propriétés du Rouge Congo	51
Tableau. A.III.3 : Propriétés de l'Indigo Carmine	52
Tableau. A.III.4 : Propriétés des trois dérivés d'acides humiques.....	55
Tableau. A.III.5 : Propriétés du salicylate de sodium.....	59

Partie B : ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre B.II :

Adsorption des Polluants sur la Polyaniline et le Polypyrrole

Tableau B.II.1 : Longueur d'onde maximale de chaque polluant	93
Tableau B.II.2 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport.....	94
Tableau. B.II.3 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact	96
Tableau B.II.4 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le Rouge Congo sur la PANI et le PPY	98
Tableau. B.II.5 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes	98
Tableau B. II. 6 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Rouge Congo sur la PANI et le PPY	103

Tableau B. II. 7 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption de l'Indigo Carmine sur la PANI et le PPY	104
Tableau. B.II.8 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu	105
Tableau B.II.9 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température	106
Tableau. B.II.10 : Conditions expérimentales du salicylate de sodium pour l'étude de l'effet du rapport.....	108
Tableau. B.II.11 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du salicylate de sodium.....	109
Tableau B.II.12 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le salicylate de sodium sur la PANI et le PPY	110
Tableau. B.II.13 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes	111
Tableau B.II.14 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Salicylate de sodium sur la PANI et le PPY	113
Tableau. B.II.15 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du salicylate de sodium.....	114
Tableau. B.II.16 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du salicylate de sodium.....	115
Tableau. B.II.17 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport R sur l'adsorption du Cr (VI)	116
Tableau. B.II.18 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI)	117
Tableau B.II.19 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le Cr (VI) sur la PANI et le PPY	118
Tableau. B.II.20 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes	118
Tableau B.II.21 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Cr (VI) sur la PANI et le PPY	121
Tableau. B.II.22 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption du Cr (VI)	122
Tableau. B.II.23 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI)	123
Tableau. B.II.24 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport R sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques.....	124
Tableau. B.II.25 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques	126
Tableau B.II.26 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les trois dérivés d'acides humiques sur la PANI et le PPY	128

Tableau. B.II.27 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide hemimellitique	129
Tableau. B.II.28 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide trimellitique	131
Tableau. B.II.29 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide pyromellitique	134
Tableau B.II.30 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption de l'acide hemimellitique sur la PANI et le PPY	136
Tableau B.II.31 : Paramètres des isothermes d'adsorption de l'acide trimellitique	137
Tableau B.II.32 : Paramètres des isothermes de l'adsorption de l'acide pyromellitique.....	137
Tableau. B. II. 33 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques	140
Tableau. B.II.34 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques.....	142

Partie C : ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE C. II :

Etude théorique de la protonation des monomères, dimères et trimères du pyrrole et de l'aniline

Tableau C.II.1 : Pyrrole neutre –charges et densités électroniques	156
Tableau C.II.2 : Bipyrrole neutre-charges et densités électroniques	157
Tableau C.II.3 : Tripyrrole neutre-charges et densités électroniques	158
Tableau C.II.4 : Enthalpies de formation du pyrrole, bipyrrole et tripyrrole neutres.....	159
Tableau C.II.5 : Aniline neutre –charges et densités électroniques	160
Tableau C.II.6 : Bianiline neutre –charges et densités électroniques	161
Tableau C.II.7 : Trianiline neutre –charges et densités électroniques.....	162
Tableau C.II.8 : Enthalpies de formation de l'aniline, Bianiline et la trianiline neutres	163
Tableau C.II.9 : Charges portées par les atomes d'azote et d'hydrogène labiles.....	164
Tableau C.II.10 : Pyrrole déprotonée (-H ₆) - charges et densités électroniques	165
Tableau C.II.11 : Bipyrrole déprotonée (-H ₆) - charges et densités électroniques	166
Tableau C.II.12 : Bipyrrole déprotonée (-H ₁₅) - charges et densités électroniques.....	168
Tableau C.II.13 : Bipyrrole déprotonée (-H ₆ -H ₁₅) - charges et densités électroniques.....	169
Tableau C.II.14 : Charges portées par les atomes d'azote et d'hydrogène des molécules étudiées.....	170

Tableau C.II.15 : Aniline déprotonée (-H ₁₃) – charges et densités électroniques.....	171
Tableau C.II.16 : Bianiline (-H ₁₃) –charges et densités électroniques.....	172
Tableau C.II.17 : Bianiline (-H ₂₆) –charges et densités électroniques.....	174
Tableau C.II.18 : Bianiline (-H ₁₃ -H ₂₆) –charges et densités électroniques	175
Tableau C.II.19 : Enthalpies de formation du pyrrole (monomère et dimère)	177
Tableau C.II.20 : Enthalpies de formation de l’aniline (monomère et dimère)	177
Tableau C.II.21 : Affinités protoniques des différentes molécules calculées en AM1	177
Tableau C.II.22 : Affinités protoniques des différentes molécules calculées en AM1	178

CHAPITRE C. III :

Complexation Binaire du Pyrrole et de l’Aniline

avec Hg(II) et Zn(II)

Tableau C.III.1 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1..	187
Tableau C.III.2 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1..	191
Tableau C.III.3 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1..	195
Tableau C.III.4 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1..	199

Liste des Abréviations

AMI : (Austin Model One) ;

AP : Affinité protonique ;

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât (mg/L) ;

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

CNDO : Complete Neglect of Differential Overlap;

ACS : Acide camphosulfonique ;

DBO : Demande biochimique en oxygène ;

ASBD : Acide sulfonique de benzène dodécyclique ;

DCO : Demande chimique en oxygène ;

INDO: Intermediate Neglect of Differential Overlap

K : Constante de saturation exprimée en (mg/L) ;

k₁ : Constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

k₂ : Constante de vitesse de pseudo second ordre du modèle en ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

K_f: dépend du nombre total de sites d'adsorption ;

K_L: Constante de Langmuir, exprimée en (L/mg) ;

K_T: Constante de l'isotherme de Temkin, exprimée en (L/mg) ;

L : Ligand ;

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals ;

MINDO : Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap;

n_b : Constante de liaison de coordination ;

n_f : fonction de la distribution des énergies d'adsorption ;

OSHA : Occupational Safety and Health Administration ;

PANI : Polyaniline ;

PPY : Polypyrrole ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ d'adsorbant) ;

Q_m : Quantité maximale de l'adsorbât adsorbée elle est exprimée en (mg/g) ;

q_t : Capacité d'adsorption à temps *t* ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ d'adsorbant) ;

R : Rapport ;

R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

R_L : facteur de séparation ;

R. C : Répulsion Colombienne ;

SCF : Self Consistent Field ;

STEU : Stations de Traitement des Eaux Usées ;

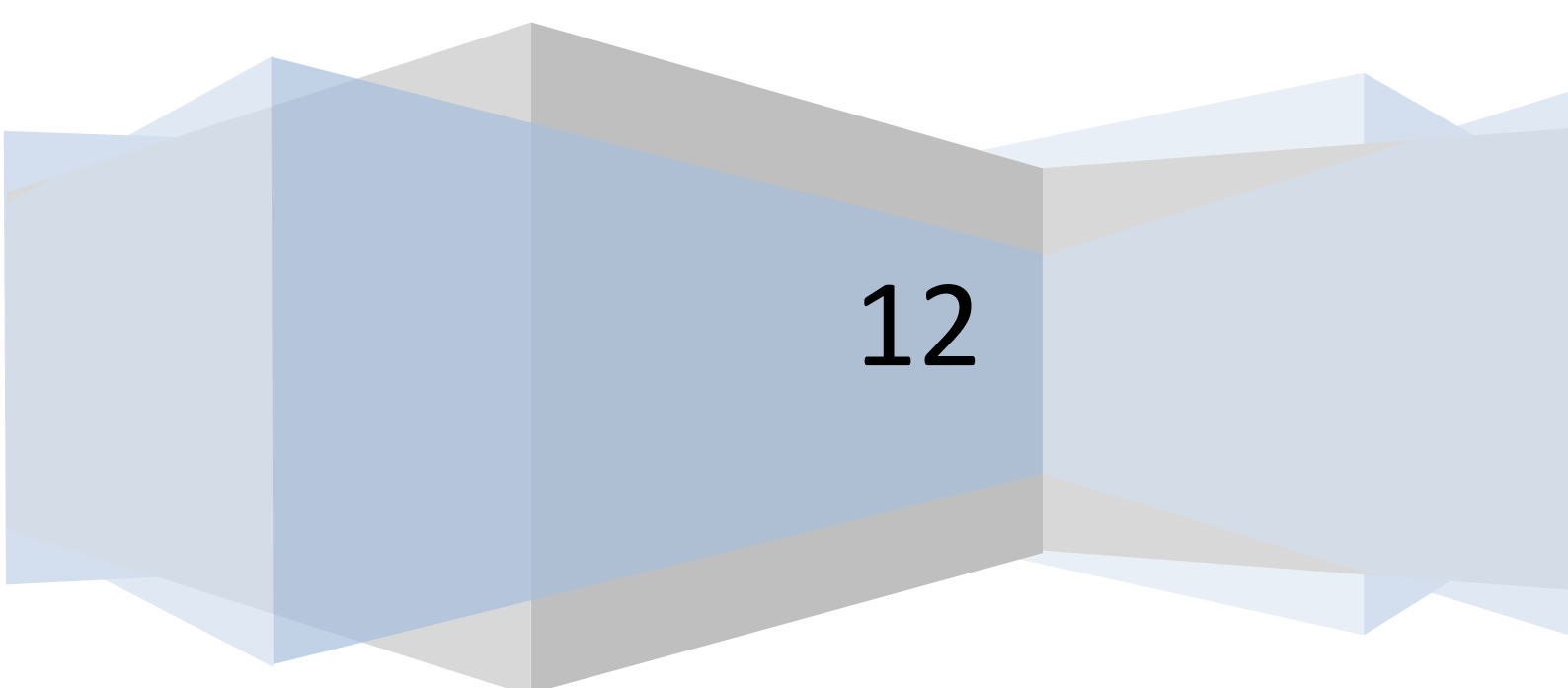
T (°K) : Température ;

t : Temps (min) ;

AST : Acide sulfonique de toluène.

INTRODUCTION GENERALE

12



La pollution des effluents d'origine domestique ou industrielle est un problème majeur dans le domaine de l'environnement auquel on essaye de remédier par différents moyens et procédés physico-chimiques et biologiques. L'analyse de ces rejets met en évidence la présence de nombreux composés organiques et inorganiques dont les concentrations varient selon le type d'effluents et le type d'activité d'origine.

Pour notre étude nous nous intéressons aux rejets provenant d'activités domestiques, et d'activités industrielles telles que les industries pharmaceutiques, de textile, de teinturerie ou de tannerie...

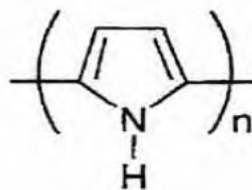
En effet, la présence de résidus des produits pharmaceutiques, des colorants, des dérivés d'acides humiques et des métaux lourds dans les eaux usées sont parmi les sujets de préoccupation majeurs depuis un certain nombre d'années [1-6].

Le traitement de cette pollution engendrée par ces composés toxiques peut être réalisé par différentes méthodes parmi lesquelles on peut citer la précipitation chimique, l'échange ionique, la biosorption et l'adsorption [7-9].

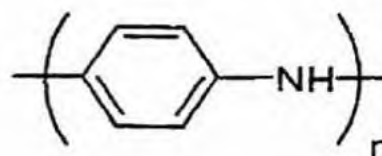
L'extraction des polluants passe, traditionnellement, par leur transformation en une forme récupérable. Les argiles et les charbons actifs étaient les premiers agents utilisés dans ce domaine. Ensuite, se sont développés de nouveaux matériaux qui représentent des rendements d'élimination plus importants que les procédés précédents. Ainsi, les celluloses greffées par différentes fonctions complexantes (amine, carboxylique,...) sont élaborées à partir de polymères naturels au sein de notre laboratoire [10-14]. Ces celluloses (coton ou plus intéressant les déchets lino cellulosiques : sciures de bois, écorce, paille,...) à l'état brut ou chimiquement modifiées possèdent des caractéristiques spécifiques qui en font un support efficace pour la rétention des polluants et les résultats obtenus montrent, dans bien des cas, sa supériorité par rapport aux techniques d'épuration conventionnelles.

Dans le cas de ce travail, nous utilisons le même procédé d'extraction à l'aide de supports constitués de polymères synthétiques peu coûteux tels que le polypyrrole et la polyaniline [15] :

Polypyrrôle



Polyaniline



Les polluants examinés faisant partie des familles citées ci-dessus sont :

- Pour les dérivés pharmaceutiques : le salicylate de sodium ;
- Pour les colorants : le Rouge Congo et l'Indigo Carmine;
- Pour les dérivés d'acides humiques : les acides hemimellitique, trimellitique et pyromellitique ;
- Pour les métaux lourds : le chrome(VI).

Notre manuscrit est composé de trois parties essentielles :

La partie A consacrée à la synthèse bibliographique est structurée en trois chapitres :

Dans le chapitre A.I nous donnons une description du processus d'adsorption suivie des modèles d'isothermes d'adsorption. La fin de ce chapitre est consacrée à la modélisation cinétique d'adsorption.

Le chapitre A.II présente des notions sur les différentes techniques de dépollution.

Le chapitre A.III traite des matériaux employés comme adsorbants et des polluants organiques et inorganiques étudiés.

La partie B est une partie expérimentale composée de deux grands chapitres :

Le chapitre B.I est consacré à la synthèse et à la caractérisation des polymères.

Le chapitre B.II fait l'objet de l'étude de la rétention des polluants (Rouge Congo, Indigo Carmine, Salicylate de Sodium, Cr(VI), Acide Hemimellitique, Acide Trimellitique et Acide Pyromellitique).

La partie C est une partie théorique composée de trois chapitres :

Le chapitre C. I fait apparaître les différentes méthodes théoriques utilisées.

Le chapitre C.II expose les résultats de l'étude théorique des équilibres de déprotonation des monomères, dimères et trimères du pyrrole et de l'aniline.

Le chapitre C.III présente la complexation binaire des monomères pyrrole et aniline avec Zn (II) et le Hg (II).

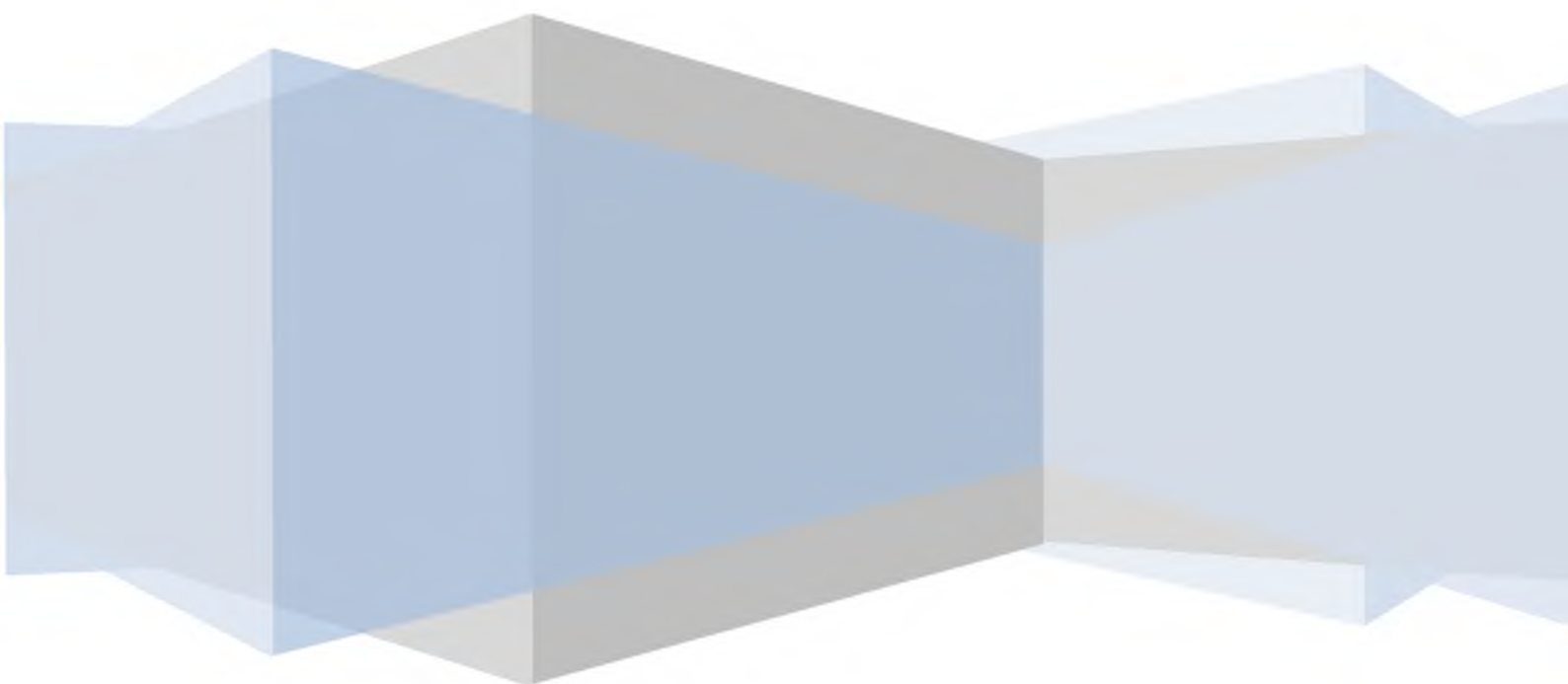
Enfin notre mémoire se termine par une conclusion générale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION

- [1] **S. E. MANAHAN**, Environmental chemistry, Ed. Lewis publisher, U.S.A, (1994).
- [2] **P. McCarthy, P. R. Bloom, C. E. Clapp, R. L. Malcolm**. Selected Readings, Ed. Winsconsin, U.S.A, (1990).
- [3] **B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lutzhoft, S. E. Jorgensen**, J. rev. Chemosphere, 36 (1998) 357.
- [4] **C. Daughton, T. A. Ternes**, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? Environmental Health Perspectives", (1999).
- [5] **R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, KL. Kratz**, J. Sci. Total Environ, 225 (1999) 109.
- [6] **M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo**, J. Talanta, 69 (2006) 334.
- [7] **M. J. González-Muñoz, M. Amparo Rodríguez, S.A. Luque, J. Ramón Álvarez**, J. Desalination, 200 (2006) 742.
- [8] **M. Muthukrishnan, B. K. Guha**, J. Desalination 200 (2006) 351.
- [9] **M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas**, J. Haz. Mat. 141 (2007) 77.
- [10] **S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, E. Aït Addi, A. Albourine**, J. Phys. Chem. News 23 (2005) 96.
- [11] **S. Elbariji, M. Elamine, H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, A. Albourine**, J. C. R. CHIMIE, 9 (2006) 1314.
- [12] **S. Elbariji, L. N. Mounir, M. Elamine, H. Kabli, M. Bazzaoui, F. Sinan, A. Albourine**, J. Enviro. Chem. Ecotox, 2 (2010) 52.
- [13] **S. Elbariji, A. Pétrissans, M. Elamine, K. Ouzaouit, H. Kabli, A. Albourine, P. Gerardinb**, J. Partic. Sci. Technol, 4 (2011) 320.
- [14] **A. Kassale, S. Elbariji, M. Elamine, H. Kabli, M. Bazzaoui, H. El Jazouli, A. Albourine**, J. Phys. Chem. News, 59 (2011) 96.
- [15] **D.Clery**, J. Science, 263 (1994) 1700.

PARTIE A :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



CHAPITRE A.I :

Généralités sur le Phénomène d'Adsorption

A.I.1.Adsorption	6
A.I.1.1.Définition.....	6
A.I.1.2.Description du processus d'adsorption.....	6
A.I.1.3.Les types d'adsorption.....	7
A.I.1.3.1.L'adsorption physique (physisorption).....	7
A.I.1.3.2.L'adsorption chimique (chimisorption).....	7
A.I.1.4.Modèles d'isothermes d'adsorption	7
A.I.1.4.1.Classification des isothermes.....	8
A.I.1.4.2.Isothermes d'adsorption.....	9
A.I.1.4.2.1.Isotherme de Langmuir	9
A.I.1.4.2.2.Isothermes de Freundlich.....	10
A.I.1.4.2.3.Isothermes de Temkin.....	10
A.I.1.4.2.4.Isothermes de Généralisés	10
A.I.1.5.Les modèles cinétiques d'adsorption	11
A.I.1.5.1.Modèle réversible du premier ordre	12
A.I.1.5.2.Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	13
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.I	14

CHAPITRE A.I :

Généralités sur le Phénomène d'Adsorption

A.I.1. Adsorption

A.I.1.1. Définition

L'adsorption est un phénomène qui s'effectue sur les surfaces par lesquelles des corps étrangers (adsorbats) s'accrochent sur une surface solide (adsorbant) [1] et participent ensuite dans l'évolution de plusieurs réactions chimiques. Il s'agit du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbé [2]. Le processus inverse est la désorption. Les quantités adsorbées sont calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [3].

A.I.1.2. Description du processus d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes [4]. La figure A.I.1 représente le processus suivi lors d'un transfert de l'adsorbé vers la surface de l'adsorbant.

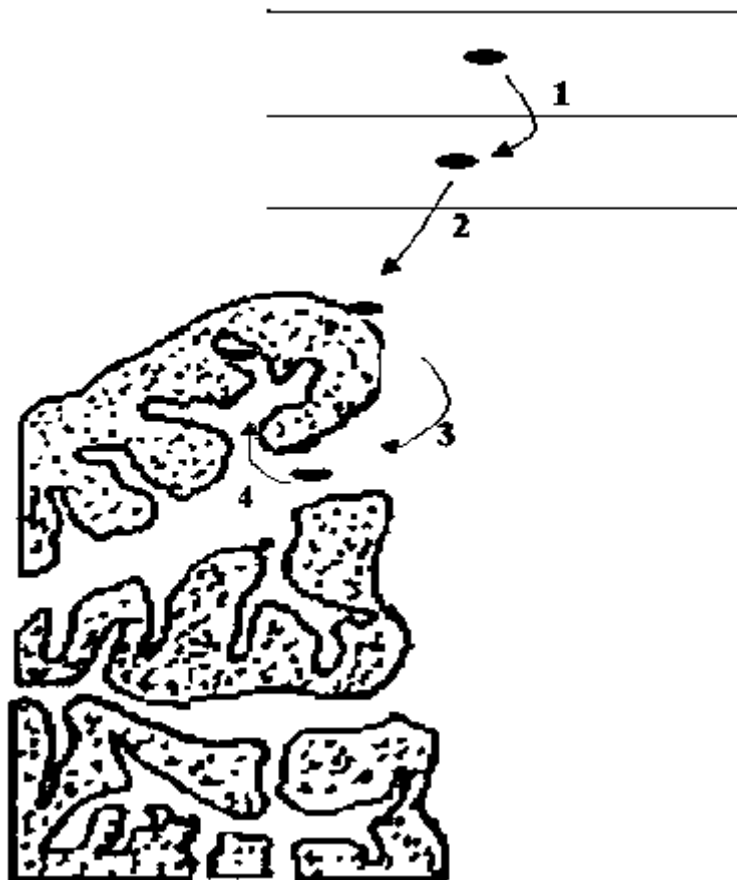


Figure A.I.1 : Représentation schématique du mécanisme de l'adsorption sur une surface poreuse.

Etape 1 : Diffusion de la particule de la phase liquide externe vers la monocouche : étape très rapide ;

Etape 2 : Déplacement des particules pour être en contact avec la surface de l'adsorbant, diffusion externe : étape rapide ;

Etape 3 : Diffusion de la matière à l'intérieur de la structure poreuse de l'adsorbant : étape lente ;

Etape 4 : Adsorption en surface ; les molécules adsorbées deviennent immobiles : étape très rapide.

A.I.1.3. Les types d'adsorption

Les corps étrangers peuvent adhérer sur la surface de deux façons différentes [5] selon l'adsorption physique (physisorption) ou chimique (chimisorption).

A.I.1.3.1. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption ou adsorption physique met en jeu des interactions à longue distance faibles du type de forces électrostatiques, de liaisons hydrogène ou de Van Der Waals entre la surface et les molécules adsorbées [6-8]. La liaison d'une molécule physisorbée est faible ceci suggère que la durée d'existence sur la surface est très courte avant de retourner dans le soluté. L'adsorption physique est en général réversible et favorisée par une basse température. Les molécules physisorbées s'adsorbent sur plusieurs couches et les chaleurs d'adsorption sont souvent inférieures à 20 Kcal/mole [1, 2, 9, 10].

A.I.1.3.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

En ce qui concerne la chimisorption ou adsorption chimique, les corps étrangers s'adsorbent sur la surface de l'adsorbant sous l'effet de liaisons chimiques à caractère covalent ou ionique. Ce type d'adsorption nécessite une haute température et une énergie de liaison plus élevée que dans la physisorption qui est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [1, 2, 9, 10]. Les espèces chimisorbées s'adsorbent directement de manière spontanée sur la surface du solide selon un processus exothermique [11]. Afin de déterminer la nature et l'état de l'adsorbant plusieurs méthodes directes utilisées : la spectroscopie de photo-émission et la spectroscopie vibrationnelle.

A.I.1.4. Modèles d'isothermes d'adsorption

L'intérêt d'une isotherme d'adsorption est de décrire la relation entre la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/l) du composé adsorbable à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$) à température constante.

A.I.1.4.1. Classification des isothermes

La figure A.I.2 représente quatre classes d'isothermes proposées par GILES et al. [12] et LIMOUSIN et al. [13].



Figure A.I.2 : Classification des quatre isothermes d'adsorption.

a) Classe C

La forme C : Ce type d'isotherme est caractérisé par une ligne droite, ceci signifie que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de créer des nouveaux pores. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles [14].

b) Classe L

La forme L : Langmuir normal, ce phénomène se produit aux faibles concentrations en soluté dans l'eau, quand les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.

c) Classe H

La forme H : La partie initiale de l'isotherme est caractérisée par une pente très élevée, forte affinité. Ce phénomène est observé lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la

surface du solide sont très fortes. Cette forme est souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles ou des polymères formés à partir des molécules de soluté [14].

d) Classe S

La forme S : Adsorption verticale ; ce comportement est observé quand les molécules adsorbées sont monofonctionnelles polaires, et l'adsorbant et le solvant sont polaire (exemple : phénol sur alumine).

A.I.1.4.2. Isothermes d'adsorption

A.I.1.4.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante [15] :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

La forme linéaire de l'équation précédente :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

Q_m : Quantité maximale de l'adsorbât adsorbée elle est exprimée en (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir, exprimée en (L/mg) ;

Ce modèle représente le type d'isotherme le plus simple. La théorie de Langmuir repose sur les points suivants :

- Les molécules adsorbées forment une monocouche ;
- L'équivalent énergétique des sites d'adsorption ;
- L'adsorption d'un site donné est indépendante de l'occupation des sites adjacents (l'absence d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- Les molécules adsorbées sont en équilibre avec les molécules libres.

Ce modèle est caractérisé par la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n'est pas toujours vrai.

Le facteur de séparation ou paramètre d'équilibre est donné par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (3)$$

Certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans unité, indiquant que l'adsorption est d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers un ($R_L \rightarrow 1$) [16]

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

K_L : est exprimée en (L/mg).

A.I.1.4.2.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich [2, 17, 18] est la plus communément utilisée. Ce modèle repose sur la possibilité de l'adsorption multicouche et sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K_f C_e^{1/n_f} \quad (4)$$

Avec $n_f < 1$

K_f : dépend du nombre total de sites d'adsorption ;

n_f : fonction de la distribution des énergies d'adsorption.

En logarithme :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (5)$$

A.I.1.4.2.3. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbants. Elle est valable pour un recouvrement $0.2 < \theta < 0.8$ [19,20]. L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (6)$$

La linéarisation sous forme :

$$Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (7)$$

Avec $B = RT/a$ (constante de Temkin).

K_T et a sont des coefficients, K_T (L/mg) est la constante de l'isotherme de Temkin, T (°K) la température et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

A.I.1.4.2.4. Isotherme Généralisée

L'isotherme de l'adsorption généralisée est utilisée sous la forme suivante [21,22] :

$$Q_e = \frac{Q_m C_e^{n_b}}{K + Q_m C_e^{n_b}} \quad (8)$$

La forme linéaire de cette équation est :

$$\ln\left(\frac{Q_m}{Q_e} - 1\right) = \ln K - n_b \ln C_e \quad (9)$$

Où le paramètre K est la constante de saturation exprimée en (mg/L) ;

n_b : la constante de liaison de coordination ;

Q_m (mg/g) : la capacité maximale d'adsorption (obtenue par l'isotherme de Langmuir).

Cette expression est une combinaison entre l'isotherme de Langmuir et l'isotherme Freundlich.

A.I.1.5. Les modèles cinétiques d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption est souhaitable pour plusieurs raisons importantes afin de :

- Déterminer les vitesses des réactions ;
- Déterminer la vitesse avec laquelle un mélange réactionnel va atteindre son état d'équilibre ;
- Révéler le mécanisme des réactions ;
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre afin de bien répondre à plusieurs questions à propos d'une réaction type :
 - ✓ Déterminer la cinétique de l'adsorption est-elle d'ordre 1, ou plutôt d'ordre 2 ?
 - ✓ Est-elle réversible ou totale ? etc...

Plusieurs techniques classiques ont été utilisées pour suivre la variation des concentrations des produits et des réactifs en fonction du temps, soit par :

- Variation de pression (permet de suivre l'évolution de la pression en fonction du temps) ;
- Polarimétrie (on mesure l'angle de rotation optique en fonction du temps) cette méthode a une importance historique parce qu'elle a servi à étudier l'hydrolyse du sucrose ;
- Electrochimie (on suit l'évolution de la conductivité de la solution qui est proportionnelle à la concentration des espèces ;
- Spectroscopie à une longueur d'onde donnée qui permet d'enregistrer l'intensité d'adsorption en fonction du temps.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

A.I.1.5.1. Modèle réversible du premier ordre

Dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible [23]. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (10)$$

Où k_1 : Constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ;
 q_t : Capacité d'adsorption à temps t (mg.g^{-1} d'adsorbant) ;
 q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g^{-1} d'adsorbant) ;
 et t : Temps (min).

L'intégration de l'équation donne:

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}q_e - K_1 t \quad (11)$$

Le modèle du pseudo premier ordre est caractérisé par une forme linéaire de $\text{Ln}(q_e - q_t)$ en fonction du temps. La pente de la droite est $-k_1$ (figure A.I.3). La constante k_1 est mesurée en (min^{-1}).

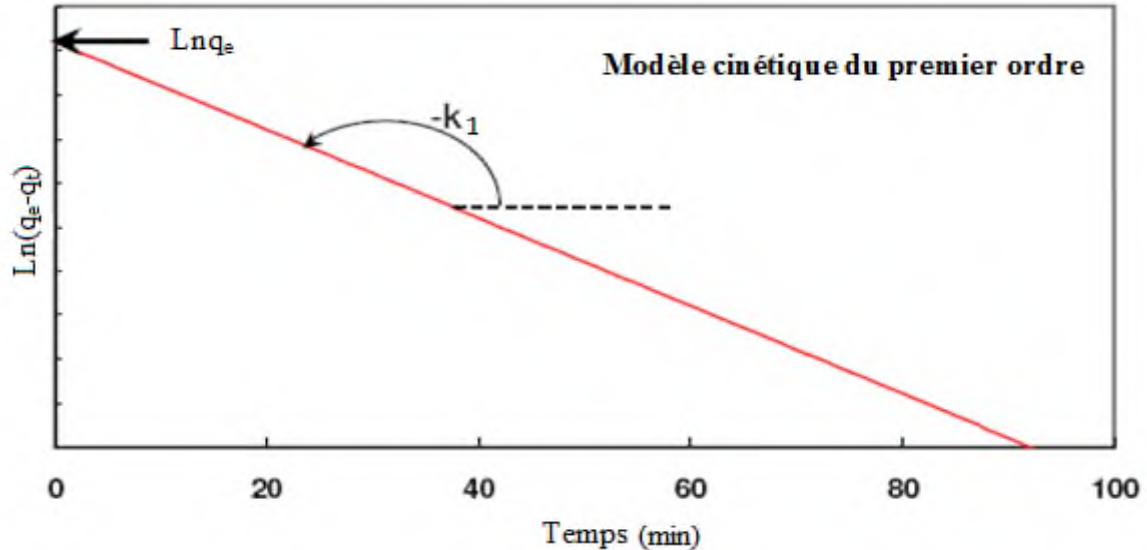


Figure A.I.3 : Forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre

A.I.1.5.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption [24]. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Avec k_2 , la constante de vitesse de pseudo second ordre du modèle en ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), est calculée à partir de l'abscisse de la droite t/q_t en fonction du temps (figure A.I.4).

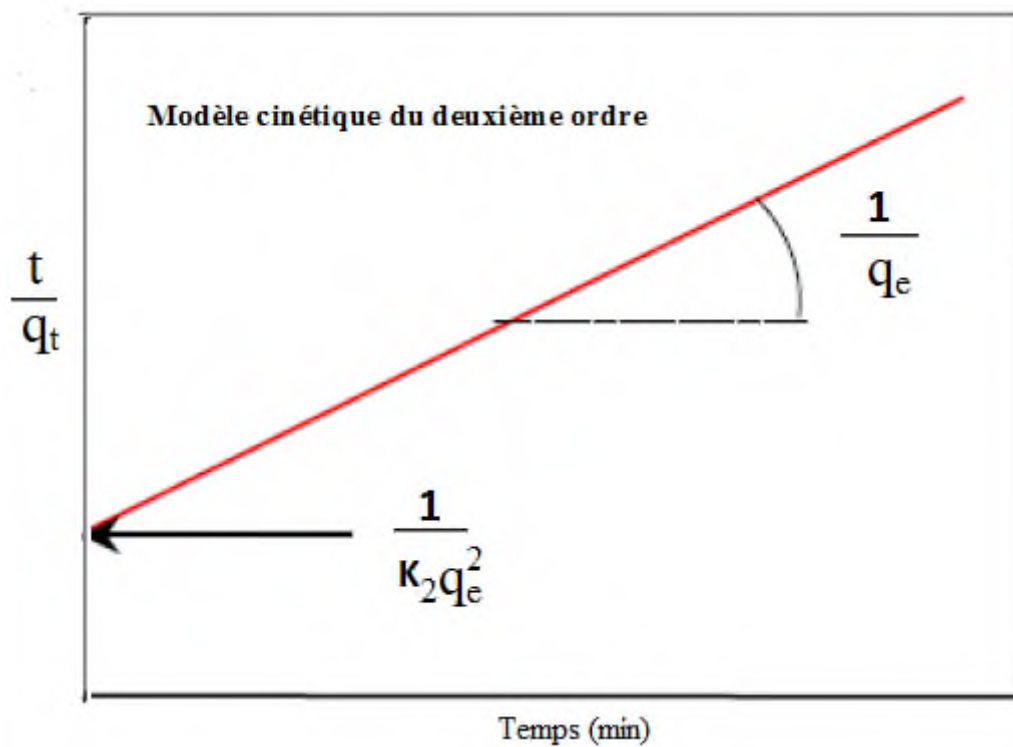


Figure A.I.4 : Forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.I

- [1] **Y. J. M. Montgomery**, "Consulting engineers, INS: Water traitement principales" and design, Ed. J. Wiley & Sons, New York, (1985).
- [2] **W. J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz**, J. Water Res. 25 (1991) 499.
- [3] **L. ROBERT**, "Opération unitaire - Adsorption", Techniques de l'ingénieur J2730 a, 1989.
- [4] **W. J. Weber, B. M. Vanvliet**, "Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase", Ed. I. H. Suffet, M. J. Mc Guire1.
- [5] **R. Huchon**, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat, Université Claude Bernard –Lyon, (2006).
- [6] **S. U. Khan**, "Fundamental aspects of pollution control and environmental" Ed. science 5, Elsevier, New York, (1980).
- [7] **R. Morel**, I.N.R.A, (1989).
- [8] **N. Senesi, Y. Chen**, "Interactions of toxic chemicals with humic substances", In: **Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron**, "Toxic Organic Chemicals in Porous Media", Springer-Verlag, Berlin, (1989).
- [9] **M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla**, J. Langmuir, 14 (1998) 1880.
- [10] **R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu**, J. Ann. Agron, 31 (1980) 33.
- [11] **R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu**, J. Ann. Agron, 31 (1980) 385.
- [12] **C. H. Giles, D. Smith, A. Huitson**, J. Colloid Interf. Sci, 47 (1974) 755.
- [13] **G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, J.** Appl. Geochem, 22 (2007) 249.
- [14] **M. Belmouden**, "Contribution à l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols", thèse de doctorat, Faculté des Sciences-Agadir, (2000).
- [15] **I. Langmuir**, J. Am, Chem. Soc, 40 (1918) 1361.
- [16] **K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen**, J. Ind. Eng. Chem. Fundam, 5 (1966) 212.
- [17] **E. L. Slejko, M. Dekker** "Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application", Ed. M. Dkker, New York, (1985).
- [18] **B. Yu, Y. Zhang, Alka Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris**, J. Haz. Mat B80 (2000) 33.

- [19] **E. LE Floch**, "Contribution à une étude ethnobotanique de la flore Tunisienne. Programme flore et végétation Tunisienne", 2ème partie, Ed. Mers, Tunis, (1983).
- [20] **M. S. Kahouadji**, "Contribution à une étude ethnobotanique dans le Maroc oriental" Thèse de doctorat, Université Mohammed premier - Oujda, (1995).
- [21] **F. Kargi, S. Ozmihci**, J. Enzyme Microb. Technol, 35 (2004) 267.
- [22] **G. Crini, H. N. Peindry**, J. Dyes and Pigments, 70 (2006) 204.
- [23] **R. CALVET**, Le sol propriétés et fonction -tome 1: "Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces", Ed. France Agricole, Paris, (2003).
- [24] **C. C. Travis, E. L. Etnier**, J. Environ. Qual, 10 (1981) 3.

CHAPITRE A.II :

Généralités sur les Techniques de Traitement des Eaux Usées

A.II.1.Introduction	17
A.II.2.Généralités sur les procédés d'épuration des eaux usées.....	17
A.II.2.1.Prétraitement	18
A.II.2.1.1.Dégrillage	18
A.II.2.1.2.Dessablage/Déshuilage.....	18
A.II.2.1.3.Tamisage	18
A.II.2.2.Méthodes Physiques.....	19
A.II.2.2.1.Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)	19
A.II.2.2.2.Procédés membranaires	19
A.II.2.2.3.Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	20
A.II.2.3.Méthodes Chimiques	21
A.II.2.3.1.Procédés d'oxydation	21
A.II.2.3.1.1.Chloration.....	21
A.II.2.3.1.2.Ozonation.....	21
A.II.2.3.2.Résine échangeuse d'ions.....	21
A.II.2.3.3.Méthodes complexométriques	22
A.II.2.4.Méthodes Biologiques	22
A.II.2.4.1.Traitement aérobie.....	22
A.II.2.4.2.Traitement anaérobie.....	22
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.II.....	23

CHAPITRE A.II :

Généralités sur les Techniques de Traitement des Eaux Usées

A.II.1.Introduction

Les eaux usées viennent des lieux de production en général (l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels) jetées dans le milieu récepteur sans épuration [1]. Ceci constitue un effet néfaste sur la santé publique et l'environnement à cause de sa toxicité [2-5]. Des efforts importants ont été faits depuis de nombreuses années pour contrôler et réduire de façon considérable les quantités de polluants rejetées dans le milieu naturel par l'intermédiaire d'effluents.

Les eaux usées sont habituellement un milieu complexe chargé de divers polluants, selon les activités utilisées, on va trouver :

- ✓ Des matières organiques et des graisses provenant des effluents domestiques ;
- ✓ Des hydrocarbures issus des industries pétrolières, transport, rejets des garages et stations –service ;
- ✓ Des métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium etc...) utilisés pour le traitement de surface et la métallurgie ;
- ✓ Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...) ;
- ✓ Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques) ;
- ✓ Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Pour l'élimination de ces polluants, on utilise différentes techniques de traitements des eaux usées [6].

A.II.2.Généralités sur les procédés d'épuration des eaux usées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la dépollution des effluents des eaux usées. Le choix d'une technique dépend essentiellement de plusieurs critères dont les plus importants sont la simplicité, la facilité de sa conduite et la qualité voulue.

Le procédé général d'épuration se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer les substances insolubles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage/déshuilage).

La deuxième étape se divise en trois types Physique, Chimique et Biologique [7-10] :

A.II.2.1.Prétraitement

A.II.2.1.1.Dégrillage

Le dégrillage est une opération qui consiste à passer les eaux usées entre les grilles de plus en plus fines afin de retenir les matières volumineuses (morceaux de bois, plastiques...) (figure A.II.1). On distingue deux types de dégrillage :

- ✓ Le dégrillage grossier a pour but de retirer les déchets dont la maille est supérieure à 2 ou 3 cm.
- ✓ Le dégrillage fin a des grilles qui vont éliminer les déchets d'une maille supérieure à 1 cm.



Figure A.II.1 : Processus de dégrillage

A.II.2.1.2.Dessablage/Déshuilage

Les bassins de dessablage/déshuilage ont pour but d'éliminer des matières fines, mais lourdes (sables) et les matières plus légères que l'eau (huiles, graisses, hydrocarbures).

Le dessablage s'effectue par la déposition du sable au fond du bassin et les particules sont régulièrement évacuées (figure A.II.2).

Par contre, le déshuilage utilise généralement le principe d'élimination des huiles. Son principe les matières légères sont entraînées rapidement vers la surface de l'eau à l'aide d'injection des petites bulles d'air dans le bassin de déshuilage.



Figure A.II.2 : Processus de Dessablage/Déshuilage

A.II.2.1.3.Tamisage

C'est une opération rapide qui consiste à passer les effluents industriels à travers des tamis pour séparer les particules en différentes dimensions (abattoirs, conserves de légumes,...).

A.II.2.2.Méthodes Physiques

A.II.2.2.1.Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)

Cette méthode est utilisée pour le traitement des eaux pour rassembler les colloïdes en suspension pour augmenter leur taille et pour faciliter leur séparation.

Les procédés de coagulation et de floculation se divisent en trois étapes :

En premier lieu on ajoute une substance coagulante à l'eau sous agitation afin d'avoir une répartition rapide et uniforme dans la masse liquide. En second lieu l'ajout du coagulant produit un ensemble des réactions complexes et de modifications chimiques et physico-chimiques aboutissant à la coagulation et à la formation de particules microscopiques. En troisième lieu on agite l'eau doucement pour l'agglomération des fines particules, autrement dit la floculation, dont le produit dénommé «floc». Les floccs se retrouvent rapidement au fond : Ce processus s'appelle la sédimentation. La figure A.II.3 illustre les réactions et les processus de base qui se produisent durant la coagulation.

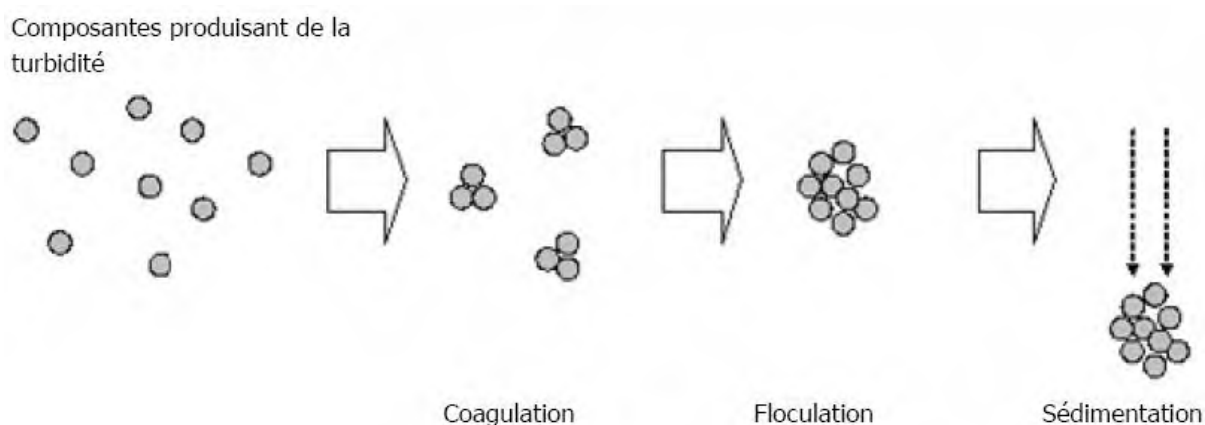


Figure A.II.3 : *Processus de coagulation, floculation et de sédimentation*

A.II.2.2.2.Procédés membranaires

Les procédés membranaires ont été utilisés pour le traitement des effluents industriels depuis une dizaine d'année [11]. Ces techniques sont utilisées pour le dessalement des eaux de mer et des saumâtres et la production d'eau ultra pure. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La figure A.II.4 illustre la filtration avec une membrane d'une manière générale.

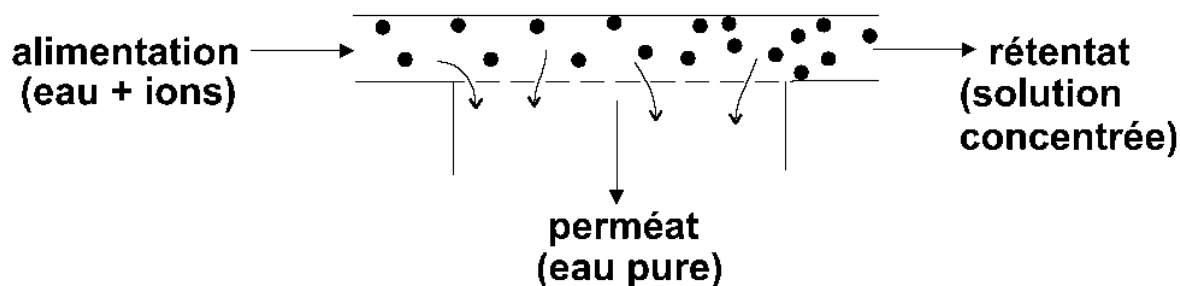


Figure A.II.4 : Processus de filtration membranaire

La nanofiltration est un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité se situe entre l'osmose inverse (0,1 à 1 nm) et l'ultrafiltration (1 à 10 nm). Elle permet la séparation des ions monovalents et divalents [12], dessalement d'effluents [13] et à la désacidification [14].

La microfiltration peut être utilisée dans le cas de la séparation des composants ayant une taille en solution voisine de micron. Elle se prête pour retirer les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [15-17], et aussi la séparation des émulsions huile dans l'eau [18].

L'ultrafiltration se caractérise par l'utilisation des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. Une large gamme des applications industrielles utilisent ce type de membrane (récupération des enzymes, recyclage des eaux de lavage, récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres, réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchissement de pâte à papier) [19-21].

L'osmose inverse est une technique membranaire qui a été mise au point en 1960 par S. Loeb et S. Sourirajan [22]. L'eau franchit la membrane sous l'effet d'un gradient de pression ; une partie passe à travers la membrane (perméat) tandis que la partie qui ne passe pas à travers la membrane (concentrat ou rétentat) est rejetée avec une partie de l'eau.

A.II.2.2.3. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un phénomène qui se caractérise par l'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents liquides ou gazeux (adsorbats) par une phase solide (adsorbant).

Nous avons plus de détails sur ce procédé dans (Partie A.I).

A.II.2.3.Méthodes Chimiques

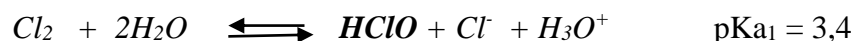
Les procédés chimiques font appel aux méthodes :

- ✓ d'oxydation : La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation ;
- ✓ Résine échangeuse d'ions ;
- ✓ Méthodes complexométriques.

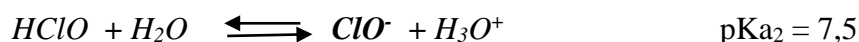
A.II.2.3.1.Procédés d'oxydation

A.II.2.3.1.1.Chloration

La chloration est une technique peu coûteuse et efficace contre les virus et bactéries de l'eau potable avec des produits sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Cette méthode a été utilisée il y a plusieurs siècles et elle est encore utilisée aujourd'hui. Quand le gaz-chlore est ajouté à l'eau pendant le processus de traitement qui se présente sous forme d'acide hypochloreux (HOCl), et ce dernier se dissociera des ions hypochlorites (HClO^-) en ions (ClO^-) et ions d'hydrogène (H_3O^+).



Acide hypochloreux



Ion hypochlorite

L'acide hypochloreux (HOCl) a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [23].

A.II.2.3.1.2.Ozonation

L'ozonation est un traitement chimique par oxydation. L'ozone est une molécule formée de trois atomes d'oxygène (O_3). C'est un oxydant puissant, gazeux, soluble dans l'eau et instable dans les mélanges gazeux et liquides.

- Il détruit des composés toxiques tels que les cyanures et les phénols ;
- Il attaque les colorants organiques naturels (acides humiques, tanins, lignines...) ;
- Il réagit de manière sélective avec les composés organiques contenus dans l'eau, et il les transforme en matières plus faciles à décomposer par traitement biologiques ultérieurs.

A.II.2.3.2.Résine échangeuse d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances solides (résine) utilisées pour épurer ou dépolluer les eaux usées par adsorption des ions (cation ou anion) d'une solution. Lorsque la capacité du matériau est saturée il faut le régénérer.

A.II.2.3.3.Méthodes complexométriques

Les méthodes complexométriques se caractérisent par une réaction de complexation entre les cations métalliques et un anion des groupes fonctionnels de certaines substances de la matière organique (Ligand) [24].

Les ligands sont non métalliques, électronégatifs, donne des électrons comme O, N et S.

- ✓ Les groupements de surfaces basiques : -NH_2 (amino), =O (carboxyle), -OH (alcool) et -S- (thiother).
- ✓ Les groupements acides : -COOH (carboxyl), -OH (énolique) et SH (thiol).

La chélation est un processus physico chimique qui conduit à la formation d'un complexe entre un ion métallique et une substance organique qui contient plusieurs paires d'électrons multidentates. Le complexe formé est plus stable que les monodentates [25].

A.II.2.4.Méthodes Biologiques

Les procédés biologiques sont parmi les méthodes utilisées en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines sous des conditions aérobies ou anaérobies [26].

A.II.2.4.1.Traitement aérobie

Le traitement s'effectue en utilisant des bactéries (hétérotrophes) pour dégrader les polluants en composés moins toxiques. Leur dégradation nécessite la consommation d'oxygène, il faut apporter artificiellement de l'oxygène dans les eaux usées.

La séparation de l'eau traitée de la masse des bactéries (que l'on appelle «boues») se fait dans un bassin spécifique «clarificateur», une partie est recyclée pour conserver un stock constant et suffisant de bactéries dans le bassin de boues activées et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé malgré sa lenteur reste efficace dans certaine catégorie de rejets textiles [27].

A.II.2.4.2.Traitement anaérobie

Ce processus est utilisé en absence d'oxygène. Le traitement anaérobie conduit à la formation d'une matière sous forme de biogaz surtout (CH_4 et CO_2), le reste est utilisé pour la croissance et la maintenance des microorganismes. Ce procédé présente une efficacité importante pour la réduction de DCO et DBO. Le biogaz obtenu est utilisé directement dans la production de l'électricité et la réduction de fortes charges organiques surtout pour des éléments difficiles à traiter.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.II

- [1] **WW. Eckenfelder**, "Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation", Ed. Lavoisier, Paris, (1982).
- [2] **R. Mimouni, A. Aitalla, M. Anajare, C. Finance, A. Moukrim**, J. Europ. d'hydrol, 33 (2002) 115.
- [3] **S. A. Katz, A. Salem**, "The Biological and Environmental Chemistry of Chromium", Ed. Vancouver Coastal Health, New York, (1994).
- [4] **Y. H. Shen**, J. Water Res, 36 (2002) 1107.
- [5] **S. Yapar, P. Klahre, E. Klumpp**, J. Eng. Environ. Sci, 28 (2004) 41.
- [6] **J. Darley, A. Kaouni**, Ministre de l'intérieure, "direction de l'eau et de l'assainissement", Rabat, (1995).
- [7] **M. C. Edelahi**, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, Paris, (2004).
- [8] **J. Swam**, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor", thèse doctorat, University Kingston, Ontario, (1998).
- [9] **E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios, V. Tsiridis**, J. Haz. Mat, 136 (2006) 85.
- [10] **E. Zawlotzki guivarch**, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, Paris, (2004).
- [11] **P. S. Cartwright**, J. Water. Sci. Tech, 10 (1992) 373.
- [12] **P.Y. Pontalier, A. Ismail, M. Ghoul**, "Cahier scientifique IAA", (1995).
- [13] **C. E. Nielsen**, "Water Management International (Water and Waste water Treatment) ", (1995).
- [14] **H. S. Alkhatim**, J. Desalination, 119 (1998) 177.
- [15] **J. S. Taylor, E. P. Jacobs**, "Water treatment membrane processes", Ed. McGraw- Hill, New York, (1996).
- [16] **V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli**, J. Desalination, 78 (1990) 257.
- [17] **B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele**, J. Environ. Sci. Techn, 37 (2003) 3733.

- [18] **C. Menjeaud**, J. Key Eng. Mat, 61 (1991) 589.
- [19] **S. Gaeta**, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, (1992).
- [20] **S.H. Lin, W.J.Lan**, J. Sep. Tech, 5 (1995) 97.
- [21] **A. Zaidi**, J. Water. Sci. Tech, 25 (1992)263.
- [22] **S. Loeb, S. Sourirajan**, Water resources center Report WRCC-34, UCLA-Los Angeles, (1960).
- [23] **J. L. Acero, F. J. Benítez, F. J. Real, M. González**, J. Haz. Mat, 153 (2008) 320.
- [24] **L. J. Evans**, J. Environ. Sci. Technol, 23(1989)1046.
- [25] **R. N. Yong, A. M. Mohamed, B. P. Warkentin**, "Principles of Contaminant. Transport in Soils", Ed. Elsevier, Sciences Publishers, Netherlands, (1992).
- [26] **K.V.K. Rao**, J. Toxicol. Lett, 8 (1995) 107.
- [27] **R. K. Sani, U. C. Banerjee**, J. Enzy. Micro. Technol, 24 (1999) 433.

CHAPITRE A.III :

Généralités sur les Matériaux et les Polluants Utilisés

A.III.1.Les Polymères conducteurs	27
A.III.1.1.Généralités	27
A.III.1.2.Définition des polymères conducteurs intrinsèques	27
A.III.1.3.Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués	30
A.III.1.3.1.Structure électronique avant dopage.....	30
A.III.1.3.2.Dopage	31
A.III.1.3.3.Les porteurs de charges	32
A.III.1.4.Cas de la polyaniline et du polypyrrole	34
A.III.1.4.1.La polyaniline	34
A.III.1.4.1.1.Synthèse de la polyaniline	36
A.III.1.4.1.2.Mécanisme de la polymérisation de l'aniline	37
A.III.1.4.2.Le polypyrrole	38
A.III.1.4.2.1.Méthode de synthèse du polypyrrole	39
A.III.1.4.2.2.Mécanisme polymérisation du pyrrole	40
A.III.2.Les polluants	40
A.III.2.1.Colorants	40
A.III.2.1.1.Définition	40
A.III.2.1.2.Classification des colorants	41
A.III.2.1.2.1.Classification chimique	41
A.III.2.1.2.2.La classification tinctoriale.....	46
A.III.2.1.3.Présentation des colorants sélectionnés	51
A.III.2.1.3.1.Rouge Congo	51
A.III.2.1.3.1.1.Définition	51
A.III.2.1.3.1.2.Toxicologie	51
A.III.2.1.3.2.Indigo Carmine	52
A.III.2.1.3.2.1.Définition	52
A.III.2.1.3.2.2.Toxicologie	52

A.III.3.Substances humiques	52
A.III.3.1.Définition	52
A.III.3.2.Formation des substances humiques	52
A.III.3.3.Types de substances humiques	53
A.III.3.4.Présentation des dérivés d'acides humiques sélectionnés.....	54
A.III.3.4.1.Risque de toxicité.....	55
A.III.4.Métaux lourds	55
A.III.4.1.Le chrome	56
A.III.5.Médicaments et leurs dérivés.....	57
A.III.5.1.Sources de rejets	58
A.III.5.2.Présentation d'un dérivé de médicaments : le salicylate de sodium.....	58
A.III.5.2.1.Définition.....	58
A.III.5.2.2.Toxicologie	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A.III	61

CHAPITRE A.III :

Généralités sur les Matériaux et les Polluants Utilisés

A.III.1. Les Polymères conducteurs

A.III.1.1. Généralités

Les polymères isolants sont généralement des substances composées de macromolécules organiques, ou semi organiques constituées par la répétition d'atomes, ou de groupes d'atomes, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes (chaque atome de carbone est lié par une liaison simple (de type σ) à quatre atomes voisins (hybridation sp^3). Depuis longtemps, ce type de polymère a été utilisé dans le domaine de l'électricité et de l'électronique. A partir des années cinquantes, les chercheurs s'orientaient, avec un vif intérêt, vers la synthèse des polymères conducteurs. On distingue deux types de synthèse :

- La première méthode concerne la conduction des matériaux par l'ajout des charges conductrices étrangères, comme le noir de carbone ou des métaux infiniment divisés. On parlera de polymères conducteurs extrinsèques. Les valeurs de conductivité sont de l'ordre de 10 S/cm.
- La deuxième méthode concerne la conduction par la création des porteurs de charges mobiles sur la chaîne polymère elle-même. Cette méthode est née en 1977 par Heeger, MacDiarmid et Shirakawa [1], qui dopèrent le polyacétylène par l'ajout d'un agent dopant. Ces matériaux sont appelés polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI). Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie en 2000 [2-4].

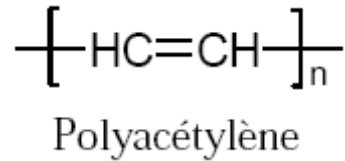
Les polymères conducteurs extrinsèques ne font pas l'objet d'étude dans notre thèse. En revanche, nous allons nous intéresser uniquement aux polymères conducteurs intrinsèques dans le reste de notre manuscrit.

A.III.1.2. Définition des polymères conducteurs intrinsèques

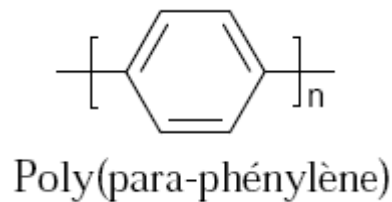
Les polymères conducteurs intrinsèques (PCEI) sont des macromolécules conjuguées, c'est-à-dire des polymères possédant une alternance de simple et double liaisons entre les atomes de carbone (système $\pi-\sigma-\pi$). On peut aussi trouver une alternance de doublets libres (système $n-\sigma-\pi$). Leur particularité permet une délocalisation des électrons π le long du squelette macromoléculaire [5]. Chaque atome de carbone est lié à trois atomes

différents ; ce qui laisse un électron libre placé dans l'orbitale p_z pour former un recouvrement avec les orbitales voisines des liaisons π . Une conséquence importante de double liaison de la structure π -conjuguée induit une rigidité des polymères et limitent leur solubilité. On peut classer les polymères conducteurs conjugués en différentes familles [6] :

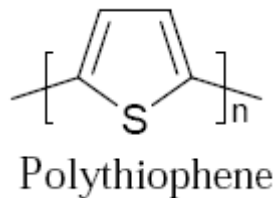
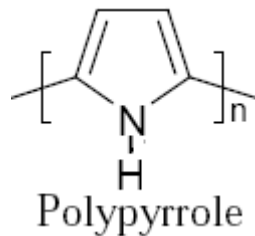
➤ Polyéniques :



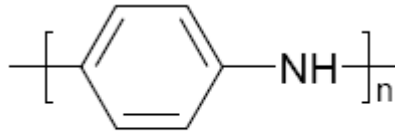
➤ Aromatiques :



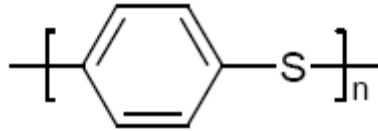
➤ Aromatiques hétérocycliques :



➤ Aromatiques hétéroatomes :

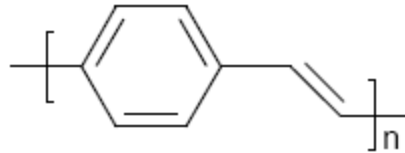


Polyaniline

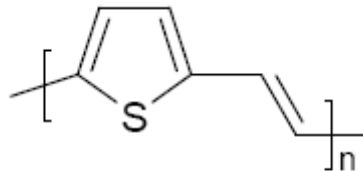


Poly(phénylènesulfide)

➤ Mixtes :



Poly(phénylène-vinylène)



Poly(thiénylène-vinylène)

A.III.1.3. Structure électronique et dopage des polymères π -conjugués

A.III.1.3.1. Structure électronique avant dopage

La théorie des bandes [7] permet de distinguer la nature des matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants. A l'état neutre, la bande de valence de plus haute énergie est pleine, et la bande de conduction de plus basse énergie est vide. Pour les trois types de matériaux précédents. Mais ils sont différents au niveau de la largeur de gap. En effet, pour le matériau isolant le gap est large (>2 eV) ; la probabilité de trouver l'électron dans la bande de conduction est quasiment nulle. Par contre, dans le cas des matériaux semi conducteurs le gap est faible ; l'électron peut passer de la bande de valence dans la bande de conduction vide grâce à l'agitation thermique ou une fois arrivés, ces porteurs de charges vont bouger sous un champ électrique, tandis que les matériaux conducteurs n'ont pas de gap (figure A.III.1).

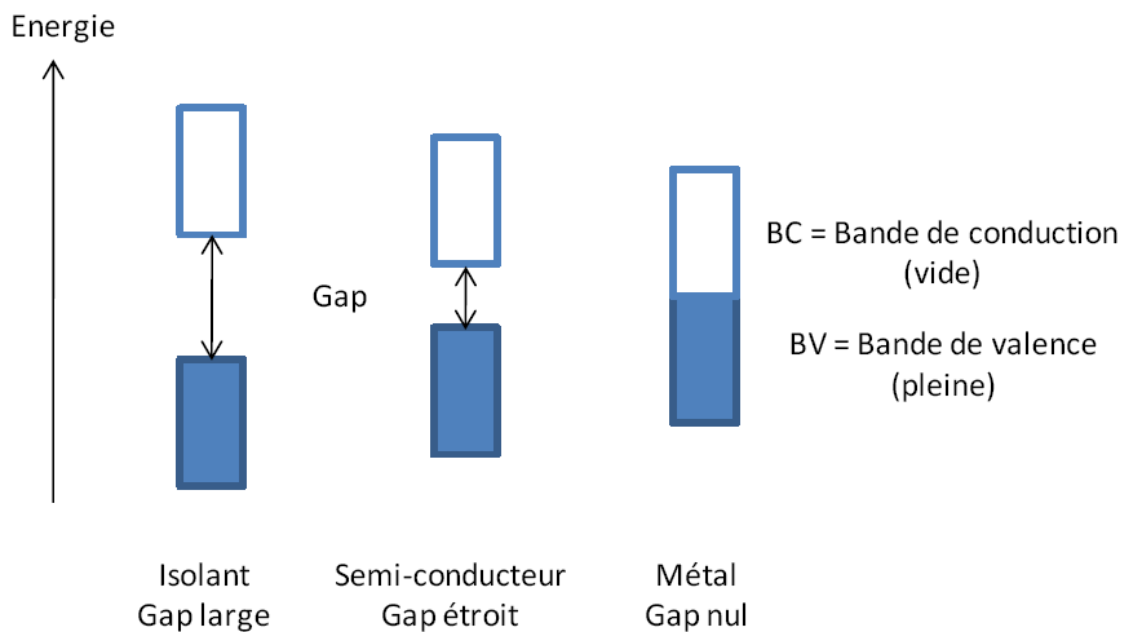


Figure A.III.1 : Représentation dans le modèle de bandes des différents matériaux :
 Isolant, conducteur (métal) et semi-conducteur

A.III.1.3.2. Dopage

On distingue deux types de dopage : le dopage chimique et le dopage électrochimique.

- ♦ Le dopage chimique consiste à créer des charges positives (type p) ou négatives (type n) par le processus (oxydation/réduction), c'est-à-dire, à un ajout (ou un retrait) d'électrons transformant les chaînes en polyanions (ou polycations) dans la chaîne polymère, associée à l'insertion des contre ions ou dopants, afin d'avoir l'ensemble électriquement neutre (figure A.III.2).

Le dopage chimique permet de découvrir les polymères conducteurs. Il a été utilisé dans le cas de la synthèse du trans-poly (acétylène) pour le rendre conducteur comme le cuivre [2].

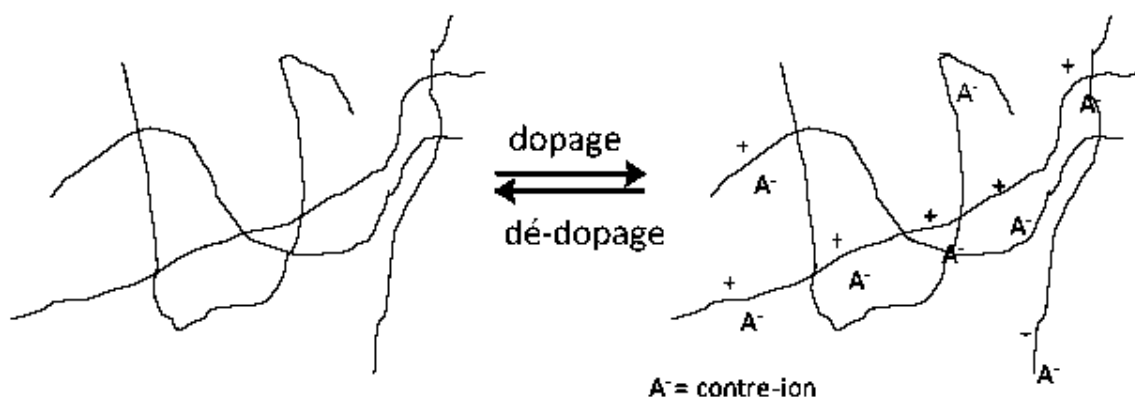


Figure A.III.2 : Processus du dopage chimique réversible

Le dopage électrochimique consiste à introduire des charges redox apportées par l'électrode et leur diffusion à l'intérieur du matériau à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques. Le taux de dopage est déterminé par la différence de potentiel entre le polymère conducteur et la contre électrode.

Il existe un troisième type de dopage appelé dopage secondaire qui entraîne une augmentation de la conductivité des polymères déjà dopés. Ce dernier consiste à introduire des substances inertes dans la chaîne de polymère conducteur. Ce dopant secondaire va transformer les charges entre les chaînes de polymère (conductivité inter-chaines) afin d'élever le taux de la conductivité.

A.III.1.3.3. Les porteurs de charges

L'insertion d'une charge lors d'un dopage provoque une déformation locale de la chaîne surtout au niveau de l'alternance simple-double liaisons. On parle alors de défauts de charges localisés, qui aboutissent à la création des niveaux d'énergie à l'intérieur de la zone interdite (gap). Il en existe trois types différents :

- Le soliton
- Le polaron
- Le bipolaron

Le soliton est un défaut qui correspond aux polymères dégénérés et se voit sous forme de deux structures différentes à l'état fondamental et ayant la même énergie dégénérée c'est le cas du polyacétylène (figure. A.III.3). Il peut se créer sous l'effet de l'absorption de la lumière ou bien lors des procédés d'échange entre le polymère et le dopant (atome, molécule) qui créent des états électroniques au milieu de la zone interdite. Le dopage de type p permet de retirer un électron afin d'avoir un soliton cationique, qui se délocalise facilement sur le long de la chaîne. Après plusieurs radicaux, ils se recombinent pour former des cations de spin nul (soliton) (figure A.III.4). De la même manière, il est possible d'avoir des solitons chargés négativement par un dopage n. Par contre, dans le cas des polymères conjugués non dégénérés (figure A.III.5) on parle de formation du polaron ($S = \frac{1}{2}$ et une charge) et du bipolaron ($S = 0$ et une charge double), comme c'est le cas du polythiophène (figure A.III.6).

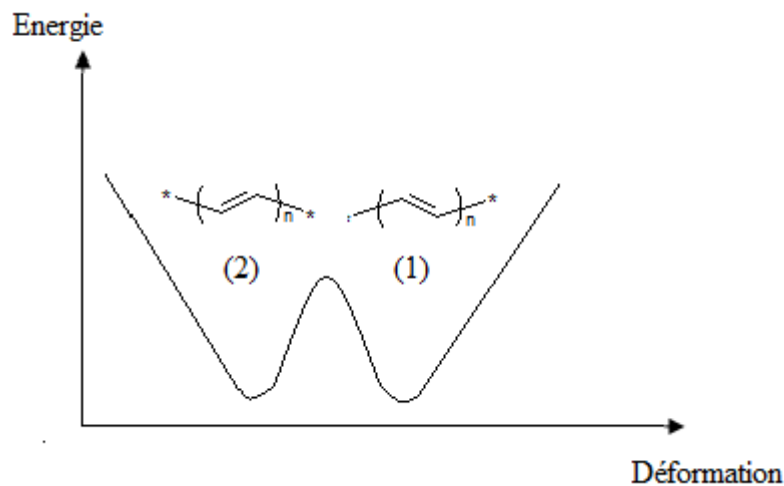


Figure A.III.3 : Polyacétylène à l'état fondamental dégénéré

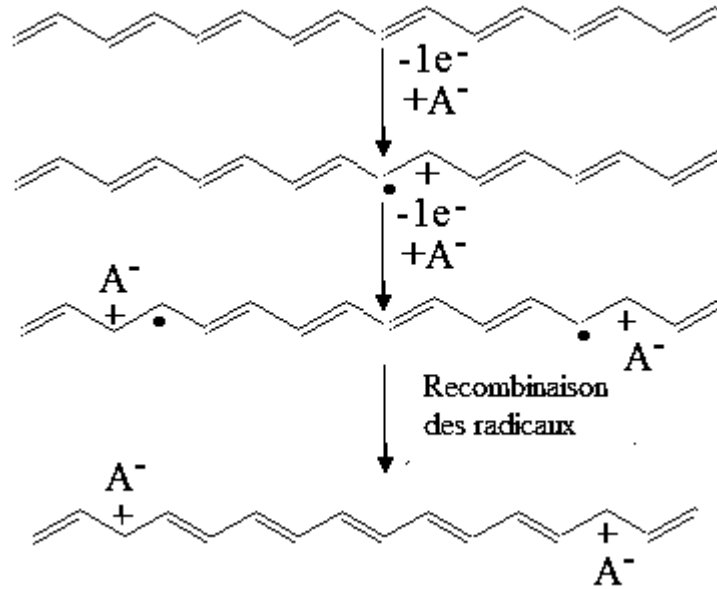


Figure A.III.4: Formation de solitons par dopage de type p du polyacétylène [8]

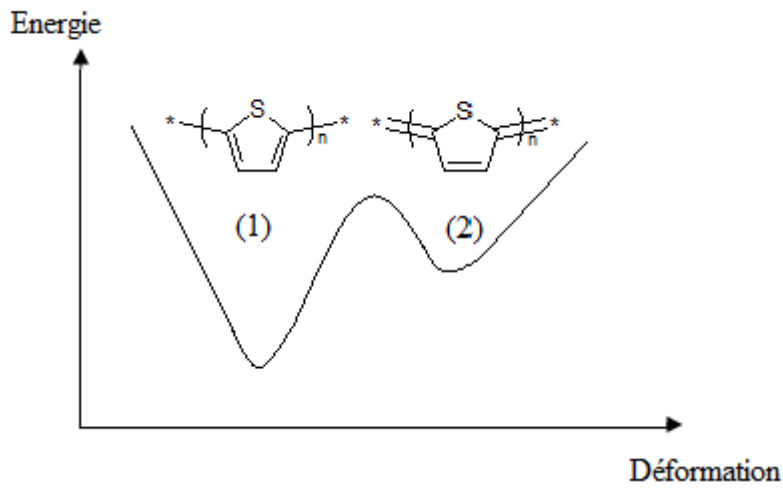


Figure A.III.5 : Polythiophène à l'état fondamental non dégénéré

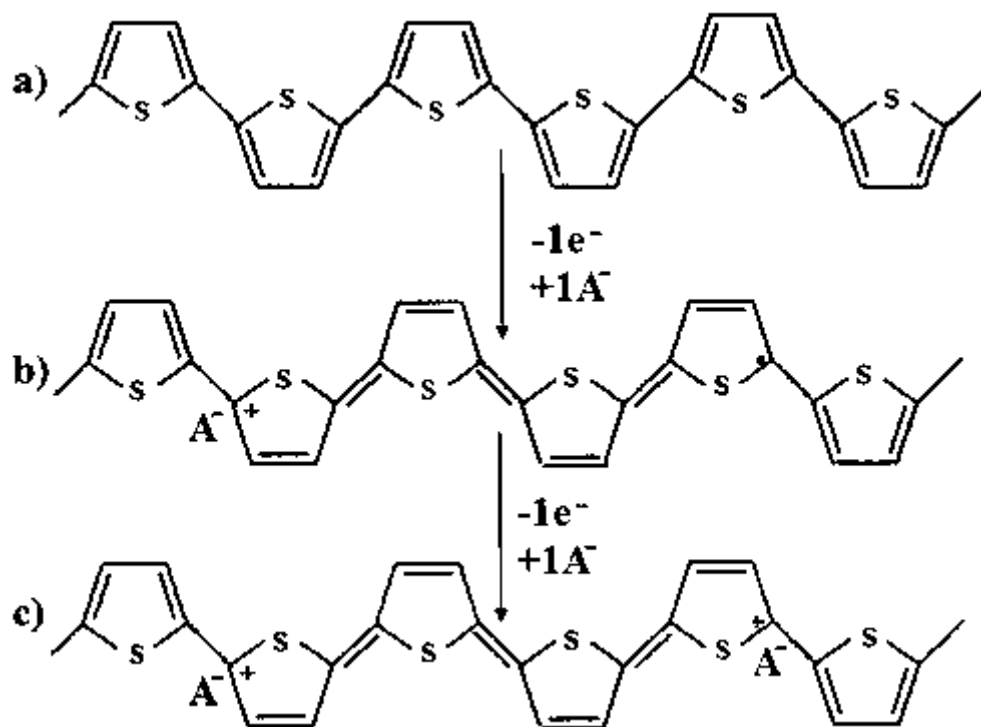


Figure A.III.6: Formation d'un polaron (b) puis d'un bipolaron (c) par dopage de type p du poly (thiophene) depuis l'état neutre (a) [8].

A.III.1.4.Cas de la polyaniline et du polypyrrole

A.III.1.4.1.La polyaniline

La polyaniline est l'un des matériaux largement utilisés dans le passé, grâce à ses propriétés spécifiques et ses nombreuses applications potentielles. Elle se caractérise par sa stabilité [9] et sa conductivité élevée [10]. Elle existe sous différents états d'oxydation [11,12] :

- La leuco-éméraldine base (figure. A.III.7) : solide blanc complètement réduit composé de 100 % de benzène diamine et facilement oxydable. Sa synthèse s'effectue par la réduction de l'éméraldine base, à l'aide de la phénylhydrazine liquide à 120°C. Le produit obtenu est ensuite lavé au méthanol et séché sous vide et sous atmosphère inerte [8,13].

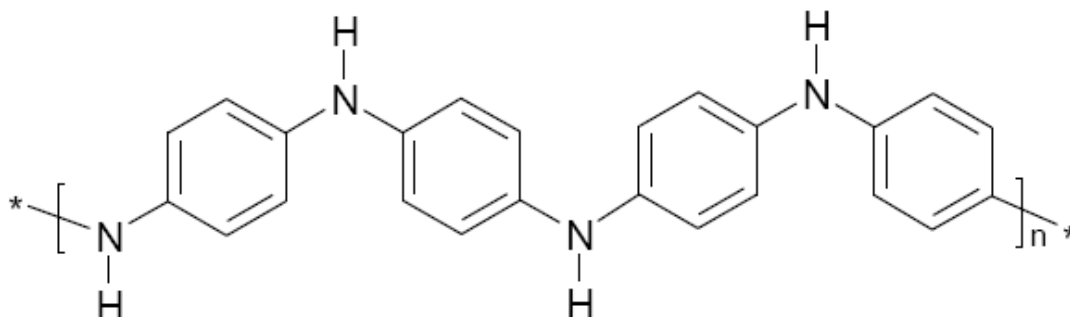


Figure A.III.7 : Leuco émeraude Base : forme totalement réduite

- L'émeraude base (figure. A.III.8) : solide bleu, semi oxydée. La structure la plus stable de la polyaniline, dans les conditions ambiantes, est constituée de 50% de motifs de la forme réduite de benzène diamine et 50% de motifs de la forme oxydante de quinone diimine.

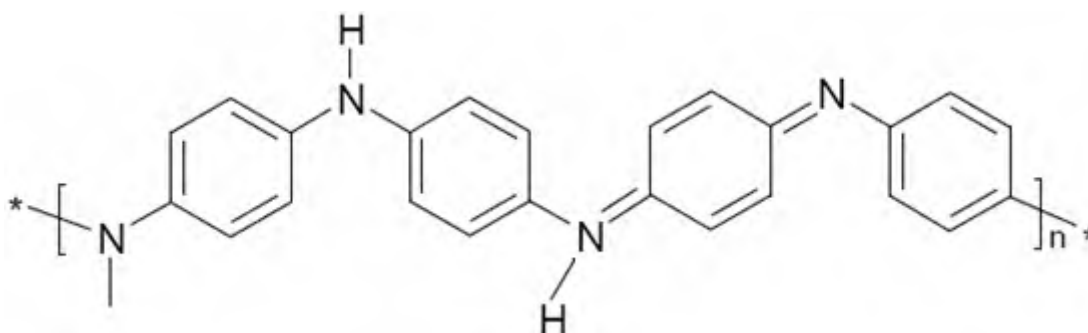


Figure A.III.8 : Émeraude Base : forme partiellement oxydée

- La pernigraniline base (figure. A.III.9) : solide rouge totalement oxydé est composé de 100 % de motifs de quinone diimine. Elle s'hydrolyse facilement en milieu acide. Elle s'obtient à partir de la dissolution de l'émeraude base dans le N-Méthyl-2-Pyrrolidinone (NMP) suivie d'un traitement par un agent oxydant (l'acide chloroperbenzoïque). Le produit obtenu est ensuite lavé avec de l'acétone et du diéther et séché sous vide dynamique [8,14].

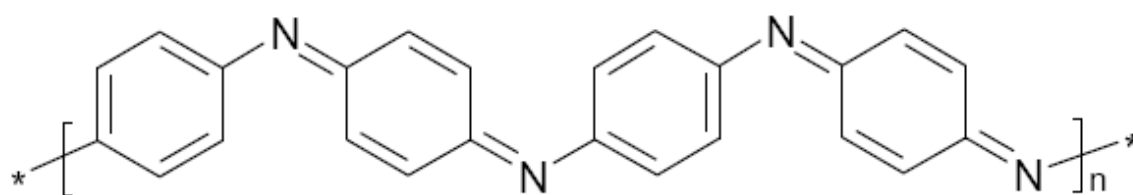


Figure A.III.9 : Pernigraniline Base : forme totalement oxydée

A.III.1.4.1.1.Synthèse de la polyaniline

La synthèse de la polyaniline s'effectue par plusieurs voies : voie chimique, voie électrochimique et voie plasma.

➤ Synthèse chimique

La synthèse chimique est la méthode la plus classique et la plus ancienne [15]. Elle s'effectue par une polymérisation oxydante de l'aniline (monomère) en milieu acide inorganique (acide chlorhydrique, acide sulfurique) [16-21] ou organique (ASBD [21], ATS, ACS...) (dopant) en présence d'un agent oxydant (amorçeur) du persulfate d'ammonium [22-24], du peroxydisulfate d'ammonium [23, 25-27], du dichromate de potassium [28], du persulfate de potassium [29] ou du peroxyde d'hydrogène [30] à différentes températures (-15°C [16], 0°C [21], 5°C [17], ambiante [31]). La durée de polymérisation varie généralement entre 1 heure et 2 heures. On obtient une poudre sous forme de précipité vert foncé à l'état conducteur : l'émeraldine- sel (figure. A. III. 10). Après filtration, on rince le produit à l'eau et à l'éthanol. Le composite obtenu est séché au four. Il est ensuite traité à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium [8] qui donne une poudre bleue foncée : l'émeraldine base (figure A.III.10) qui est infusible et insoluble.

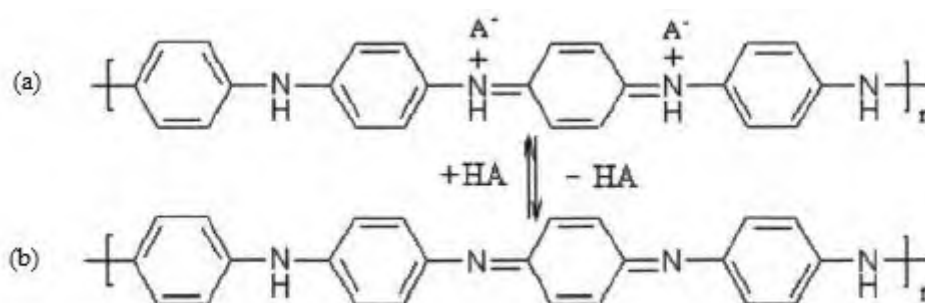


Figure A.III.10 : Structures électroniques de la polyaniline : (a) l'émeraldine-sel, (b) l'émeraldine-basique

➤ Synthèse électrochimique

Au début des années 60 Mohliner [32] a réalisé la première polymérisation électrochimique de l'aniline. Récemment l'oxydation électrochimique de l'aniline est réalisée dans des électrolytes aqueux acidifiés par HCl et H₂SO₄. D'autres études ont proposé l'oxydation dans des électrolytes non aqueux comme le perchlorate de sodium/carbonate de propylène/acide trifluoroacétique ou le perchlorate de lithium/acétonitrile [14]. La polyaniline obtenue est propre et sous forme d'un film mince. La synthèse peut être aussi réalisée dans un mélange eutectique NH₄ ; 2,3HF. L'oxydation s'effectue en présence d'une électrode métallique inerte (paltine, fer, cuivre, zinc, chrome-or, plomb, palladium, carbone (vitreux, pyrrolique, graphite) etc. Il existe trois méthodes de synthèse électrochimique :

- ✓ Méthode galvanostatique (courant constant).
- ✓ Méthode potentiostatique (potentiel constant).
- ✓ Méthode potentiodynamique (le courant et le potentiel varient dans le temps).

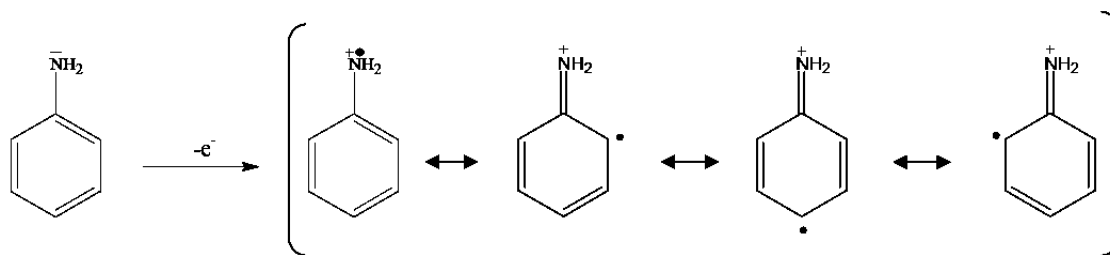
➤ Polymérisation par voie plasma

En 1928, le physicien américain Irving Langmuir [33] a utilisé le plasma dans le domaine de la physique. Le terme « plasma » signifie un gaz ionisé constitué de particules chargées d'ions et d'électrons. La formation d'un plasma s'effectue lorsqu'un milieu gazeux est soumis sous un champ électrique fort ou bien à des températures élevées. Le gaz se transforme en gaz conducteur qu'on appelle plasma.

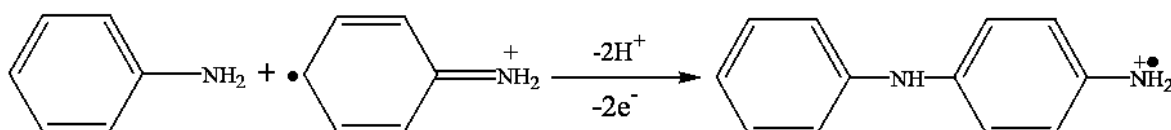
La polymérisation plasma PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) [34-41] se caractérise par une polymérisation à partir d'une vapeur d'aniline diluée introduite dans un réacteur plasma (sous vide), afin de former un polymère sous différentes formes selon les conditions opératoires utilisées [42]. Le temps de dépôt, la pression, le type de gaz vecteur utilisé, la fréquence et le type de la décharge influencent sur la structure et l'épaisseur du polymère obtenu.

A.III.1.4.1.2.Mécanisme de la polymérisation de l'aniline

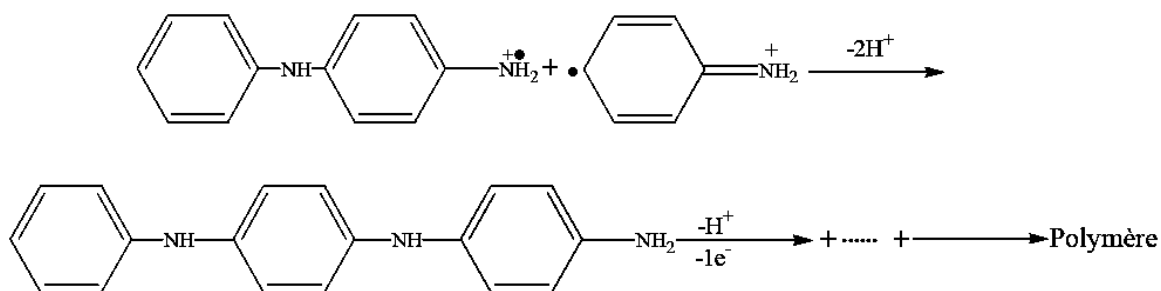
Plusieurs auteurs [43-46] ont décrit le mécanisme de polymérisation de l'aniline sous forme de plusieurs étapes (figure A.III.11) :



Formation du cation radical de l'aniline.



Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/aniline.

*Figure A.III.11 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.***A.III.1.4.2. Le polypyrrole**

Le polypyrrole est constitué de plusieurs unités de pyrrole (figure A.III.12). Il est l'un des polymères conducteurs les plus stables en présence de l'air [47,48]. La première synthèse du polypyrrole a été faite en 1916, par oxydation chimique du monomère (pyrrole). En 1968, DALL'OLIO et al ont synthétisé le polypyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Le polypyrrole obtenu est sous forme de films fragiles déposés sur l'électrode de platine avec une conductivité de 8 S/cm. Par contre, le polypyrrole préparé par DIAZ et al [49] a une conductivité de 100S/cm.

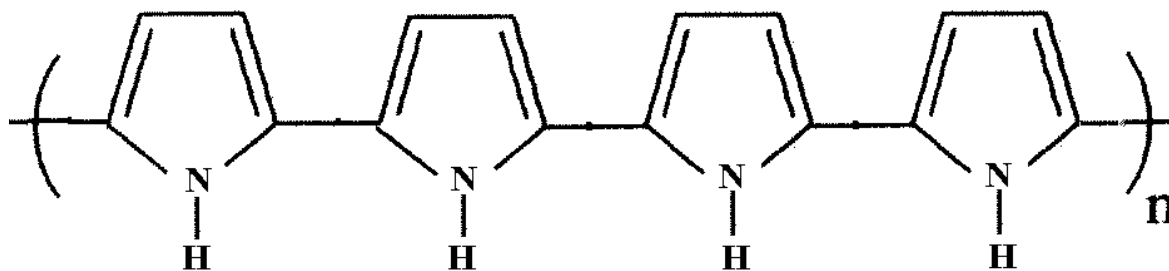


Figure A.III.12 : Structure du polypyrrole

A.III.1.4.2.1.Méthode de synthèse du polypyrrole

Comme pour la polyaniline, la synthèse du polypyrrole peut être réalisée par deux méthodes : voie chimique et voie électrochimique [50-53].

➤ Synthèse chimique du polypyrrole

La synthèse chimique du polypyrrole se fait par oxydation du monomère (pyrrole) par un oxydant (dopant) en milieu aqueux, donnant ainsi une poudre noire dopée [54]. Le solvant utilisé doit être capable de solubiliser le pyrrole afin d'avoir une bonne qualité de polymère ; comme l'eau, les alcools, et les éthers [55]. La plupart des auteurs choisissent l'utilisation de l'eau distillée. Concernant les oxydants, il est préférable d'utiliser des oxydants à base de métaux de transition tel que le Fer (III) (FeCl_3 ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) et le cuivre (II), (CuBr_2 ou CuCl_2).

Les principales études réalisées [56] ont montré que les mécanismes de polymérisation sont complexes et grâce à des techniques d'analyses, on peut obtenir un schéma simplifié en présence de FeCl_3 et CuCl_2 [57] (figure A.III.13).

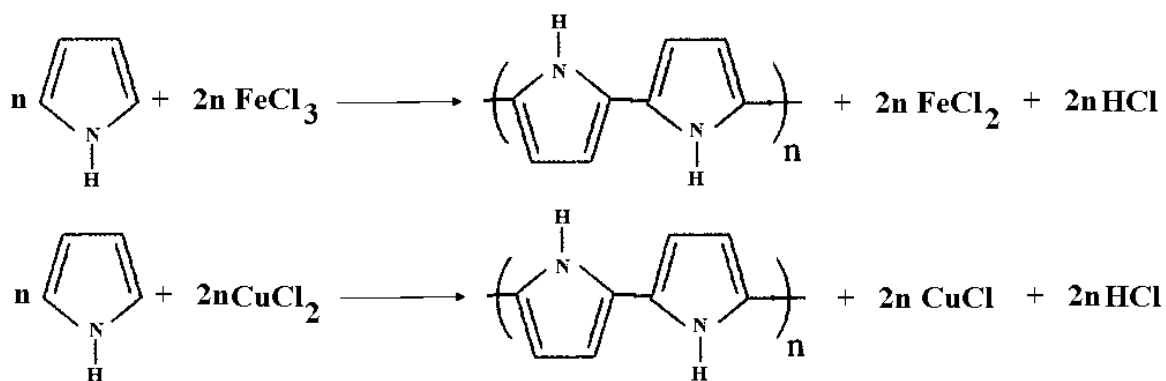


Figure A.III.13 : Réactions de polymérisation simplifiées du pyrrole par voie chimique

[58]

➤ Synthèse électrochimique du polypyrrole

La synthèse du polypyrrole par voie électrochimique se fait dans un électrolyte qui contient le monomère en présence d'un sel ou d'un acide. La polymérisation permet d'obtenir un produit sous forme d'un film déposé sur l'électrode que ce soit par oxydation ou réduction.

A.III.1.4.2.2. Mécanisme de polymérisation du pyrrole

Généralement l'oxydation du pyrrole conduit à la formation d'un radical-cation. Le couplage de deux radicaux-cations suivi de l'élimination de deux protons induit à la formation d'un dimère. Ce dernier va s'oxyder selon le même mécanisme pour donner un radical-cation dimère qui va réagir avec un radical-cation monomère et ainsi de suite jusqu'à la formation d'un filament de polypyrrole (figure A.III.14).

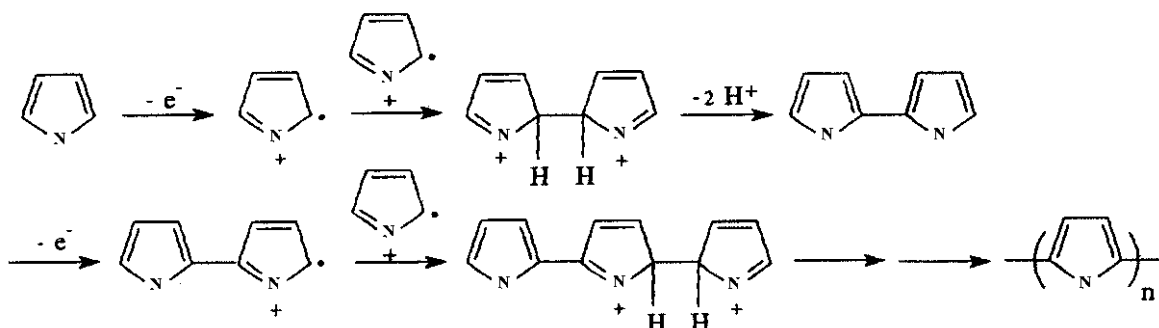


Fig. A.III.14 : Formation du polypyrrole

A.III.2. Les polluants

Quatre classes de polluants feront l'objet de notre étude : les colorants, les dérivés d'acides humiques, les métaux lourds et les dérivés des substances médicamenteuses.

A.III.2.1. Colorants

A.III.2.1.1. Définition

Les colorants sont des matières qui ont un pouvoir de donner une certaine couleur. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre du visible (de 380 à 750 nm). Les groupes des molécules responsables de cette coloration sont appelés groupes chromophores. Les molécules ne possédant que des groupes chromophores sont appelés chromogènes. D'autres groupes d'atomes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Ils sont appelés groupements auxochromes. Les groupes auxochromes sont ionisables. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau et de créer une liaison solide entre le colorant et le substrat afin de fixer la coloration. Le

tableau A.III.1 présente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante.

Tableau A.III.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [59-62].

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amine primaire (Amino -NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH ₃ , -COOH, -SO ₃ H
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br)
Azoxy (-N=N ou -N - N-)	Chloro (Cl)
$\begin{array}{c} \downarrow \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	

Les matières colorantes doivent d'être résistantes mécaniquement afin de donner une meilleure résistance à l'abrasion, une stabilité photolytique des couleurs, une résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [63].

A.III.2.1.2. Classification des colorants

On peut distinguer deux types de classification :

- Classification chimique : repose sur la structure chimique et surtout le groupement chromophore [64].
- Classification tinctoriale : repose sur le domaine d'application.

A.III.2.1.2.1. Classification chimique

- Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) uni à deux noyaux benzéniques. Selon le nombre d'amines présentes dans ces matières, on distingue : les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ce type de colorants représente plus de 50% de la production mondiale de

matières colorantes [65, 66]. Cette catégorie de colorant est utilisée en teinture ou en impression des fibres cellulosiques.

Les colorants azoïques sont produits d'une manière générale en deux étapes :

- Réaction de diazotation : La formation des composés azoïques par la transformation des amines aromatiques primaires par action d'acide nitreux.
- Réaction de condensation : on fait réagir le composé diazotique sur le beta-naphtol ou une amine.

Le colorant azoïque obtenu est stable [59, 61] (figure. A. III. 15).

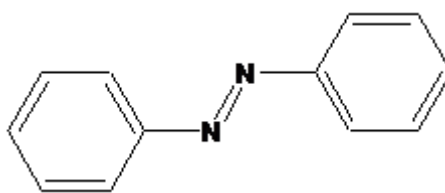


Fig. A.III.15 : Structure de l'azobenzène

➤ Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont parmi les colorants largement utilisés après les colorants azoïques grâce à leur stabilité, leur solidité à la lumière et aux agents chimiques. Cette classe de colorants possède un groupe chromophore $>C=O$. La structure de base est celle de l'antraquinone (figure. A. III. 16). Ils sont généralement utilisés pour la teinture des fibres polyester.

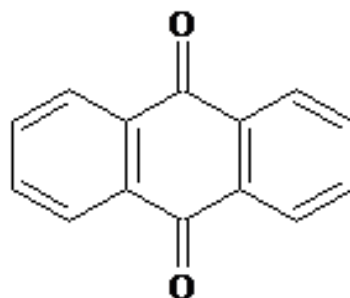


Figure A.III.16 : Structure de l'anthraquinone

➤ Les indigoïdes

D'une façon générale, les colorants indigoïdes (figure A.III.17) sont employés comme colorants dans les domaines du textile, confiserie, pharmacie, médecine [67-69]. Cette classe de colorants est évitée par plusieurs artistes peintres à cause de sa solidité moyenne à la lumière. Leurs synthèses s'effectuent comme suit :

- ✓ Association de deux molécules d'indoxyle avec déshydrogénation
- ✓ Le produit obtenu est mis sous forme réduite, incolore et insoluble.

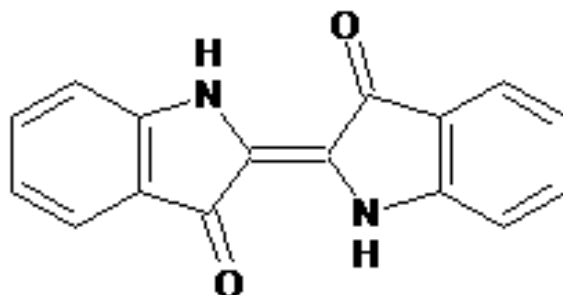


Figure A.III.17 : Structure de l'Indigo coloré insoluble

➤ Les polyméthines

Cette classe de colorants contient généralement des groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. Le jaune 11 (Figure A.III.18) et jaune 28 (Figure A.III.19) sont parmi les colorants polyméthiniques.

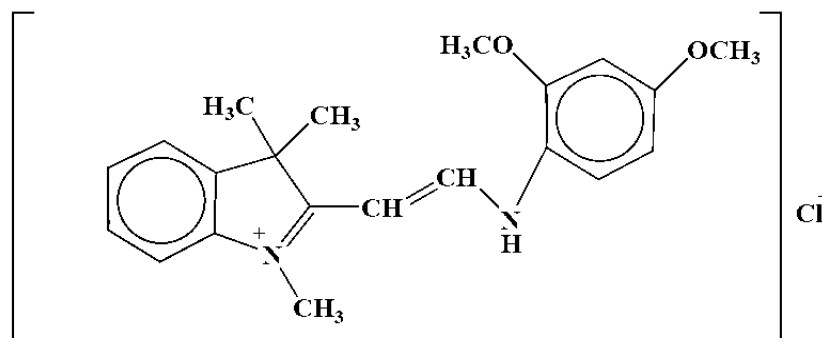


Figure A.III.18 : Formule chimique du colorant jaune 11

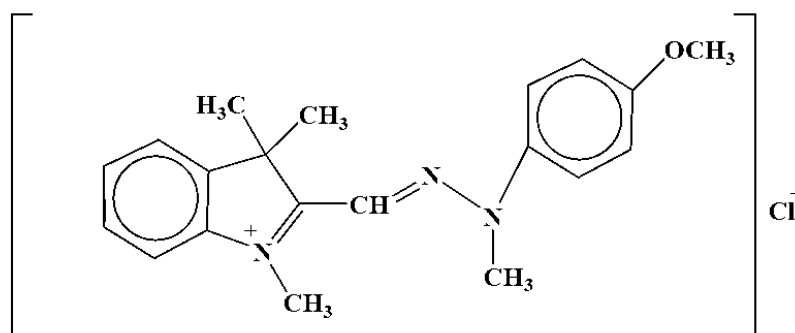


Figure A.III.19 : Formule chimique du colorant jaune 28

➤ Les diphenylméthanes et les triphenylméthanes

La majorité des colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane ont été découverts à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle et constituent la plus ancienne classe de colorants. Ils possèdent un carbone central entouré de cycles phényle (figure. A.III.20). Ils produisent une nuance du jaune au bleu, plus le rouge et le vert. Cette catégorie est utilisée dans le domaine médical ainsi que dans la coloration du papier, de la soie, du jute, du cuir, de la laine, du nylon, du coton et dans la préparation des laques.

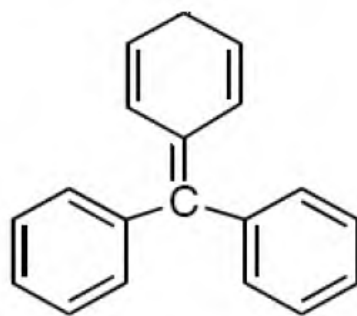


Figure A.III.20 : Structure du triphénylméthane

➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés se caractérisent par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (figure. A.III.21). Ils sont encore utilisés en raison de leur prix bas.

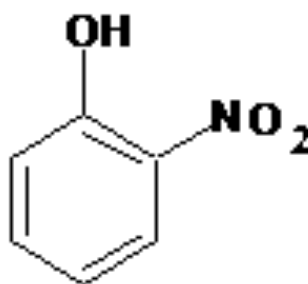


Figure A.III.21 : 2 – nitrophénol

➤ Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont connus une grande importance au niveau commercial. Les colorants de ce type sont obtenus par une réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc) (figure. A.III.22). Les phtalocyanines sont employées dans l'industrie des pigments pour les peintures, les encres, et dans la teinture des fibres textiles.

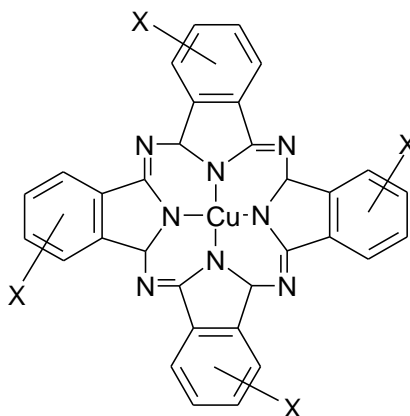


Figure A.III.22 : phthalocyanine de cuivre (PB15)

A. III.2.1.2.2. La classification tinctoriale

➤ Les colorants acides

Cette catégorie de colorants solubles dans l'eau, avec ses composés qui se caractérisent par la présence de groupes sulfonates NaSO_3^- ou carboxylates NaCOO^- . Cette classe de colorants se présente dans le marché sous forme de sels de sodium ou de potassium. La figure. A.III.23 donne la structure du Rouge Congo à titre d'exemple.

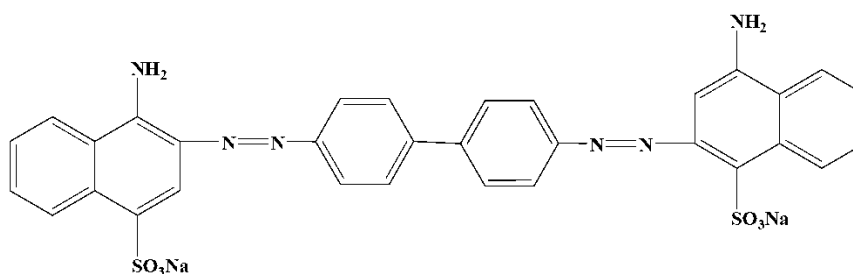


Figure A.III.23 : formule développée du Rouge Congo.

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques (figure. A.III.24). Ils se caractérisent par leur bonne solidité à l'eau. Cette classe de colorants est utilisée pour teindre la laine, le coton et les polyamides.

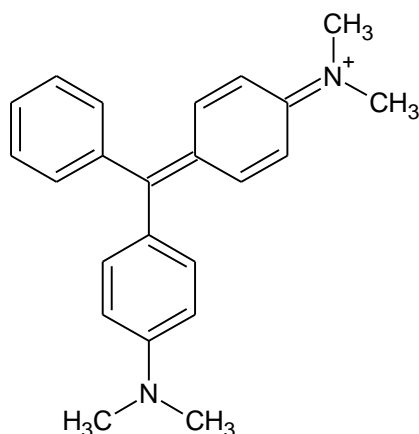


Figure A.III.24 : Vert de base 4

➤ Les colorants directs

Ce sont des composés comme les colorants acides, solubles dans l'eau grâce à la présence de groupes sulfonates (figure A.III.25). Le premier colorant direct découvert en 1884 était le Rouge Congo qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Ces colorants se caractérisent par leur affinité vis à vis des fibres cellulosiques.

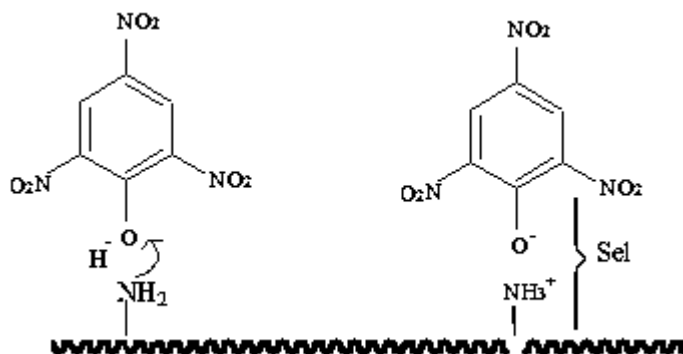


Figure A.III.25 : Fibre de laine ou soie

➤ Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles. Pour les rendre solubles, on utilise des agents en milieu fortement alcalin. Cette opération nommée cuver ou réduire permet d'augmenter la capacité de teinture de ces colorants. Après la teinture, il faut oxyder le colorant de cuve pour revenir à la forme insoluble pour avoir une bonne résistance aux agents de dégradation. Parmi les colorants de cuve utilisés, on peut citer l'indigo utilisé pour la teinture des articles de jeans ou de daim (figure. A.III.26).

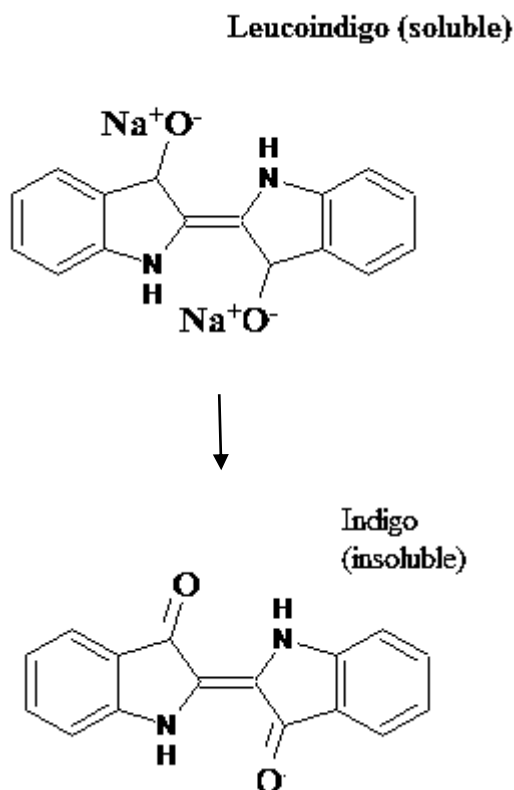


Figure A.III.26 : Structure de l'indigo coloré insoluble

➤ Les colorants au soufre

Les colorants au soufre tout comme les colorants de cuve sont utilisés pour réaliser des coloris foncés dans les tons noirs, bleus, bruns et verts. Leurs procédés de synthèse sont peu coûteux.

➤ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont appelés ainsi grâce à l'existence d'une fonction chimique réactive (triazinique ou vinyl sulfone). Ce sont des colorants solubles dans l'eau. Ils sont utilisés dans la teinture de coton laine et des polyamides à cause de leur bonne solidité. La structure du Noir Réactif 5, l'un des plus importants colorants réactifs est illustrée dans la figure A.III.27.

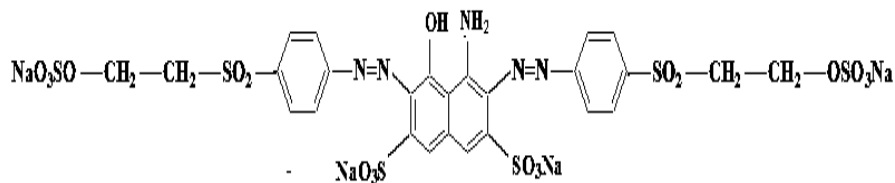


Figure A.III.27 : Structure du Noir réactif 5

➤ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants azoïques sont des composés insolubles. Leur procédé de fabrication est basé sur deux étapes : premièrement, on imprègne la fibre de textile dans un copulant qui est le naphtol. Ensuite la matière naphtolée est traitée avec une solution de sel de diazonium. Ceci permet la formation du colorant azoïque (figure. A.III.28).

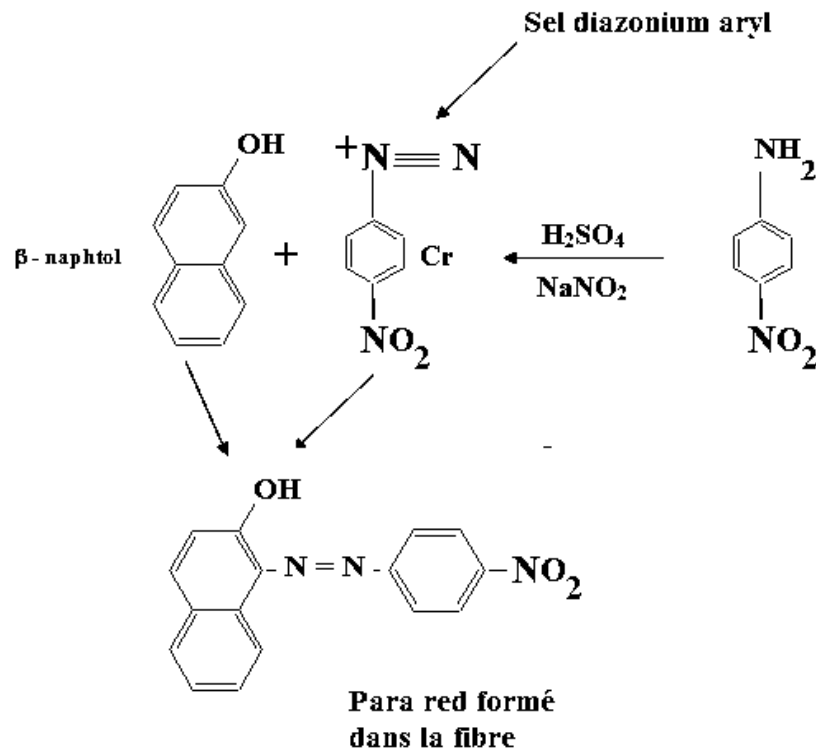


Figure A.III.28 : Para red formé dans la fibre

➤ Les colorants dispersés, ou plastosolubles

Les colorants dispersés s'utilisent principalement pour la teinture des fibres artificielles et synthétiques. Ils nécessitent une haute température lors de la teinture afin de diffuser et de se fixer dans les fibres. La résistance à la lumière est généralement assez bonne. La figure. A.III.29 donne la structure du jaune dispersé 3 à titre d'exemple.

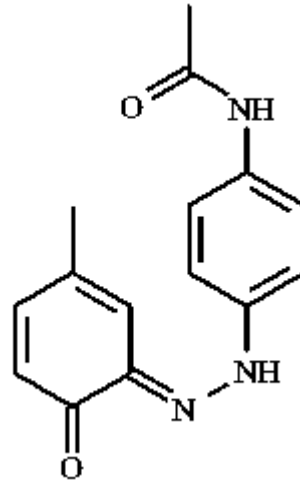


Figure A.III.29 : Jaune dispersé 3

➤ Les colorants à mordant

Le chrome est le mordant le plus utilisé. Ces colorants contiennent des groupes fonctionnels capables de former des liaisons ioniques fortes qui se traduisent par une excellente solidité entre les complexes colorés et le chrome. La figure A.III.30 montre les liaisons ioniques et les liaisons de coordination dans le cas de la laine [70]. Ils se produisent selon un processus appelé mordantage.

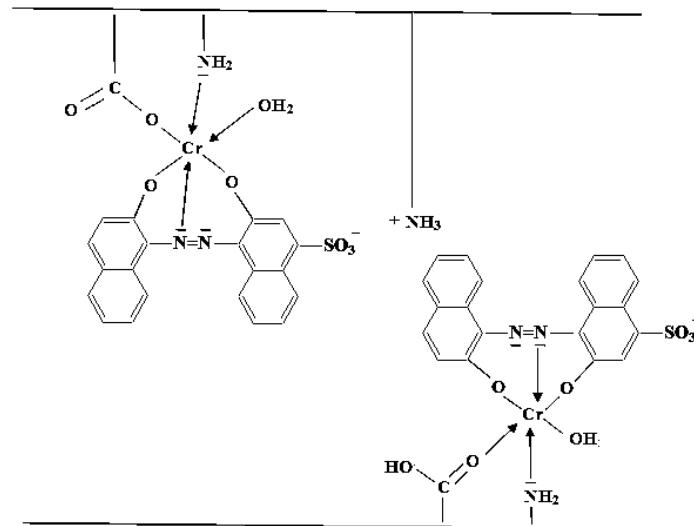


Figure A.III.30 : Structure de la laine

➤ Pigments

Les pigments sont des matières colorées insolubles dans l'eau et les solvants. Ils sont couramment utilisés dans les procédés d'impression, on distingue deux types :

- ❖ Les pigments organiques qui sont des dérivés benzoïques ;
- ❖ Les pigments inorganiques qui sont des dérivés de métaux.

Le pigment le plus connu est la mélanine (figure. A.III.31).

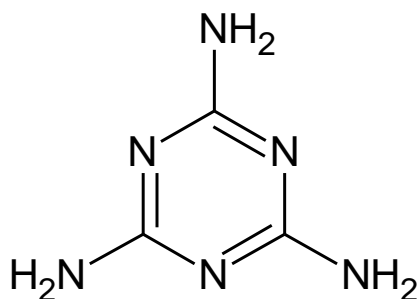


Figure A.III.31 : Structure de la mélanine

A.III.2.1.3. Présentation des colorants sélectionnés

A.III.2.1.3.1. Rouge Congo

A.III.2.1.3.1.1. Définition

Le Rouge Congo est un colorant organique acide de formule brute $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ de couleur brun rouge qui a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER. Il est caractérisé par la présence de deux groupes chromophores de type azoïque.

La structure et les propriétés du Rouge Congo sont indiquées dans le tableau. A.III.2.

Tableau. A.III.2 : Propriétés du Rouge Congo.

NOM	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	Structure
Rouge Congo	696,663 g/mol	25 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C	

A.III.2.1.3.1.2. Toxicologie

Selon la norme OSHA, le Rouge Congo est considéré comme produit dangereux et toxique. L'état de Californie a déclaré que ce colorant comme produit cancérigène. Il peut

provoquer également une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires. Il peut également causer des effets néfastes pour la santé avec retardement après usage.

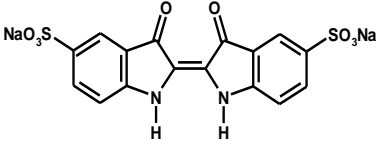
A.III.2.1.3.2. Indigo Carmine

A.III.2.1.3.2.1. Définition

L'Indigo Carmine ou le sel d'acide de sodium 5,5'-indigodisulfonic ou bien l'indigotine est un colorant bleu de formule brute $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ utilisé dans le secteur de textile. Il est utilisé aussi comme un indicateur pH.

La structure et les propriétés d'Indigo Carmine sont indiquées dans le tableau A.III.3.

Tableau. A.III.3 : Propriétés de l'Indigo Carmine.

NOM	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	Structure
Indigo Carmine	466.36 g/mol	10 g/L à 25°C	

A.III.2.1.3.2.2. Toxicologie

L'Indigo Carmine est un colorant très toxique qui peut causer des irritations de la peau et des yeux. Il peut également provoquer la nausée, le mal de tête et les vomissements. Cette substance peut provoquer aussi une hypertension et des effets néfastes au niveau de la respiration.

A.III.3. Substances humiques

A.III.3.1. Définition

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques carbonées complexes qui proviennent d'une réaction chimique naturelle des sous produits résultant de la décomposition des matières organiques. Ces substances peuvent être présentées dans les sols, les sédiments et les eaux naturelles [71]. Les substances humiques peuvent être détectées à partir de la couleur jaunâtre ou brunâtre, un goût amer et une odeur désagréable.

A.III.3.2. Formation des substances humiques

Plusieurs études [72,73] concernant la structure des substances humiques ont montré qu'il est difficile de la représenter par une formule moléculaire. Le processus réactionnel des substances humiques reste un des aspects moins compris de la chimie de l'humus. Il repose

sur des mécanismes complexes d'une réaction chimique naturelle des sous produits résultant de la décomposition des matières organiques par les microorganismes. Le processus de la polymérisation par oxydation permet de former des substances brunes, avant la minéralisation [74]. Leurs synthèses par voie chimique et biochimique sont mal connues, à cause de plusieurs facteurs (nature de la matière organique, conditions environnementales) qui influencent directement sur la composition et la structure des substances humiques [75]. La figure A.III.32 représente le mécanisme de formation des substances humiques du sol d'après Stevenson [73].

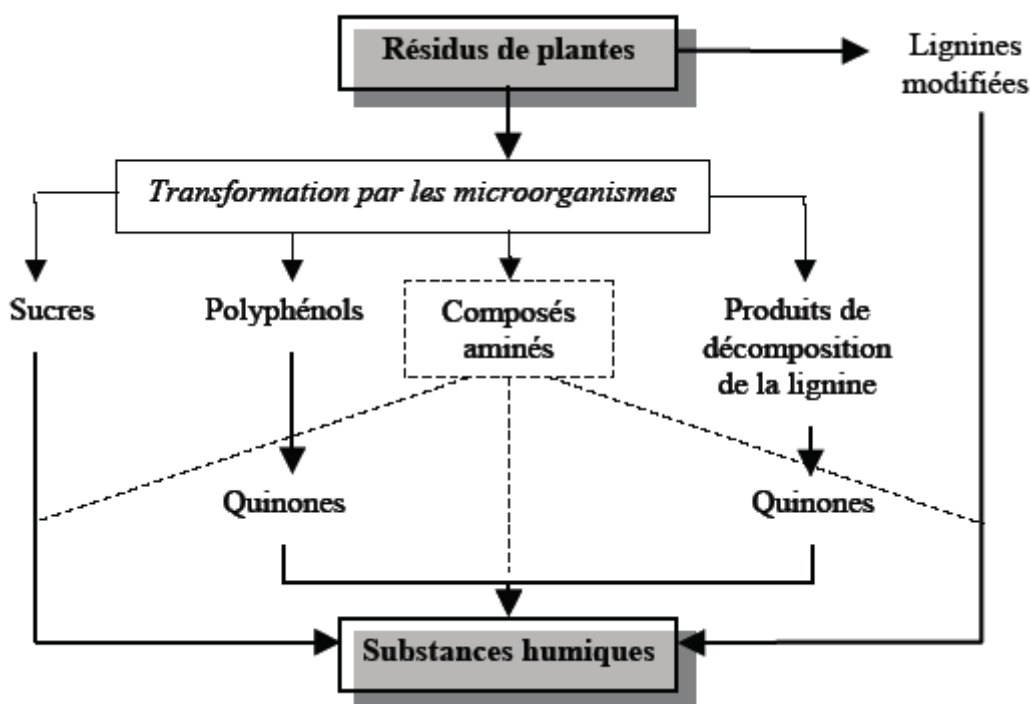


Figure A.III.32 : Mécanismes de formation des substances humiques du sol

A.III.3.3.Types de substances humiques

Il existe trois types de substances humiques dont l'acidité et la composition chimique diffèrent légèrement.

❖ Acides fulviques

Les acides fulviques ont une couleur jaune, solubles dans l'eau quelle que soit la valeur du pH. Ils sont très mobiles et très vite entraînés par les eaux d'infiltration. Ils se caractérisent par leurs capacité de chélater plusieurs minéraux du sol et de favoriser leur absorption par les plantes. Les acides fulviques comportent plusieurs sites oxygénés plus que les acides humiques [76].

❖ Acides humiques

Ce sont des polymères peu stables carbonés et moins riches en oxygène à haut poids moléculaire de couleur noire à brune foncée. Ils sont solubles en milieu basique et insolubles dans le domaine des pH acides ($\text{pH} < 2$).

Leurs synthèses s'effectuent par un processus de condensation oxydative. Ils peuvent se lier avec d'autres corps présents dans le sol et en particulier avec l'argile pour donner un complexe très stable qui s'appelle complexe argilo-humique.

❖ Humines

Ce sont des chaînes aliphatiques qui ressemblent aux acides humiques et sont facilement biodégradées. Ce sont des substances noires, insolubles dans l'eau quelle que soit la valeur du pH.

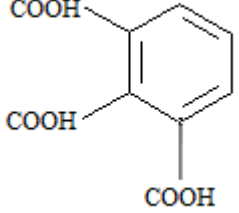
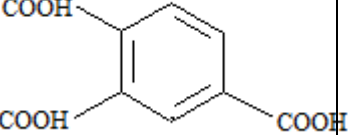
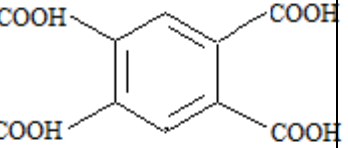
A.III.3.4. Présentation des dérivés d'acides humiques sélectionnés

Dans notre travail, trois dérivés d'acide humiques sont étudiés :

- ◆ L'acide hemimellitique (acide 1, 2, 3-Benzène Tricarboxylique)
- ◆ L'acide trimellitique (acide 1, 2, 4-Benzène Tricarboxylique)
- ◆ L'acide pyrromellitique (acide 1, 2, 4, 5- Benzène Tétracarboxylique)

Le tableau A.III.4 regroupe les propriétés de ces trois acides.

Tableau. A.III.4 : Propriétés des trois dérivés d'acides humiques.

NOM	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	pKa	Structure
Acide hemimellitique	210.14 g/mol	1 g/l (30 °C)	pKa ₁ = 2,56 pKa ₂ = 3,95 pKa ₃ = 5,28	
Acide trimellitique	210.14 g/mol	83 g/l (30 °C)	pKa ₁ = 2,29 pKa ₂ = 3,87 pKa ₃ = 4,96	
Acide pyrromellitique	254.14 g/mol	14 g/l (30 °C)	pKa ₁ =1,49 pKa ₂ =2,54 pKa ₃ =4,14 pKa ₃ =5,09	

A.III.3.4.1. Risque de toxicité

Les acides humiques présents dans les systèmes aquatiques ne sont pas nocifs pour la santé. La présence d'autres contaminants dans les systèmes aquatiques peut avoir des effets néfastes pour l'être humain. Peu de données disponibles indiquent la toxicité des métaux et leur engagement humâtes (acides humiques).

A.III.4. Métaux lourds

La contamination des métaux lourds (Magnésium, Cadmium, Chrome, Cuivre, Mercure, Ag, Va, Nickel, Plomb et Zinc) dans l'eau, sol, air est un souci majeur, qui constitue la première cause de pollution des nappes souterraines et de l'environnement ce qui conduit à des effets néfastes pour la santé humaine : système nerveux, sang et moelle osseuse. Ils

sont généralement cancérigènes. Ces polluants toxiques peuvent avoir comme origine les effluents industriels (industrie de la peinture, des tanneries, imprimerie, industrie de céramique...). La circulation routière est aussi une source de pollution car la combustion de carburants peut libérer les additifs comme le plomb et le zinc [77]. Plusieurs procédés de traitement [78] ont été réalisés selon chaque métal :

➤ La préchloration

Améliore l'élimination de tous les métaux

➤ La coagulation

- ◆ Ag, Pb, Cu : Excellente élimination ;
- ◆ Zn et Ni : juste pour répondre aux normes en vigueur ;
- ◆ Mg et Va : peu d'efficacité ;
- ◆ Cr et Co : pas d'effet.

➤ Filtre à sable

- ◆ Mg, Ag, Pb, Cu, Zn, Cd : Excellente élimination ;
- ◆ Cr, Co : pas d'effet.

➤ Echangeur d'ions

- ◆ Pb, Cr, Cd : Excellente élimination ;
- ◆ Mg, Ag, Cu, Zn, Co, Va : juste pour répondre aux normes en vigueur ;

➤ Charbon actif

- ◆ Mg, Ag : Excellente élimination ;
- ◆ Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Cd, Co, Va : juste pour répondre aux normes en vigueur.

A.III.4.1.Le chrome

Le chrome est un métal de transition de numéro atomique $Z=24$ très utilisé dans l'industrie [79]. On le retrouve dans la nature sous forme de minerai de chromite $FeCr_2O_4$. C'est un polluant hautement toxique. Il crée des effets néfastes sur les organismes. Le chrome peut exister sous plusieurs formes de valences (+II, +III, +IV, +V, +VI). A cause des activités humaines le chrome pénètre l'environnement (l'air, l'eau et le sol) sous les formes chrome (III) et chrome (VI). Le chrome (III) est un élément essentiel pour les humains et les animaux [80, 81]. Il est considéré comme la forme la plus stable. Par contre, le chrome (VI) est un puissant oxydant. Il se trouve en très petite quantité à l'état naturel et représente la forme la plus toxique du chrome. Il est dangereux pour la santé surtout pour les

personnes qui travaillent dans l'acier et le textile [79, 82-85]. La spéciation du Cr(VI) dépend essentiellement de la valeur du pH du milieu.

- ✓ Pour les valeurs proches de 0, Cr (VI) existe sous forme de H_2CrO_4 .
- ✓ Pour des pH compris entre (2-4) le Cr(VI) existe sous la forme des ions bichromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).
- ✓ Pour la zone entre (6-8) les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et HCrO_4^- existent en équilibres.
- ✓ A $\text{pH} > 8$ il existe principalement sous forme d'anion chromate : CrO_4^{2-}

Les émissions du chrome dans l'air, dans l'eau et dans le sol proviennent des effluents industriels chimiques (produits de peinture), des industries pharmaceutiques, des cimenteries et des installations de chromage. Le chrome (VI) est utilisé dans la fabrication des colorants (chromates solubles), la galvanisation, l'impression, les peintures. Le chrome (VI) est également employé pour la fabrication des briques.

A.III.5.Médicaments et leurs dérivés

La dispersion des résidus de médicaments et leurs dérivés dans l'environnement : les boues des stations d'épuration, les eaux de surface, les eaux souterraines [86-96], l'eau potable [97] l'eau de mer [98, 99] sont parmi les problèmes majeurs dans plusieurs pays industrialisés depuis quelques années. Ces résidus sont des produits néfastes pour l'environnement et un poison nuisible pour la santé de l'être humain.

De nombreuses mesures concernant les substances médicamenteuses et leurs dérivés à usage humain et animale sont effectuées afin d'estimer la concentration maximale de ces composés présents dans les eaux de surface, dans les eaux souterraines et dans l'eau potable.

- En Angleterre la concentration trouvée de médicament est supérieure à $1 \mu\text{g/L}$ [100-102].
- Aux états Unis la concentration de l'acide calofibrique trouvée dans les eaux traitées d'une STEU par HIGNITE et AZARNOFF [103] est comprise entre 0.1 à $1 \mu\text{g/L}$.
- En Europe GOMEZ et al., 2006 [104] ; VIENO et al., 2005 [105], Au Canada (LIN et al., 2005) [106] et Au USA (BROOKS et al., 2006) [107] ont trouvé que les produits pharmaceutiques les plus rencontrés dans les différents types d'eau sont les anti-inflammatoires non stéroïdiens.

Au sud de la France des études de RABIET et al., 2006 [108] ont confirmé l'existence de produits pharmaceutiques tels que le paracétamol, diclofénac, et carbamazépine. En Italie, ZUCCATO et al. (2000) [109] ont signalé l'existence d'acide clofibrigue et le diazépam dans l'eau potable.

A.III.5.1.Sources de rejets

D'après des analyses récentes [110-113] effectuées par plusieurs chercheurs concernant les résidus de médicaments, on estime que les molécules retrouvées le plus souvent sont :

- Les antibiotiques (Oflaxacin, Chlortetracycline ...) ;
- Les anti-cancéreux (Cyclophosphamide, Ifosfamide) ;
- Les estrogènes et les Hormones (17-b-estradiol, 17-a-ethinylestradiol, Diethylstilbestrol...) ;
- Les anti-inflammatoires/ Analgésiques (Acide Acetylsalicylique (Aspirine), Paracétamol, Ibuprofène...) ;
- Les antidépresseurs (Mianserin) ;

La présence de produits pharmaceutiques et leurs dérivés dans l'environnement et les milieux aquatiques sont due aux rejets :

- humains

La présence de résidus de médicaments dans l'environnement provient de l'homme. On peut aussi citer les Médicaments Non Utilisés jetés (MNU) dans les poubelles, les toilettes, les éviers...

- Etablissements de soins

Les effluents provenant des hôpitaux, des laboratoires d'analyses.

- d'origine animale.

La dispersion des résidus des médicaments à usage vétérinaire rejoindront directement les eaux superficielles utilisés pour la production d'eau potable.

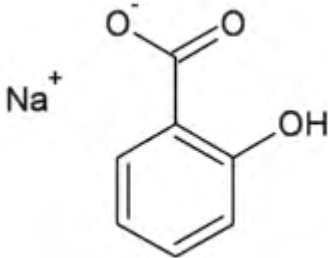
A.III.5.2.Présentation d'un dérivé de médicaments : le salicylate de sodium

A.III.5.2.1.Définition

Le salicylate de sodium est un sel de sodium de l'acide salicylique qui se présente sous forme d'une poudre blanche de formule brute $C_7H_5NaO_3$. Il joue un rôle d'un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS). Ce produit se caractérise par des propriétés antipyrétiques et analgésiques et antiphlogistiques. Aussi il induit l'apoptosis dans les cellules cancéreuses et également la nécrose. Il est utilisé pour soulager les douleurs de l'arthrite, le rhumatisme, le mal de tête, la fièvre et anti-infectieux.

La structure et les propriétés du salicylate de sodium sont indiquées dans le tableau A. III. 5.

Tableau. A.III.5 : Propriétés du salicylate de sodium.

NOM	Masse moléculaire	Solubilité dans l'eau	pKa	Structure
Salicylate de sodium	160,11g/mole	660g/l (20°C)	3	

A.III.5.2.2.Toxicologie

La plupart des anti-inflammatoires non stéroïdiens sont peu toxiques et leur toxicité augmente lors d'un usage de longue durée et à cause de leur disponibilité sans ordonnance. Leur utilisation provoque une insuffisance rénale aigue. Ils peuvent aussi causer une irritation de la peau, des yeux et une dépression respiratoire. Une irritation gastro-intestinale apparait surtout chez les animaux. Les symptômes de l'utilisation des anti-inflammatoires non stéroïdiens apparait rapidement chez les enfants beaucoup plus que chez les adultes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE A. III

- [1] **H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger.** J. Chem. Soc, Chem. Commun, 16 (1977) 578.
- [2] **A. J. Heeger,** "Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials", Ed. Angewandte Chemie International, Weinheim, (2001).
- [3] **A.G. Mac Diarmid,** "Synthetic metals: A novel role for organic polymers", Ed. Angewandte Chemie International, Weinheim, (2001).
- [4] **H. Shirakawa,** "The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers" Ed. Angewandte Chemie International, Weinheim, (2001).
- [5] **E. M. Conwell,** Handbook of Conductive Molecule and Polymer, Ed. John Wiley & sons, New York, (1997).
- [6] **G. G. Wallace,** "Conductive Electroactive Polymers-Intelligent Materials Systems", Ed. City Press, Paris, (2003).
- [7] **A. J. Attias,** "Polymères conjugués et polymères conducteurs électroniques, Techniques de l'ingénieur", E 1862, (2002).
- [8] **A. Pron, P. Rannou,** J. Prog. Polym. Sci, 27 (2002) 135.
- [9] **A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein,** J. Synth. Met, 29 (1989) 141.
- [10] **A. Hugot-Le Goff, M.C. Bernard,** J. Synth. Met, 60 (1993) 115.
- [11] **A. G. Green, A. E. Woodhead,** J. Chem. Soc, 97 (1910) 2388.
- [12] **A. G. Green, A. E. Woodhead,** J. Chem. Soc., 101 (1912)1117.
- [13] **Y. Wei, K. F. Husueh, G-W. Jang,** J. Macromol, 27 (1994) 518.
- [14] **Y. Sun, A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein,** J. Chem. Soc., Chem. Commun, 7 (1990) 529.
- [15] **N. Gospodinova, L. Terlemezyan,** J. Pro. Polym. Sci, 23 (1998) 1443.
- [16] **L. Y. Chiang, L. Y. Wang, C. S. Kuo, J. G. Lin, C. Y. huang,** J. Synth. Met, 84 (1997) 721.
- [17] **I. sapurina, J. Stejskal, M. Spirkova, J. kotek,** J. Synth. Met, 151 (2005) 93.
- [18] **J. B. Woo, H. J. Won, H. P. Yun,** J. Synth. Met, 132 (2003) 239.
- [19] **A. Sadia, A. Vazid, M. Zulfequar, H. M. Malzharul, M. Husain,** J. Current Appl. Phys, 7 (2007) 215.
- [20] **S. M. Yang, H. L. Lee,** J. Synth. Met, 102 (1999) 1226.

- [21] **C.-P. Chwang, C.-D. Liu, S.-W. Huang, D.-Y. Chao, S. N. Lee**, *J. Synth. Met.*, 142 (2004) 275.
- [22] **A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, M. L. D. Somasiri, W. Wu, S. I. Yaniger**, *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173.
- [23] **J. C. Chiang, A. G. Macdiarmid**, *J. Synth. Met.*, 13 (1986) 193.
- [24] **D. C. Trivedi**, "Polyanilines Handbook of organic conductive molécules and polymers : Conductive Polymers : Synthesis and electrical properties. Chapter 12", (1997).
- [25] **A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein**, *J. Synth. Met.*, 18 (1987) 285.
- [26] **A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein**, *Faraday Discuss, J. Chem. Soc.*, 88 (1989) 317.
- [27] **A. G. Macdiarmid, A. J. Epstein**, "The polyanilines : potentiel technology based on new chemistry and new properties", Ed. Iop Publishing, Bristol, (1990).
- [28] **S. Cetinkaya, M. Karakisla, A. Ozer, M. Saçak**, *J. Synth. Met.*, 157 (2007) 702.
- [29] **Y. Haba, E. Segal, M. Narkis, G. I. Titelma, A. Siegmann**, *J. Synth. Met.*, 110 (2000) 189.
- [30] **Z. Sun, Y. Geng, J. Li, X. Jing, F. Wang**, *J. Synth. Met.*, 84 (1997) 99.
- [31] **K. Fatyeyeva**, "élaboration and investigation of conducting polymer composites based on polyaniline and polymide". PhD thesis, Maine University, Maine, (2005).
- [32] **D. M. Mohliner, R. N. Adams, W. J. Argersinger**, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 3618.
- [33] **I. Langmuir**, *J. Phy. Rev.*, 33 (1929) 954.
- [34] **S. Saravanan, C. Joseph Mathai, M. R. Anantharaman, S. Venkatachalam, D.K. Avasthi, F. Singh**, *J. Synt. Meta.*, 155 (2005) 311.
- [35] **M. G. Olayo, G. J. Cruz, E. Ordonez, J. Morales, R. Olayo**, *J. Polym.*, 45 (2004) 3565.
- [36] **C. J. Mathai, S. Saravanan, S. Jayalekshmi, S. Venkitachalam, M. R. Anantharaman**, *J. Mater. Lett.*, 57 (2003) 2253.
- [37] **J. Wang, K. G. Neoh, L. Zhao, E. T. Kang, J. Coll**, *J. Inter. Sci.* 251 (2002) 214.
- [38] **L. G. Paterno, S. Manolache, F. Denes**, *J. Synth. Meta.* 130 (2002) 85.

- [39] **L.V. Shepsis, P. D. Pedrow, R. Mahalingam, M. A. Osman**, J. Thin Solid Films 385 (2001) 11.
- [40] **S. Takeda**, J. Thin Solid Films 343-344 (1999) 313.
- [41] **G. J. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo-Ortega, R. Olayo**, J. Synth. Meta, 88 (1997) 213.
- [42] **H. Kobayashi, M. Shen, A.T. Bell**, J. Macromol. Sci, Part A, 8 (1974) 373.
- [43] **G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso**, J. Electroanal. Chem, 239 (1-2) (1988) 387.
- [44] **Y. Wei**, J. Phys. Chem, 94 (1990) 7716.
- [45] **M. Takakubo**, J. Synth. Met, 33 (1989) 19.
- [46] **M. Breitenbach, K.-H. Heckner**, J. Electroanal. Chem, 43 (1973) 267.
- [47] **V. Bocchi, G. P. Gardini, S. Rapi**, J. Mat. Sci. lett, 6 (1987) 1283.
- [48] **M. Omastova, J. Pavlinec**, J. Polym. Inter, 43 (1996) 109.
- [49] **J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki**, J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 26 (1988) 1285.
- [50] **J. W. Kim, F. Liu, H. J Choi**, J. Ind. Eng. Chem, 8 (2002) 399.
- [51] **S. J. Peighambardoust, B. Pourabbas**, J. Macromol. Symp, 247 (2007) 99.
- [52] **R. Ronald**, J. Electron. Mater, 15 (1986) 61.
- [53] **M. Yurtsever**, J. Chem, 22 (1997) 87.
- [54] **S. Bousalem, M. Chehimi, S. Slomkowski**, J. Colloid Polym. Sci, 282 (2004) 1301.
- [55] **A. Benali**, "Synthèse et Caractérisation Electrochimique du Polypyrrole. Application comme Primaire", Diplôme de Magister en Génie Des Polymères, Université M'Hamed Bougara – Boumerdes, (2008).
- [56] **T. Kazuyoschi, S. Tokushige, T. Michio**, J. Synth. Met, 30 (1989) 271.
- [57] **M. Quintin**, "Synthèse et caractérisation de nanoparticules et de nanocomposites", thèse de doctorat, Université Bordeaux, Bordeaux, (2006).
- [58] **Z. Ji**, J. Polym. Sci, 11 (1993) 337.
- [59] **R. Perrin, S. J. Pierre**, "Chimie industrielle " 2^{ème} édition, Ed. Masson, Paris, (1999).
- [60] **F.P. Van der Zee**, "Anaerobic azo dye reduction", thèse doctorat, Wageningen University the Netherlands, Wageningen, (2002).

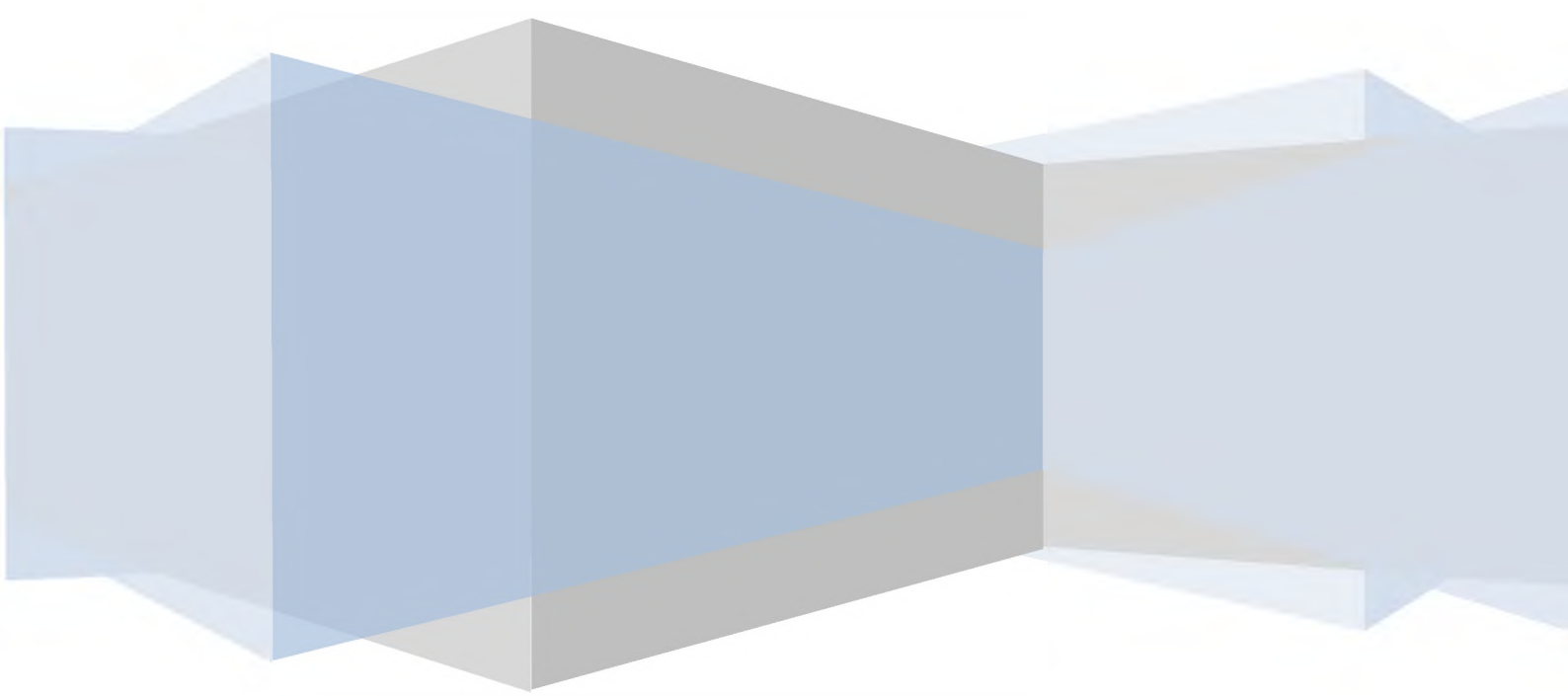
- [61] **A. Zille**, "Laccase Reactions for Textile Applications", thèse Doctorat, University do Minho Escola of Engenharia, (2005).
- [62] **E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis**, J. Haz. Mat, 136 (2006) 85.
- [63] **E. Zawlotzki guivarch**, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", thèse doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [64] **J. Swamy**, "The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*", thèse doctorat, University Kingston, Ontario, (1998).
- [65] **DEPA** (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [66] **C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt**, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87.
- [67] **M. Stolte, M. Vieth**, J. Acta Endosc. 31 (2001) 125.
- [68] **C. F. I. Jabs, H. P. Drutz**, J. Obstet. Gynecol. 185 (2001) 1368.
- [69] **S. Moncada, R. M. Palmer, E. A. Higgs**, J. Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109.
- [70] **F. Corbani**, "Nobilitazione dei tessili", (1994).
- [71] **P. McCarthy, P. R. Bloom, C. E. Clapp, R. L. Malcolm**. Selected Readings, Ed. Winsconsin, USA, (1990).
- [72] **M. Schnitzer, S. U. Khan**, "Humic substances in the Environment", Ed. Marcel Dekker, Newyork, (1972).
- [73] **F. J. Stevenson**, "Humus Chemistry", Ed. Wiley, New York, (1982).
- [74] **J.-C. Tissaux**, "Une revue bibliographique des principaux mécanismes pédogénétiques pour caractériser le rôle du bois raméal fragmentés (BRF) dans le processus d'humification, Université Laval-Groupe de Coordination sur les Bois Raméaux": (1996).
- [75] **G. Barancikova, N. Senesi, G. Brunetti**. J. Geoderma 78 (1997) 251.
- [76] **M. Schnitzer, S. U. Khan**, " Soil organic matter", Ed. Elsevier Scientific Publ, New York, (1978).
- [77] **Duverneuil, B.Fnouille, C.Chaffot**, "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents", Ed. Lavoisier, Paris, (1997)
- [78] **D. Chapman** "Water quality assessments", (UNESCO/WHO/UNEP), Ed. E et FNSPON, London, (1996).

- [79] **R. W. Bell, J. C. Hipfner**, J. Air et Waste Manage. Assoc, 47 (1997) 905.
- [80] **E. Frieden**, J. Chem. Educ, 62 (1985) 917.
- [81] **H. Matusiewicz, J. Fish, T. Malinski**, J. Anal. Chem, 59 (1987) 2264.
- [82] **J. M. Ottaway, G. S Fell**, J. Pure Appl. Chem, 58 (1986) 1701.
- [83] **L. W. Creelman, A. M. Winer, Y. Cohen**, J. Air and Waste Manage. Assoc, 3 (1993) 116.
- [84] **IS : 2490 (part1)**, "Tolerance Limits for Industrial Effluents Discharged into Inland Surface Water, Ed. ISI, New Delhi, (1970).
- [85] **E. A. Ayuso, A. G. Sanchez, X. Querol**, J. Water Res, 37 (2003) 4855.
- [86] **E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli**, J. Lancet, 355 (2000)1789.
- [87] **O. A. H. Jones, N.Voulvoulis, J. N. Lester**, J. review. Environ. Technol, 22 (2001) 1383.
- [88] **K. Kummerer**, J. rev. Chemosphere, 45 (2001) 957.
- [89] **T. A.Ternes**, J. Trends Anal. Chem, 20 (2001) 419.
- [90] **T. Heberer**. J. Toxicol. Lett. 131 (2002) 5.
- [91] **D. Calamari, E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli**, J. Environ. Sci. Technol, 37 (2003) 1241.
- [92] **B. Ferrari, N. Paxeus, R. Lo Giudice, A. Pollio, J. Garric**, J. Ecotoxicol. Environ. Safety, 56 (2003) 359.
- [93] **C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, S. R. Muller**. J. Environ. Sci. Technol, 37 (2003) 1061.
- [94] **N. Paxeus**, J. Water Sci. Technol, 50 (2004) 253.
- [95] **C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, et T. Kuhler**, J. Sci. Total Environ. 364 (2006) 67.
- [96] **M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo**, J. review. Anal. Bioanal. Chem, 386 (2006) 941.
- [97] **K. Reddersen, T. Heberer, U. Dunnbier**. J. Chemosphere, 49 (2002) 539.
- [98] **H.-R. Buser, M. D. Muller, N. Theobald**, J. Environ. Sci. Technol, 32 (1998) 188.
- [99] **S. Weigel, J. Kuhlmann, H. Huhnerfuss**, J. Sci. Total Environ, 295 (2002) 131.
- [100] **A. Waggot**, J. Chem. Water Reuse, 2 (1981) 55.

- [101] **C. D. Watts, B. Crathorne, M. Fielding, C. P. Steel**, Commission of the European Communities Report EUR (1984).
- [102] **M. L. Richardson, J. M. Bowron**, *J. Pharm. Pharmacol.* 37 (1985) 1.
- [103] **C. Hignite, D. L. Azarnoff**, *J. Life Sci.* 20 (1977) 337.
- [104] **M. J. Gómez, M. Petrovic, A. R. Fernández-Alba, D. J. Barceló, J.** *Chromatogr. A* 1114 (2006) 224.
- [105] **N. M. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg**, *J. Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 8220.
- [106] **W. C. Lin, H. C. Chen, W. H. Ding**, *J. Chromatogr. A* 1065 (2005) 279.
- [107] **B. W. Brooks, T. M. Riley, R. D. Taylor**, *J. Hydrobiologia* 56 (2006) 365.
- [108] **M. Rabiet, A. Togola, F. Brissaud, J. L. Seidel, H. Budzinski, F. Elbaz-Poulichet**, *J. Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 5282.
- [109] **E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli**, *J. Lancet* 355 (2000) 1789.
- [110] **B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Luthoft, S. E. Jorgensen**, *J. Rev. Chemosphere*, 36 (1998) 357.
- [111] **C. Daughton, T. A. Ternes**. " Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*" (1999).
- [112] **R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, KL. Kratz**, *J. Sci. Total. Environ*, 225 (1999) 109.
- [113] **M.D. Hernando, M. Mezcuca, A. R. Fernandez-Alba, D. Barcelo**, *J. Talanta* 69 (2006) 334.

PARTIE B :

ETUDE EXPERIMENTALE



CHAPITRE B.I :

Synthèse Chimique et Caractérisation du Polypyrrole et de la Polyaniline

B.I.1.Synthèse du polypyrrole.....	67
B.I.1.1.Matériels	67
B.I.1.2.Mode opératoire.....	67
B.I.1.3.Caractérisation du polypyrrole	68
B.I.1.3.1.Spectroscopie IR	68
B.I.1.3.1.1.Influence du temps sur la polymérisation du pyrrole.....	68
B.I.1.3.1.2.Influence de la température sur sur la polymérisation du pyrrole	69
B.I.1.3.2.Microscopie électronique de balayage (MEB).....	69
B.I.1.3.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	73
B.I.1.3.4.Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).	74
B.I.1.3.2.Analyses thermiques	75
B.I.2.Synthèse de la polyaniline	77
B.I.2.1.Matières premières utilisées.....	77
B.I.2.2.Partie expérimentale.....	77
B.I.2.3.Caractérisation de la polyaniline.....	77
B.I.2.3.1.Spectroscopie IR	77
B. I.2.3.1.1.Etude de l'influence du temps sur polymérisation.....	77
B.I.2.3.1.2.Etude de l'influence de la température sur polymérisation.....	79
B.I.2.3.2.Microscope électronique de balayage (MEB).....	81
B.I.2.3.2.1.Effet de la température sur la polymérisation	81
B.I.2.3.2.2.Effet du temps sur la polymérisation.	82
B.I.2.3.3.Diffraction des rayons X (DRX).....	85
B.I.2.3.4.Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	85
B.I.2.3.5.Analyses thermiques	86
B.I.3.Conclusion.....	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.I.....	88

CHAPITRE B.I :

Synthèse chimique et Caractérisation du polypyrrole et de la polyaniline

B. I.1.Synthèse du polypyrrole

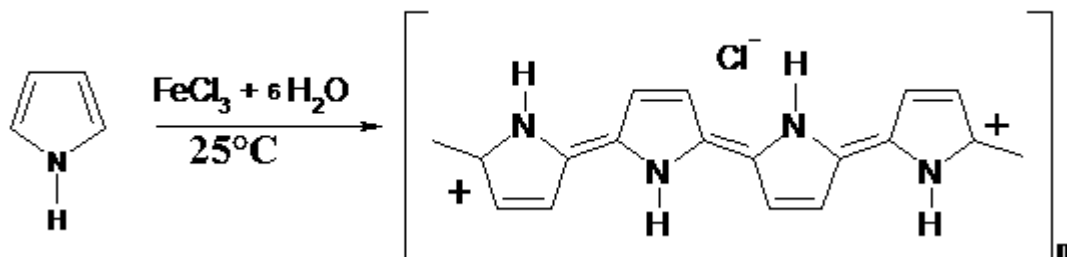
Le polypyrrole peut être obtenu par voie chimique ou voie électrochimique. Dans notre étude nous avons opté pour la polymérisation par oxydation chimique.

B.I.1.1.Matériels

Le pyrrole (99%), produit commercialisé par ALDRICH doit être distillé avant la polymérisation. Le chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (99%) est un produit commercialisé par ACROS sa masse molaire est de 270,3 g/mole.

B.I.1.2.Mode opératoire

La préparation du polypyrrole dopé par le contre ion Cl^- se fait par l'oxydation chimique du pyrrole dans un milieu aqueux en présence du chlorure ferrique selon la réaction suivante :



Protocole expérimental :

Lorsque le mélange entre le pyrrole et l'eau est réalisé, on ajoute graduellement une solution aqueuse contenant $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ selon un rapport molaire (monomère/oxydant) = (0,5/1) [1]. Le mélange obtenu est enfin agité pendant 2 heures. Le polypyrrole obtenu, sous forme d'une poudre noire, est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol puis séché à l'étuve.

B.I.1.3. Caractérisation du polypyrrole

B.I.1.3.1. Spectroscopie IR

Les spectres IRTF des polymères ont été réalisés à l'aide de deux spectromètres de type Perkin Elmer 1750 et Nicolet 60 SX.

B.I.1.3.1.1. Influence du temps sur la polymérisation du pyrrole.

Les spectres Infra Rouge du polypyrrole synthétisé à différents temps de polymérisation sont présentés dans la figure B.I.1.

D'après la comparaison des spectres on constate que le temps de polymérisation ne joue aucun effet sur le spectre Infra Rouge.

Les bandes Infra Rouge caractéristiques du polypyrrole sont regroupées ci-dessous :

- La bande située à 1562 cm^{-1} qui est attribuée au pyrrole substitué en 2,5 ;
- Les bandes situées vers 1437 cm^{-1} et 1171 cm^{-1} correspondent à la protonation du polymère ;
- Les bandes 1312 cm^{-1} et 1375 cm^{-1} correspondent à la déformation des liaisons C-H ;
- La bande 1125 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons C-N ;
- La bande de C=C dans le pyrrole est indiquée par les bandes situées à 1062 et à 931 cm^{-1} ;
- Les bandes situées entre 795 cm^{-1} et 587 cm^{-1} sont attribuées également aux vibrations et aux déformations des liaisons N-H dans le polymère.

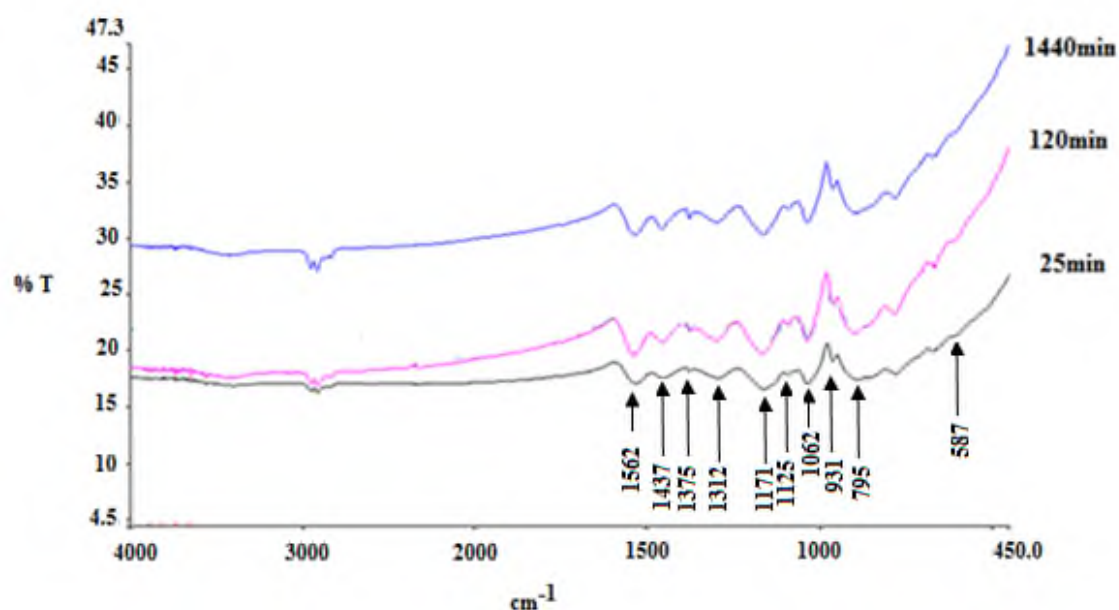


Figure B.I.1 : Spectre IRTF du polypyrrole à différents temps

B.I.1.3.1.2. Influence de la température sur la polymérisation du pyrrole.

La figure B.I.2 représente les spectres IR du polypyrrole à différentes températures. Nous retrouvons les mêmes bandes caractéristiques du polypyrrole quelque soit la température de polymérisation.

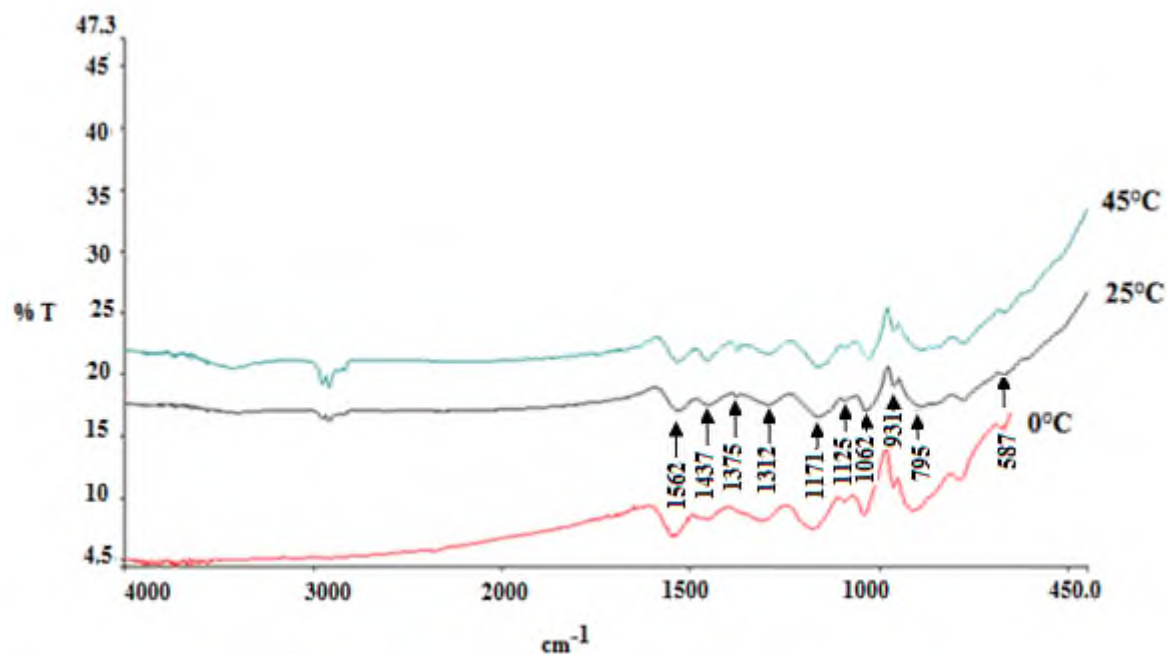


Figure B.I.2 : Spectre IRTF du polypyrrole à différentes températures

B.I.1.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de donner des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en reposant sur un fin faisceau d'électrons émis sur la surface de l'échantillon à analyser. Les images (MEB) sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL JSM-6301F.

➤ Effet du temps de polymérisation

◆ Ajout de l'oxydant par un procédé goutte à goutte

L'examen de la morphologie par microscopie électronique à balayage montre l'effet du temps de polymérisation sur la morphologie de notre matériau. D'après l'analyse des images MEB (figure B.I.3), on constate que le polypyrrole synthétisé à différents temps est sous forme d'agglomérats avec des formes identiques et homogènes non clair.

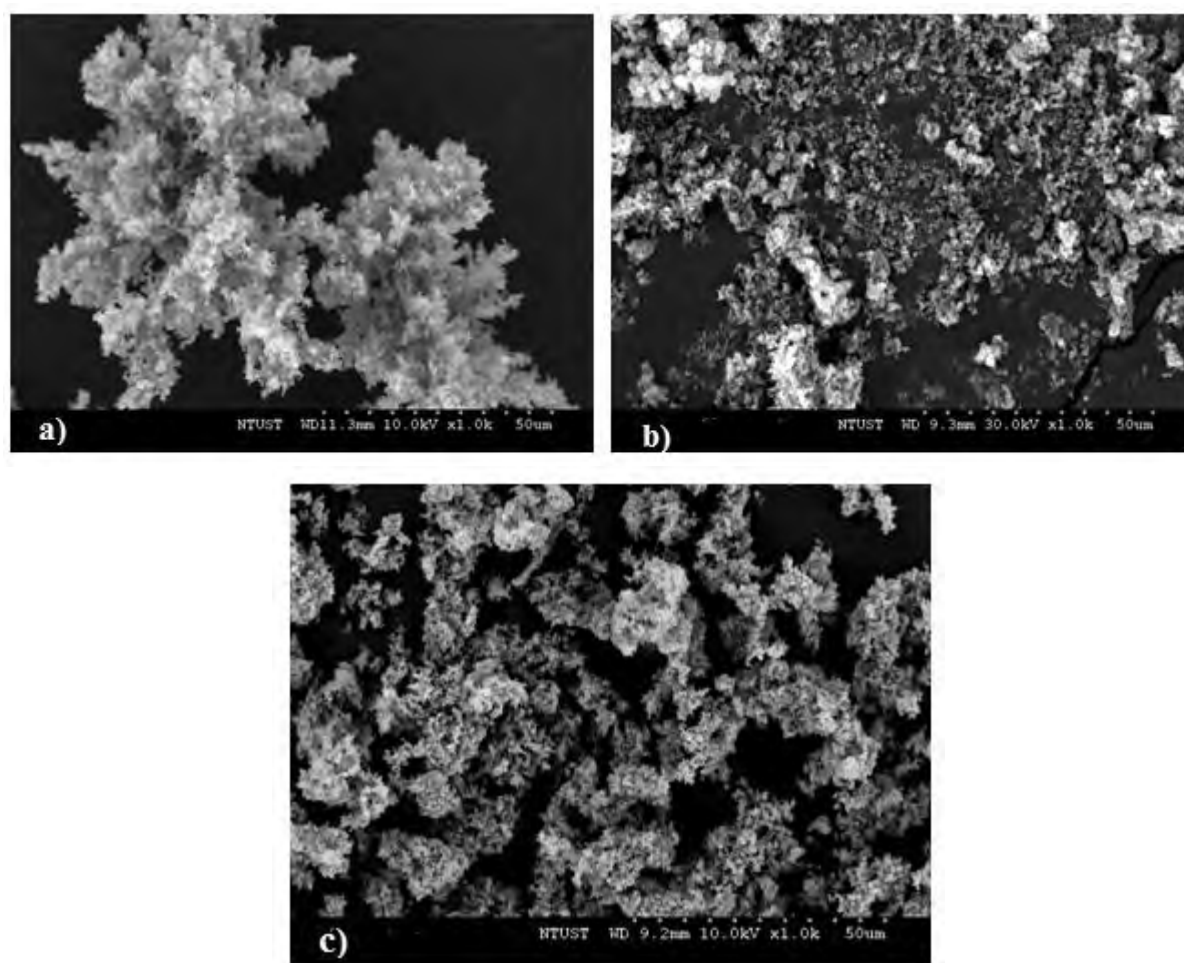


Figure B.I.3 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à différents temps : a) 25 min ; b) 2h ; c) 24 h

◆ **Ajout de l'oxydant d'une manière rapide**

Les résultats du MEB du polypyrrole synthétisé à différents temps par un ajout rapide sont illustrés sur la figure B.I.4 qui montre que le polypyrrole est sous forme de grains arrondis identiques. Le temps de polymérisation a un effet sur la taille des agglomérats surtout pour le PPY synthétisés à 2h et 24h.

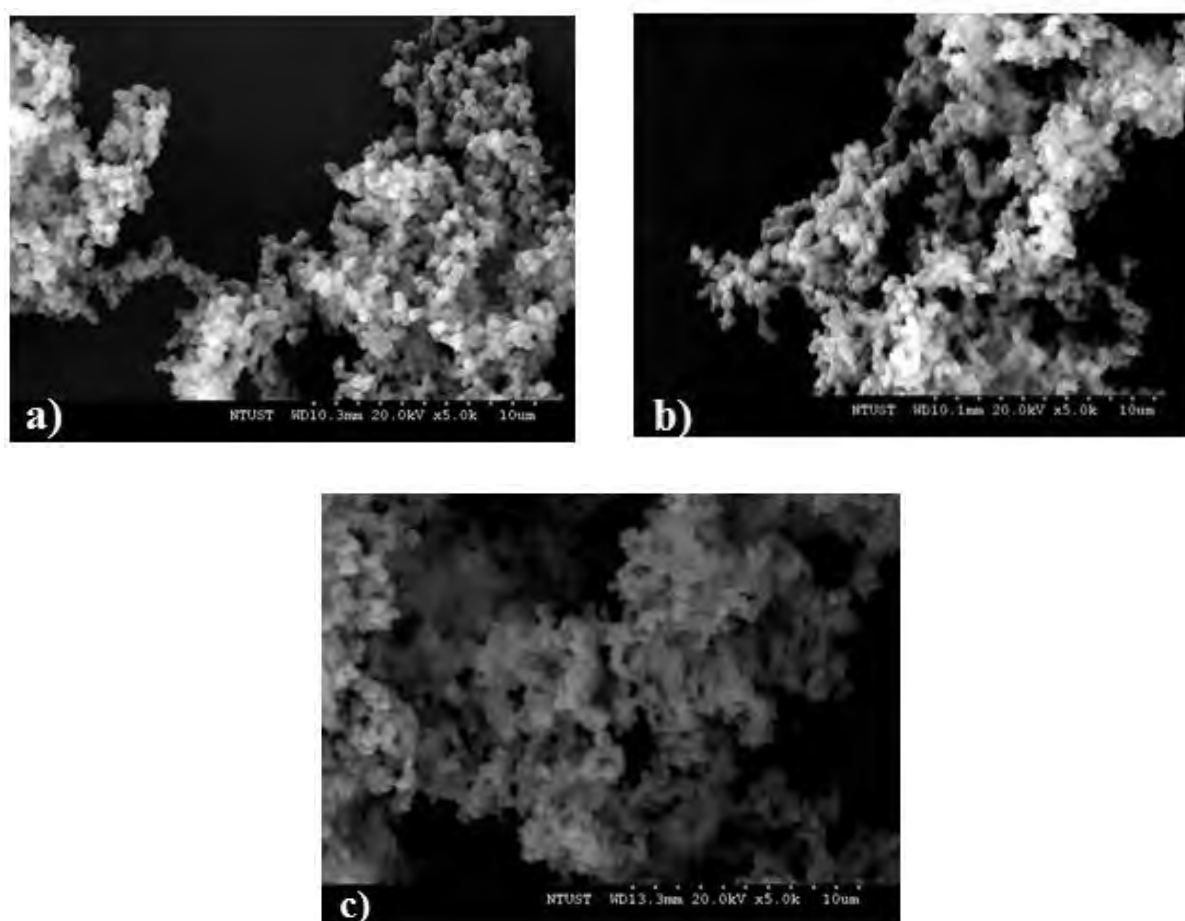
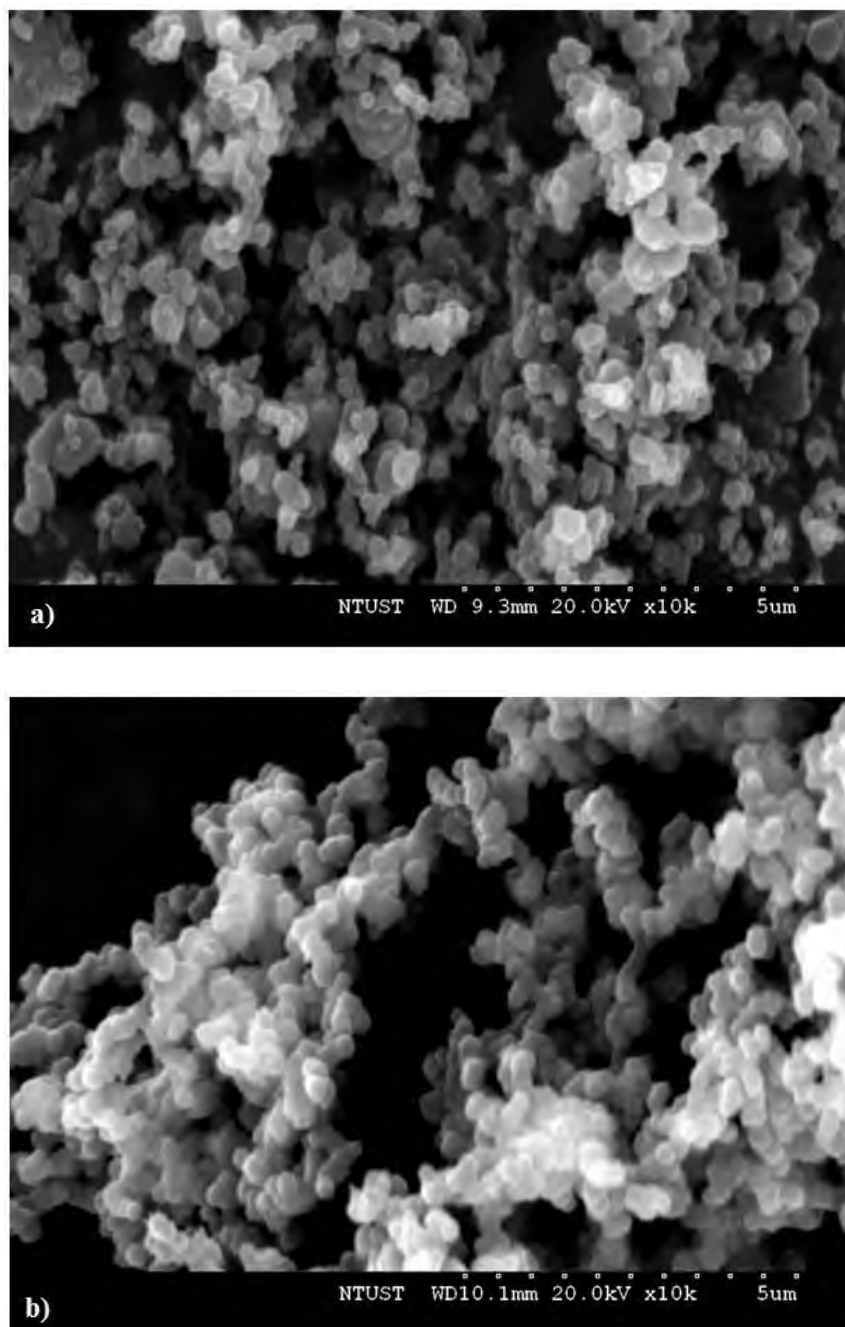


Figure B.I.4 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à différents temps : a) 25 min ; b) 2h ; c) 24 h

❖ Comparaison

Afin de connaître l'effet de la manière d'ajout de l'oxydant sur la morphologie du polypyrrole, nous avons procédé à une comparaison entre le polypyrrole synthétisé par un ajout goutte à goutte et l'autre par ajout rapide. La figure B.I.5 montre que la manière d'ajout de l'oxydant n'a aucun effet significatif sur la forme des grains. Par contre, la taille d'agglomérat et le nombre de grains sont plus grand quand l'ajout de l'oxydant se fait d'une manière goutte à goutte.



*Figure B.I.5 : MEB du polypyrrole synthétisé à 2 h pour différentes manières d'ajout
a) : ajout goutte à goutte ; b) : ajout rapide.*

❖ Polymère sélectionné

Figure B.I.6 présente la morphologie du polypyrrole synthétisé à 2h à différentes dimensions (200, 50, 10 et 5) μm . Les résultats des images de MEB montrent que les particules de notre matériau sont sous forme grains arrondis homogènes.

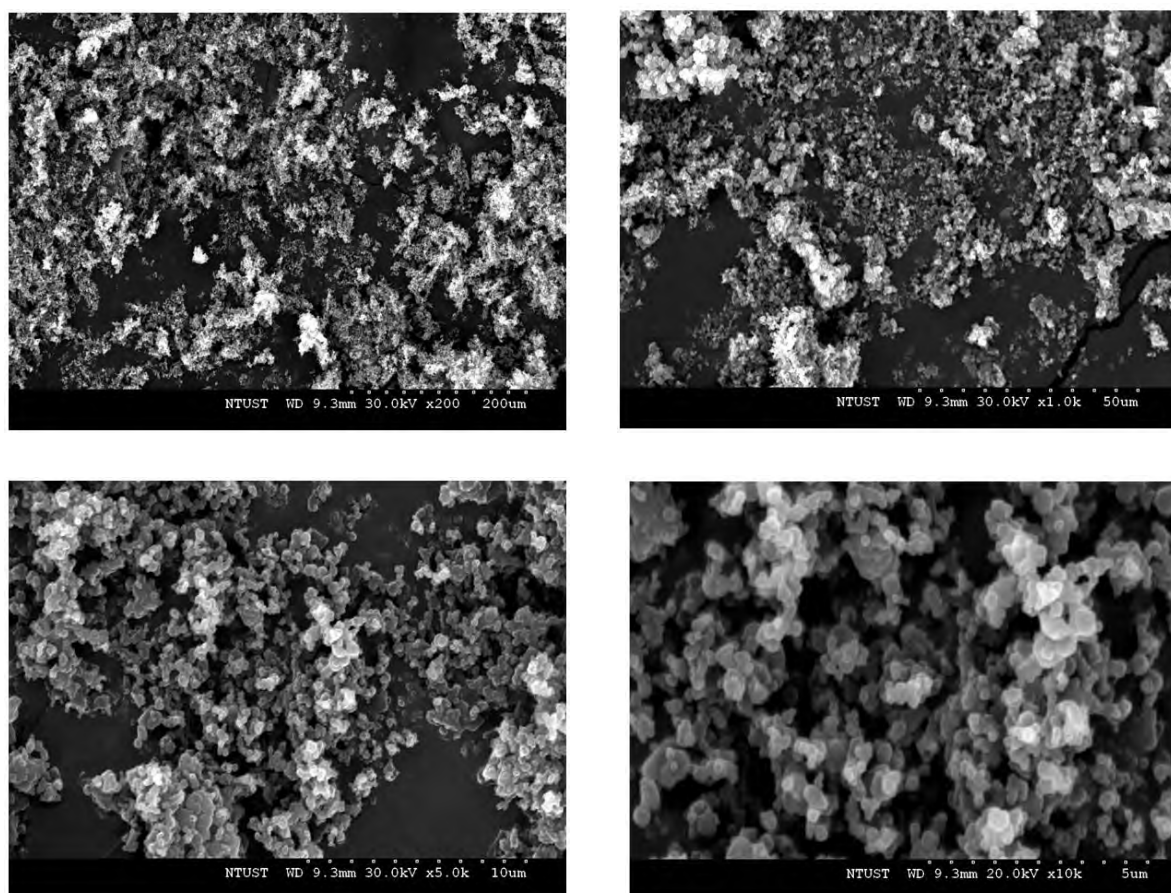


Figure B.I.6 : Images MEB du polypyrrole synthétisé à 2 h pour différentes dimensions

B.I.1.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour la diffraction des rayons X (DRX) nous avons utilisé un appareil de type (Philips PW 18-20), équipé d'un monochromateur en graphite et d'un tube anode en cobalt utilisé avec une vitesse de balayage $0,01^\circ (2\theta) s^{-1}$.

Le spectre de diffractogramme RX du polypyrrole est représenté sur la figure B.I.7. D'après ce spectre, nous constatons que le polypyrrole possède une structure amorphe par la présence du pic large centré à $2\theta=24^\circ$ [2], caractéristique des polymères amorphes.

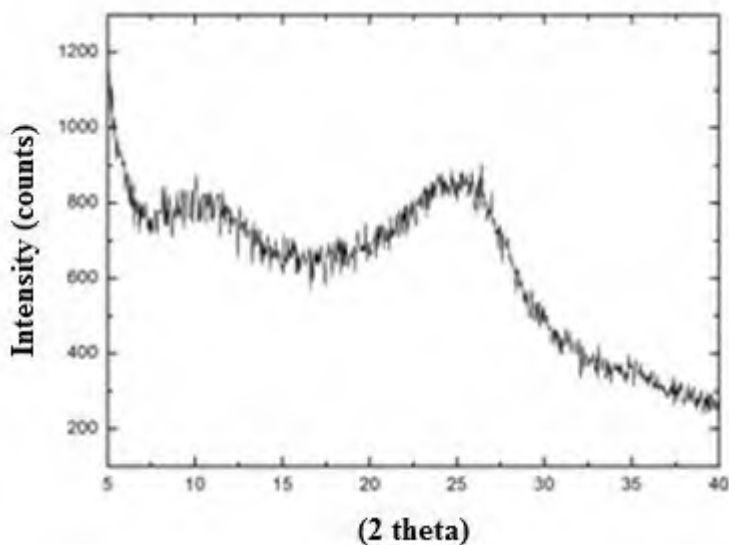


Figure B.I.7 : Diffractogramme RX du polypyrrole

B.I.1.3.4. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).

Son principe est basé sur la mesure d'énergie de liaison des électrons émis par un échantillon sous un effet électronique.

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS) est la meilleure méthode permettant la détermination de la composition chimique de la surface de notre matériau.

Les spectres (XPS) ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre Vacum Generators Microlab VG 310 F.

Les analyses de (XPS) du PPY sont représentées sur la figure B.I.8. Les principaux pics sont Au 4f, C 1s, N 1s, O 1s centrée à 85, 285, 400, 529 eV respectivement. Les autres pics sont mineurs Si 2p, Cl 2p, Ca 2p, K 2p, Fe 2p à environ 100, 200, 350, 385 et 750 eV respectivement.

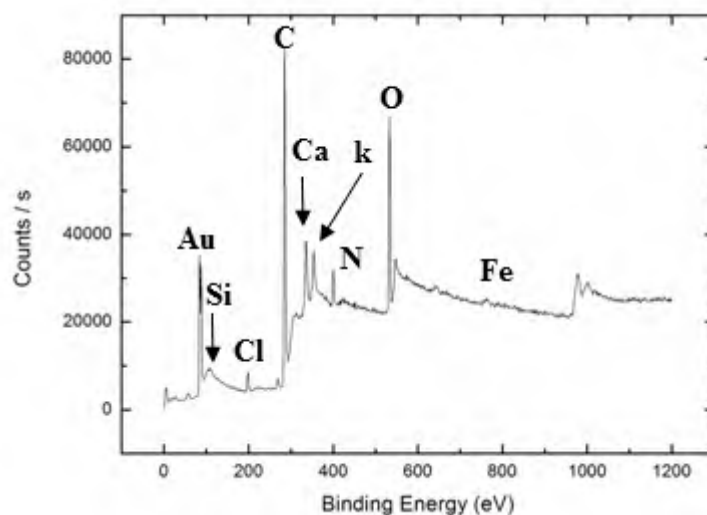


Figure B.I.8 : XPS du polypyrrole

B.I.1.3.5. Analyses thermiques

Dans le notre travail les analyses thermiques ont été obtenus à l'aide d'un appareil de type SHIMADZU DTG 60.

♦ **Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Cette technique permet de déterminer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et de la température. On distingue trois aspects :

- ✓ Aspect isotherme ;
- ✓ Aspect quasi isotherme ;
- ✓ Aspect dynamique.

Pour réaliser l'analyse (ATG), l'échantillon est placé dans un creuset et le balayage a été effectué entre 25°C et 600°C de température à la vitesse de 10°C/min sous air.

♦ **Analyse thermique différentielle (ATD)**

Analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode utilisée pour déterminer la variation de la température entre l'échantillon voulu et la référence en fonction du temps ou de la température.

La figure B.I.9 rassemble les courbes d'ATG et d'ATD du polypyrrole.

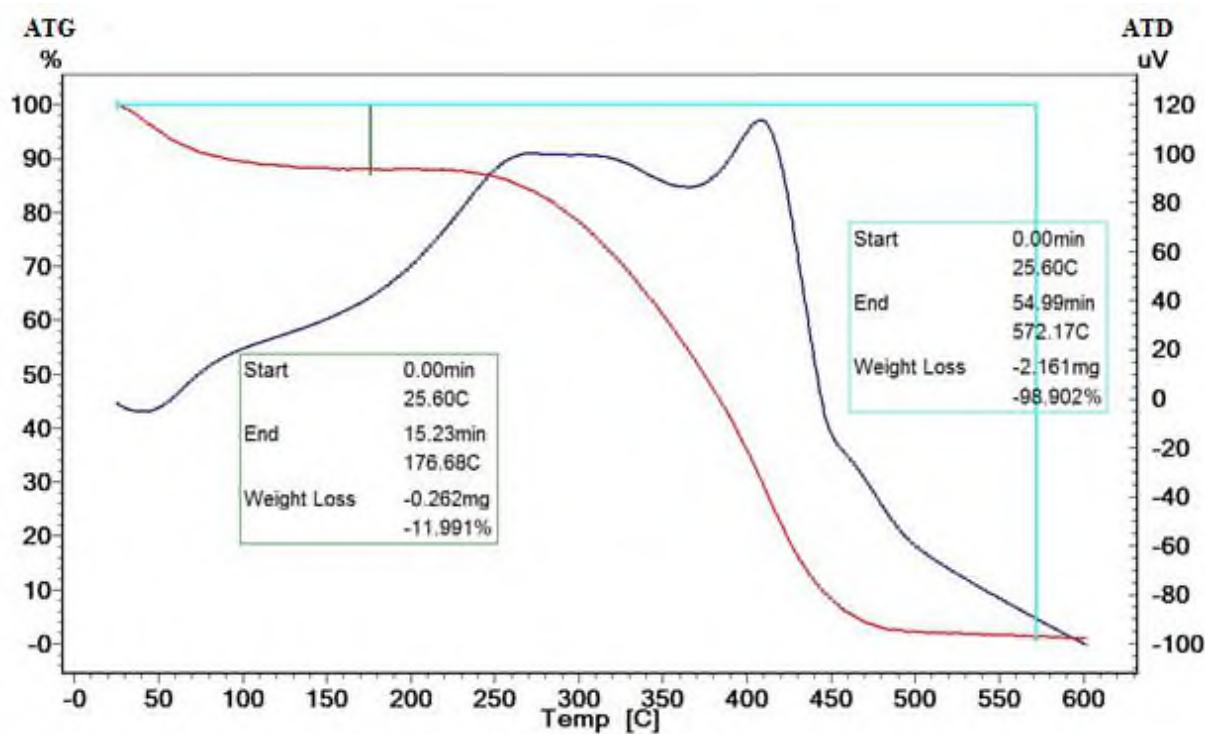


Figure B.I.9 : Traitement thermique du polypyrrole à 600°C sous air avec 10°C/mn.

La figure B.I.9 montre que la perte de masse du polypyrrole a lieu selon trois étapes (30°C - 100°C ; 100-250°C et 250-450°C). Concernant la première perte, l'échantillon a perdu 11% de sa masse initiale ; cela est dû à l'évaporation de l'eau résiduelle. Tandis qu'après 250°C, une grande perte de masse d'ordre 98% commence sur l'échantillon ce qui indique la dégradation du matériau.

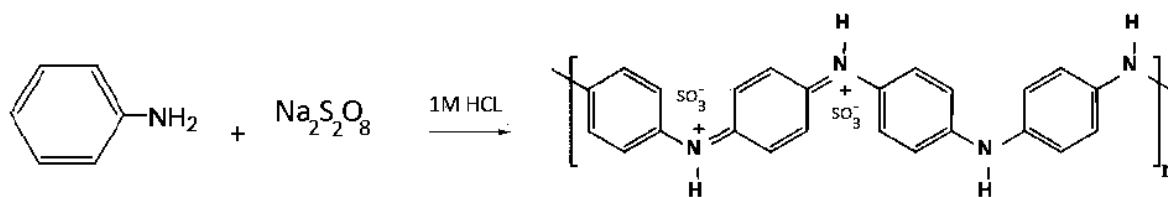
B.I.2.Synthèse de la polyaniline

B.I.2.1.Matières premières utilisées

Le monomère (aniline) (99%, FACKO CHEMICAL Supplies) utilisé doit être distillé avant la polymérisation. L'oxydant (persulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Supérieur à 99%, Fluka) et l'acide chlorhydrique (HCl) (37%, Sigma –ALDRICH) sont des produits commerciaux. L'eau (H_2O) distillée.

B.I.2.2.Partie expérimentale

L'oxydation de l'aniline par le persulfate en milieu chlorhydrique se fait selon la réaction suivante :



La synthèse de la polyaniline par voie chimique est réalisée en ajoutant goutte à goutte, tout en agitant une solution de persulfate de sodium (0,015 mole) à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M) contenant de l'aniline (0,02 mole) avec un rapport molaire (monomère/oxydant) = (1,5/1) selon la méthode de A.G.MacDiarmid [3]. Le mélange est enfin agité pendant 2 heures. Le milieu réactionnel initialement bleu-vert, évolue vers une poudre vert-foncée qui est, ensuite, lavée à l'eau distillée et à l'éthanol. Enfin le polymère ainsi obtenu est séché à l'étuve.

B.I.2.3.Caractérisation de la polyaniline

B.I.2.3.1.Spectroscopie IR

B.I.2. 3.1.1.Etude de l'influence du temps sur la polymérisation.

Les spectres IRTF de la polyaniline effectués à différents temps de polymérisation sont représentés dans la figure B.I.10

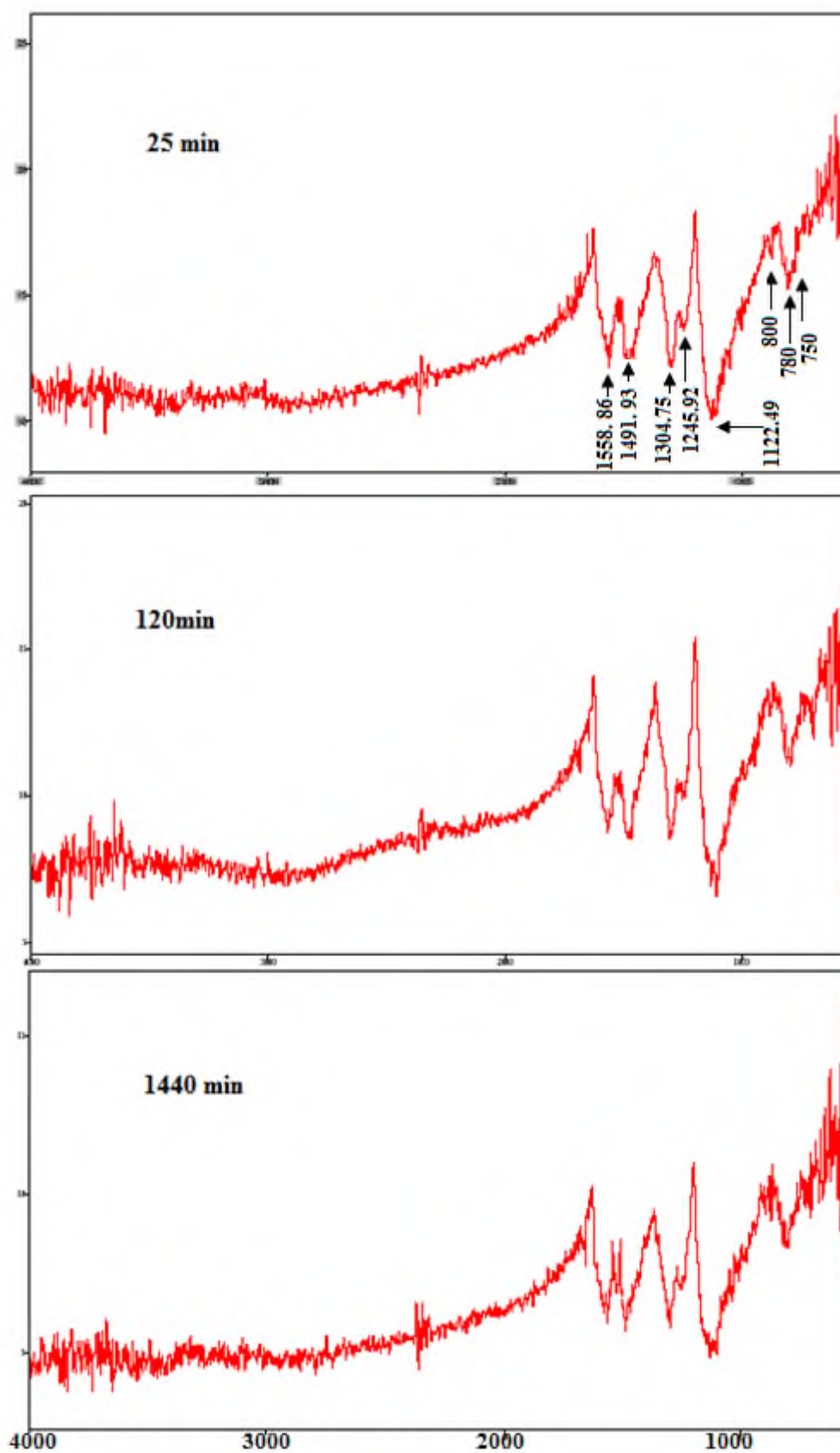


Figure B.I.10 : Spectre IRTF de la polyaniline à différents temps.

L'analyse des spectres Infra Rouge permet d'identifier les principaux groupes fonctionnels de la polyaniline [4]. D'après l'analyse des spectres du polymère à différents temps on peut remarquer que :

Les deux bandes apparaissant à $1558,9\text{ cm}^{-1}$ et $1491,9\text{ cm}^{-1}$ sont assignées respectivement aux vibrations des liaisons (C=N) des cycles quinoïde et (C-N) des cycles benzoïde [5, 6]. Ces deux raies donnent des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline [7]. Les bandes à $1304,8\text{ cm}^{-1}$ et $1245,9\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux élongations (C-N) du polymère [8,9]. Le pic le plus intense qui apparaît à environ $1122,5\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration $-\text{NH}^+=$ qui a été formé durant le mécanisme de protonation [10].

Les bandes observées à $750,780$ et à 800 cm^{-1} correspondant respectivement à un noyau aromatique disubstitué en ortho, méta et para qui permet de conclure que le polymère obtenu a une forme branchée. L'analyse des différents spectres permet aussi d'avancer que le temps de polymérisation n'a pas d'influence sur la polymérisation.

B. I.2.3.1.2. Etude de l'influence de la température sur la polymérisation.

D'après l'analyse des bandes caractéristiques de la polyaniline sur des spectres Infra Rouge du polymère obtenu à différentes températures 0°C , 25°C et 45°C (figure B.I.11), on constate que la variation de la température de synthèse n'a pas d'influence sur la réaction de polymérisation.

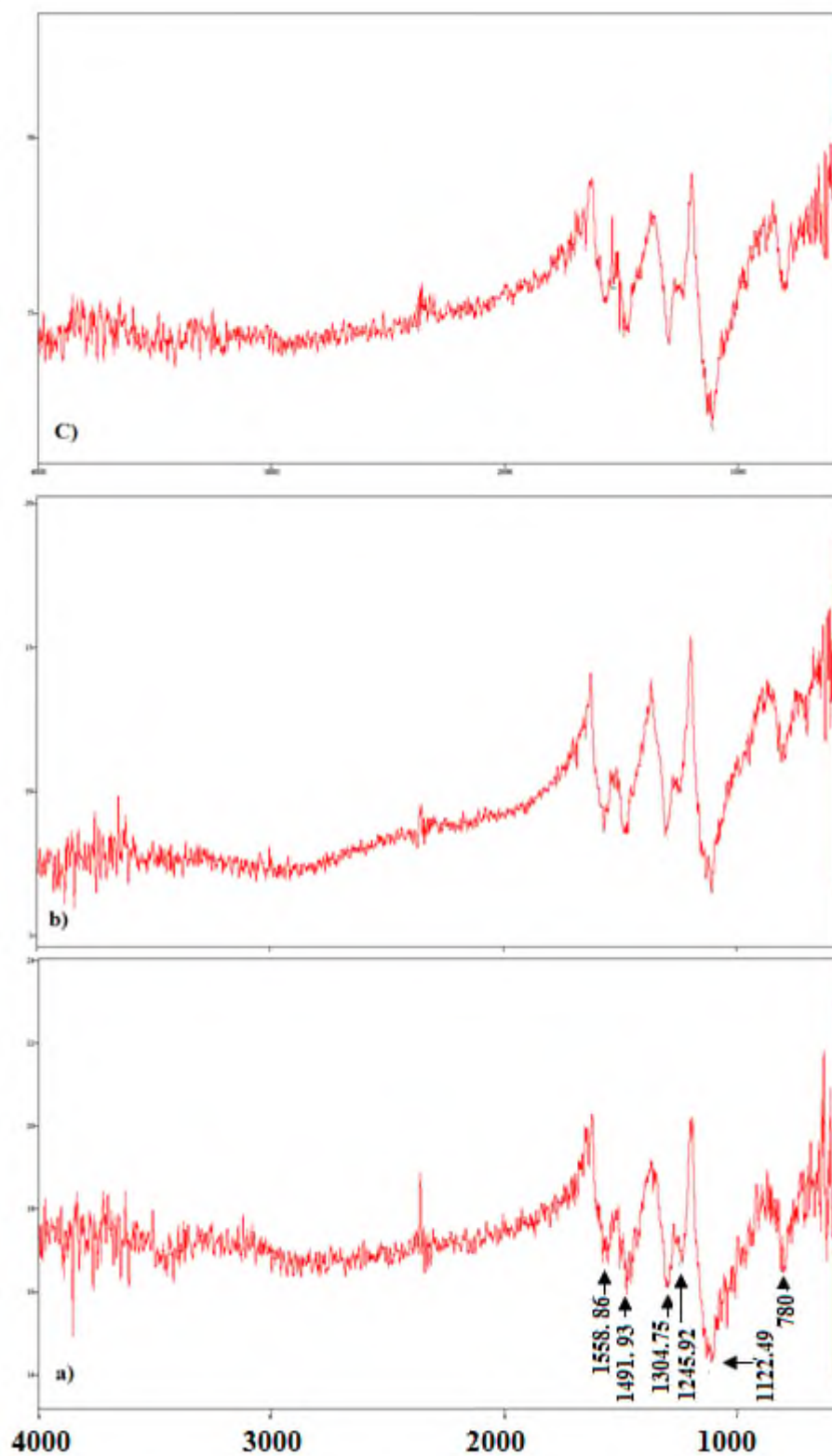


Figure B.I.11 : Spectre IRTF de la polyaniline à différents températures :
a) 0°C ; b) 25°C ; c) 45°C.

B.I.2.3.2. Microscope électronique de balayage (MEB).

Cette partie a pour but de connaître les paramètres influençant sur la morphologie de la polyaniline. Pour cette raison, on a fait varier la température, le temps de polymérisation, la manière d'ajout de l'oxydant.

B.I.2.3.2.1. Effet de la température de la polymérisation sur la morphologie.

Les images de MEB ci-dessous (figure B.I.12) de la polyaniline préparée à différentes températures nous permettent de mettre en évidence l'effet de la température sur la morphologie du produit.

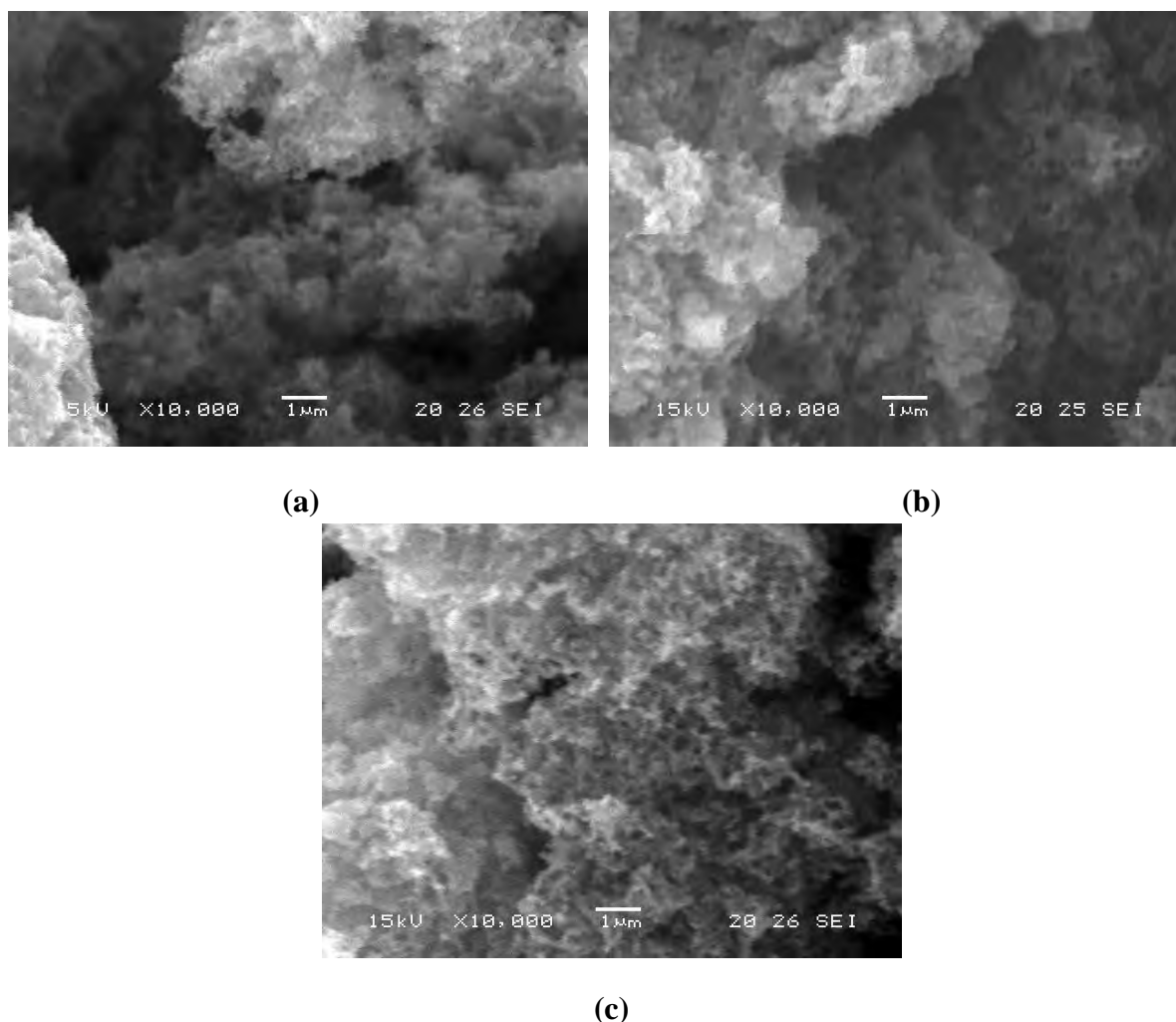


Figure B.I.12 : Images MEB de la PANI synthétisé à différentes températures: (a) 0°C ; (b) 25°C ; (c) 45°C.

D'après l'analyse des résultats du MEB, la morphologie de la polyaniline avec une addition goutte à goutte de l'oxydant est influencée par l'augmentation de la température. On constate que la morphologie de la PANI synthétisées à 0°C n'a aucune distinction évidente mais reste

toujours une phase homogène, par contre la PANI synthétisées à 25°C et 45°C est sous forme de plaquettes dentées et aussi des formes en « chou-fleur ».

B. I.2.3.2. Effet du temps de la polymérisation sur la morphologie

◆ Ajout de l'oxydant par un procédé goutte à goutte

Les images de MEB de PANI à différents temps sont représentées dans la figure B.I.13.

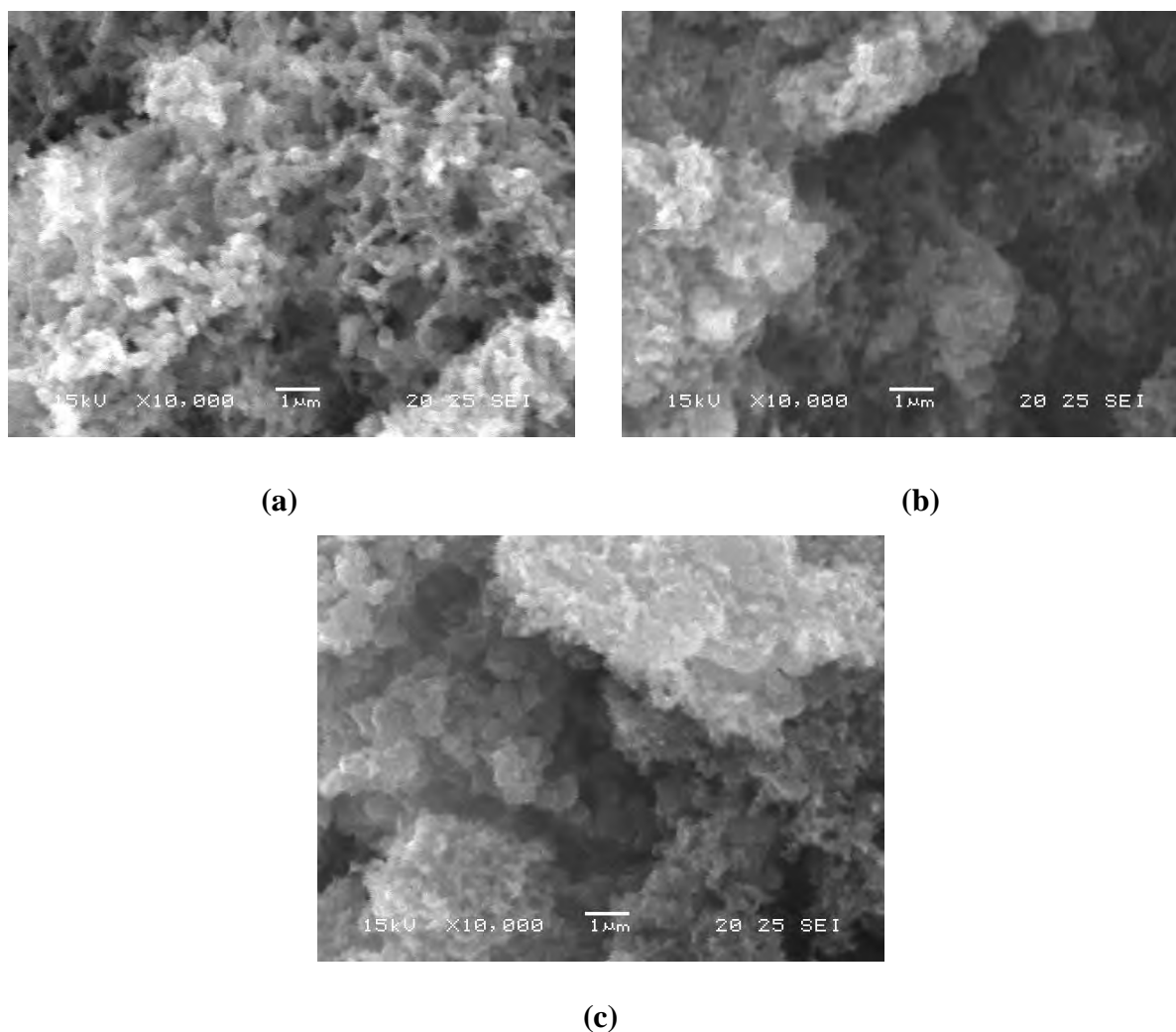


Figure B.I.13 : Images MEB de la PANI synthétisée à différents temps : (a) 25min ; (b) 2h ; (c) 24 h.

Cette série d'images de MEB de la PANI nous permet de conclure que pour un temps de 25 minutes, la morphologie de la PANI est sous forme d'agglomérats en forme d'aiguilles ou de petites fibres. Pour les temps de 2 heures et 24 heures, la morphologie de la PANI est sous forme d'agglomérats en forme de plaquettes.

◆ Ajout de l'oxydant par un procédé rapide

Les images de MEB de PANI à différents temps sont représentées dans la figure B.I.14.

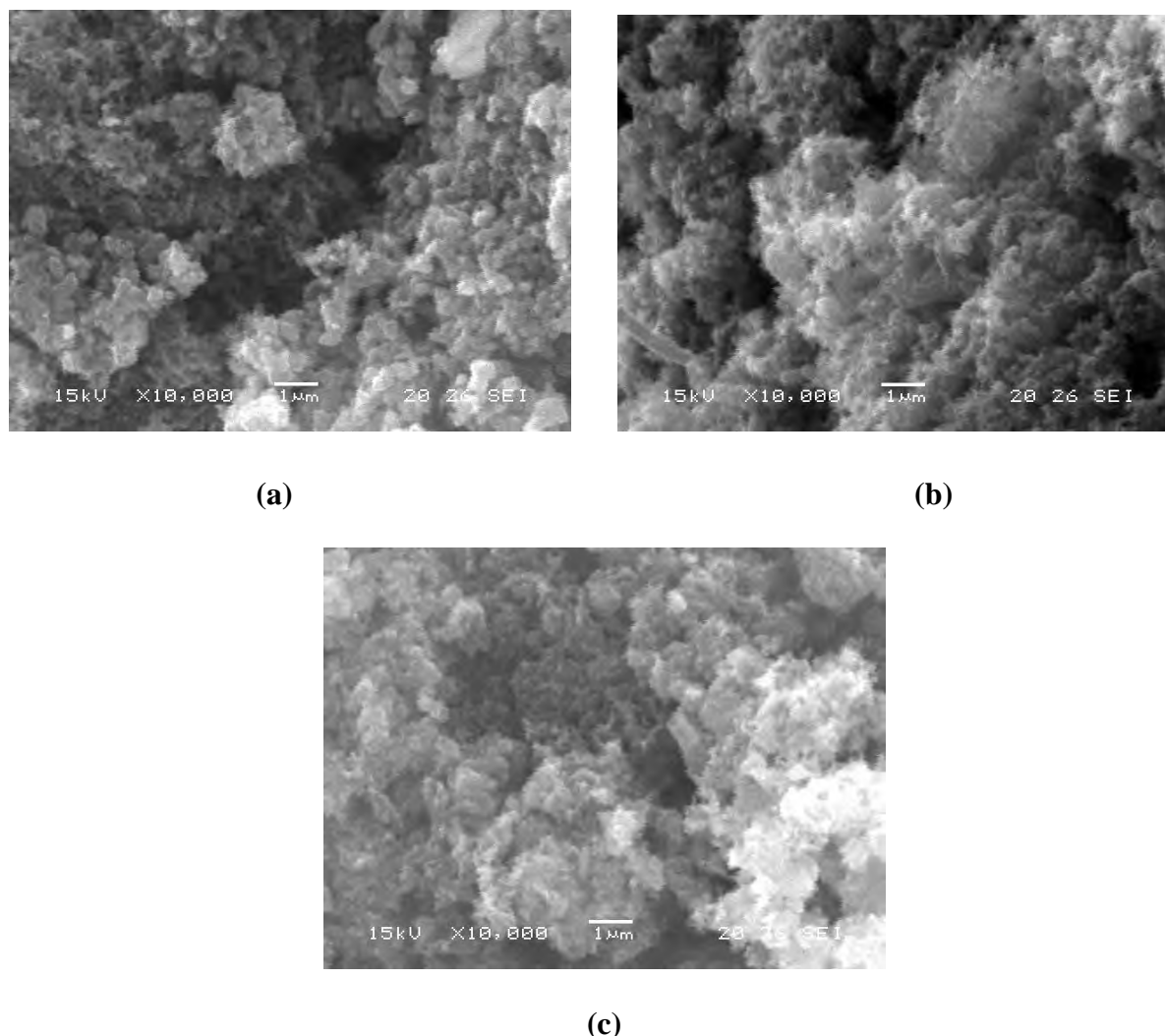


Figure B.I.14 : Images MEB de la PANI synthétisé à différents temps : (a) 25min ; (b) 2h ; (c) 24 h.

D'après l'analyse des images de MEB ci-dessus nous constatons que l'évolution du temps de polymérisation avec un procédé rapide donne des morphologies de la PANI sous forme d'agglomérats homogènes.

◆ Comparaison

La figure B.I.15 représente la morphologie de la PANI selon les différents procédés de synthèse. D'après l'analyse des images, on conclue que la manière d'ajout de l'oxydant a un effet sur la morphologie. Dans le cas de la Fig. B.I.15 (a) on voit un aspect homogène des agglomérats en forme de plaquettes dentées, par contre dans la Fig. B.I.15 (b) on voit des agglomérats qui n'ont pas une distinction évidente.

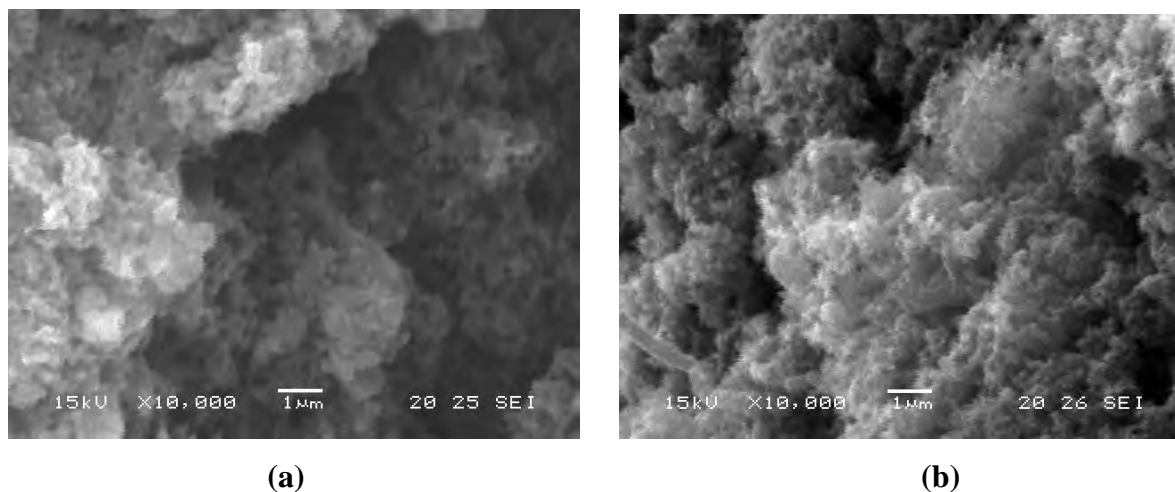


Figure B.I.15 : Images MEB de la PANI synthétisé à 2h : (a) ajout goutte à goutte ; (b) ajout rapide.

◆ **Polymère sélectionné**

D'après l'analyse des images de MEB présentés sur la figure B.I.16, nous constatons que la PANI synthétisés à 2 heures est sous formes d'agglomérats en forme de plaquettes dentées.

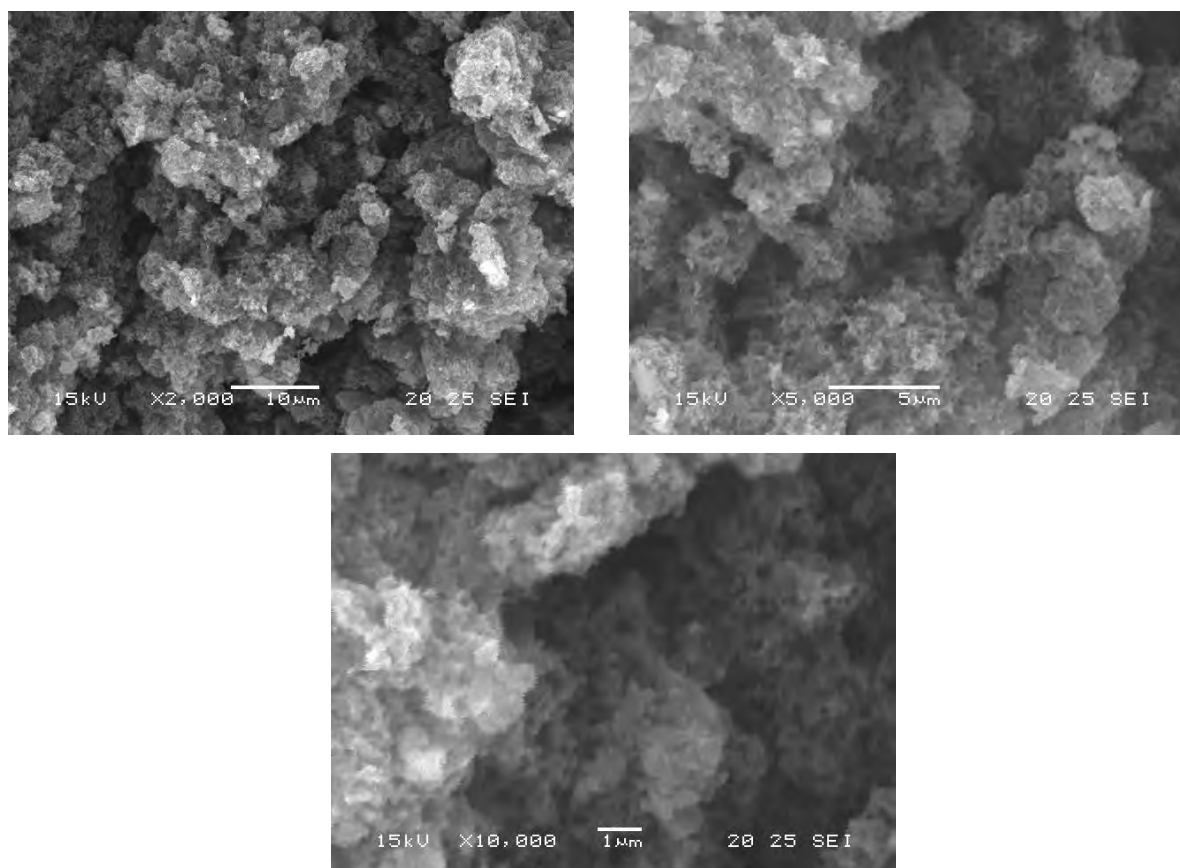


Figure B.I.16 : Images MEB de la polyaniline synthétisée à 2 h pour différentes dimensions

B.I.2.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'intérêt d'étudier la diffraction des rayons X est de mettre en évidence l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du polymère.

Le diffractogramme de la PANI (Figure B.I.17) est constitué de quatre raies intenses et étroites qui proviennent des zones ordonnées du matériau. Les principales raies de réflexion se présentent à ($2\theta = 8^\circ$; $2\theta = 15^\circ$; $2\theta = 20^\circ$; $2\theta = 25^\circ$) indiquant un ordre partiel du matériau caractéristique d'un état conducteur [11, 12].

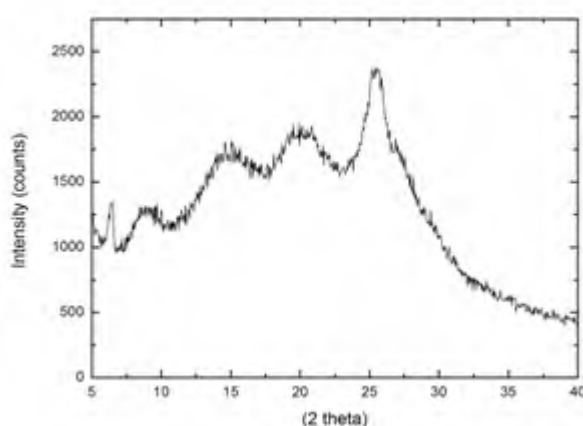


Figure B.I.17 : Diffractogramme RX de la polyaniline

B.I.2.3.4. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les analyses spectroscopiques (XPS) de la PANI sont représentées dans la figure B.I.18. Les principaux pics sont Au 4f, C 1s, N 1s, O 1s centrée respectivement à 85, 285, 400, 529 eV.

La présence des pics de carbone et d'azote est attribuée aux atomes appartenant à notre matériau.

De la même manière, le signal de l'oxygène observé à 529 eV est attribué aux atomes d'oxygène appartenant à l'oxydant $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

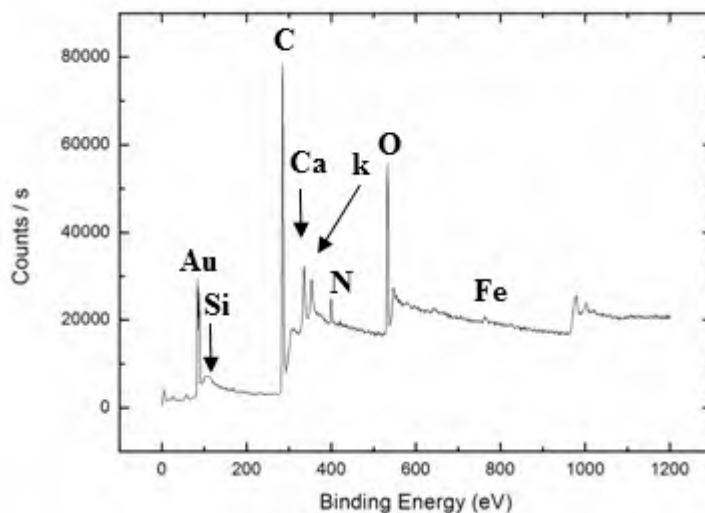


Figure B.I.18 : Diagramme XPS de la polyaniline

B.I.2.3.5. Analyses thermiques

L'analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD) sous atmosphère sur 10 mg de PANI abouti aux résultats de la perte de masse représentés sur la figure B.I.19.

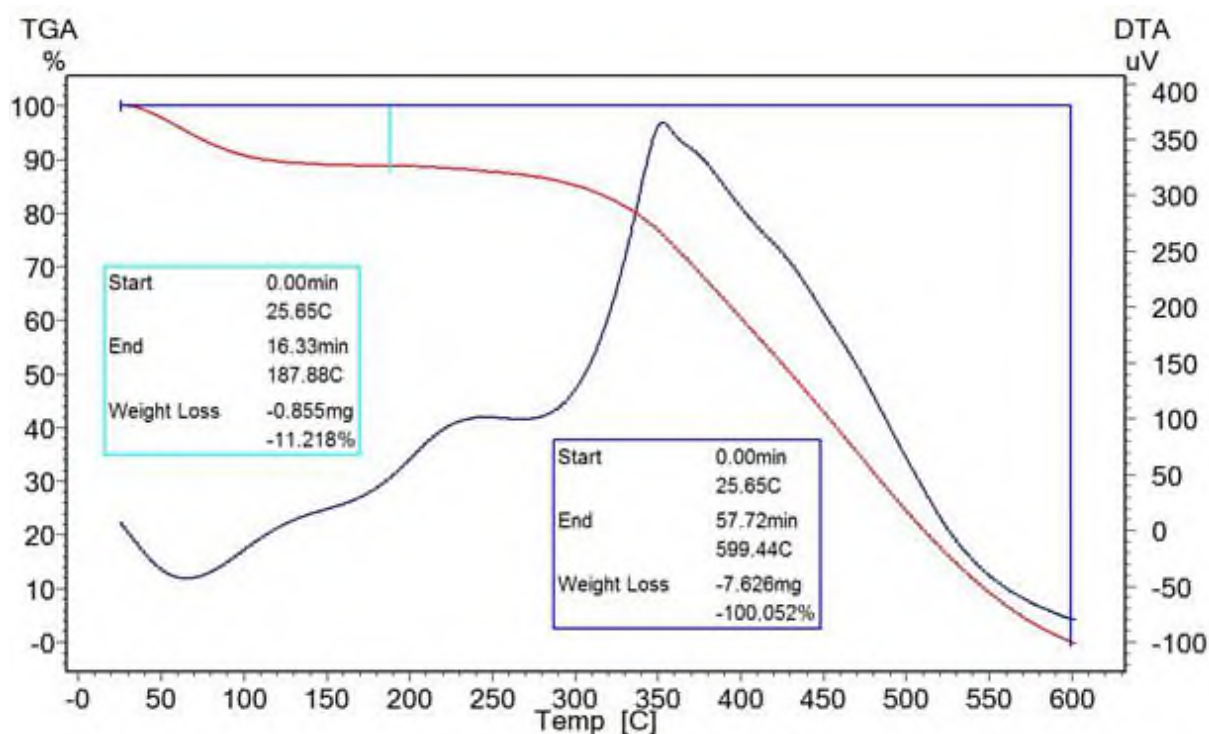


Figure B.I.19 : Traitement thermique de la polyaniline à 600°C sous air avec 10°C/mn.

D'après l'analyse de cette figure, on constate que la perte de masse est d'environ 11% dans la zone (25-100) °C correspondant à l'évaporation de l'eau associée du groupement sulfonique. On a ensuite, une perte de masse plus significative et lente à partir d'environ 400°C.

B.I.3.Conclusion

La synthèse du polypyrrole et de la polyaniline est réalisée avec succès par voie chimique en utilisant respectivement deux oxydants $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La caractérisation de ses polymères a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par les spectroscopies Infra Rouge, RDX et XPS.

➤ **Spectroscopie Infra Rouge (IR)**

L'analyse Spectroscopie des deux matériaux synthétisés en fonction de plusieurs paramètres permet de conclure que le temps et la température de polymérisation n'ont aucun effet sur la structure moléculaire du PPY et de la PANI.

➤ **Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

- ◆ Effet du temps de la polymérisation

- Ajout de l'oxydant par un procédé goutte à goutte :

Pour le PPY synthétisé est sous forme d'agglomérats avec des formes identiques et homogènes.

Pour la PANI synthétisé à 25 min est sous forme d'agglomérats en forme d'aiguilles ou de petites fibres. Par contre la PANI synthétisé à 2h et 24 h est sous forme d'agglomérats en forme de plaquettes.

-Ajout de l'oxydant d'une manière rapide :

Pour le PPY le temps de polymérisation a un effet sur la taille des agglomérats surtout pour le PPY synthétisés à 2h et 24h.

Pour la PANI, elle est sous forme d'agglomérats homogènes.

- ◆ Effet de la température de la polymérisation

La PANI synthétisées à 0°C n'a aucune distinction évidente par contre la PANI synthétisées à 25°C et 45°C est sous forme de plaquettes dentées et aussi des formes en « chou-fleur ».

➤ **Diffraction des rayons X (DRX)**

Pour les deux polymères ont observe une structure amorphe.

➤ **Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)**

Nous constatons l'apparition des pics correspondant aux atomes C, N et O pour les deux polymères.

➤ **Analyses thermiques**

La température de dégradation est de 250°C pour le PPY et 400°C pour la PANI.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.I

- [1] **M. Omastova, M. Trchova, J. Kovarova, J. Stejskal**, *J. Synth. Met*, 138 (2003) 447.
- [2] **R. E. Partch, S. G. Gangoli, E. Matijevic, W. Cai, S. Arajs**, *J. Colloid. Interface Sci.* 27 (1991) 144.
- [3] **A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, A. F. Richter, A. J. Epstein**, *J. Synth. Met*, 285 (1997) 17.
- [4] **S. Sariciftci, H. Kuzmany, H. Neugebauer, A. Neckel**, *J. Chem. Phys*, 92 (1990) 4530.
- [5] **H. Yan, N. Tohima**, *J. Synth. Met*, 69 (1995) 151.
- [6] **N.T. Tung, Y.-J. Yu, K. Kim, S.H. Joo, Y. Park, J.I. Jin**, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem*, 43 (2005) 742.
- [7] **E.T.Kang, K.G.Neoh, T.C.Tan, S.H.Khor**, *J. Macromol*, 23 (1990) 18.
- [8] **J. Tang, X.Jing, B.Wang, F.Wang**, *J. Synth. Met*, 24 (1988) 231.
- [9] **T. K. Rout**, *J. Surf. Coat. Technol*, 167 (2003) 16.
- [10] **J. Stejskal, I. Sapurima, J. Prokes, J. Zemek**, *J. Synth. Met*, 105 (1999) 195.
- [11] **Z. M. Zhang, Z. X. Wei, M. X. Wan**, *J. Macromol*, 35 (2002) 5937.
- [12] **Z. Zhang**, *J. Adv. Funct. Mater*, 16 (2006) 1100.

Chapitre B.II :

Adsorption des Polluants sur la Polyaniline et le Polypyrrole

B.II.1. Etude de l'adsorption - Conditions d'analyse - Dispositif expérimental.....	90
B.II.2. Adsorption du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine sur la PANI et le PPY94	Erreur !
Signet non défini.	
B.II.2.1. Effet du rapport (masse du support/volume de la solution)	94
B.II.2.2. Effet du temps de contact	96
B.II.2.3. Modèle des isothermes d'adsorption	98
B.II.2.4. Effet du pH du milieu	104
B.II.2.5. Effet de la température	106
B.II.3. Adsorption du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY	108
B.II.3.1. Effet de la masse du support (masse du support/volume de la solution)	108
B.II.3.2. Effet du temps de contact	109
B.II.3.3. Modèles des isothermes d'adsorption	110
B.II.3.4. Effet du pH du milieu	114
B.II.3.5. Effet de la température	115
B.II.4. Adsorption du chrome (VI) sur la PANI et le PPY	116
B.II.4.1. Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution).....	116
B.II.4.2. Effet du temps de contact	117
B.II.4.3. Modèle des isothermes d'adsorption.....	118
B.II.4.4. Effet du pH du milieu	121
B.II.4.5. Effet de la température	123
B.II.5. Adsorption des dérivés d'acides humiques sur la PANI et le PPY.....	124
B.II.5.1. Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution).....	124
B.II.5.2. Effet du temps de contact	126
B.II.5.3. Modèle des isothermes d'adsorption.....	129
B.II.5.4. Effet du pH du milieu	138
B.II.5.5. Effet de la température	141
B.II.6. Conclusion.....	143
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.II.....	145

Chapitre B.II :

Adsorption des Polluants sur la Polyaniline et le Polypyrrole

B.II.1. Etude de l'adsorption - Conditions d'analyse - Dispositif expérimental

L'objectif de ce chapitre est d'examiner la capacité de nos supports préparés (PANI, PPY) au sein de notre laboratoire (LME), dans le domaine de l'adsorption de plusieurs polluants :

- ✓ Les colorants (Rouge Congo, Indigo Carmine) ;
- ✓ Les métaux (Cr(VI)) ;
- ✓ Les dérivés des acides humiques (acide hemimellitique, trimellitique et pyromellitique) ;
- ✓ Les dérivés des médicaments (salicylate de sodium) ;

Pour optimiser la méthode de rétention de ces différents polluants plusieurs paramètres sont examinés [1] :

- Le temps de contact ;
- La cinétique de rétention ;
- L'influence de la concentration initiale ;
- Les isothermes d'adsorption ;
- L'effet du rapport (solide/liquide) ;
- L'effet du pH du milieu ;
- L'effet de la température.

Conditions d'analyse :

Les déterminations des concentrations résiduelles de chaque substrat sont réalisées par des analyses par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption de chaque polluant après un étalonnage préalable.

Les figures de B.II.1 à B.II.7 représentent les spectres d'absorption des polluants utilisés et le tableau B. II. 1 rassemble les longueurs d'ondes caractéristiques respectives de chaque polluant.

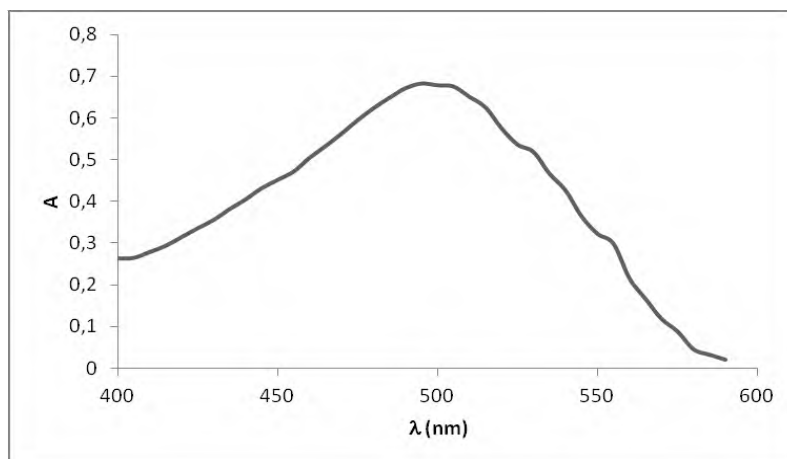


Figure B.II.1 : Spectre d'absorption du Rouge Congo dans le domaine du Visible

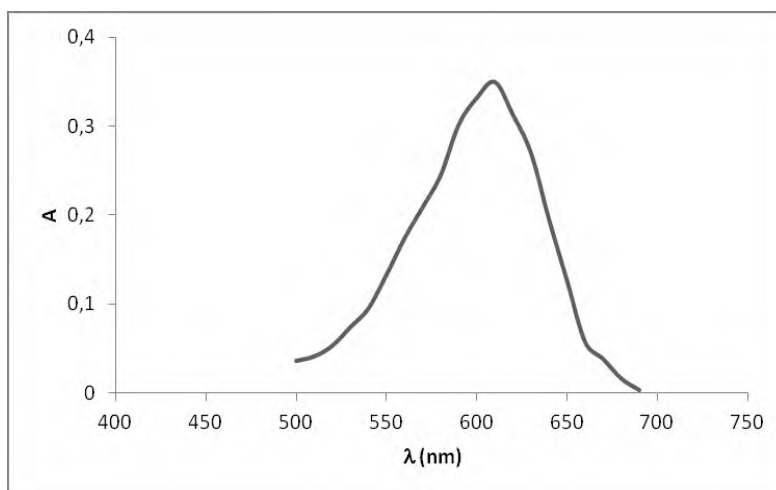


Figure B.II.2 : Spectre d'absorption de l'Indigo Carmine dans le domaine du Visible

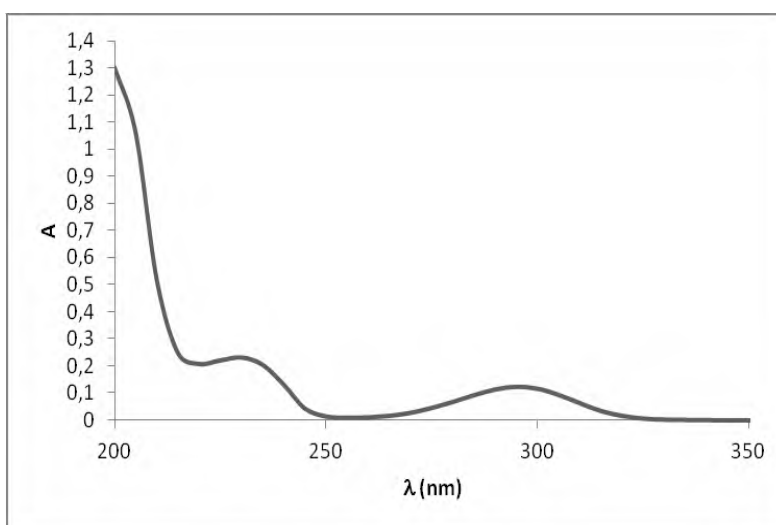


Figure B.II.3 : Spectre d'absorption du salicylate de sodium dans le domaine UV

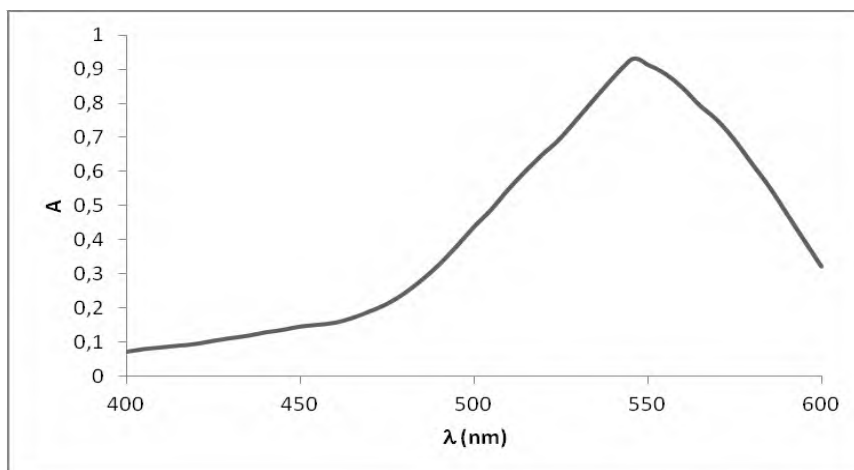


Figure B.II.4 : Spectre d'absorption du complexe de Cr(VI) dans le domaine du Visible

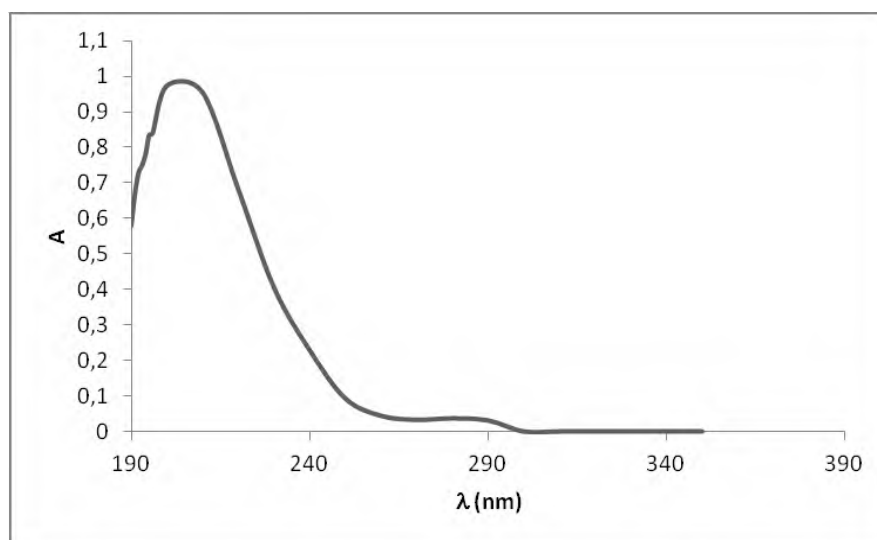


Figure B.II.5 : Spectre d'absorption de l'acide hemimellitique dans le domaine UV.

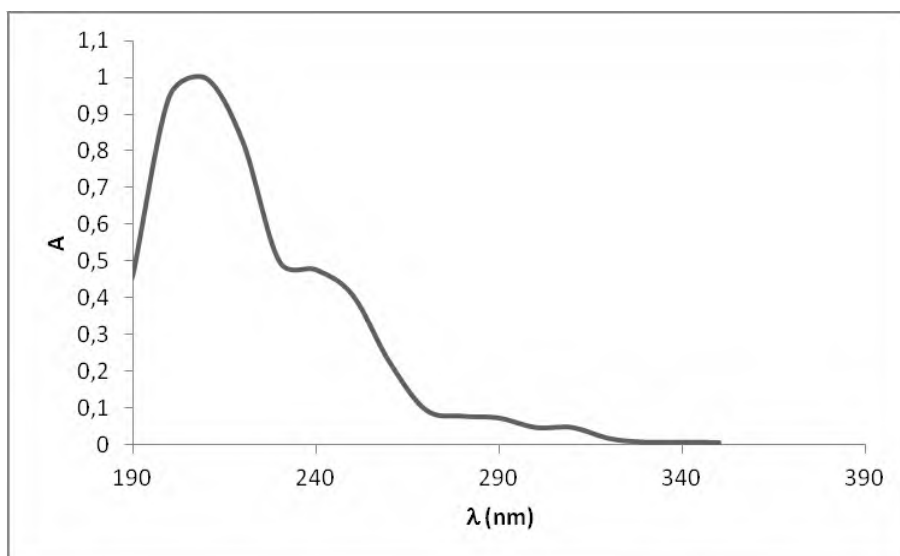


Figure B.II.6 : Spectre d'absorption de l'acide trimimellitique dans le domaine UV.

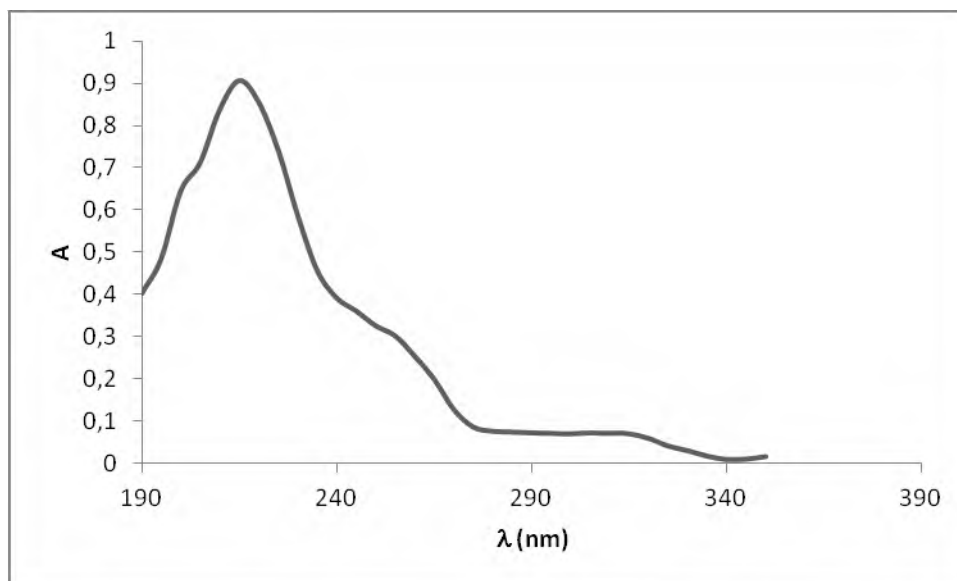


Figure B.II.7 : Spectre d'absorption de l'acide pyromellitique dans le domaine UV.

Tableau B.II.1 : Longueur d'onde maximale d'absorption de chaque polluant.

Polluant	Longueur d'onde maximale d'absorption (nm)
Rouge Congo	495
Indigo Carmine	610
Complexe Cr(VI)	545
Salicylate de sodium	297
Acide hemimellitique	200
Acide trimellitique	210
Acide pyromellitique	215

Dispositif expérimental :

Les essais d'adsorption sont effectués dans des buchers sous agitation à température ambiante (figure B.II.8) pour 150 ml de solution pour chaque polluant. Les mesures sont effectuées à différents temps [5-360 min]. Chaque échantillon est filtré sur un filtre millipore à (0,2 μm) puis analysé par une spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde d'absorption maximale

correspondant à chaque polluant. Enfin, la concentration résiduelle de la solution est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

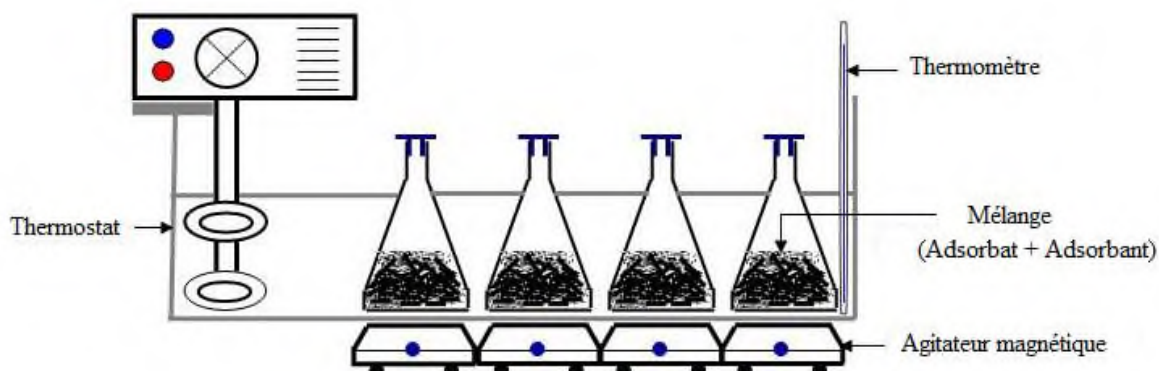


Figure B.II.8 : Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.

B.II.2. Adsorption du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine sur la PANI et le PPY

B.II.2.1. Effet du rapport (masse du support/volume de la solution)

Dans le but d'examiner l'effet du rapport R (masse du support/volume de la solution) sur la rétention du Rouge Congo et l'Indigo Carmine par les deux supports, nous faisons varier la masse de la PANI (0,15 g/l à 1,5 g/l) et du PPY (de 0,15 g/l à 2,5 g/l). Les essais d'extraction, en fonction du rapport ont été réalisés sous les conditions citées dans le tableau B.II.2 :

Tableau B.II.2 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport.

Polluants	Matériaux adsorbants	Vs (ml)	C ₀ (mg/l)	pH _i	Temps (min)	T (°C)
<i>Rouge Congo</i>	PANI	150	20	6,55	45	25
	PPY	150	20	6,55	45	25
<i>Indigo Carmine</i>	PANI	150	10	5	45	25
	PPY	150	10	5	45	25

Les figures B.II.9 et B.II.10 font apparaître l'évolution des rendements d'extraction respectifs du Rouge Congo et Indigo Carmine en fonction du rapport R.

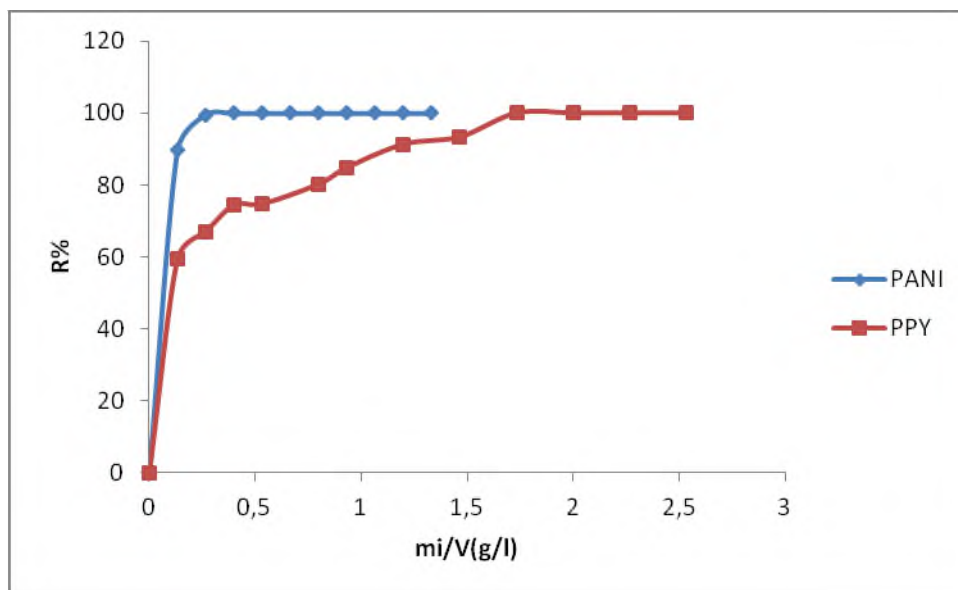


Figure B.II.9 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Rouge Congo par la PANI et le PPY : ($pH_i=6,55$; $C_0=20$ mg/l; $V_s=150$ ml, $T=25$ °C).

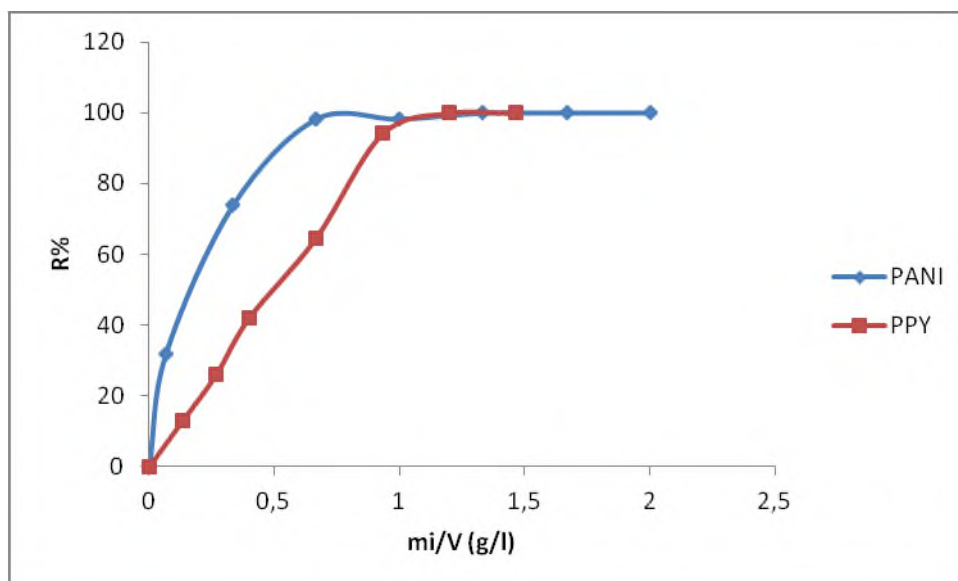


Figure B.II.10 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY : ($pH_i=5$; $C_0=10$ mg/l; $V=150$ ml, $T=25$ °C).

L'examen de ces résultats permet de conclure que pour le Rouge Congo, le rendement augmente pour atteindre un palier de 100 % pour des valeurs de $R = 0.5$ g/l pour la PANI et 2 g/l pour le PPY. Alors que pour l'indigo Carmine, 0,66 g/l pour La PANI et 0,93 g/l pour le PPY sont nécessaire pour atteindre 100 % de rendement de rétention.

B.II.2.2.Effet du temps de contact.

Afin de déterminer le temps qui correspond à l'équilibre ou bien à l'état de saturation du support par le substrat dans le cas deux colorants sur la PANI et le PPY, une étude en fonction du temps [5-360] min est réalisée en maintenant les autres paramètres constants (tableau B.II.3). Les figures B.II.11 et B.II.12 montrent la quantité de chaque polluant adsorbée par la PANI et le PPY en fonction du temps.

Tableau. B.II.3 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact

Polluants	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	pH _i	T (°C)
Rouge Congo	PANI	0,5	20	6,55	25
	PPY	2	20	6,55	25
Indigo Carmine	PANI	0,66	10	5	25
	PPY	0,93	10	5	25

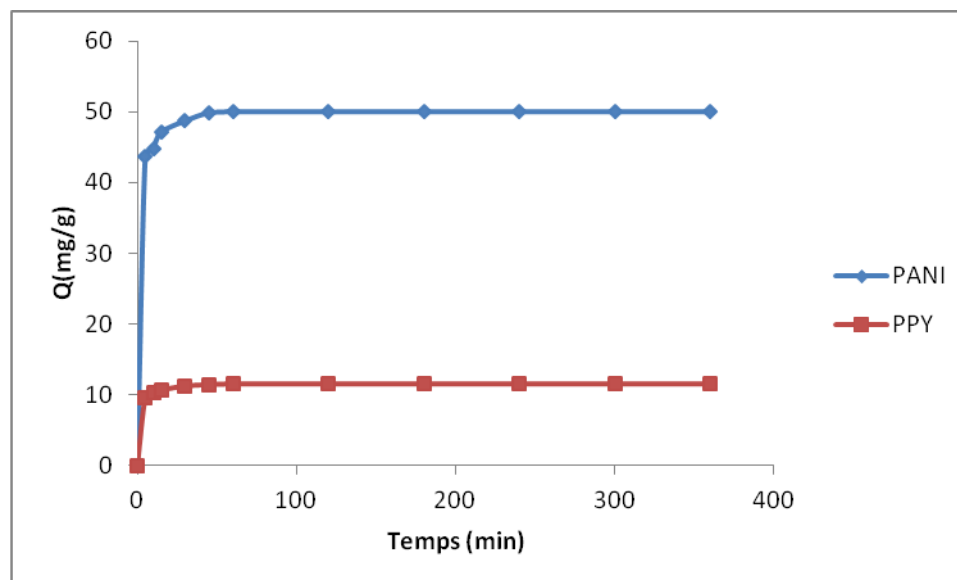


Figure B.II.11 : Effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du Rouge Congo par la PANI et le PPY : ($R=0,5\text{ g/l}$; $R=2\text{ g/l}$; $\text{pH}_i=6,55$; $C_0=20\text{ mg/l}$; $T=25^\circ\text{C}$).

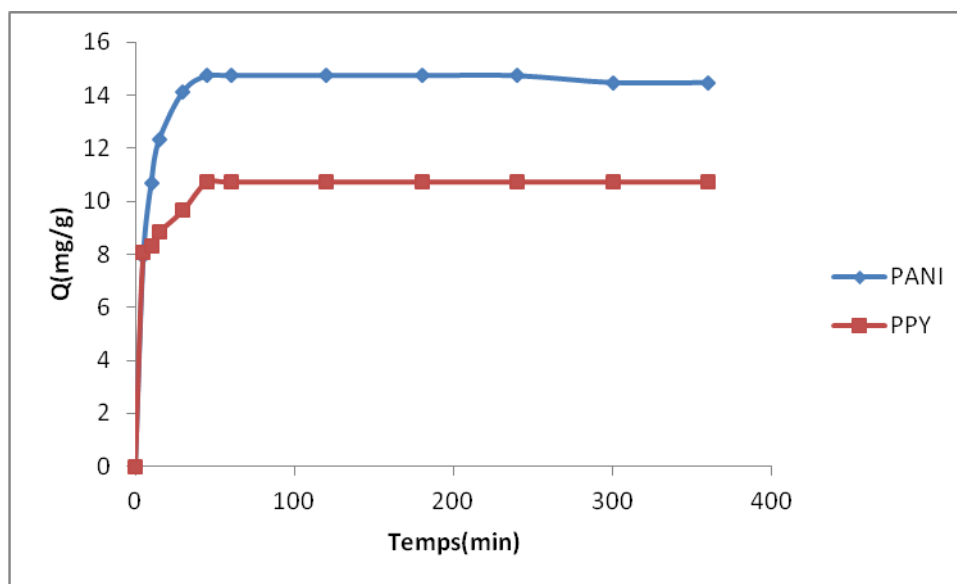


Figure B.II.12 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'Indigo Carmine par la PANI et PPY : ($R=0,66$ g/l ; $R=0,93$ g/l) ; $pH_i=5$; $C_0=10$ mg/l ; $T=25^\circ\text{C}$).

L'étude de la quantité adsorbée du Rouge Congo et l'Indigo Carmine à différents temps montre que l'adsorption se fait en deux étapes :

- ❖ La première étape concerne une rétention rapide des molécules situées au voisinage de la surface du support et correspond à une diffusion dans le film de la solution et les particules de l'adsorbant.
- ❖ La deuxième étape est lente et correspond à la diffusion des particules d'adsorbat vers les sites d'adsorption. L'équilibre est atteint après 45 min pour les deux colorants.

Les valeurs expérimentales des constantes cinétiques, coefficients de corrélation et capacité d'adsorption à l'équilibre de la modélisation sont consignées dans le tableau B.II.4.

L'analyse de ces résultats basée sur les valeurs des coefficients de corrélation montre que c'est l'équation du pseudo deuxième ordre qui semble la mieux adaptée quelque soit le colorant. Les valeurs de q_e pour chaque substrat sur les deux supports (Rouge Congo (PANI=50 mg/g ; PPY=11,53 mg/g), Indigo Carmine (PANI=14,74 mg/g ; PPY=10,71 mg/g), coïncident avec les valeurs calculées Rouge Congo (PANI=52,63 mg/g ; PPY=11,76 mg/g), Indigo Carmine (PANI=16,94 mg/g ; PPY=10,20 mg/g).

Tableau B.II.4 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le Rouge Congo sur la PANI et le PPY.

Polluants	Matériaux adsorbants	Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
		$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
Rouge Congo	PANI	0,089	11,85	0,962	0,016	52,63	0,999
	PPY	0,071	2,58	0,998	0,064	11,76	0,999
Indigo Carmine	PANI	0,096	10,72	0,999	0,001	16,94	0,999
	PPY	0,037	3,31	0,992	0,049	10,20	0,998

B.II.2.3. Modèle des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des différents colorants par les deux supports ont été effectuées dans une série de béchers pour différentes concentrations initiales (20-300) mg/l pour le Rouge Congo sur les deux supports et (10-450) mg/l pour l'Indigo Carmine, en gardant les autres paramètres constants (tableau B.II.5).

Tableau. B.II.5 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes

Polluants	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
Rouge Congo	PANI	0,5	45	6,55	25
	PPY	2	45	6,55	25
Indigo Carmine	PANI	0,66	45	5	25
	PPY	0,93	45	5	25

La figure B.II.13 et la figure B.II.14 montrent respectivement les isothermes d'adsorption obtenues du Rouge Congo et l'Indigo Carmine.

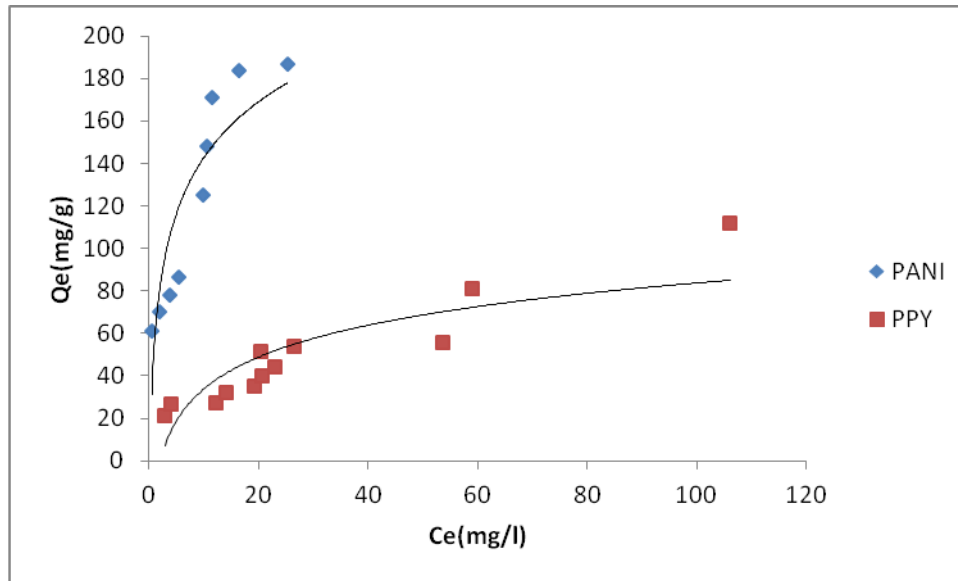


Figure B.II.13 : Isothermes d'adsorption du Rouge Congo

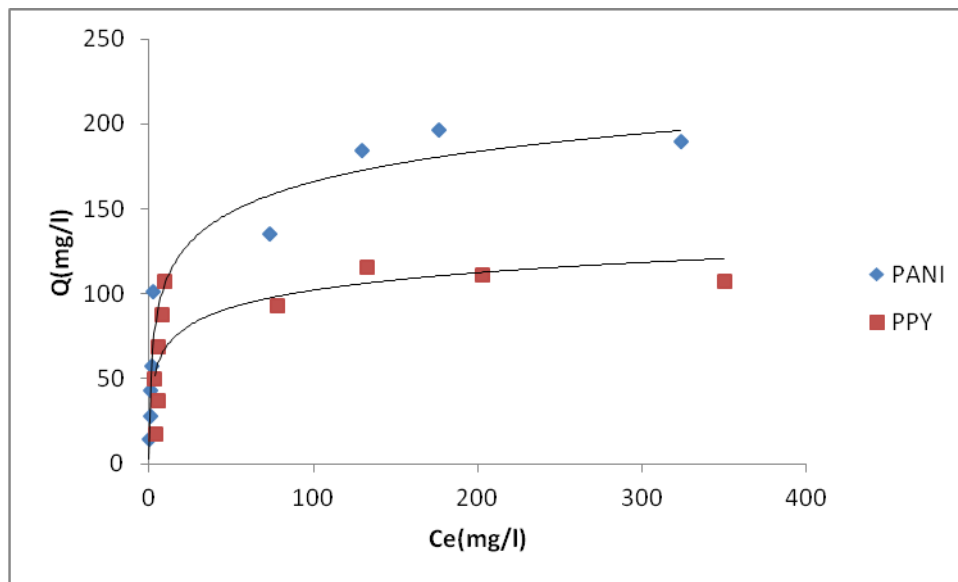


Figure B.II.14 : Isothermes d'adsorption de l'Indigo Carmine

Les tracés des quatre modèles d'isothermes, Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisés d'adsorption du Rouge Congo sur les deux supports mentionnés ci-dessus sont présentés dans les figures B.II.(15, 16, 17, 18) pour Rouge Congo et B.II.(19, 20, 21, 22) Pour Indigo Carmine.

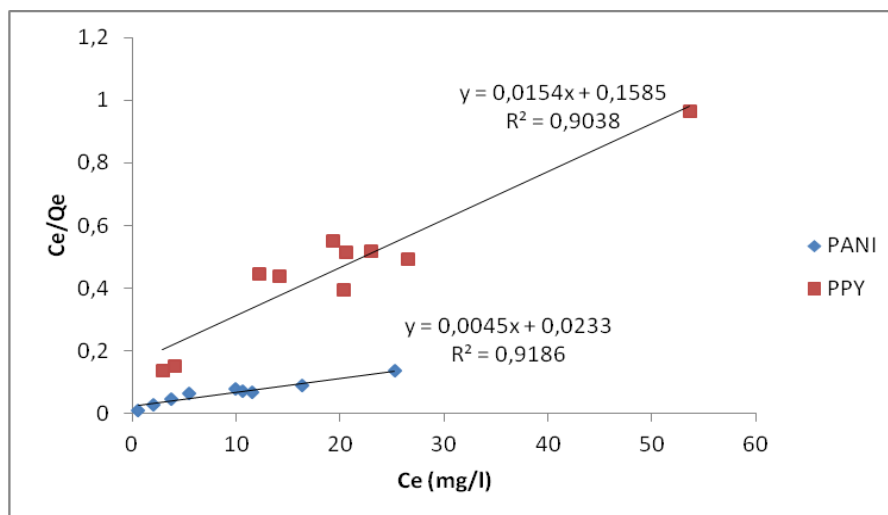


Figure B.II.15 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Rouge Congo.

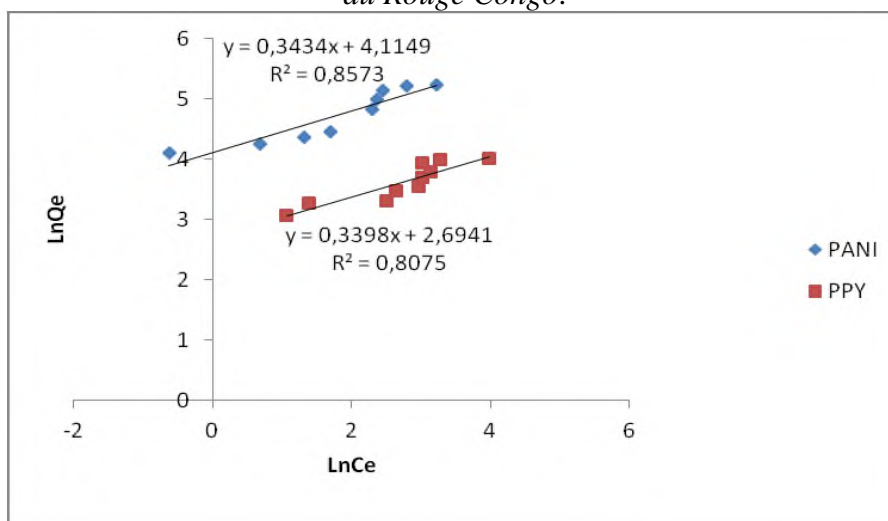


Figure B.II.16 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Rouge Congo.

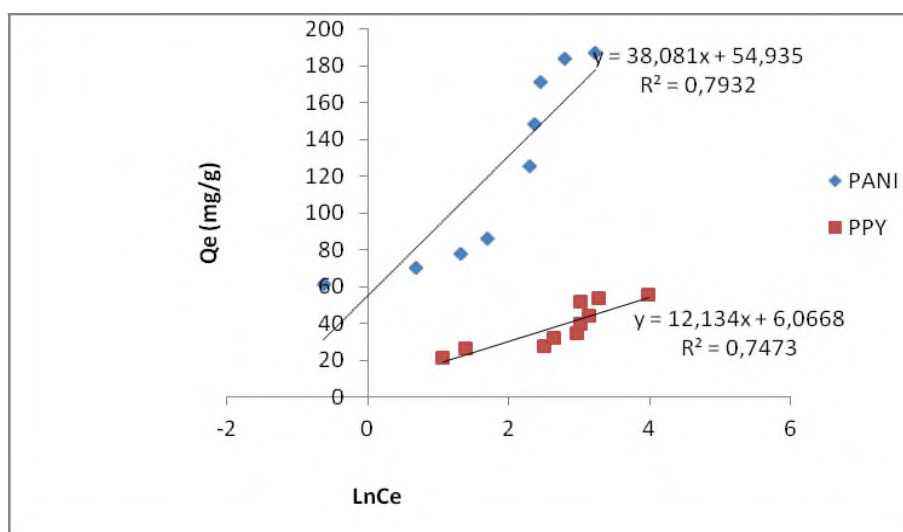


Figure B.II.17 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du Rouge Congo.

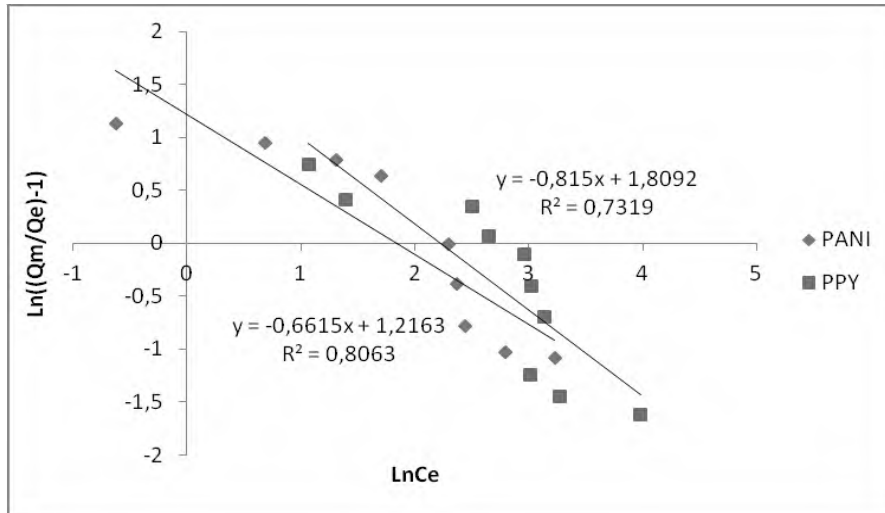


Figure B.II.18 : Forme linéaire du modèle Généralisés de l'adsorption du Rouge Congo.

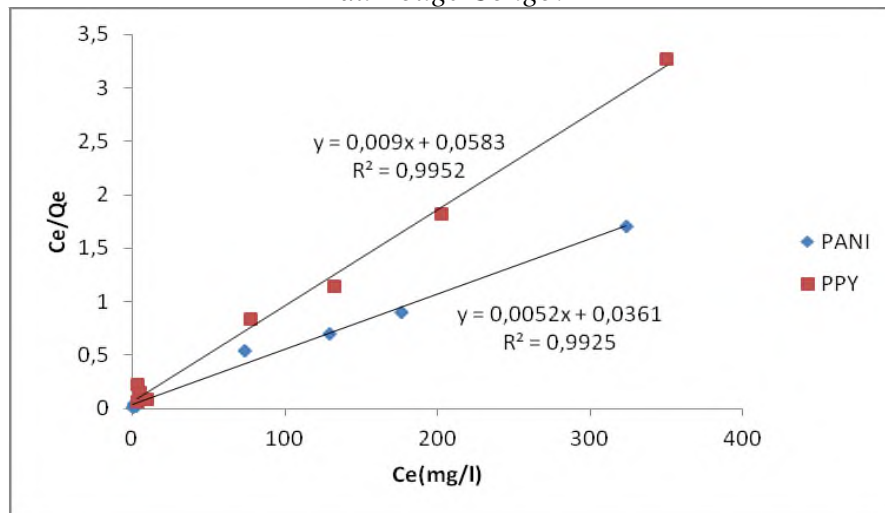


Figure B.II.19 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'Indigo Carmine.

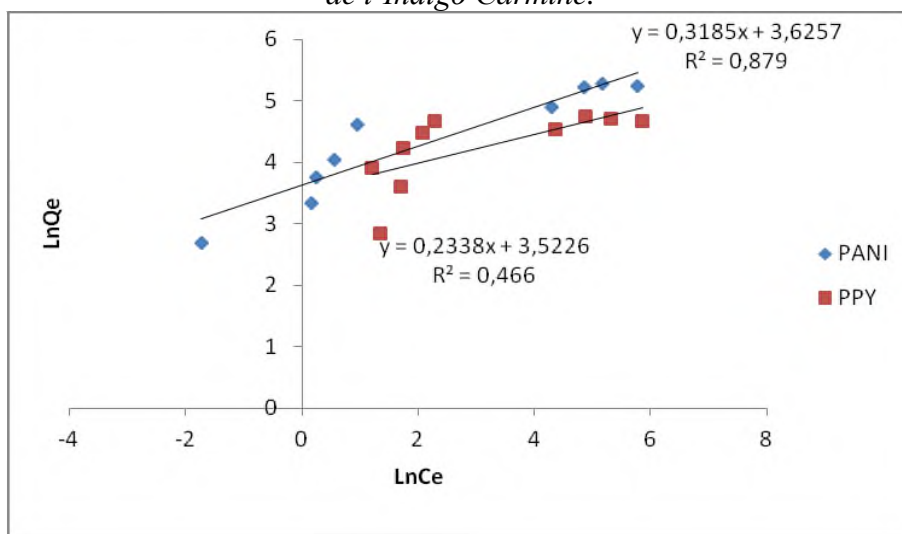


Figure B.II.20 : Forme linéaire du modèle de Frenlich de l'adsorption de l'Indigo Carmine

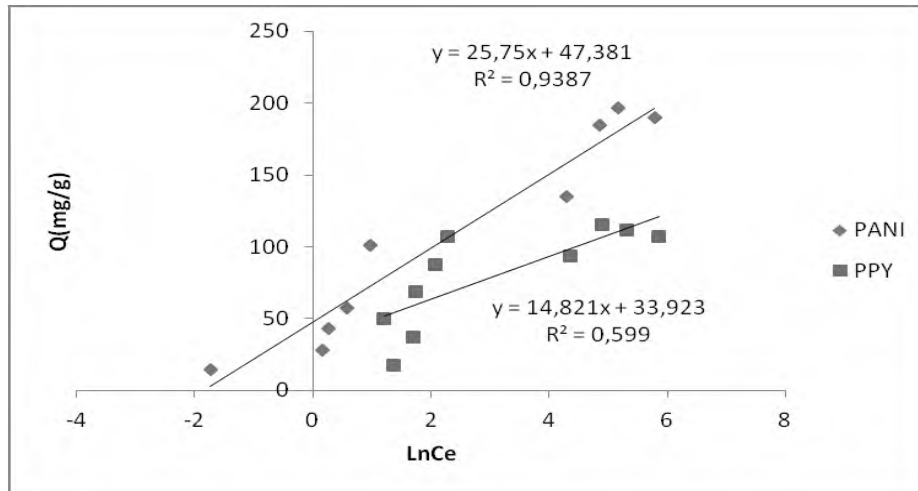


Figure B.II.21 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'Indigo Carmine

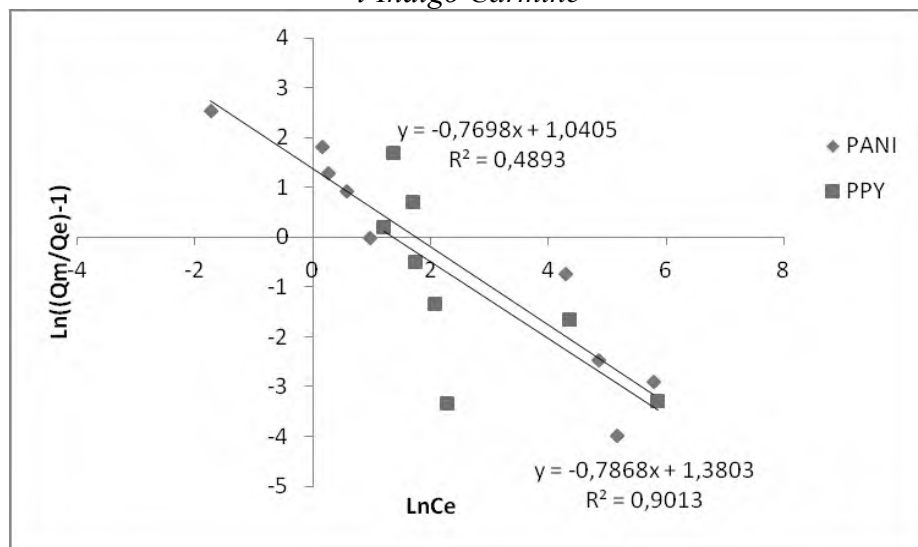


Figure B.II.22 : Forme linéaire du modèle de Généralisé de l'adsorption de l'Indigo Carmine

Les tableaux B.II.6 et B.II.7 rassemblent les paramètres de différentes isothermes respectives du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine.

La comparaison des coefficients de corrélation permet de conclure que la rétention du Rouge Congo et l'Indigo Carmine sur les deux supports suit une adsorption indépendante des sites voisins, comme on l'a déjà mentionné dans la partie bibliographique, pour l'isotherme de Langmuir avec des coefficients de corrélation compris entre (0,903-0,918) pour Rouge Congo et (0,992-0,995) pour l'Indigo Carmine. Ce qui indique que l'adsorption de ces substrats sur la PANI et le PPY se fait de manière homogène et en monocouche.

Tableau B. II. 6 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Frenlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Rouge Congo sur la PANI et le PPY.

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	250	66,66
	K_L	0,173	0,094
	R^2	0,918	0,903
	r_L	0,054-0,187	0,034-0,210
Frenlich	K_f	61,190	14,790
	n	2,915	2,949
	R^2	0,857	0,807
Temkin	B	38,08	12,13
	K_T	4,231	1,648
	R^2	0,793	0,747
Généralisés	K	3,373	6,104
	n_b	0,661	0,815
	R^2	0,806	0,731

Tableau B. II. 7 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption de l'Indigo Carmine sur la PANI et le PPY.

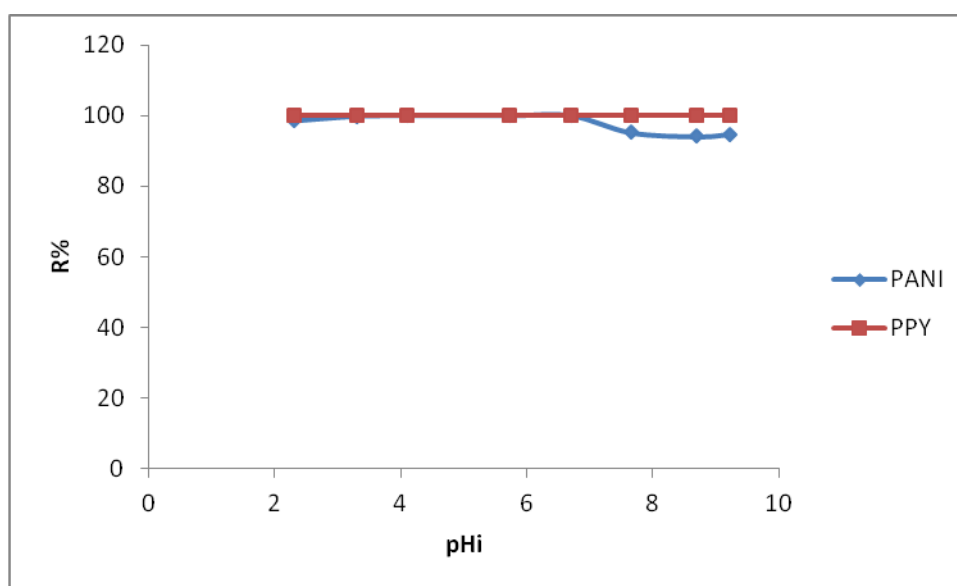
Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	200	111,11
	K_L	0,138	0,155
	R^2	0,992	0,995
	r_L	0,015-0,420	0,014-0,243
Freundlich	K_f	37,524	33,852
	n	3,144	4,291
	R^2	0,879	0,466
Temkin	B	25,75	14,82
	K_T	6,296	9,863
	R^2	0,938	0,599
Généralisés	K	3,974	2,829
	n_b	0,786	0,769
	R^2	0,901	0,489

B.II.2.4.Effet du pH du milieu

L'influence du pH sur le rendement d'extraction du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY est examinée en faisant varier le pH [2-10] tout en gardant les autres facteurs constants (tableau B.II.8). Les figures (B.II.23) et (B.II.24) représentent l'effet du pH sur la rétention des deux polluants. L'analyse de ces figures permet de déduire que le rendement d'extraction reste voisin de 100% quel que soit le domaine de pH du milieu pour les deux supports. Le pH n'a donc pas d'influence significative sur le phénomène d'adsorption des ces colorants.

Tableau. B.II.8 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu.

Polluants	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	T (°C)
Rouge Congo	PANI	0,50	20	45	25
	PPY	2,00	20	45	25
Indigo Carmine	PANI	0,66	10	45	25
	PPY	0,93	10	45	25

**Figure B.II.23 :** Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo : C₀=20 mg/l ; t=45 min ; T=25°C ; R=0,5 g/l pour PANI et 2 g/l pour PPY.

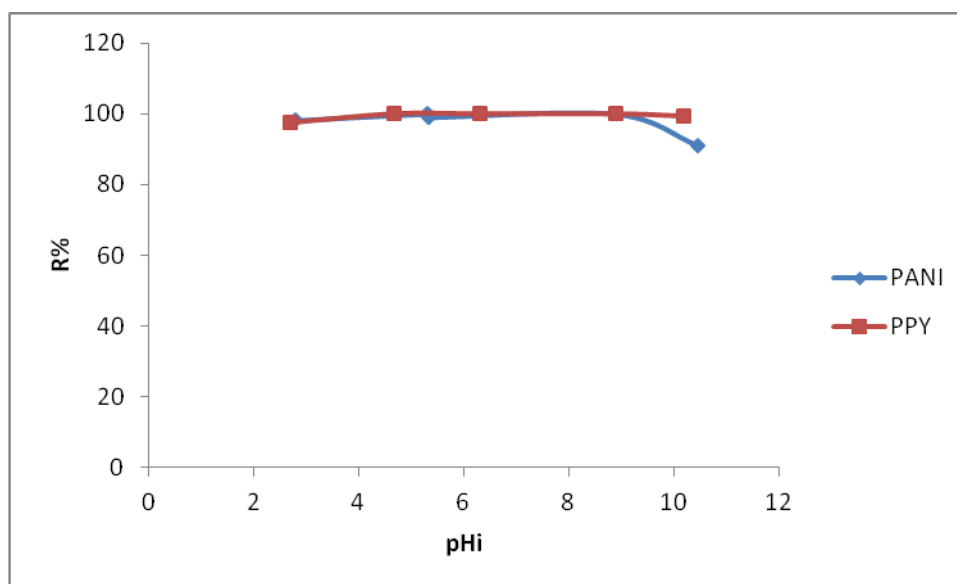


Figure B.II.24 : Effet du pH sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY; $C_0=10$ mg/l; $t=45$ min ; $T=25$ °C ; $R=0,66$ g/l pour PANI et $0,93$ g/l pour PPY.

B.II.2.5.Effet de la température

Les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de température sur l'adsorption de chaque colorant sont consignées dans le tableau B.II.9.

Tableau B.II.9 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température.

Polluants	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C_0 (mg/l)	t (min)	pHi
Rouge Congo	PANI	0,50	20	45	6,55
	PPY	2,00	20	45	6,55
Indigo Carmine	PANI	0,66	10	45	5,00
	PPY	0,93	10	45	5,00

Les figures (B.II.25 et B.II.26) représentent l'effet de la température sur la rétention du Rouge Congo et de l'Indigo Carmine. Nous constatons que la variation de la température n'a pratiquement aucune influence sur le rendement de l'adsorption pour les deux colorants quelque soit le support dans le domaine de température étudié (25°C – 45°C).

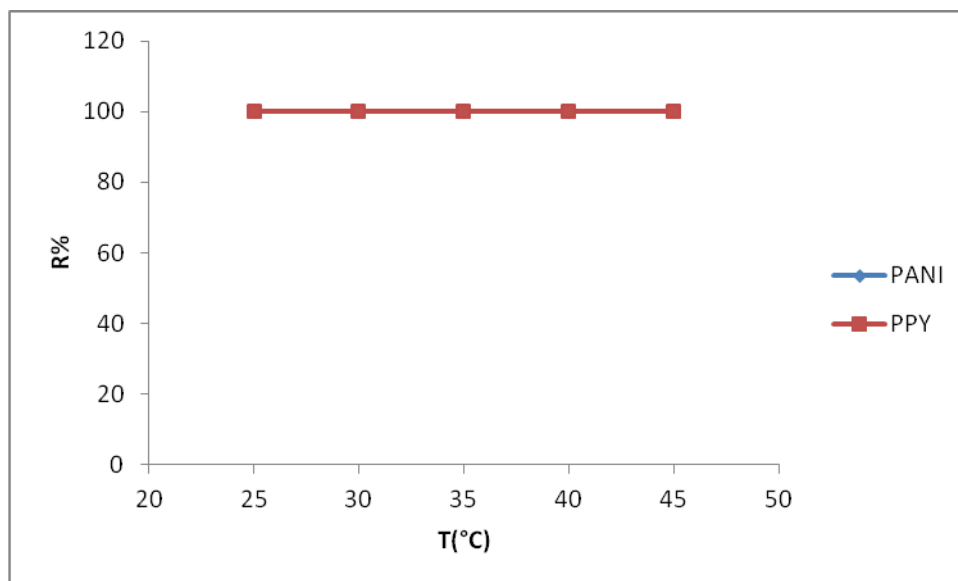


Figure B.II.25 : Effet de la température sur la rétention du Rouge Congo par la PANI et le PPY : $C_0=20$ mg/l ; $t= 45$ min ; $pH=6,55$; $R=0,5$ g/l pour PANI et 2 g/l pour PPY.

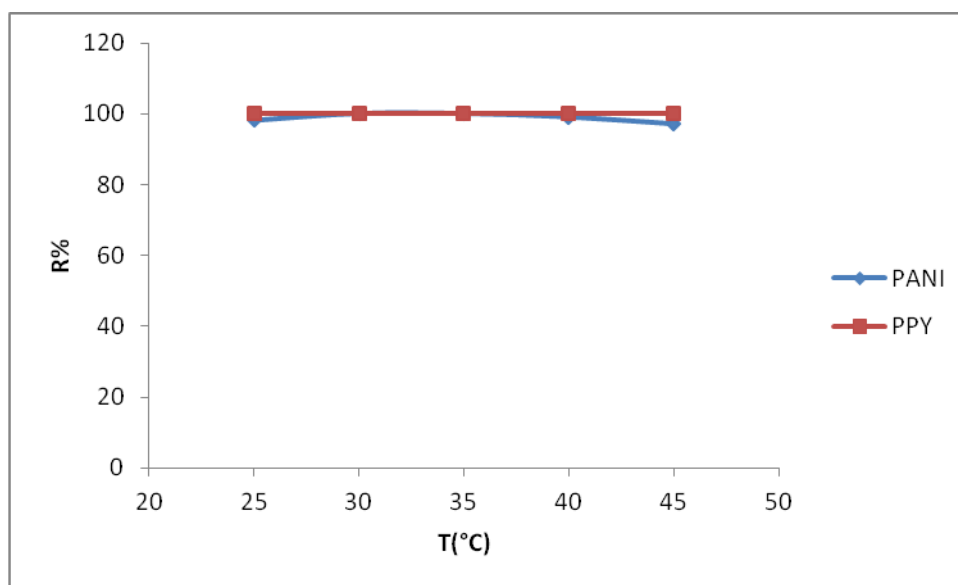


Figure B.II.26 : Effet de la température sur la rétention de l'Indigo Carmine par la PANI et le PPY; $C_0=10$ mg/l; $t= 45$ min ; $pH=5$; $R=0,66$ g/l pour PANI et 0,93 g/l pour PPY.

B.II.3. Adsorption du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY

B.II.3.1. Effet de la masse du support (masse du support/volume de la solution)

L'effet du rapport (masse du support/volume de la solution) a été examiné en faisant varier la masse des deux supports dans les conditions expérimentales suivantes (tableau B.II.10).

La figure B.II.27 fait apparaître le rendement d'adsorption du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY en fonction du rapport (masse du support/volume de la solution).

Tableau. B.II.10 : Conditions expérimentales du salicylate de sodium pour l'étude de l'effet du rapport.

Polluant	Matériaux adsorbants	Vs (ml)	C ₀ (mg/l)	pH _i	Temps (min)	T (°C)
Salicylate de sodium	PANI	150	10	4,62	60	25
	PPY	150	10	4,62	60	25

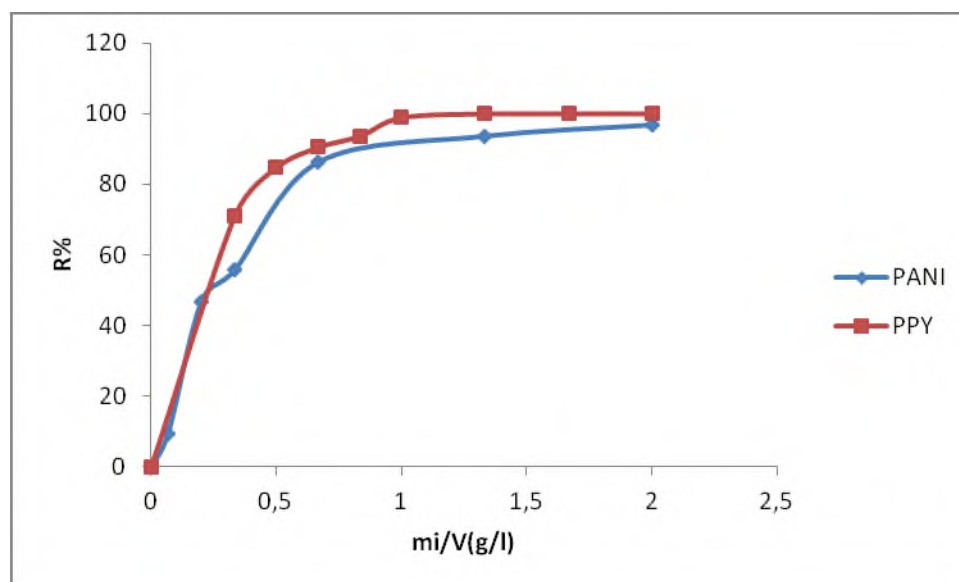


Figure B.II.27 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du salicylate de sodium par la PANI et le PPY : pH_i=4,62 ; C₀=10mg/l; V=150 ml, T=25 °C.

D'après les courbes de la figure B.II.27, nous constatons une augmentation de la rétention avec l'augmentation du rapport pour donner un palier pour des valeurs du rapport supérieur à 0,66g/l pour PANI et 1 g/l pour le PPY. Nous pouvons aussi constater que comme dans le cas des colorants, le salicylate de sodium est retenu avec des rendements de 100 %.

B.II.3.2.Effet du temps de contact

La figure B.II.28 présente le suivi de la quantité adsorbée du salicylate de sodium par les deux supports en fonction du temps dans les conditions opératoires du tableau B.II.11.

Tableau. B.II.11 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du salicylate de sodium.

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	pH _i	T (°C)
Salicylate de sodium	PANI	0,66	10	4,62	25
	PPY	1	10	4,62	25

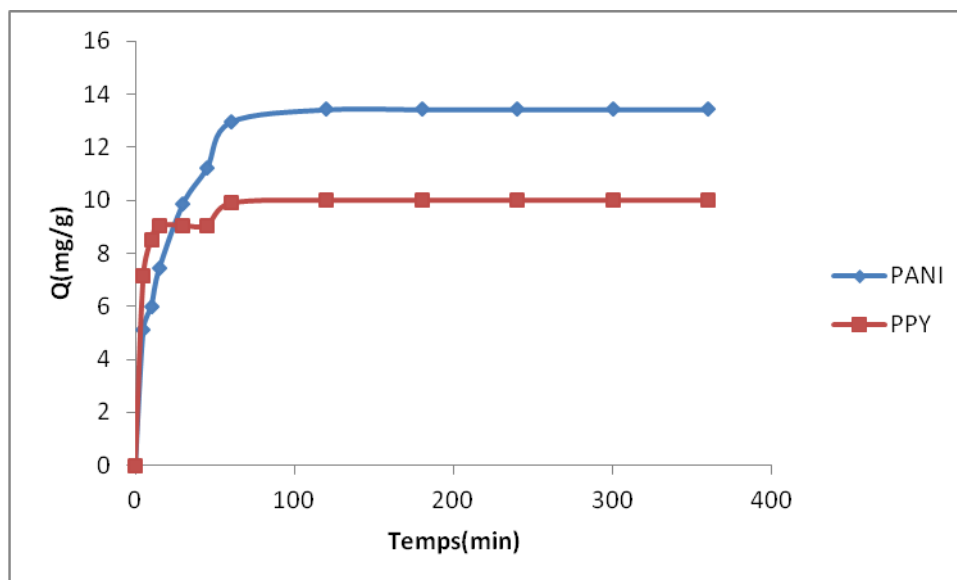


Figure B.II. 28 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée du salicylate de sodium par la PANI et le PPY : (R = 0,66 g/l ; R = 1 g/l) ; pH_i = 4, 62 ; C₀ = 10 mg/l ; T = 25 °C)

D'après la figure ci-dessus le temps de contact d'équilibre optimal est de l'ordre d'une heure pour les deux supports. Ainsi, le polluant s'adsorbe de la même manière sur la PANI et que sur le PPY. En outre, comme dans le cas des colorants, l'adsorption s'effectue en deux étapes ; la première est rapide mais la deuxième est lente. Pour la modélisation de la cinétique le tableau B.II.12 présente les paramètres du pseudo premier ordre et du deuxième ordre.

Tableau B.II.12 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le salicylate de sodium sur la PANI et le PPY.

		Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
Polluant	Matériaux absorbants	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
Salicylate de sodium	PANI	0,048	12,49	0,930	0,004	15,38	0,981
	PPY	0,044	2,88	0,749	0,047	10,00	0,995

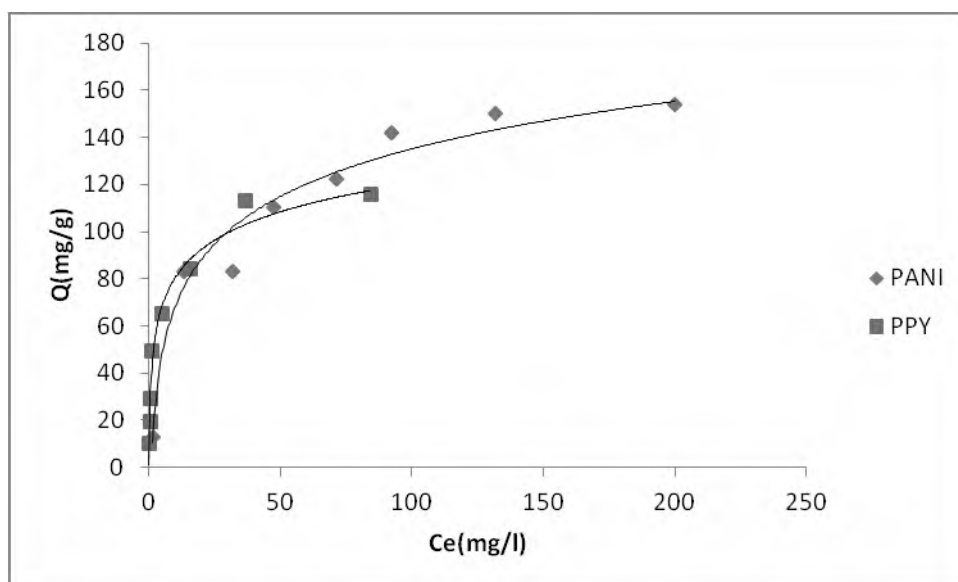
D'après les paramètres cinétiques présentés dans le tableau B.II.12 on constate que le modèle irréversible du second ordre donne des résultats satisfaisants pour les deux supports [2]. Les valeurs de q_e du salicylate de sodium sur les deux supports (PANI= 13,42 mg/g ; PPY=10 mg/g) sont très proches des valeurs calculées (PANI=15,38 mg/g ; PPY=10 mg/g).

B.II.3.3. Modèles des isothermes d'adsorption

La figure B.II.29 représente les quantités adsorbées du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY en fonction de la concentration (10-300) mg/l en gardant les autres paramètres fixes (tableau B.II.13).

Tableau. B.II.13 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
<i>Salicylate de sodium</i>	PANI	0,66	60	4,62	25
	PPY	1,00	60	4,62	25

**Figure B.II.29** : Isothermes d'adsorption obtenues du salicylate de sodium

Sur les figures B.II. (30, 31, 32 et 33) nous avons présenté les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisés pour le salicylate de sodium adsorbé respectivement sur la PANI et le PPY.

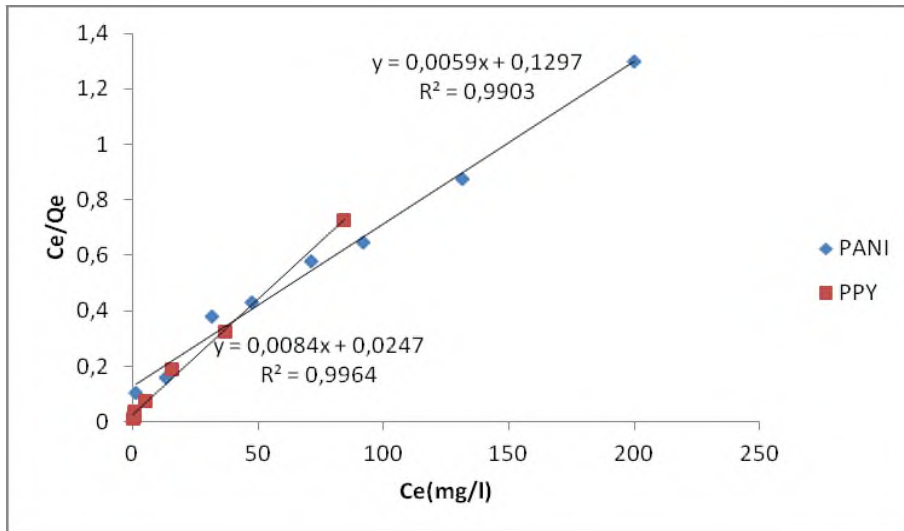


Figure B.II.30 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du salicylate de sodium.

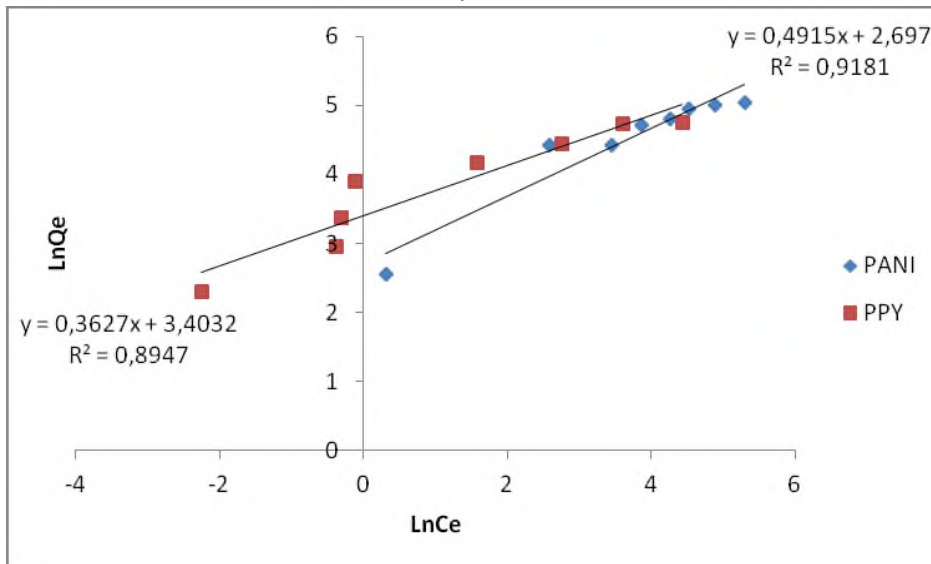


Figure B.II.31 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du salicylate de sodium.

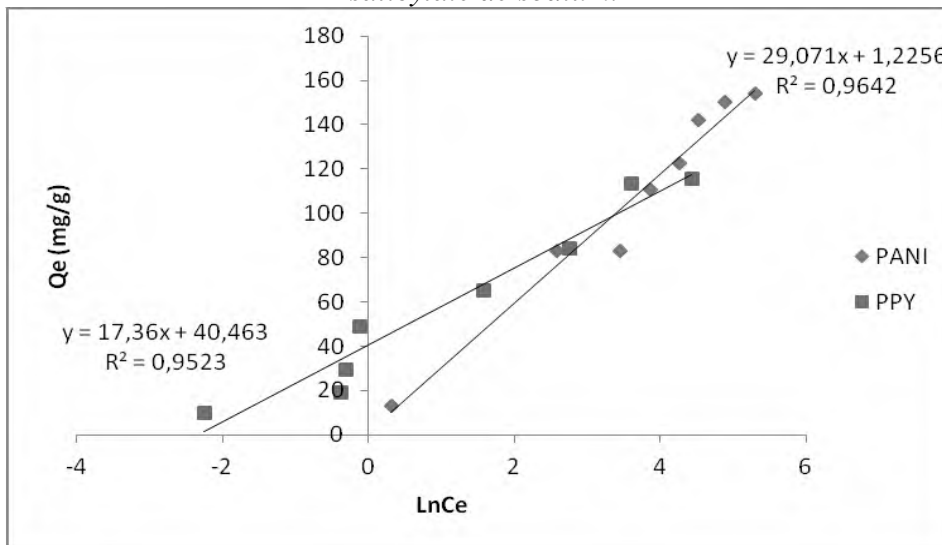


Figure B.II.32 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du salicylate de sodium.

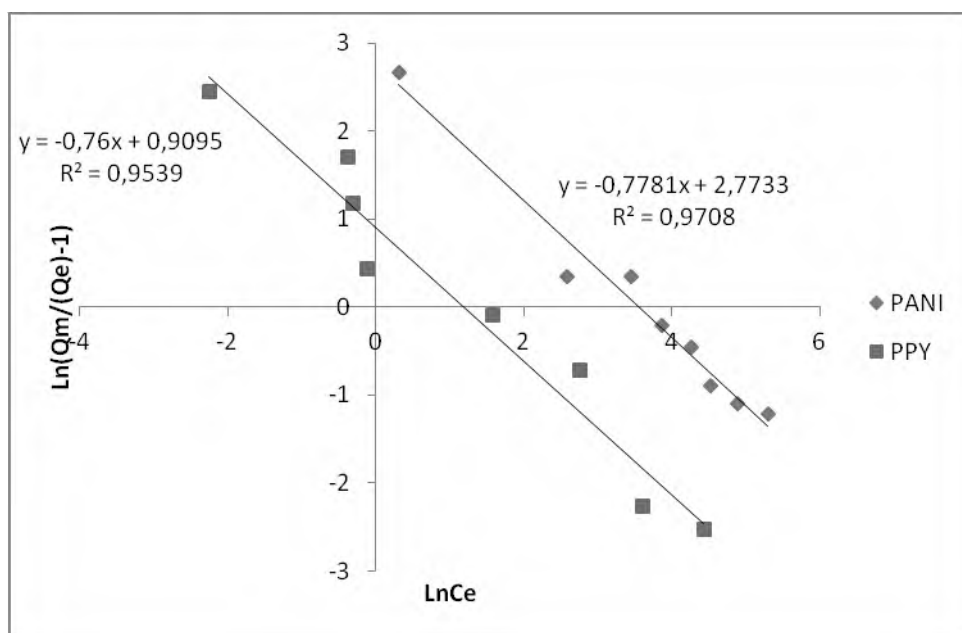


Figure B.II.33 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption du salicylate de sodium.

Les paramètres des différentes isothermes obtenus à partir des figures sont consignés dans le tableau B.II.14

Tableau B.II.14 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Frenlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Salicylate de sodium sur la PANI et le PPY

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	200	125
	K_L	0,038	0,333
	R^2	0,990	0,996
	r_L	0,080-0,724	0,014-0,230
Frenlich	K_f	14,835	30,054
	n	2,036	2,762
	R^2	0,918	0,894
Temkin	B	29,070	17,360
	K_T	1,043	10,284
	R^2	0,964	0,952
Généralisés	K	16,006	2,481
	n_b	0,778	0,760
	R^2	0,970	0,953

Le tracé de quatre isothermes et les résultats du tableau montrent que l'adsorption du salicylate de sodium est décrite selon le modèle de l'isotherme de Langmuir. Les coefficients de corrélation sont compris entre 0,990 et 0,996 pour les deux matériaux. Ces résultats traduisent la répartition des sites d'adsorption d'une manière homogène.

B.II.3.4.Effet du pH du milieu

Le suivi de l'effet du pH sur la rétention du salicylate de sodium sur les deux supports a été réalisé dans les conditions du tableau B.II.15. Les résultats sont représentés dans la figure B.II.34. L'examen de ces courbes montre que le pH n'a pas d'effet sur l'adsorption quelque soit la nature du support dans le milieu acide. Par contre, dans la zone basique on constate une légère diminution due à l'augmentation de la concentration des ions OH^- au voisinage de la surface de chaque support.

Tableau. B.II.15 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du salicylate de sodium.

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	T (°C)
<i>Salicylate de sodium</i>	PANI	0,66	10	60	25
	PPY	1,00	10	60	25

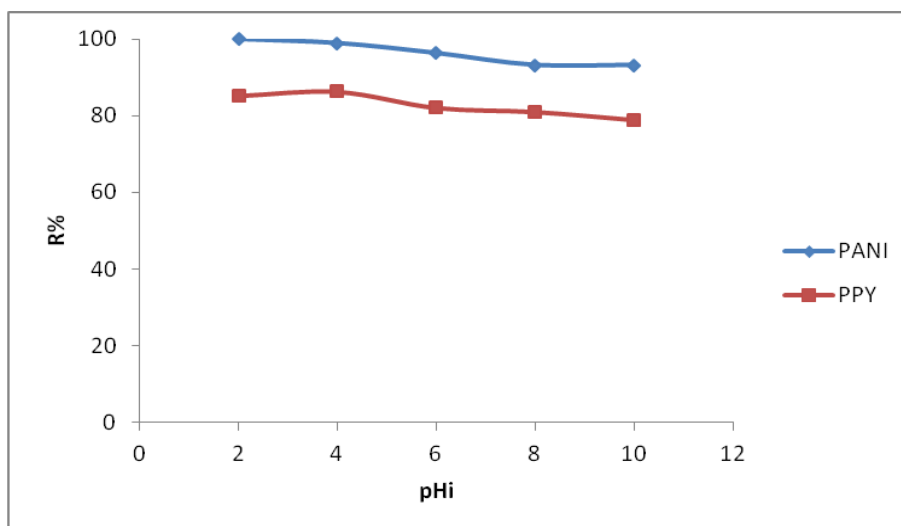


Figure B.II.34 : Effet du pH sur la rétention du salicylate de sodium par la PANI et le PPY; C₀=10 mg/l; t= 60 min ; T=25 °C ; R=0,66 g/l pour PANI et 1 g/l pour PPY.

B.II.3.5.Effet de la température

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du salicylate de sodium selon les conditions expérimentales du tableau B. II. 16 permet de tracer les courbes de la figure B. II. 35. Ces courbes montrent que l'augmentation de la température n'a aucun effet sur la rétention du salicylate de sodium sur la PANI et le PPY.

Tableau. B. II. 16 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du salicylate de sodium.

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	pH _i
Salicylate de sodim	PANI	0,66	10	60	4,62
	PPY	1,00	10	60	4,62

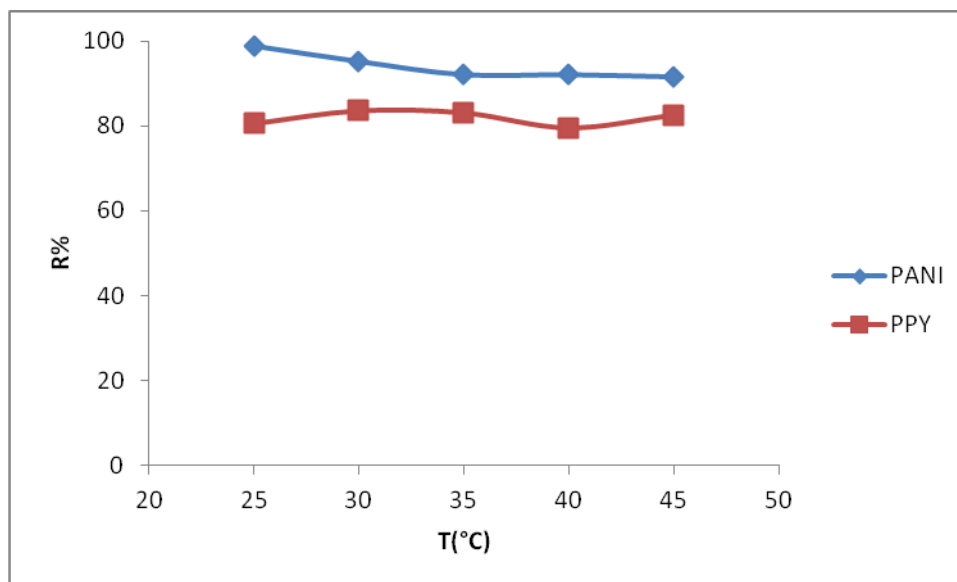


Figure B. II. 35 : Effet de la température sur la rétention du Salicylate de sodium par la PANI et le PPY : C₀=10 mg/l ; t= 60 min ; pH=4,62 ; R=0,66 g/l pour PANI et 1 g/l pour PPY.

B.II.4. Adsorption du chrome (VI) sur la PANI et le PPY

B.II.4.1. Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution)

Les conditions opératoires de l'examen de l'effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution) sur l'adsorption du Cr (VI) consignées dans le tableau B.II.17 permettent de donner les résultats illustrés par la figure B.II.36. Nous constatons que l'augmentation de ce paramètre influe positivement sur le rendement du processus d'adsorption, cela est dû à la grande disponibilité de la surface. Le rapport minimal qui induit à un taux d'élimination maximum de Cr(VI) 1 g/l pour la PANI et 1,5 g/l pour le PPY.

Tableau. B.II.17 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport R sur l'adsorption du Cr (VI).

Polluant	Matériaux adsorbants	Vs (ml)	C ₀ (mg/l)	pH _i	Temps (min)	T (°C)
Cr (VI)	PANI	150	50	5	45	25
	PPY	150	50	5	30	25

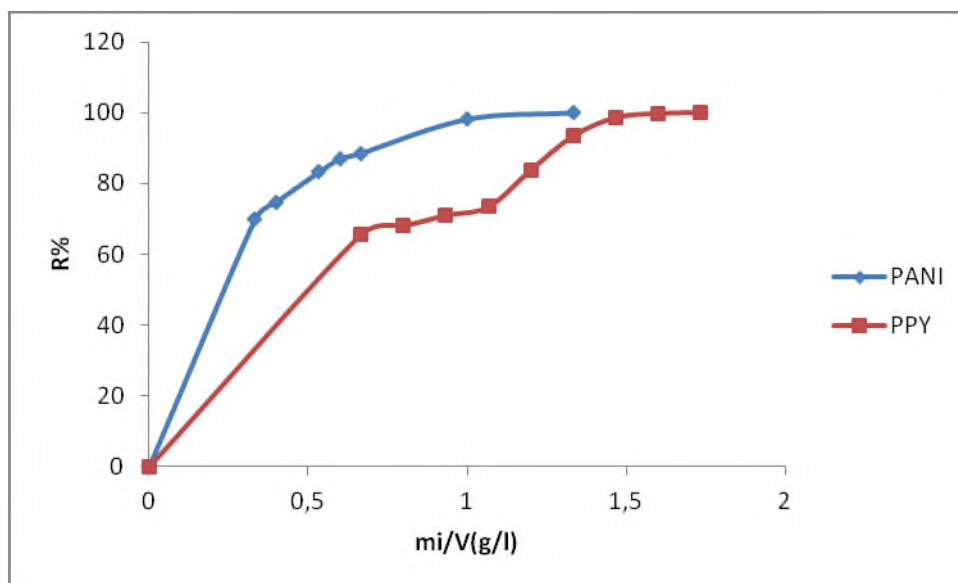


Figure B.II.36 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : pH_i=5 ; C₀=50mg/l; V=150 ml, T=25 °C.

B.II.4.2.Effet du temps de contact

La figure B.II.37 montre l'effet du temps de contact sur la quantité adsorbée du Cr(VI) sur les deux supports PANI et le PPY à partir des conditions opératoires du tableau B.II.18.

Tableau. B.II.18 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI).

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	pH _i	T (°C)
Cr (VI)	PANI	1,00	50	5,00	25
	PPY	1,50	50	5,00	25

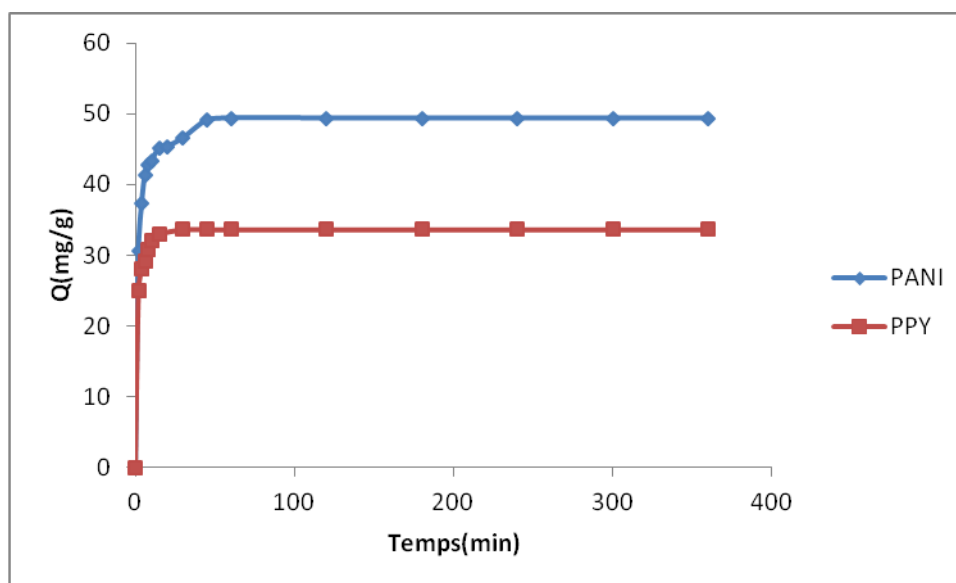


Figure B.II.37 : Effet du temps de contact sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : ($R = 1 \text{ g/l}$; $R = 1,5 \text{ g/l}$) ; $\text{pH}_i = 5$; $C_0 = 50 \text{ mg/l}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Le suivi de la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps permet de constater que la quantité adsorbée par la PANI est plus grande que celle adsorbée par le PPY. Les temps d'équilibre d'adsorption du Cr(VI) sont 45min pour la rétention sur la PANI et 30 min pour la rétention sur le PPY.

La modélisation de la cinétique des systèmes étudiés est illustrée par le tableau B.II.19.

Tableau B.II.19 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour le Cr (VI) sur la PANI et le PPY.

		Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
Polluant	Matériaux adsorbants	$K_1(\text{min}^{-1})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2	$K_2(\text{g/mg.min})$	$q_e(\text{mg/g})$	R^2
Cr (VI)	PANI	0,080	16,23	0,921	0,013	50	0,999
	PPY	0,206	13,51	0,989	0,028	35,71	0,999

D'après l'analyse des résultats du tableau B.II.19, on constate que le modèle du pseudo premier ordre n'est pas applicable pour la rétention du Cr(VI) sur PANI et PPY. Les valeurs des coefficients de corrélations et les valeurs de q_e pour la rétention du Cr(VI) sur les deux supports Cr(VI) (PANI = 49,40 mg/g ; PPY = 33,61 mg/g) coïncident avec les valeurs calculées Cr(VI) (PANI = 50 mg/g ; PPY = 35,71 mg/g) dans le cas du pseudo deuxième ordre. On conclue que l'adsorption du Cr(VI) sur les deux supports est régie par le modèle du pseudo deuxième ordre.

B.II.4.3. Modèle des isothermes d'adsorption

Nous avons réalisé l'étude des isothermes d'adsorption à différentes concentrations entre 50 et 550 mg/l en utilisant les conditions opératoires du tableau B.II.20. La quantité adsorbée du Cr(VI) par la PANI et le PPY est illustrée dans la figure B.II.38.

Tableau. B.II.20 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
Cr (VI)	PANI	1,0	45	5	25
	PPY	1,5	30	5	25

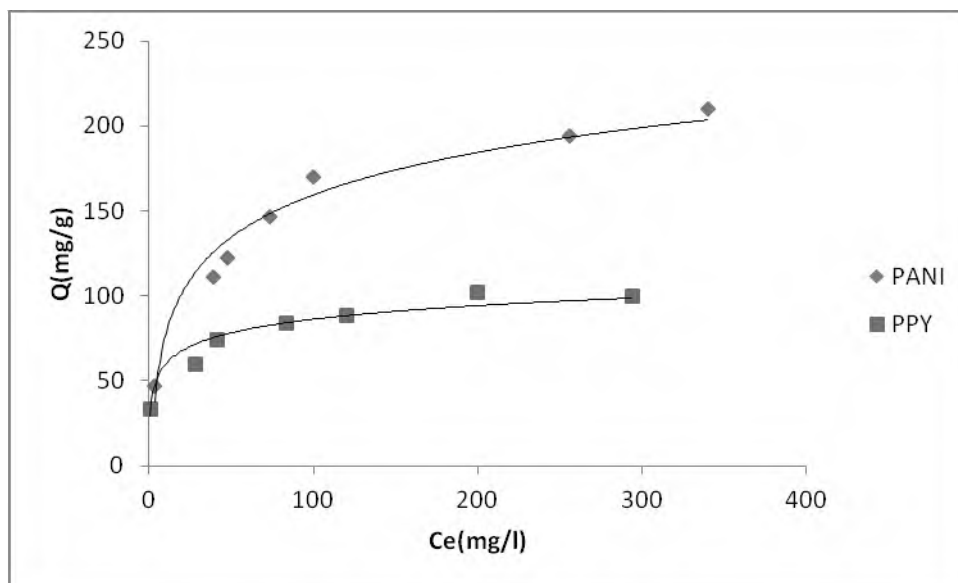


Figure B.II.38 : Isothermes d'adsorption obtenues du Cr(VI).

Le tracé des quatre types d'isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisés) est illustré par les figure B.II.39, B.II.40, B.II.41 et B.II.42.

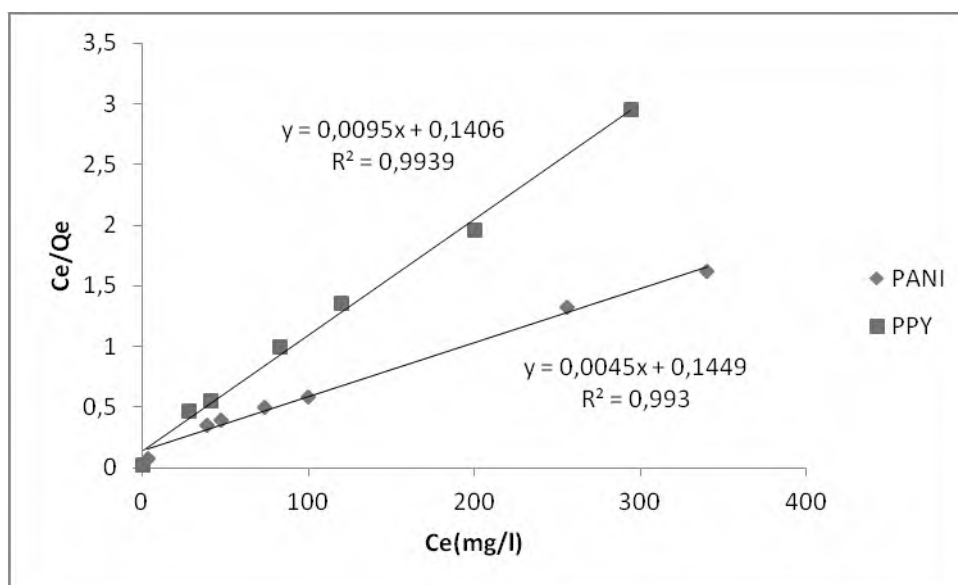


Figure B.II.39 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption du Cr(VI).

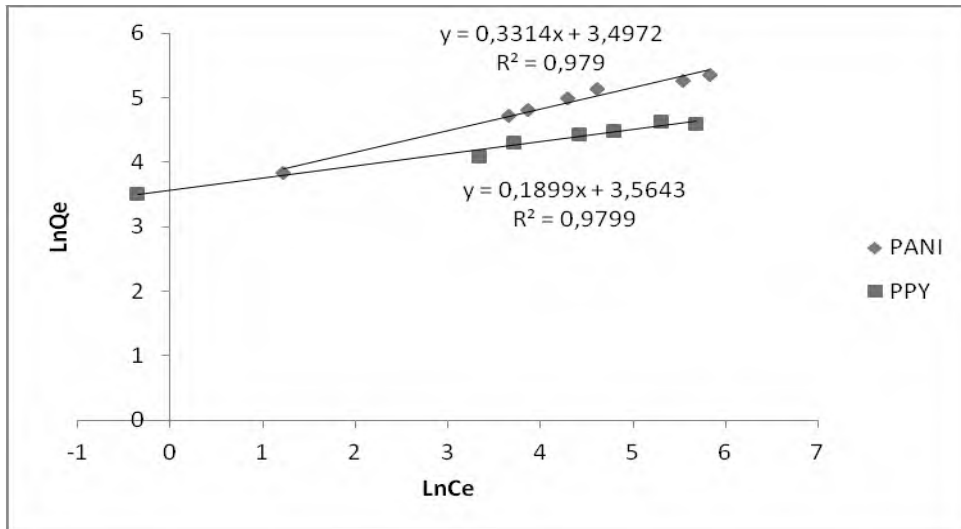


Figure B.II.40 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du Cr(VI).

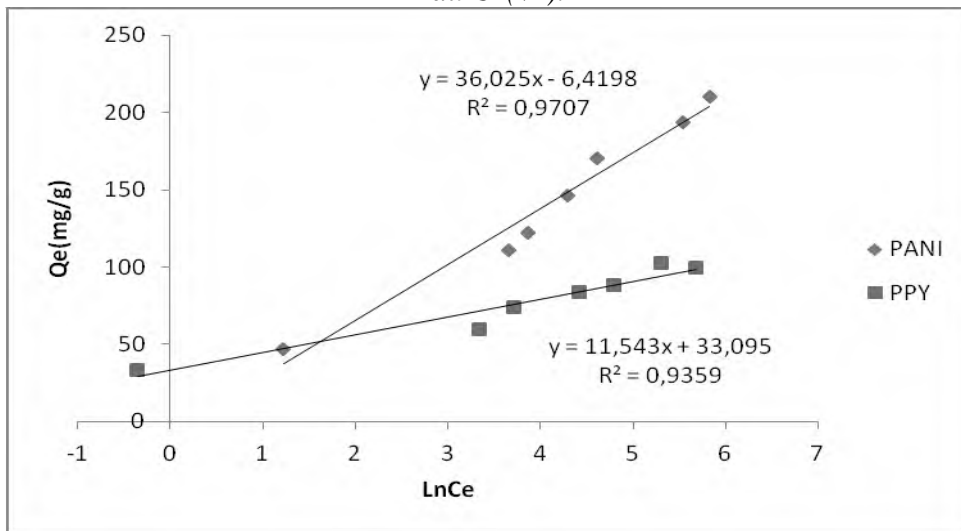


Figure B.II.41 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du Cr(VI).

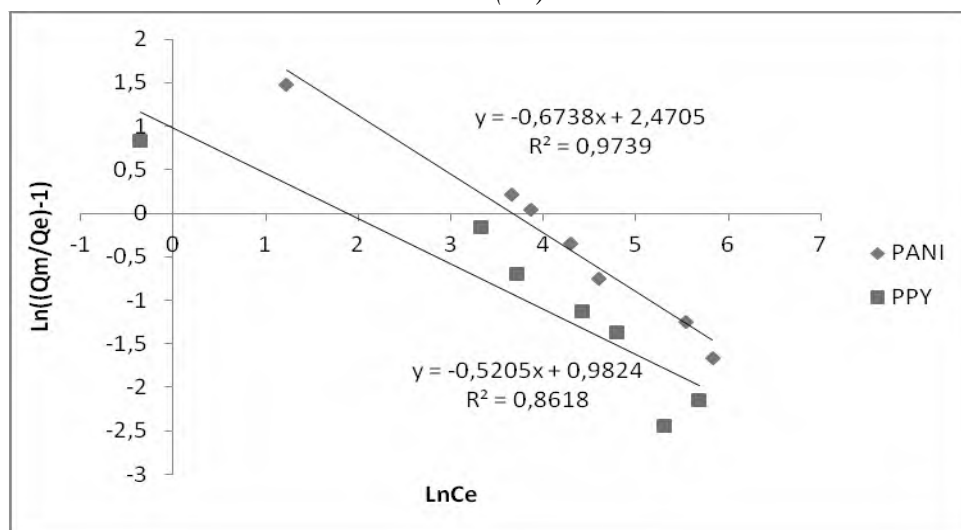


Figure B.II.42 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption du Cr(VI).

Les paramètres des isothermes d'adsorption obtenus pour les différents modèles sont rassemblés dans le tableau B. II. 21. Ceci permet de dégager les points suivants :

- L'isotherme d'adsorption du Cr(VI) est représentée par le modèle de Langmuir ;
- La valeur de r_L est comprise dans l'intervalle de validité pour les deux supports [3].

Tableau B.II.21 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption du Cr (VI) sur la PANI et le PPY

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	250	111,111
	K_L	0,027	0,064
	R^2	0,993	0,993
	r_L	0,063-0,425	0,034-0,238
Freundlich	K_f	33,016	35,304
	n	3,021	5,291
	R^2	0,979	0,979
Temkin	B	36,020	11,540
	K_T	0,836	17,591
	R^2	0,970	0,935
Généralisés	K	11,822	2,669
	n_b	0,673	0,520
	R^2	0,973	0,861

B.II.4.4.Effet du pH du milieu

Afin de connaître l'effet du pH du milieu sur le taux d'adsorption du Cr(VI) sur la PANI et le PPY nous avons effectué nos expériences dans la gamme de pH comprise entre 2-10 en gardant les autres paramètres fixes (tableau B.II.22).

Tableau. B.II.22 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption du Cr (VI).

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	T (°C)
Cr (VI)	PANI	1,0	50	45	25
	PPY	1,5	50	30	25

Les résultats d'adsorption pour les deux adsorbants sont représentés dans la figure B.II.43 et permettent de tirer les conclusions suivantes :

-Pour les deux adsorbants le pourcentage d'adsorption atteint les 100% notamment pour les domaines de pH acides [4,5] ;

- En outre, on note que l'influence du pH est notoire car le pourcentage d'adsorption passe de 100% en milieu acide à 0% en milieu basique. Ceci peut être dû au passage des ions bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) en milieu acide aux ions chromate (CrO_4^{2-}) en milieu basique ; ce dernier ne serait pas adsorbé par le polymère :

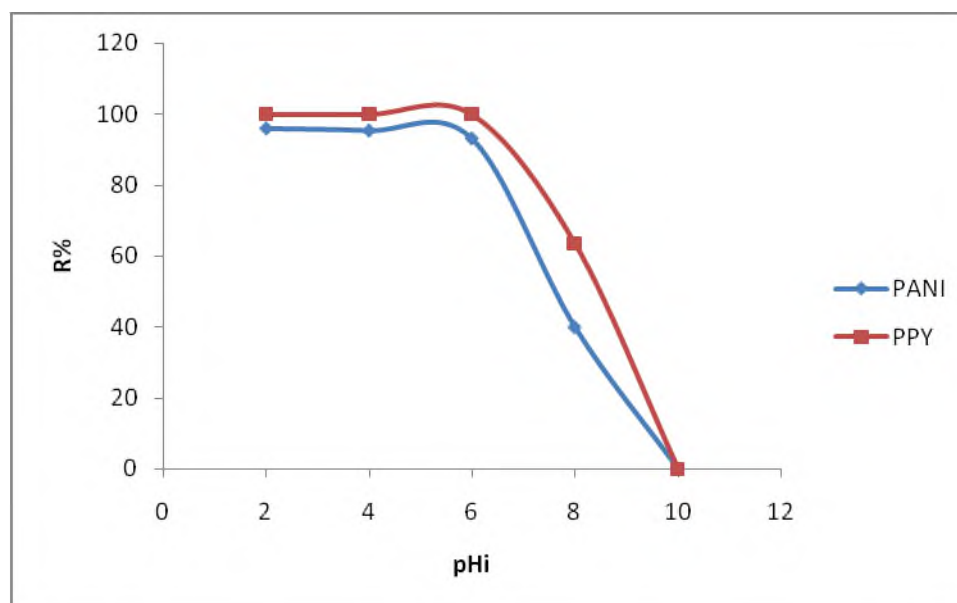
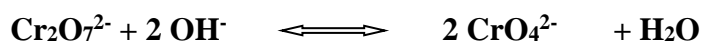


Figure B.II.43 : Effet du pH sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY; $C_0=50 \text{ mg/l}$; $t=45 \text{ min}$ pour PANI ; $t=30 \text{ min}$ pour PPY) ; $T=25 \text{ °C}$; $R=1 \text{ g/l}$ pour PANI et $1,5 \text{ g/l}$ pour PPY.

B.II.4.5.Effet de la température

Les conditions opératoires pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr(VI) sont consignées dans le tableau B.II.23.

Les courbes de la figure B.II.44 traduisent ainsi, l'effet de la température sur les quantités adsorbées du Cr(VI). Comme précédemment, nous constatons que l'augmentation de la température n'a aucun effet sur le taux de rétention quelque soit l'adsorbant.

Tableau. B.II.23 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Cr (VI).

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	pHi
Cr (VI)	PANI	1	50	45	5
	PPY	1,5	50	30	5

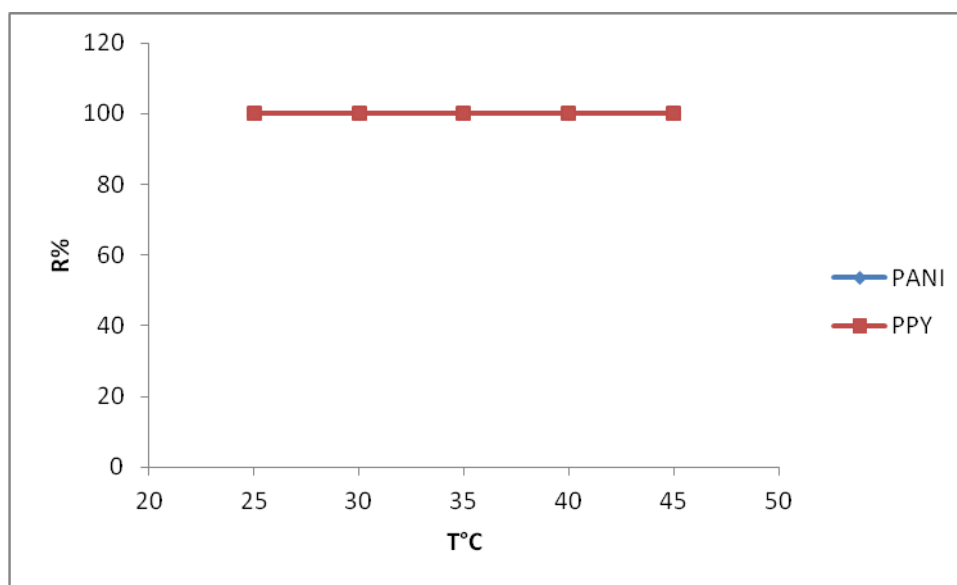


Figure B.II.44 : Effet de la température sur la rétention du Cr(VI) par la PANI et le PPY : C₀=50 mg/l ; (t= 45 min pour la PANI ; t = 30 min pour le PPY) ; pH = 5 ; R=1 g/l pour PANI et 1, 5 g/l pour PPY.

B.II.5. Adsorption des dérivés d'acides humiques sur la PANI et le PPY

B.II.5.1. Effet du rapport (masse du soluté/volume de la solution)

Nous rappelons que les trois acides étudiés sont l'acide hemimellitique, l'acide trimellitique et l'acide pyromellitique de concentration initiale C_0 égale à 10 mg/l.

Les conditions opératoires pour l'étude de l'effet du rapport sont rassemblées dans le tableau B.II.24. Cet examen permet de tracer les courbes des figures B.II.45, B.II.46 et B.II.47 dont l'analyse aboutit aux conclusions suivantes :

*Pour l'acide hemimellitique, le taux de fixation augmente avec la quantité de chaque support et se stabilise à partir d'un rapport 0,66 g/l pour la PANI et 1,33 g/l pour le PPY.

*Pour l'acide trimellitique, les résultats sont obtenus à savoir 0,66 g/l pour la PANI et 1,33 g/l pour le PPY.

*Pour l'acide pyromellitique, les rapports (masse du soluté/volume de la solution) optimum sont 0,2 g/l et 0,33 g/l respectivement pour la PANI et le PPY.

Tableau. B.II.24 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du rapport R sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques

Polluants	Matériaux adsorbants	Vs (ml)	C_0 (mg/l)	pHi	Temps (min)	T (°C)
<i>Acide hemimellitique</i>	PANI	150	10	5,43	60	25
	PPY	150	10	5,43	60	25
<i>Acide trimemillitique</i>	PANI	150	10	5,43	60	25
	PPY	150	10	5,43	60	25
<i>Acide pyromellitique</i>	PANI	150	10	4,40	60	25
	PPY	150	10	4,40	60	25

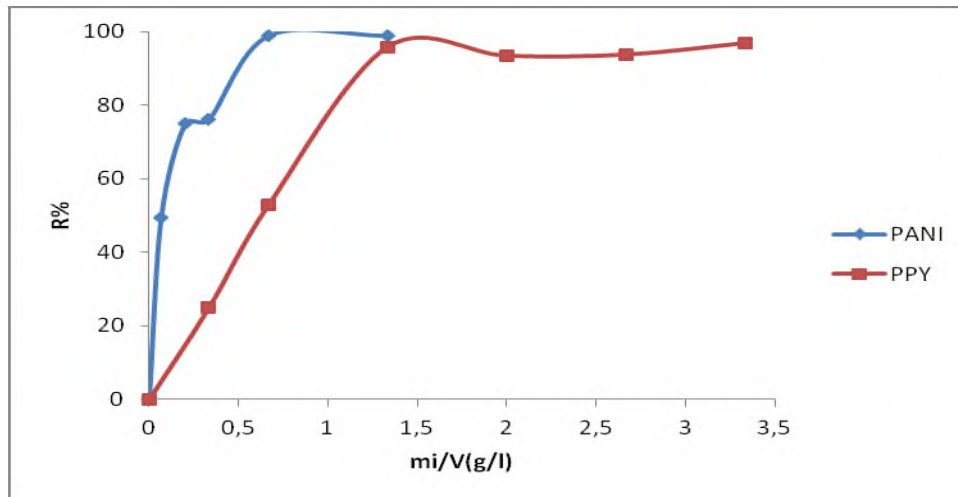


Figure B.II.45 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5,43$; $C_0=10\text{mg/l}$; $V=150\text{ ml}$; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

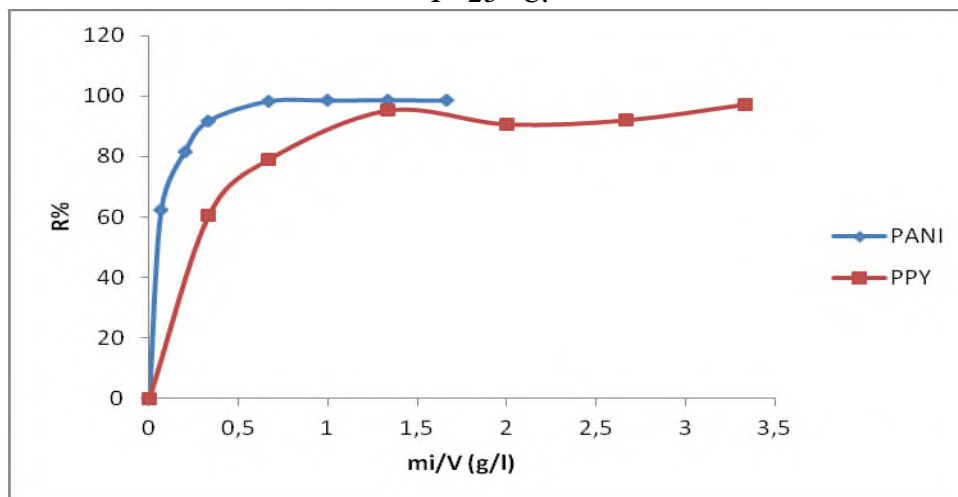


Figure B.II.46 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5,43$; $C_0=10\text{mg/l}$; $V=150\text{ ml}$; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

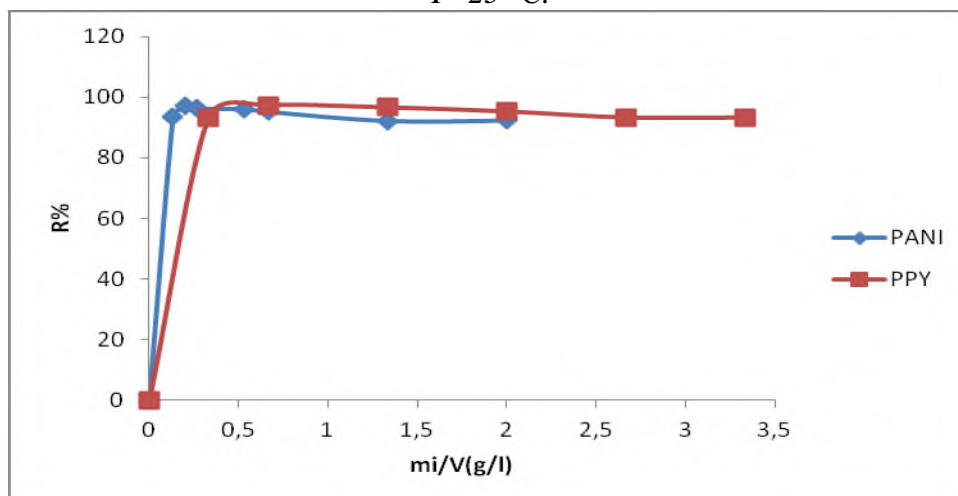


Figure B.II.47 : Effet du rapport solide/liquide sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : $pH_i=5,43$; $C_0=10\text{mg/l}$; $V=150\text{ ml}$; $T=25\text{ }^\circ\text{C}$.

B.II.5.2.Effet du temps de contact

Sur le tableau B.II.25 nous avons consigné les conditions opératoires pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des trois dérivés d'acides humiques.

Sur les figures B.II.48, B.II.49 et B.II.50, nous avons tracé les courbes illustrant la variation de la quantité adsorbée à différents temps.

Tableau. B.II.25 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du temps de contact sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques

Polluants	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C₀ (mg/l)	pH_i	T (°C)
<i>Acide hemimellitique</i>	PANI	0,66	10	5,43	25
	PPY	1,33	10	5,43	25
<i>Acide trimemillitique</i>	PANI	0,66	10	5,43	25
	PPY	1,33	10	5,43	25
<i>Acide pyromellitique</i>	PANI	0,20	10	4,40	25
	PPY	0,33	10	4,40	25

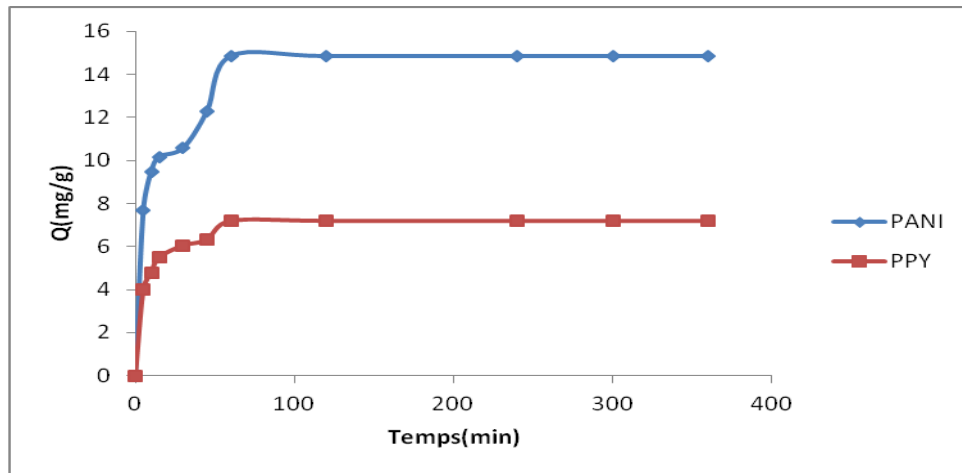


Figure B.II.48 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0,66$ g/l pour la PANI ; $R = 1,33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5,43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T = 25$ °C.

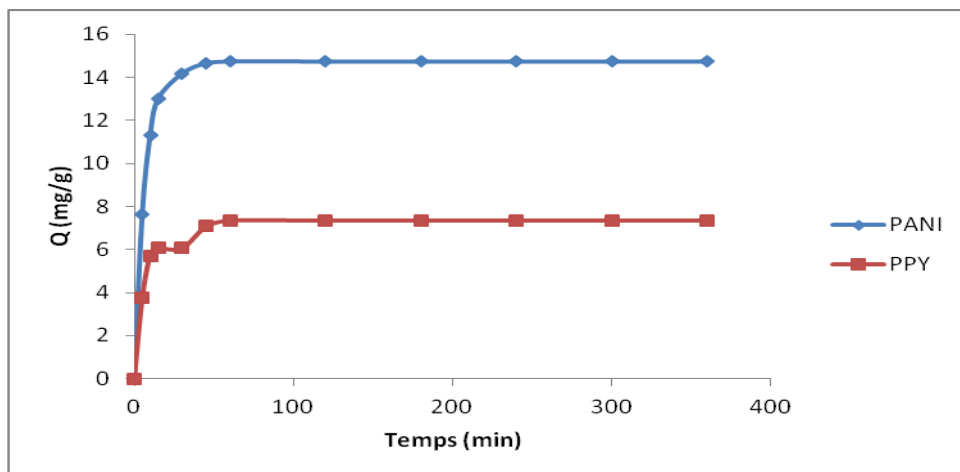


Figure B.II.49 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0,66$ g/l pour la PANI ; $R = 1,33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5,43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T = 25$ °C.

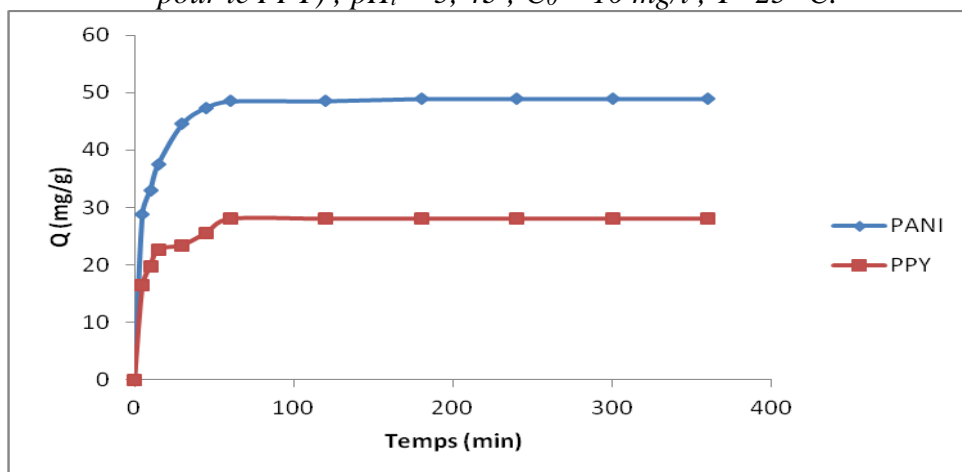


Figure B.II.50 : Effet du temps de contact sur la rétention adsorbée de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : ($R = 0,2$ g/l pour la PANI ; $R = 0,33$ g/l pour le PPY) ; $pH_i = 5,43$; $C_0 = 10$ mg/l ; $T = 25$ °C.

D'après l'analyse des courbes de cinétique, on constate que l'adsorption des trois acides sur la PANI et le PPY est très rapide avant d'atteindre un palier où la vitesse d'adsorption devient lente. Ainsi, le temps d'équilibre est atteint au bout d'une heure pour les deux supports [6].

La modélisation de la cinétique est illustrée par les données du tableau B.II.26.

Tableau B.II.26 : Paramètres du pseudo premier ordre et deuxième ordre pour les trois dérivés d'acides humiques sur la PANI et le PPY.

		Pseudo 1 ^{ère} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre		
Polluant	Matériaux adsorbants	$K_1 (min^{-1})$	$q_e (mg/g)$	R^2	$K_2 (g/mg.min)$	$q_e (mg/g)$	R^2
<i>Acide hemimellitique</i>	<i>PANI</i>	0,022	7,23	0,915	0,018	12,98	0,990
	<i>PPY</i>	0,031	3,20	0,934	0,038	6,84	0,999
<i>Acide trimemillitique</i>	<i>PANI</i>	0,095	9,23	0,988	0,013	16,39	0,998
	<i>PPY</i>	0,051	3,64	0,847	0,024	7,87	0,992
<i>Acide pyromellitique</i>	<i>PANI</i>	0,072	31,12	0,994	0,003	52,63	0,997
	<i>PPY</i>	0,035	11,75	0,921	0,009	27,77	0,997

L'examen du tableau B.II.26 montre que d'après les valeurs des coefficients de corrélation, l'équation du pseudo deuxième ordre semble la mieux adaptée. Les valeurs de q_e pour chaque substrat sur les deux supports acide hem (PANI=14,84 mg/g ; PPY=7,18 mg/g) ; acide tri (PANI=14,72 mg/g ; PPY=7,36 mg/g) ; acide pyro (PANI=48,50 mg/g ; PPY=28,00 mg/g) se rapprochent des valeurs calculées d'acide hem (PANI=12,98 mg/g ; PPY=6,84 mg/g) ; acide tri (PANI = 16,39 mg/g ; PPY = 7,69 mg/g) ; acide pyro (PANI=52,63 mg/g ; PPY=27,77 mg/g).

B.II.5. 3.Modèle des isothermes d'adsorption

➤ Acide hemimellitique

D'après les données expérimentales du tableau B.II.27 nous traçons les courbes de la figure B.II.51 qui donnent la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e).

Les figures B.II.52, B.II.53, B.II.54 et B.II.55 représentent les isothermes d'adsorption de l'acide hemimellitique sur les deux supports.

Tableau. B.II.27 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide hemimellitique.

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
Acide hemimellitique	PANI	0,66	60	5,43	25
	PPY	1,33	60	5,43	25

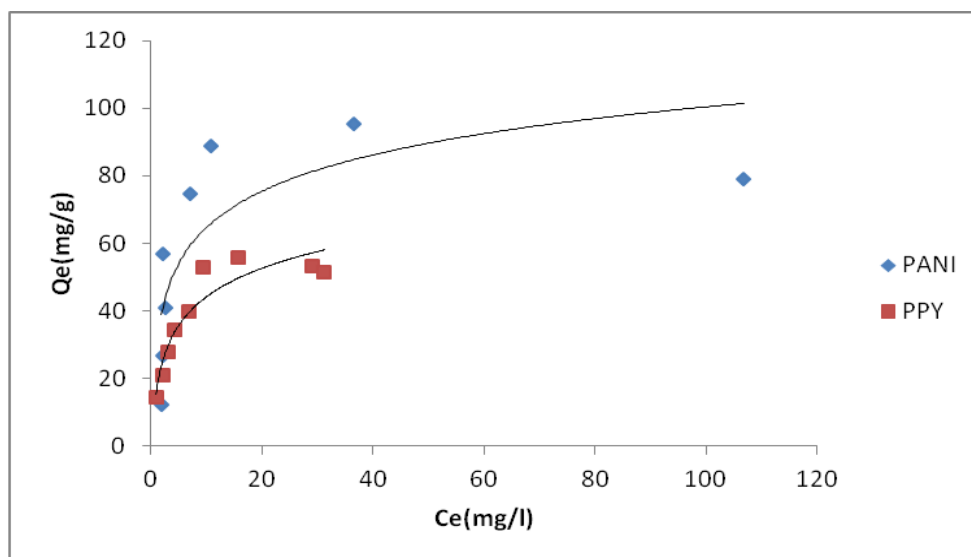


Figure B.II.51 : Isothermes d'adsorption de l'acide hemimellitique.

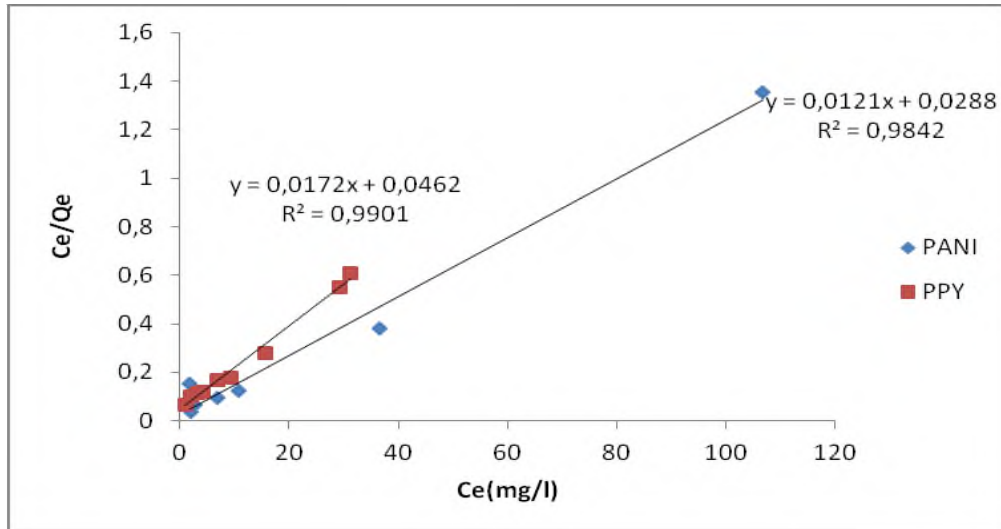


Figure B.II.52 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide hemimellitique.

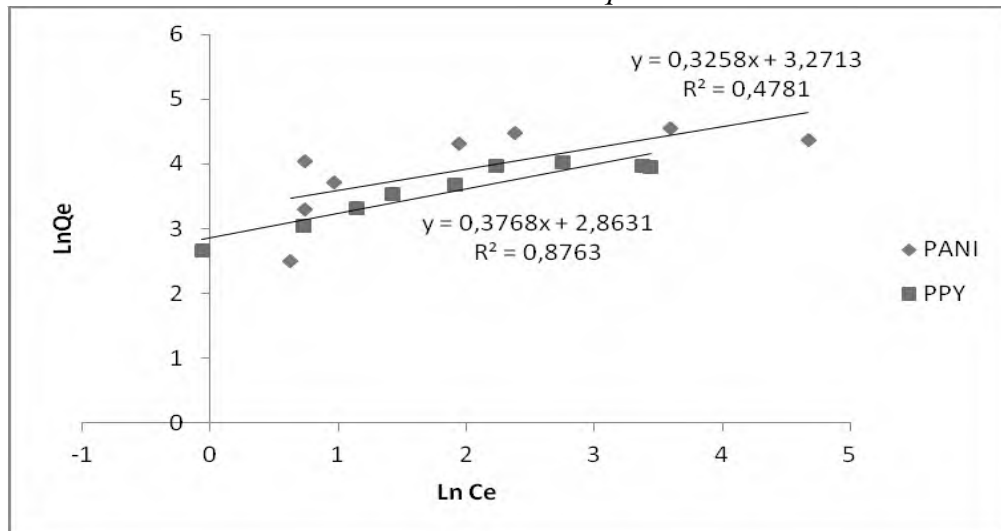


Figure B.II.53 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide hemimellitique.

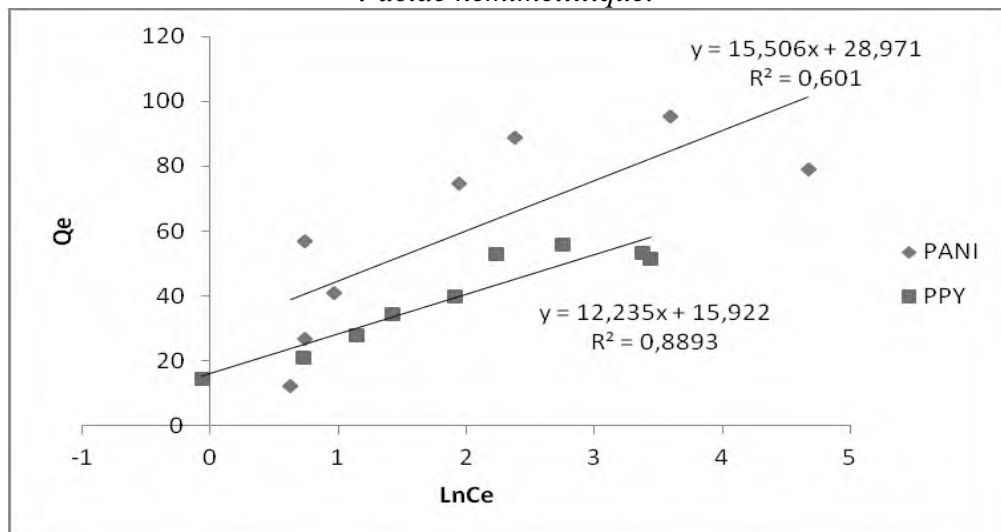


Figure B.II.54 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide hemimellitique

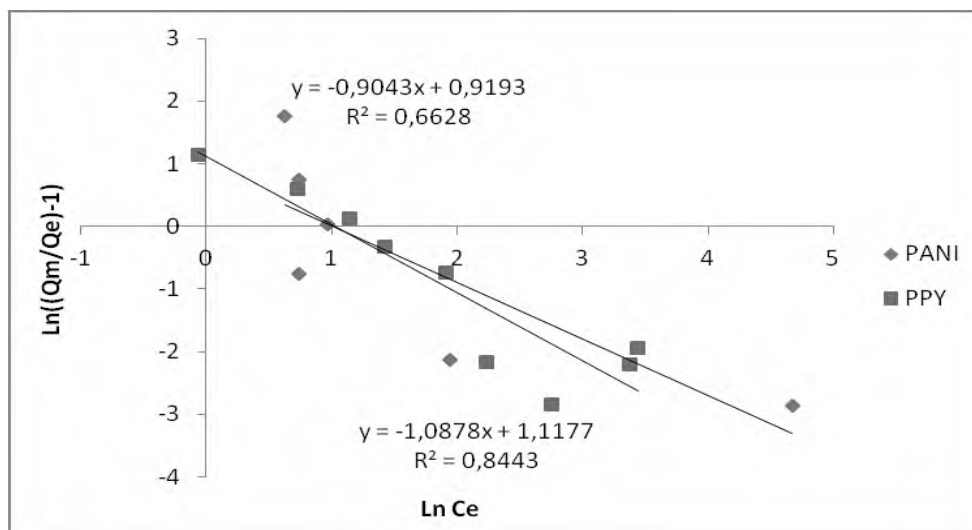


Figure B.II.55 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide hemimellitique

➤ Acide trimellitique

Les conditions opératoires de l'adsorption de l'acide trimellitique sont présentées dans le tableau B.II.28. Les isothermes de l'adsorption de l'acide trimellitique sont présentés sur la figure B.II.56. Les figures B.II.57, B.II.58, B.II.59 et B.II.60 représentent le tracé linéaire des isothermes de l'acide trimellitique.

Tableau. B.II.28 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide trimellitique

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
Acide trimellitique	PANI	0,66	60	5,43	25
	PPY	1,33	60	5,43	25

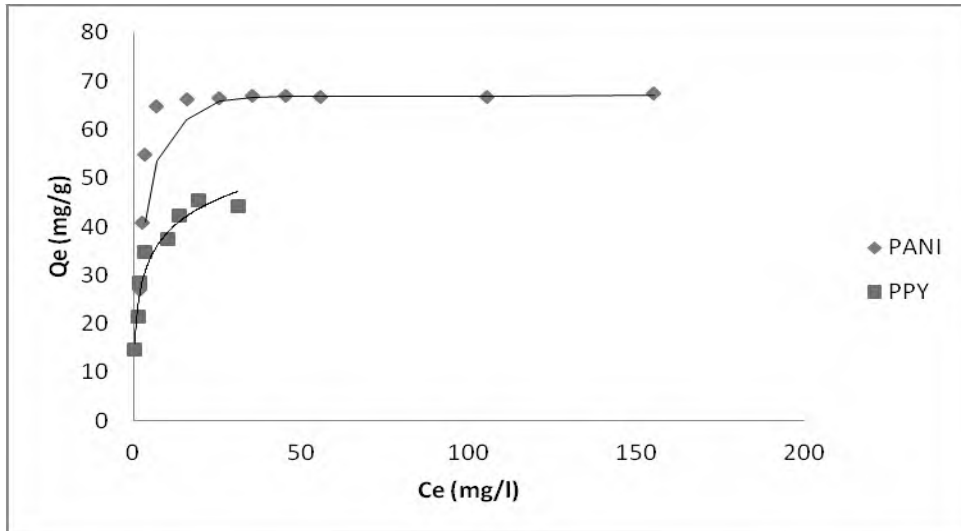


Figure B.II.56 : Isothermes d'adsorption de l'acide trimellitique.

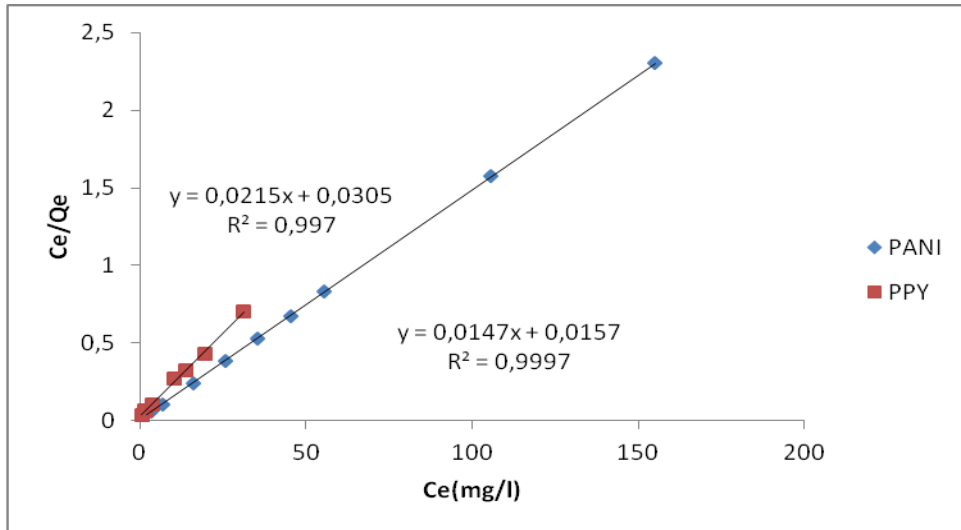


Figure B.II.57 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide trimellitique.

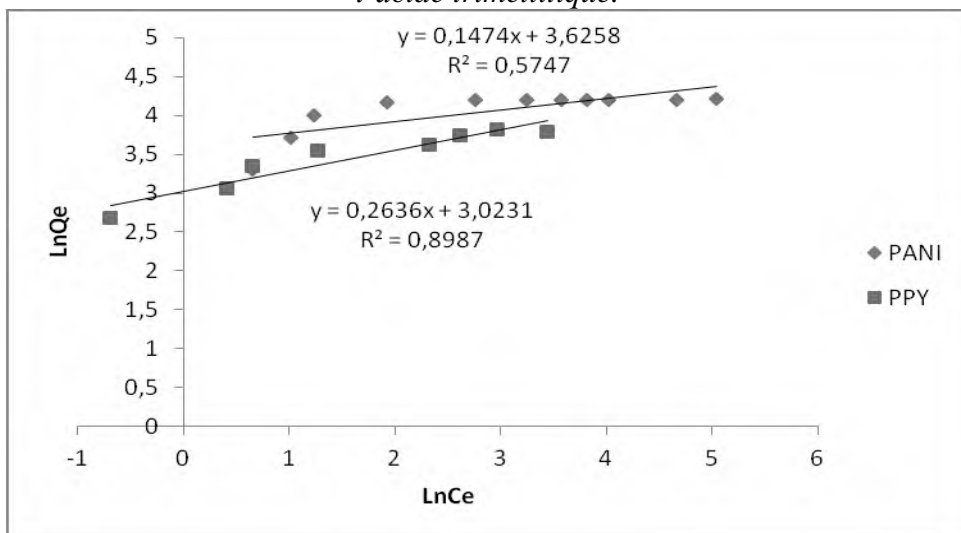


Figure B.II.58 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide trimellitique

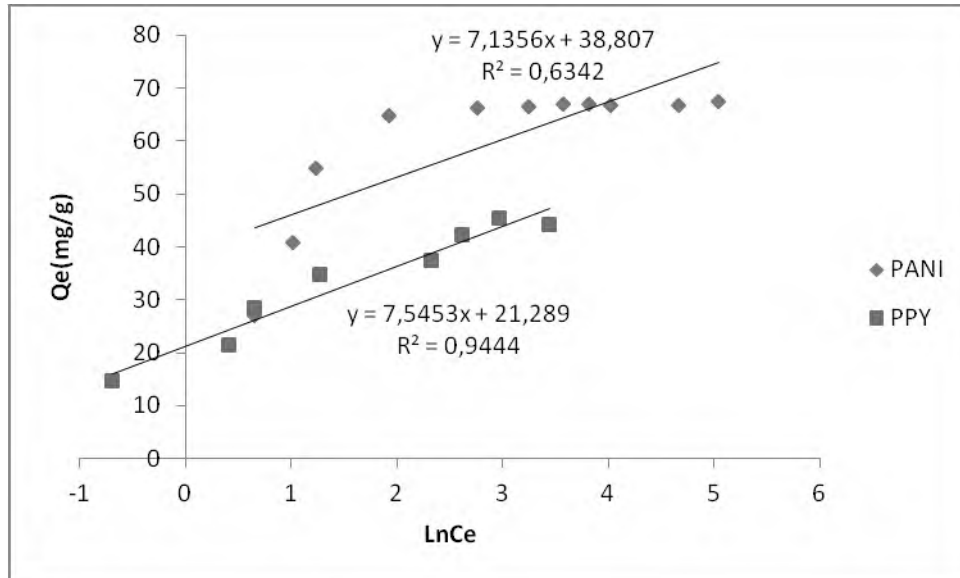


Figure B.II.59 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide trimellitique

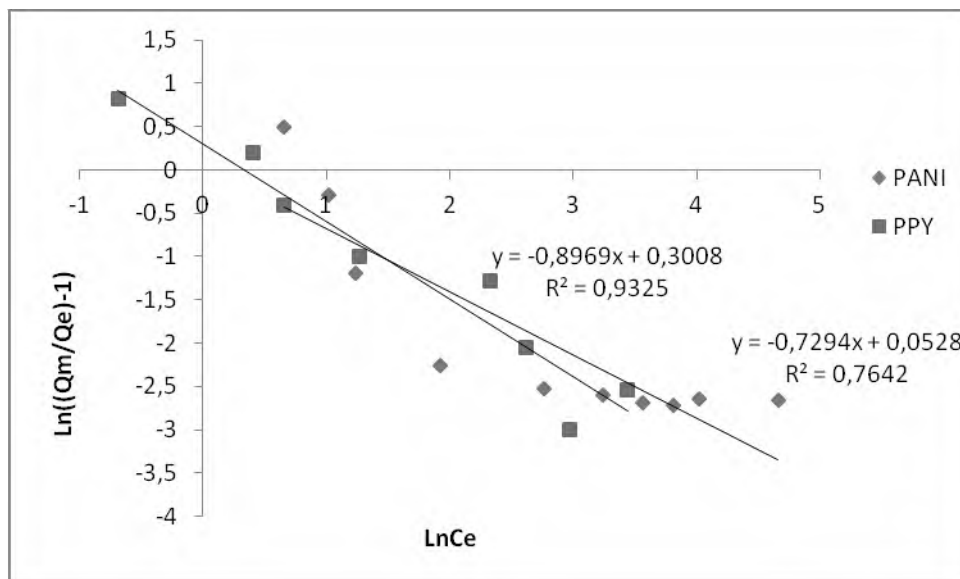


Figure B.II.60 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide trimellitique

➤ Acide pyromellitique

Les conditions opératoires du tableau B.II.29 conduisent aux isothermes de l'adsorption de l'acide pyromellitique de la figure B.II.61. Les figures B.II.62, B.II.63, B.II.64 et B.II.65 représentent le tracé linéaire des isothermes de l'acide pyromellitique.

Tableau. B.II.29 : Conditions expérimentales pour l'étude des isothermes de l'acide pyromellitique.

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	t (min)	pH _i	T (°C)
Acide pyromellitique	PANI	0,20	60	4,40	25
	PPY	0,33	60	4,40	25

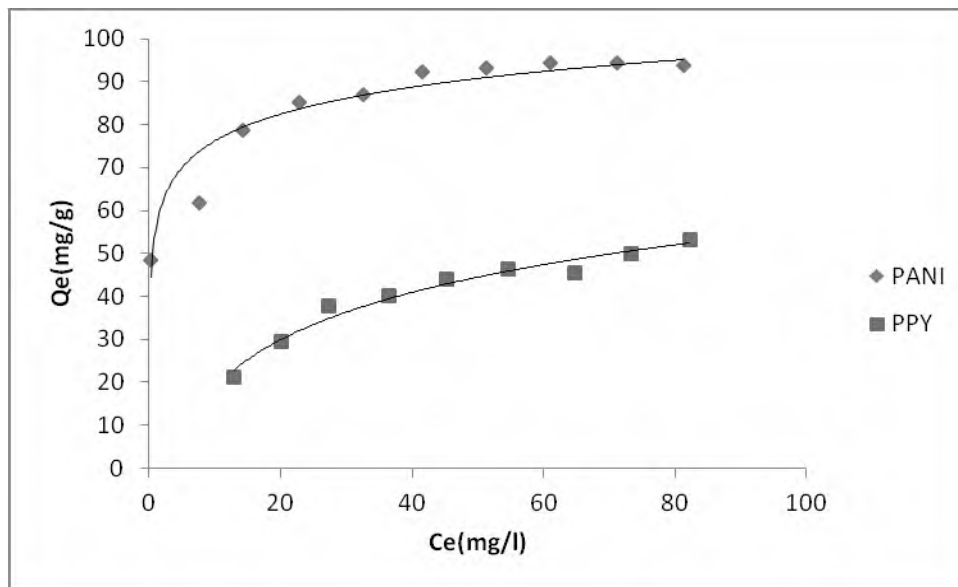


Figure B.II.61 : Isothermes d'adsorption de l'acide pyromellitique

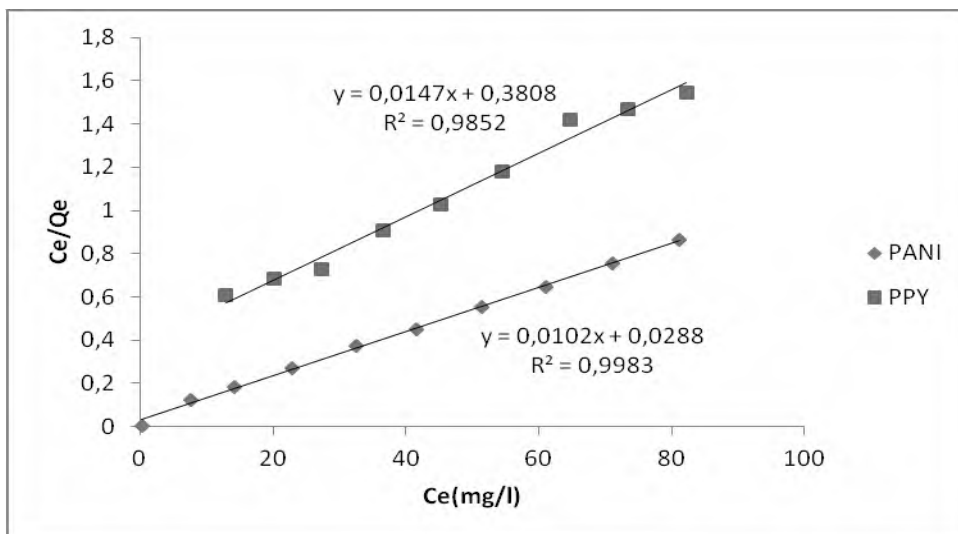


Figure B.II.62 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption de l'acide pyromellitique

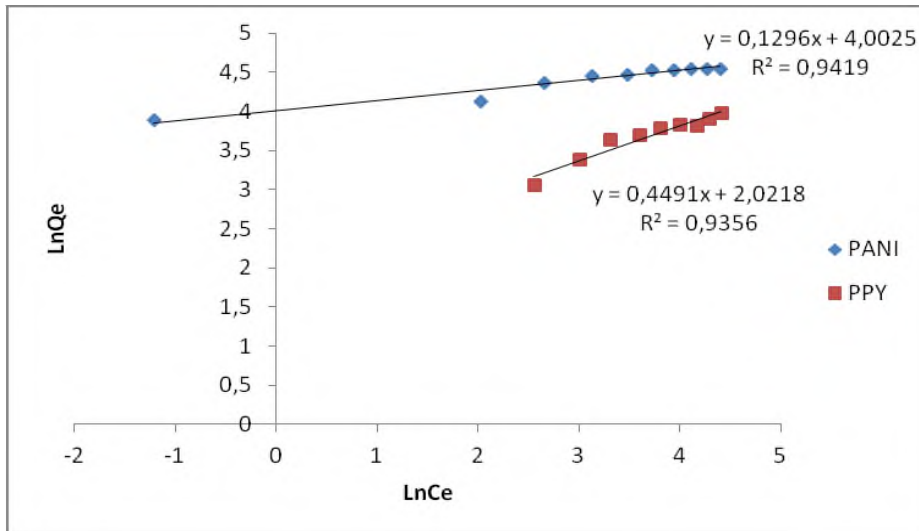


Figure B.II.63 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption de l'acide pyromellitique

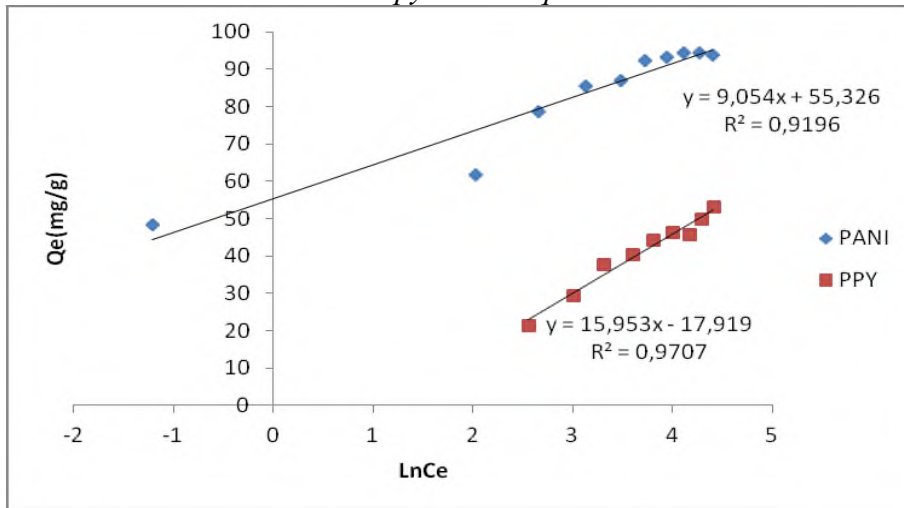


Figure B.II.64 : Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption de l'acide pyromellitique

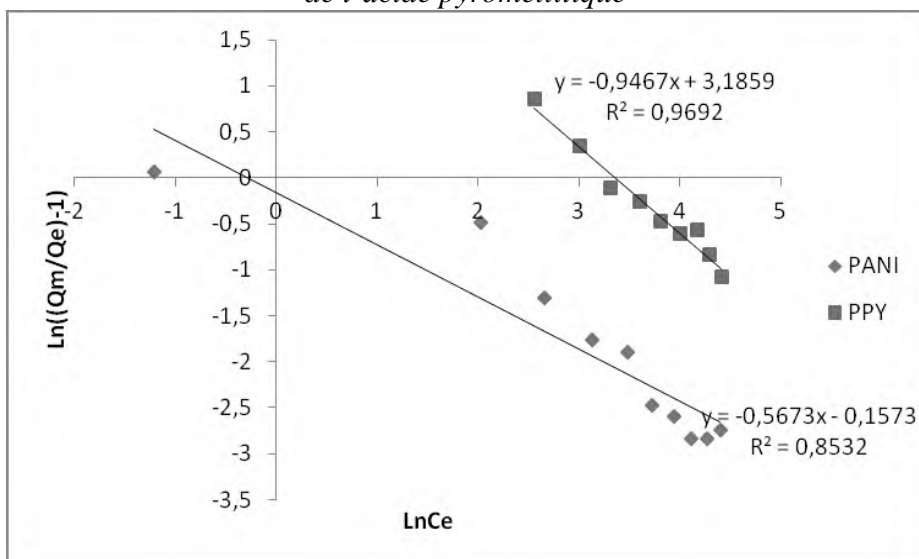


Figure B.II.65 : Forme linéaire du modèle de Généralisés de l'adsorption de l'acide pyromellitique

Les données des figures (B.II.52, B.II.53, B.II.54, B.II.55, B.II.57, B.II.58, B.II.59, B.II.60, B.II.62, B.II.63, B.II.64 et B.II. 65) permettent de rassembler les paramètres des tableaux B.II.30, B.II.31 et B.II.32.

Tableau B.II.30 : Paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée de l'adsorption de l'acide hemimellitique sur la PANI et le PPY

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	83,333	58,823
	K_L	0,428	0,369
	R^2	0,984	0,990
	r_L	0,011-0,189	0,013- 0,213
Freundlich	K_f	26,337	17,513
	n	3,076	2,659
	R^2	0,478	0,876
Temkin	B	15,50	12,230
	K_T	6,482	3,675
	R^2	0,601	0,889
Généralisés	K	8,389	3,055
	n_b	0,407	1,087
	R^2	0,509	0,844

Tableau B.II.31 : Paramètres des isothermes d'adsorption de l'acide trimellitique

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	71,428	47,619
	K_L	0,933	0,700
	R^2	0,999	0,997
	r_L	0,005-0,096	0,015- 0,066
Frendlich	K_f	37,554	20,552
	n	6,802	3,802
	R^2	0,574	0,898
Temkin	B	7,135	7,545
	K_T	229,977	16,783
	R^2	0,634	0,944
Généralisés	K	1,053	1,349
	n_b	0,729	0,896
	R^2	0,764	0,932

Tableau B.II.32 : Paramètres des isothermes de l'adsorption de l'acide pyromellitique.

Isothermes	Constantes	PANI	PPY
Langmuir	Q_m	100	71,428
	K_L	0,357	0,036
	R^2	0,998	0,985
	r_L	0,027-0,218	0,217- 0,581
Freundlich	K_f	54,707	7,545
	n	7,751	2,227
	R^2	0,941	0,935
Temkin	B	9,054	15,950
	K_T	450,341	0,325
	R^2	0,919	0,970
Généralisés	K	0,854	24,167
	n_b	0,567	0,946
	R^2	0,853	0,969

Les résultats des tableaux (B.II.30, B.II.31 et B.II.32) montrent que la rétention des acides Hem, Tri et Pyr sur les deux supports est décrite par le modèle de Langmuir avec un bon coefficient de corrélation.

En fin, la comparaison des quantités maximales d'adsorption pour l'acide hemiméllitique, l'acide triméllitique et l'acide pyroméllitique permet de donner l'ordre décroissant suivant :



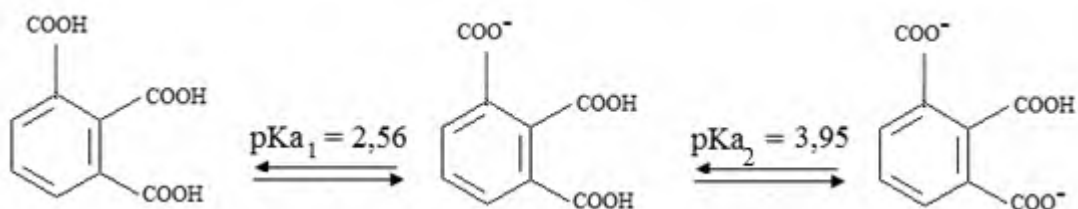
En effet, le phénomène d'adsorption augmenterait avec le nombre total de groupements carboxylique (cas du Pyr) et aussi avec le nombre de groupes carboxyliques adjacents (cas de Hem par rapport au Tri) [7-12].

B.II.5. 4. Effet du pH du milieu

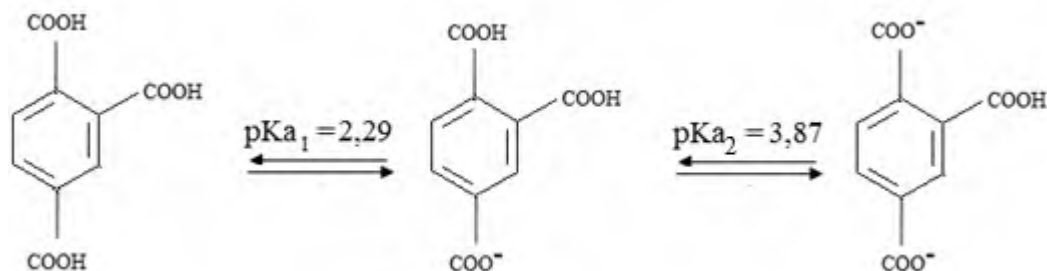
Afin de déterminer l'influence du pH sur le taux de rétention des trois acides, nous avons étudié une gamme de pH comprise entre 2 et 12 dans les conditions opératoires citées dans le tableau B.II.33. Les résultats de cet examen illustrés par les figures B.II.66, B.II.67 et B.II.68 permettent d'aboutir aux remarques suivantes :

1) Pour les $\text{pH} \leq 4$, quelle que soit la molécule étudiée, on observe une diminution du phénomène d'adsorption. Ceci peut s'expliquer par une déprotonation seulement partielle des groupes carboxyliques. Nous donnons ainsi, les différents équilibres de déprotonation possibles des groupes carboxyliques des trois acides [13] :

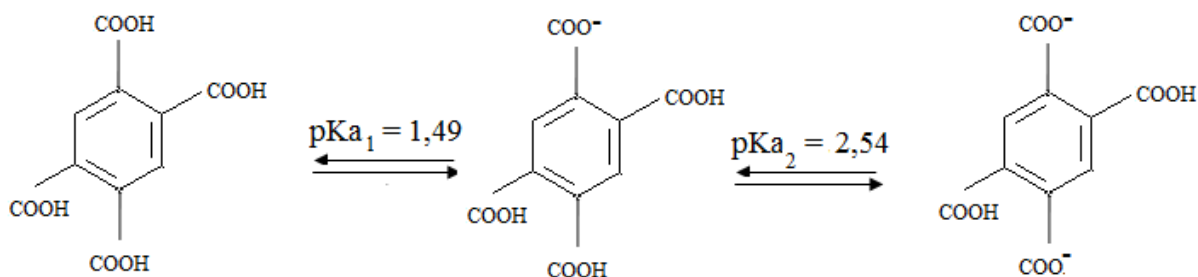
◆ Acide hemiméllitique :



◆ Acide triméllitique

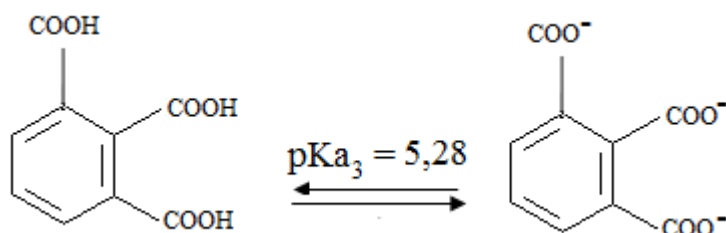


◆ Acide pyroméllitique

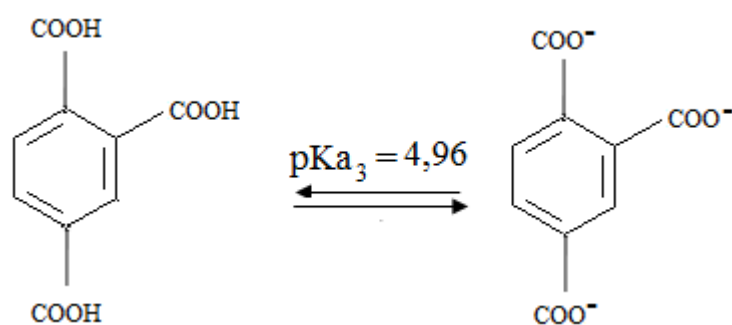


2) Pour $4 < \text{pH} < 9$: une adsorption maximale a lieu dans cette zone de pH. Ceci est du à l'augmentation du nombre des groupes carboxyliques déprotonés [7,12] comme le montrent les équilibres de déprotonation [13] :

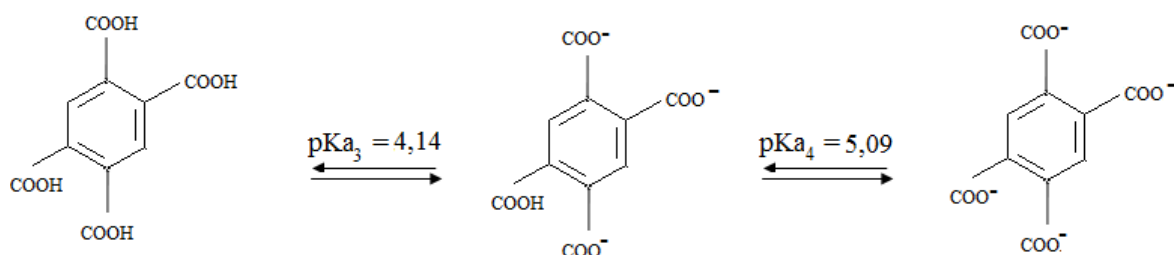
◆ Acide hemiméllitique :



◆ Acide triméllitique



◆ Acide pyroméllitique



3) Pour des pH ≥ 9 : nous constatons que l'augmentation du pH conduit à une diminution de l'adsorption des trois acides sur la PANI et le PPY. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de la concentration des ions OH⁻ dans la solution qui entrent en compétition avec les fonctions carboxyliques et inhibent en partie le phénomène d'adsorption.

Tableau. B. II. 33 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet du pH du milieu sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	T (°C)
<i>Acide hemimellitique</i>	PANI	0,66	10	60	25
	PPY	1,33	10	60	25
<i>Acide trimemillitique</i>	PANI	0,66	10	60	25
	PPY	1,33	10	60	25
<i>Acide pyromellitique</i>	PANI	0,20	10	60	25
	PPY	0,33	10	60	25

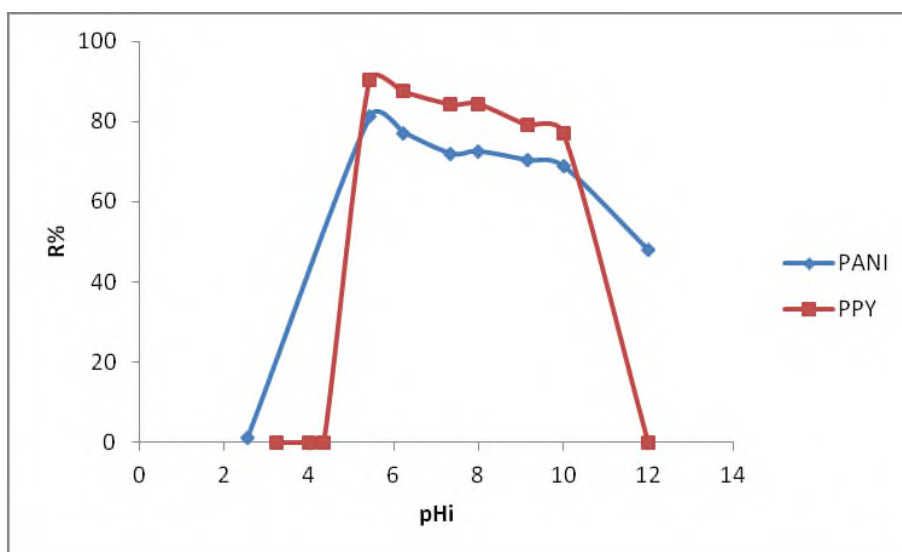


Figure B.II.66 : Effet du pH sur la rétention de l'acide Hem par la PANI et le PPY ; C₀=10 mg/l ; t=60 ; T=25 °C ; R = 0,66 g/l pour PANI et 1,33 g/l pour PPY.

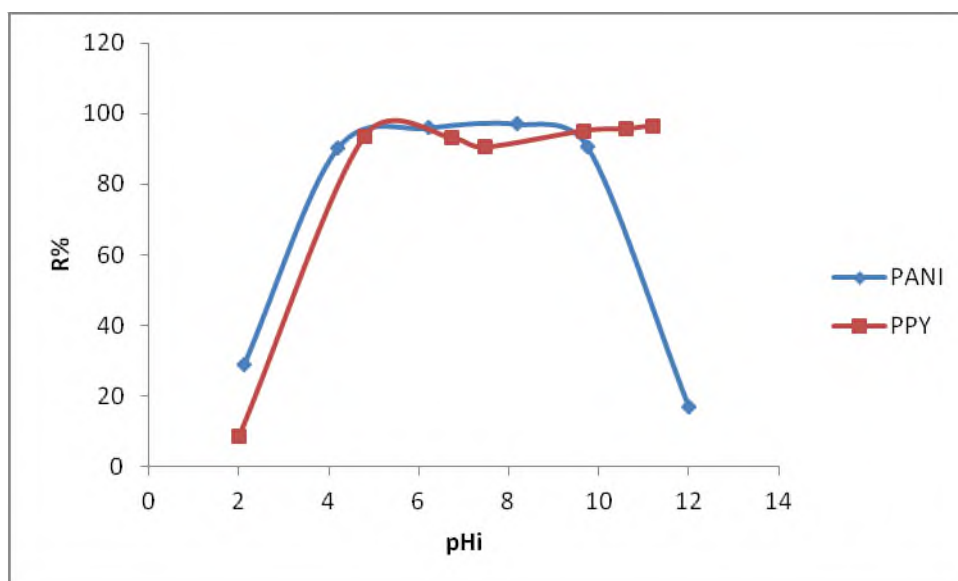


Figure B.II.67 : Effet du pH sur la rétention de l'acide Tri par la PANI et le PPY ; $C_0=10$ mg/l ; $t=60$; $T=25$ °C ; $R = 0,66$ g/l pour PANI et 1,33 g/l pour PPY.

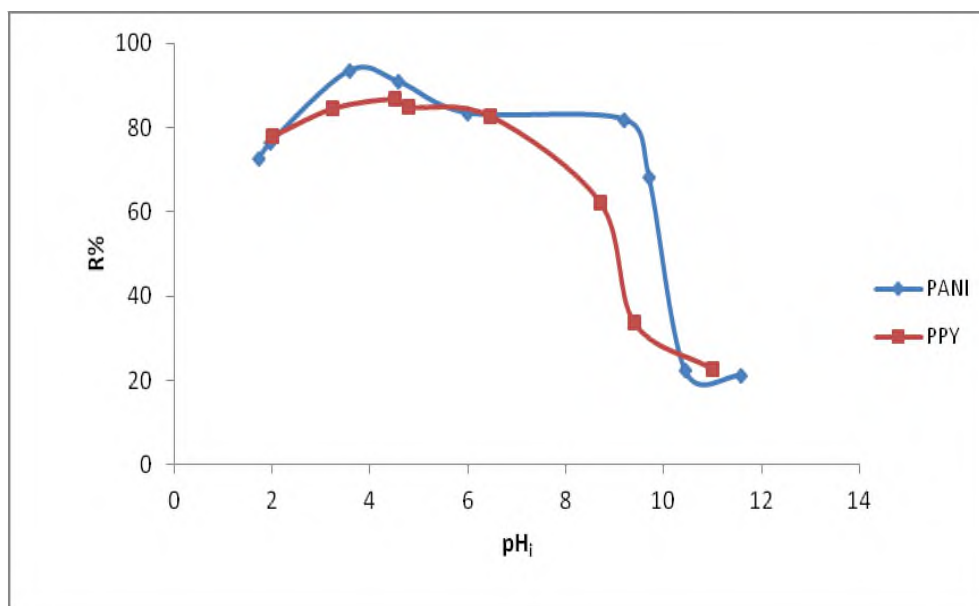


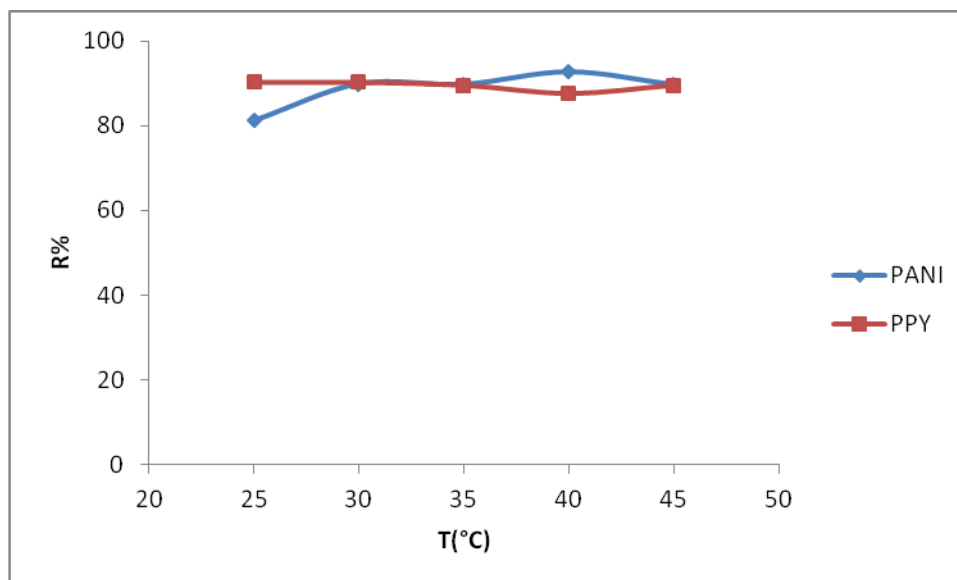
Figure B.II.68 : Effet du pH sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY ; $C_0=10$ mg/l ; $t=60$; $T=25$ °C ; $R = 0,2$ g/l pour PANI et 0,33 g/l pour PPY.

B.II.5.5.Effet de la température

Les conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température des trois dérivés d'acides humiques sont rassemblées dans le tableau B.II.34. Comme pour les autres familles de polluants, les figures B. II. 69, B. II. 70 et B. II. 71 montrent une fois encore que la température n'a pratiquement pas d'influence sur le phénomène d'adsorption.

Tableau. B.II.34 : Conditions expérimentales pour l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption des dérivés d'acides humiques

Polluant	Matériaux adsorbants	R (g/l)	C ₀ (mg/l)	t (min)	pH _i
<i>Acide hemimellitique</i>	PANI	0,66	10	60	5,43
	PPY	1,33	10	60	5,43
<i>Acide trimemillitique</i>	PANI	0,66	10	60	5,43
	PPY	1,33	10	60	5,43
<i>Acide pyromellitique</i>	PANI	0,20	10	60	5,43
	PPY	0,33	10	60	5,43

**Figure B.II.69 :** Effet de la température sur la rétention de l'acide hemimellitique par la PANI et le PPY : C₀=10 mg/l ; t=60 min ; pH = 5,43 ; R=0,66 g/l pour PANI et 1,33 g/l pour PPY.

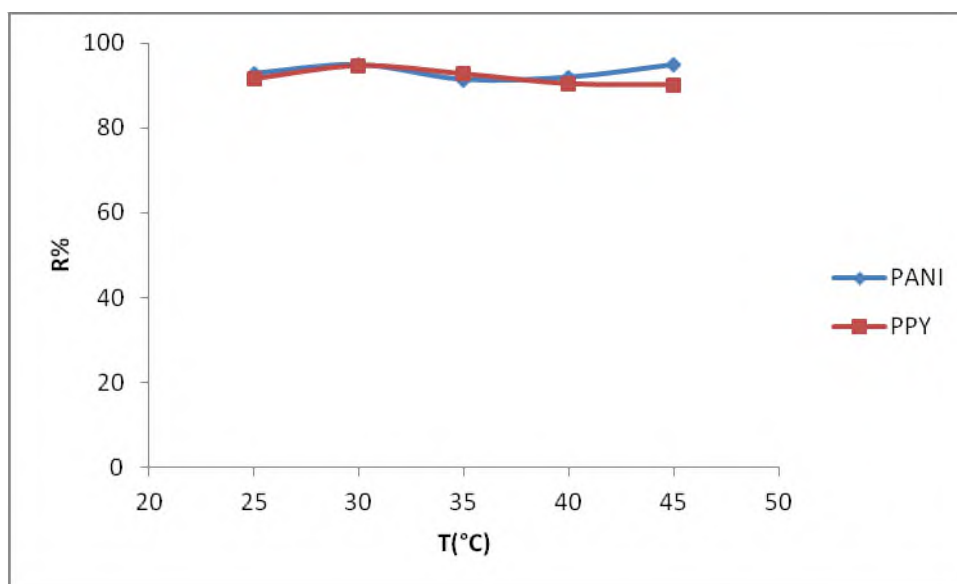


Figure B.II.70 : Effet de la température sur la rétention de l'acide trimellitique par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t=60$ min ; $pH = 5,43$; $R=0,66$ g/l pour PANI et 1,33 g/l pour PPY.

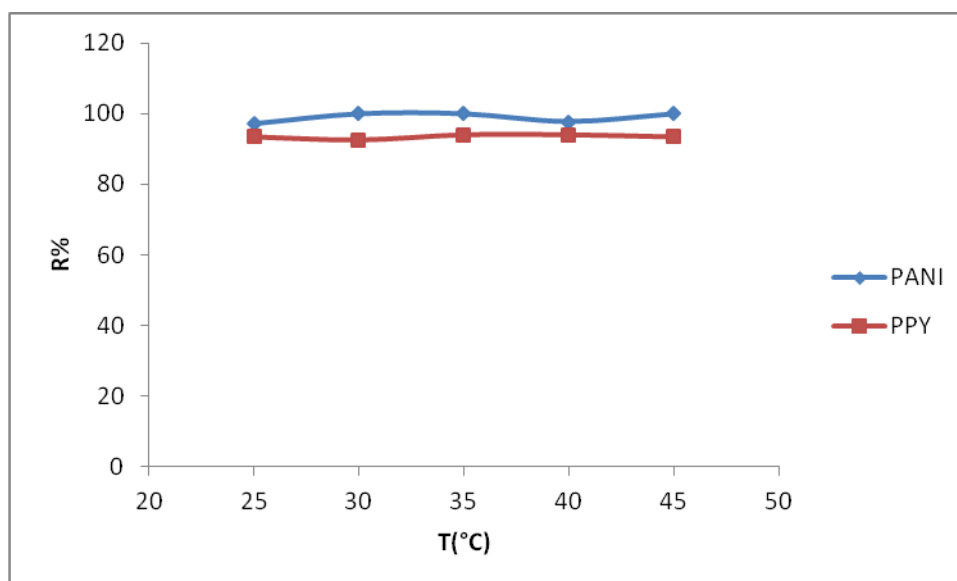


Figure B.II.71 : Effet de la température sur la rétention de l'acide pyromellitique par la PANI et le PPY : $C_0=10$ mg/l ; $t=60$ min ; $pH = 5,43$; $R=0,2$ g/l pour PANI et 0,33 g/l pour PPY.

B.II.6.Conclusion

Les polymères ainsi synthétisés sont utilisés pour l'élimination de différents polluants par adsorption : colorants, dérivés médicamenteux, dérivés d'acides humiques et métaux lourds.

L'extraction des polluants par adsorption est optimisée en examinant différents facteurs : le temps, le rapport R (masse du support/ volume de la solution), le pH de la solution et la température. Notre étude permet de tirer les conclusions suivantes :

Pour les deux supports étudiés, quelque que soit le polluant :

- Le rendement d'extraction tend vers les 100 % ;
- La cinétique d'adsorption correspond au pseudo deuxième ordre ;
- L'examen des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le mieux adapté ;
- La température n'a aucune influence sur le phénomène d'adsorption dans le domaine de température étudié ;

Pour les deux colorants et pour le salicylate de sodium, le pH n'a pas d'effet notable sur le rendement d'extraction.

En revanche, pour le chrome(VI), nous constatons une influence notable du pH qui passe d'un rendement de 100 % en milieu acide (formation des ions dichromate) à 0 % en milieu basique (formation des ions chromate).

De même pour le cas des dérivés d'acides humiques, l'effet du pH montre une faible rétention pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 10.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE B.II

- [1] **E. L. Slejko, M. Dekker**, adsorption technology; a step by step approach solutions to process evaluation and application. Ed. M. Dekker, New York (1985)
- [2] **C. C. Travis, E. L. Etnier**, J. Environ. Qual, 10 (1981) 3.
- [3] **K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen**, Ind. Eng. Chem, Fundam, 5 (1966) 212.
- [4] **A. Denizli, S. Senel, G. Alsancak, N. Tu'zmen, R. Say**, J. React. Funct. Polym. 55 (2003) 121.
- [5] **R. Ansari, N.K. Fahim**, J. React. Funct. Polym. 67 (2007) 367.
- [6] **J. M. Borah, J. Sarma, S. Mahiuddin**, J. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 375 (2011) 42.
- [7] **C.R. Evanko, D.A. Dzombak**, J. Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 2846.
- [8] **X.-H. Guan, G.-H. Chen, C. Shang**, J. Colloid Interface. Sci. 301 (2006) 419.
- [9] **X.-H. Guan, C. Shang, G.-H. Chen**, J. Chemosphere 65 (2006) 2074.
- [10] **X.-H. Guan, D.-L. Li, S. Chii, G.-H. Chen**, J. Water Sci. Technol : Water Supply 6 (2006) 155.
- [11] **J.M. Borah, S. Mahiuddin**, J. Colloid Interface Sci. 322 (2008) 6.
- [12] **M.R. Das, S. Mahiuddin**, J. Colloid. Surf. A 264 (2005) 90.
- [13] **A. Assabbane, S. Qourzal, M. Tamimi, A. Albourine, Y. Ait Ichou, M. Petit-Ramel**, J. Phys. Chem. News 29 (2006) 81.

PARTIE C :

ETUDE THEORIQUE



12

CHAPITRE C. I :

Méthodes théoriques Utilisées

Méthodes théoriques Utilisées 147

CHAPITRE C.I : Méthodes théoriques Utilisées

La mécanique quantique a pour objectif de déterminer l'énergie et la distribution électronique (noyaux restent fixes) et les énergies moléculaires en utilisant l'équation de Schrödinger.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système moléculaire peut être réalisée selon deux méthodes :

◆ *Les méthodes "ab initio"*

Les méthodes *ab initio* sont parmi les méthodes de calcul quantique les plus simples utilisées. La méthode *ab initio* la plus simple de calcul de structure électronique est le schéma Hartree-Fock-Roothaan dans laquelle la répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Cette méthode repose le calcul des intégrales mono et bi-électroniques où on ne néglige pas les électrons internes. L'inconvénient des méthodes *ab initio* est leurs temps de calcul très lents surtout quand il s'agit de molécules ou ions ayant un nombre d'atomes important.

◆ *Les méthodes semi-empiriques*

Les méthodes semi-empiriques ne prennent en considération que les électrons de valence. Elles représentent des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs. En effet, les temps de calcul sont considérablement raccourcis par rapport aux méthodes *ab initio*. Selon la nature des approximations utilisées, on distingue plusieurs variantes : CNDO, INDO, MNDO, et AM1.

Le développement des méthodes semi-empiriques de type CNDO, INDO, MNDO, et AM1 (Fig. C. I. 1), repose sur l'hypothèse du recouvrement différentiel nul 'ZDO : Zéro Différentiel entre les orbitales atomiques de base [1].

A. Paramétrisation CNDO /2''Complete Neglect of Differential Overlap''

L'approximation CNDO/2 proposée par Pople [2,3] dans cette méthode néglige complètement les différents intégrales biélectroniques avec:

$$\gamma_{pqrs} = \gamma_{\alpha\beta} \delta_{pq} \delta_{rs} \quad p \in \alpha, q \in \beta \quad (1)$$

$$\gamma_{\alpha\beta} = \iint S_{\alpha}(1)S_{\alpha}(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) S_{\beta}(2)S_{\beta}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2)$$

Ces intégrales sont calculées analytiquement [4,5]

Les éléments de la matrice de cœur :

$$H_{pq} = \left(\varphi_p \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_q \right) - \sum_{\beta} \left(\varphi_p \left| V_{\beta} \right| \varphi_q \right) \quad (3)$$

Où V_{β} est le potentiel dû au noyau β sont divisés en deux catégories :

- Si p et q appartiennent au même atome,

$$\begin{aligned} H_{pq} &= W_p - \sum_{\alpha \pm \beta} Z_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} & p = q \in \alpha & \quad (4) \\ &= 0 & p = q \notin \alpha & \end{aligned}$$

W_q est définie à partir du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique correspondante [6].

- Si les deux orbitales sont centrées sur deux atomes différents,

$$H_{pq} = \beta_{\alpha\beta} S_{pq} \quad p \in \alpha, q \in \beta \quad (5)$$

$\beta_{\alpha\beta}$ est un paramètre choisi empiriquement [6], et l'intégrale de recouvrement S est calculée analytiquement [7, 8].

$$S_{pq} = \int \varphi_p(1) \varphi_q(1) d\tau_1 \quad (6)$$

B. Paramétrisation INDO''Intermediate Neglect of Differential Overlap''

L'approximation INDO [9] est une méthode intermédiaire entre NDDO et CNDO en conservant les intégrales d'échange monocentriques de type $(p|r|p)$ à condition que p et r appartiennent à un même atome.

$$\gamma_{pA qB rC sD} = \gamma_{AB} \delta_{AC} \delta_{BD} \delta_{pq} \delta_{rs} \quad A \neq B \quad (7)$$

C. Paramétrisation MINDO''Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap''

La paramétrisation INDO proposée par DEWAR [10] permet d'obtenir les chaleurs de formation des molécules.

Les termes monocentriques sont calculés par la méthode de OLEARI [11] par contre les intégrales biélectroniques bicentriques sont déterminées par l'approximation de Dewar-Klopman [12,13]

$$\gamma_{\alpha\beta} = \left\{ R_{\alpha\beta} + [\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}]^2 \right\}^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Où ρ_{α} est un paramètre déterminé empiriquement [14,15]

L'énergie de répulsion internucléaire a aussi été modifiée

$$E_{nuc} = \sum_{\alpha < \beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} \left\{ \gamma_{\alpha\beta} + \left[\left(\frac{1}{R_{\alpha\beta}} \right) - \gamma_{\alpha\beta} \right] f_{\alpha\beta} \right\} \quad (9)$$

$$f_{\alpha\beta} = e^{-\eta_{\alpha\alpha} R_{\alpha\beta}} \quad (10)$$

$$f_{HX} = \eta_{HX} e^{-R_{HX}} \quad X = N, O \quad (11)$$

$\eta_{\alpha\beta}$ étant un paramètre déterminé empiriquement.

D. Paramétrisation MNDO''Modified Neglect of Diatomic Overlap''

Cette paramétrisation [16] prend en compte toutes les intégrales d'interaction biélectroniques à un ou deux centres. Cette méthode donne de meilleurs résultats, tant au niveau des structures géométriques calculées que des énergies de formation.

Le terme de répulsion internucléaire est approché par :

$$E_{nuc} = \sum_{\alpha < \beta} Z_{\alpha} Z_{\beta} \gamma_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} \quad (12)$$

$$Où \quad f_{\alpha\beta} = 1 + e^{-\eta_{\alpha\alpha} R_{\alpha\beta}} + e^{-\eta_{\beta\beta} R_{\alpha\beta}} \quad (13)$$

$$f_{HX} = 1 + e^{-\eta_{HH} R_{HX}} + R_{HX} e^{-\eta_{XX} R_{HX}} \quad X=N, O \quad (14)$$

Les paramètres dans ces expressions sont déterminés empiriquement.

E. Paramétrisation AM1''Austin Model 1''

C'est une méthode semi-empirique qui a pour but de corriger certains défauts liés à la paramétrisation de MNDO (Modified Neglect of Différentiel Overlap). En effet, cette dernière reproduit mal les valeurs des liaisons hydrogène et surestime les énergies d'activation, ce qui a poussé Dewar et Coll. [17] à élaborer un nouveau modèle présentant l'avantage de donner des résultats de bonne qualité pour les chaleurs de formation, barrières d'activation et des structures géométriques d'équilibre en bon accord avec des résultats expérimentaux.

$$f_{\alpha\beta} = f_{\alpha\beta}^{MNDO} + \frac{\sum \{ K_{i\alpha} e^{-L_{i\alpha} \rho_{i\alpha}} + K_{i\beta} e^{-L_{i\beta} \rho_{i\beta}} \}}{R_{\alpha\beta}} \quad (15)$$

Où
$$\rho_{i\alpha} = \{R_{\alpha\beta} - M_{i\alpha}\}^2$$

et $K_{i\alpha}$, $L_{i\alpha}$, $M_{i\alpha}$ sont des paramètres empiriques.

Cette procédure (AM1) "implantée" dans le programme AMPAC ou MOPAC [18], s'est révélée d'une efficacité considérable.

Nous donnons, enfin, le schéma de la hiérarchie des molécules quantochimiques.

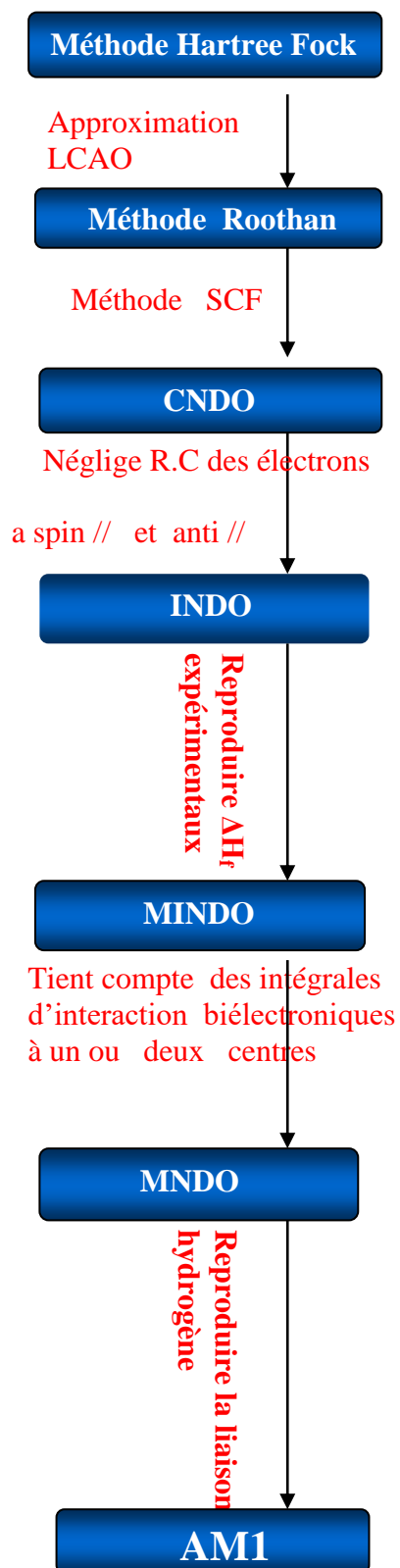


Figure C.1.1 : Hiérarchie des méthodes quantochimiques

Pour notre part, nous avons utilisés pour nos systèmes moléculaires la méthode semi-empirique AM1 (Austin Model One) afin de déterminer les enthalpies de formations (ΔH_f), des affinités protoniques (AP) et les structures géométriques d'équilibre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE C. I

- [1] **M.T.C. Martins -costa**, Université Henri Poincaré, **Nancy**, (1988).
- [2] **J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal**, *J.Chem.Phys.*43 (1965) 5129.
- [3] **J. A. Pople, G .A.Segal**, *J.Chem.Phys.*, 44 (1966) 3289.
- [4] **R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. LO**, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 1285.
- [5] **R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. LO**, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 296
- [6] **J. A. Pople, D. L. Deveridge**, *Application of Molecular Orbital Theory*, Ed. Mac Graw-Hill, New New York, (1970).
- [7] **A. Lofthus**, *J. Mol. Phys.*, 5 (1962) 105.
- [8] **D. Rinaldi**, Thèse d'état, Nancy (1975)
- [9] **J.A.Pople, D.L.Beveridge, P.A.Dobosh**, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 2026.
- [10] **M. Anke, M. Partschefeld, M. Grun, B.Groppel**, *J. Arch. Tiererahr*, 28 (1978) 83.
- [11] **L. Oleari, L. Di Sipio, G. De Michinelis**, *J. Mol. Phys.*, 10 (1966) 97.
- [12] **M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli**, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 2310
- [13] **G. Klopmann**, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4550
- [14] **N. C. Baird, M. J. S. Dewar**, *J. Theor. Chim. Acta*, 9 (1967) 1.
- [15] **N. C. Baird, M. J. S. Dewar**, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1262.
- [16] **M. J. S. Dewar, W.Thiel**, *J. Am.chem.Soc.*, 99 (1977) 4899.
- [17] **V. Barone, J. Douady, Y. ELLinger, R.Subra, G. Del Re**, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 75 (1979) 1597
- [18] **M. J. S. Dewar, E. G. Zoebish, E. F. Healy, J. J. P. Stewart**, *J. Am. Soc.*,107 (1985) 3902.

CHAPITRE C.II : **Etude Théorique de la Protonation des Monomères, Dimères et** **Trimères du Pyrrole et de l'Aniline.**

C.II.1.Molécules neutres	155
C.II.1.1.Etude du pyrrole.....	155
C.II.1.2.Etude de l'aniline	159
C.II.2.Molécules déprotonnées.....	164
C.II.2.1.Etude du pyrrole.....	164
C.II.2.2.Etude de l'aniline	170
C.II.3.Calcul des affinités protoniques	176
C.II.3.1.Pyrrole (monomère, dimère)	177
C.II.3.2.Aniline (monomère, dimère).....	178
C.II.4.Conclusion	178
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE C.II.....	182

CHAPITRE C.II : Etude Théorique de la Protonation des Monomères, Dimères et Trimères du Pyrrole et de l'Aniline.

Les calculs des enthalpies de formation (ΔH_f) sont réalisés au moyen de l'algorithme Davidon-Fletcher-Powell en AM1 en utilisant la version RHF (Restricted Hartree Fock) du programme MOPAC, version 6.0 avec le mot clé << PRECISE >> [1].

Notre étude traite essentiellement de l'examen des molécules neutres et déprotonées et concerne :

- l'optimisation de la géométrie des molécules qui permet l'obtention de l'énergie totale de la molécule la plus faible (aspect structural) ;
- la détermination de l'enthalpie de formation des molécules qui permettra le calcul des affinités protoniques (aspect énergétique);
- le calcul des densités électroniques et charges nettes des atomes (aspect électronique).

C.II.1.Molécules neutres

C.II.1.1.Etude du pyrrole

❖ Le pyrrole monomère

La figure C.II.1 représente la structure géométrique optimisée du pyrrole monomère. Les charges nettes et les densités électroniques des différents atomes du monomère obtenu par la méthode semi empirique AM1 sont rassemblées dans le tableau (C.II.1). La valeur d'enthalpie de formation du monomère est consignée dans le tableau C.II.4.

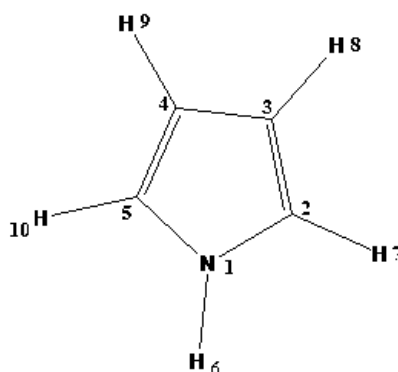


Figure C.II.1 : Structure du pyrrole

Tableau C.II.1 : Pyrrole neutre –charges et densités électroniques

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1809	5.1809
2	C	-0.1455	4.1455
3	C	-0.1964	4.1964
4	C	-0.1965	4.1965
5	C	-0.1455	4.1455
6	H	0.2409	0.7591
7	H	0.1618	0.8382
8	H	0.1501	0.8499
9	H	0.1499	0.8501
10	H	0.1620	0.8380

D'après les données électroniques du tableau C.II.1 nous constatons que l'atome d'hydrogène (H₆) lié à l'hétéroatome (N₁) porte la charge positive la plus importante comparée à celles des autres atomes d'hydrogène. L'atome (H₆) est donc l'atome d'hydrogène labile (site de déprotonation).

❖ Le bipyrrrole

Comme dans le cas du monomère, la géométrie du bipyrrrole est optimisée (figure C.II.2). Les charges atomiques et les densités électroniques du dimère sont calculées et consignées dans le tableau C.II.2. La valeur d'enthalpie de formation du dimère est donnée dans le tableau C.II.4.

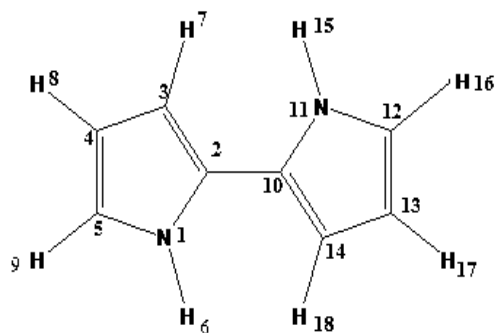
**Figure C.II.2 : Structure du bipyrrrole**

Tableau C.II.2 : Bipyrrole neutre-charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1979	5.1979
2	C	-0.0849	4.0849
3	C	-0.1377	4.1377
4	C	-0.2050	4.2050
5	C	-0.0065	4.0065
6	H	0.1954	0.8396
7	H	0.1443	0.8557
8	H	0.1458	0.8342
9	H	0.0916	0.9084
10	C	-0.0563	4.0563
11	N	-0.1668	5.1668
12	C	-0.1244	4.1244
13	C	-0.1825	4.1825
14	C	-0.1523	4.1123
15	H	0.2539	0.7461
16	H	0.1532	0.8468
17	H	0.1517	0.8483
18	H	0.1536	0.8464

Comme pour le monomère les atomes d'hydrogène H₆ et H₁₅ liés aux hétéroatomes N₁ et N₁₁ portent des charges positives plus importantes que celles des autres atomes d'hydrogène avec l'ordre suivant : **QH₁₅ > QH₆**. L'atome H₁₅ est donc plus labile que H₆.

❖ Le tripyrrole

Les valeurs des charges atomiques et les densités électroniques déterminées par la méthode AM1 du tripyrrole (figure C.II.3) sont regroupées dans le tableau C.II.3. La valeur d'enthalpie de formation du trimère est donnée sur le tableau C.II.4.

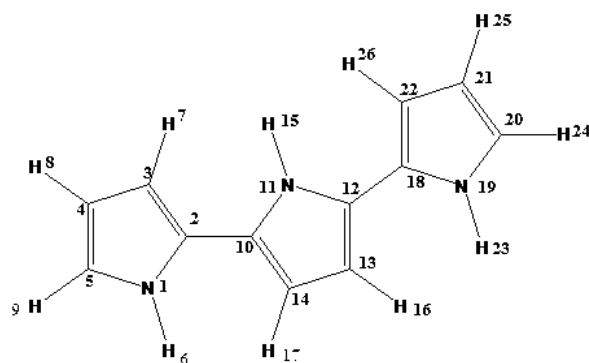


Figure C.II.3 : Structure du tripyrrole

Tableau C.II.3 : Tripyrrole neutre-charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1998	5.1998
2	C	-0.0840	4.0840
3	C	-0.1418	4.1418
4	C	-0.2180	4.2180
5	C	0.0049	3.9951
6	H	0.1772	0.8428
7	H	0.1501	0.8499
8	H	0.1662	0.8338
9	H	0.0899	0.9101
10	C	-0.0641	4.0641
11	N	-0.1585	5.1585
12	C	-0.0136	4.0136
13	C	-0.1590	4.1590
14	C	-0.1186	4.1186
15	H	0.2515	0.7485
16	H	0.1585	0.8415
17	H	0.1766	0.8234
18	C	-0.0853	4.0853
19	N	-0.1736	5.1736
20	C	-0.1188	4.1188
21	C	-0.1988	4.1988
22	C	-0.1524	4.1524

23	H	0.2468	0.7532
24	H	0.1692	0.8308
25	H	0.1575	0.8425
26	H	0.1577	0.8423

D'après les données électroniques du tableau C.II.3, nous dégagons l'ordre suivant concernant les atomes d'hydrogène labiles : $QH_{15} > QH_{23} > QH_6$.

Tableau C.II.4 : Enthalpies de formation du pyrrole, bipyrrrole et tripyrrrole neutres.

Composés	ΔH_f (Composé, 298K) en Kcal/mol
<i>Pyrrole</i>	39.878
<i>Bipyrrrole</i>	217.682
<i>Tripyrrrole</i>	259.921

D'après le tableau C.II.4 la stabilité des molécules étudiées obéit au classement décroissant suivant :



C.I.1.2. Etude de l'aniline

❖ L'aniline monomère

La figure C.II.4 représente la structure de l'aniline optimisée. Les informations obtenues concernant les charges des atomes de ce composé sont consignées dans le tableau C.II.5. L'enthalpie de formation de l'aniline est représentée dans le tableau C.II.8.

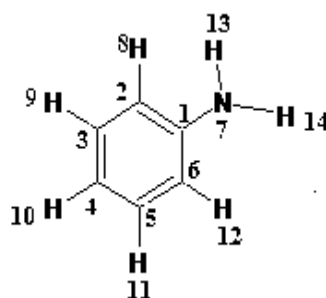


Figure C.II.4 : Structure de l'aniline

Tableau C.II.5 : Aniline neutre –charges et densités électroniques

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	0.0547	3.9453
2	C	-0.1903	4.1903
3	C	-0.0936	4.0936
4	C	-0.1729	4.1729
5	C	-0.0934	4.0934
6	C	-0.1906	4.1906
7	N	-0.3271	5.3271
8	H	0.1303	0.8697
9	H	0.1288	0.8712
10	H	0.1305	0.8695
11	H	0.1288	0.8712
12	H	0.1302	0.8698
13	H	0.1823	0.8177
14	H	0.1823	0.8177

❖ La bianiline

Les valeurs des charges nettes et des densités électroniques déterminées par la méthode semi-empirique AM1 du dimère (figure C.II.5) sont regroupées dans le tableau C.II.6. L'enthalpie de formation de la bianiline est représentée dans le tableau C.II.8.

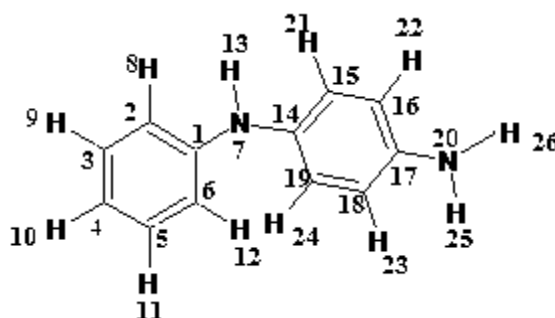
**Figure C.II.5 : Structure de la bianiline**

Tableau C.II.6 : Bianiline neutre –charges et densités électroniques

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	0.0619	3.9381
2	C	-0.1884	4.1884
3	C	-0.1006	4.1006
4	C	-0.1623	4.1623
5	C	-0.1041	4.1041
6	C	-0.1628	4.1628
7	N	-0.2490	5.2490
8	H	0.1284	0.8716
9	H	0.1300	0.8700
10	H	0.1312	0.8688
11	H	0.1315	0.8685
12	H	0.1455	0.8545
13	H	0.2049	0.7951
14	C	0.0106	3.9894
15	C	-0.1230	4.1230
16	C	-0.1654	4.1654
17	C	0.0291	3.9709
18	C	-0.1651	4.1651
19	C	-0.1358	4.1358
20	N	-0.3207	5.3207
21	H	0.1357	0.8643
22	H	0.1332	0.8668
23	H	0.1330	0.8670
24	H	0.1430	0.8570
25	H	0.1789	0.8211
26	H	0.1791	0.8209

❖ La trianiline

Le tableau C.II.7 rassemble les valeurs des charges atomiques du composé trimère (figure C.II.6). L'enthalpie de formation est calculée (tableau C.II.8).

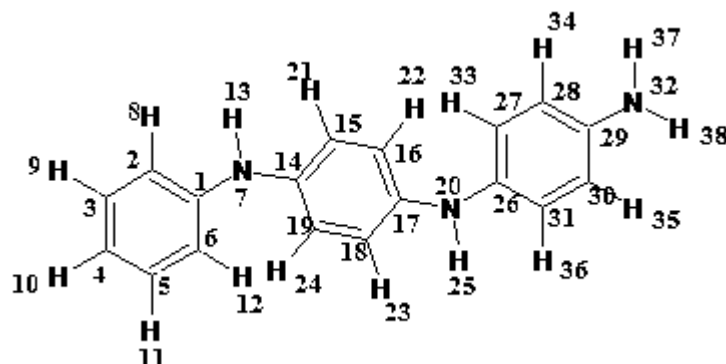


Figure C.II.6 : Structure de la trianiline

Tableau C.II.7 : Trianiline neutre –charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	0.0657	3.9343
2	C	-0.1833	4.1833
3	C	-0.0983	4.0983
4	C	-0.1680	4.1680
5	C	-0.0982	4.0982
6	C	-0.1822	4.1822
7	N	-0.2414	5.2414
8	H	0.1313	.8687
9	H	0.1290	.8710
10	H	0.1312	.8688
11	H	0.1288	.8712
12	H	0.1410	.8590
13	H	0.2023	.7977
14	C	0.0019	3.9981
15	C	-0.1372	4.1372
16	C	-0.1609	4.1609
17	C	0.0485	3.9515
18	C	-0.1687	4.1687
19	C	-0.1056	4.1056

20	N	-0.2344	5.2344
21	H	0.1309	0.8691
22	H	0.1450	0.8550
23	H	0.1343	0.8657
24	H	0.1459	0.8541
25	H	0.1988	0.8012
26	C	-0.0102	4.0102
27	C	-0.0973	4.0973
28	C	-0.1770	4.1770
29	C	0.0442	3.9558
30	C	-0.1731	4.1731
31	C	-0.1291	4.1291
32	N	-0.3237	5.3237
33	H	0.1457	0.8543
34	H	0.1344	0.8656
35	H	0.1331	0.8669
36	H	0.1304	0.8696
37	H	0.1833	0.8167
38	H	0.1828	0.8172

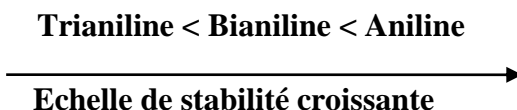
Tableau C.II.8 : Enthalpies de formation de l'aniline, Bianiline et la trianiline neutres.

Composés	ΔH_f (Composé, 298K) en Kcal/mol
<i>Aniline</i>	20.495
<i>Bianiline</i>	55.613
<i>Trianiline</i>	90.135

L'examen des résultats des tableaux C.II.5, C.II.6 et C.II.7 permet de tirer les remarques suivantes :

- Les charges négatives se positionnent sur les atomes d'azote ; de plus la densité électronique de l'azote est plus grande comparativement à celle des atomes carbonés.

- Egalement, les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote portent les charges positives les plus élevées et correspondent donc aux atomes d'hydrogène labiles.
- D'après le tableau C.II.8 la stabilité des molécules étudiées obéit au classement suivant :



Le tableau récapitulatif C.II.9 rassemble les charges des atomes d'azote et des atomes d'hydrogène labiles.

Tableau C.II.9 : Charges portées par les atomes d'azote et d'hydrogène labiles

Molécule	Q (N ₇)	Q (N ₂₀)	Q (N ₃₂)	QH ₁₃	QH ₂₅	QH ₂₆	QH ₃₇	QH ₃₈
<i>Aniline</i>	-0.3271	-	-	0.1823	-	-	-	-
<i>Bianiline</i>	-0.2480	-0.3205	-	0.2049	0.1789	0.1791	-	-
<i>Trianiline</i>	-0.2414	-0.2344	-0.3237	0.2023	0.1988	-	0,1833	0.1828

C.II.2.Molécules déprotonnées

C.II.2.1.Etude du pyrrole

❖ Le pyrrole monomère

Le pyrrole se déprotonne au niveau du site d'azote (N₇). Après optimisation de la géométrie de la molécule déprotonnée (figure C.II.7), les données électroniques sont rassemblées dans le tableau C.II.10.

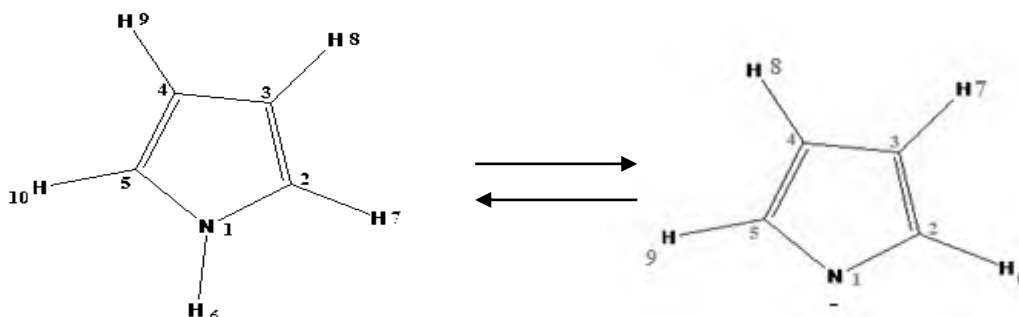
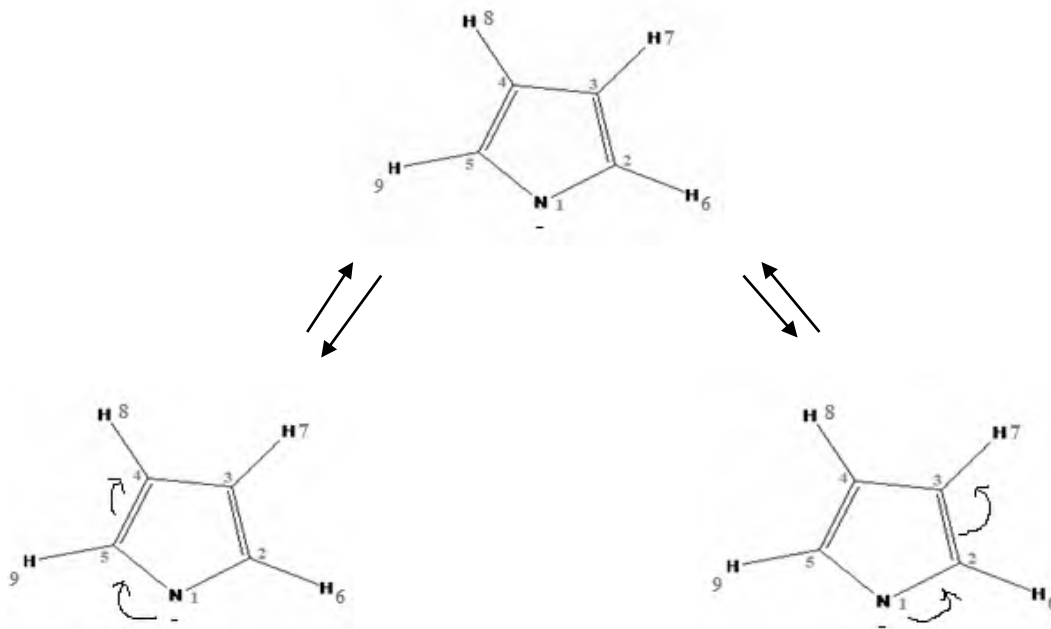


Figure C.II.7 : Structures des anions de la déprotonation du Pyrrole

Tableau C.II.10 : Pyrrole déprotonée (-H₆) - charges et densités électroniques

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1951	5.1951
2	C	-0.0251	4.0251
3	C	-0.2104	4.2104
4	C	-0.2113	4.2113
5	C	-0.0246	4.0246
6	H	0.1519	0.8261
7	H	0.1484	0.8406
8	H	0.1404	0.8406
9	H	0.1619	0.8261

Nous constatons que la déprotonation de la fonction amine provoque une augmentation de la charge négative des atomes de carbone surtout C₃ et C₄. En revanche, il y a une diminution des charges des atomes à l'état déprotonné Q (C₂ = -0,0251 ; C₅ = -0,0246) par rapport à celles des molécules neutres Q (C₂ = -0,1455 ; C₅ = -0,1455). Ceci indique que la charge négative de l'ion obtenu est délocalisée :



❖ Le bipyrrole

La déprotonation du bipyrrole peut se faire progressivement selon le schéma de la figure C.II.8 :

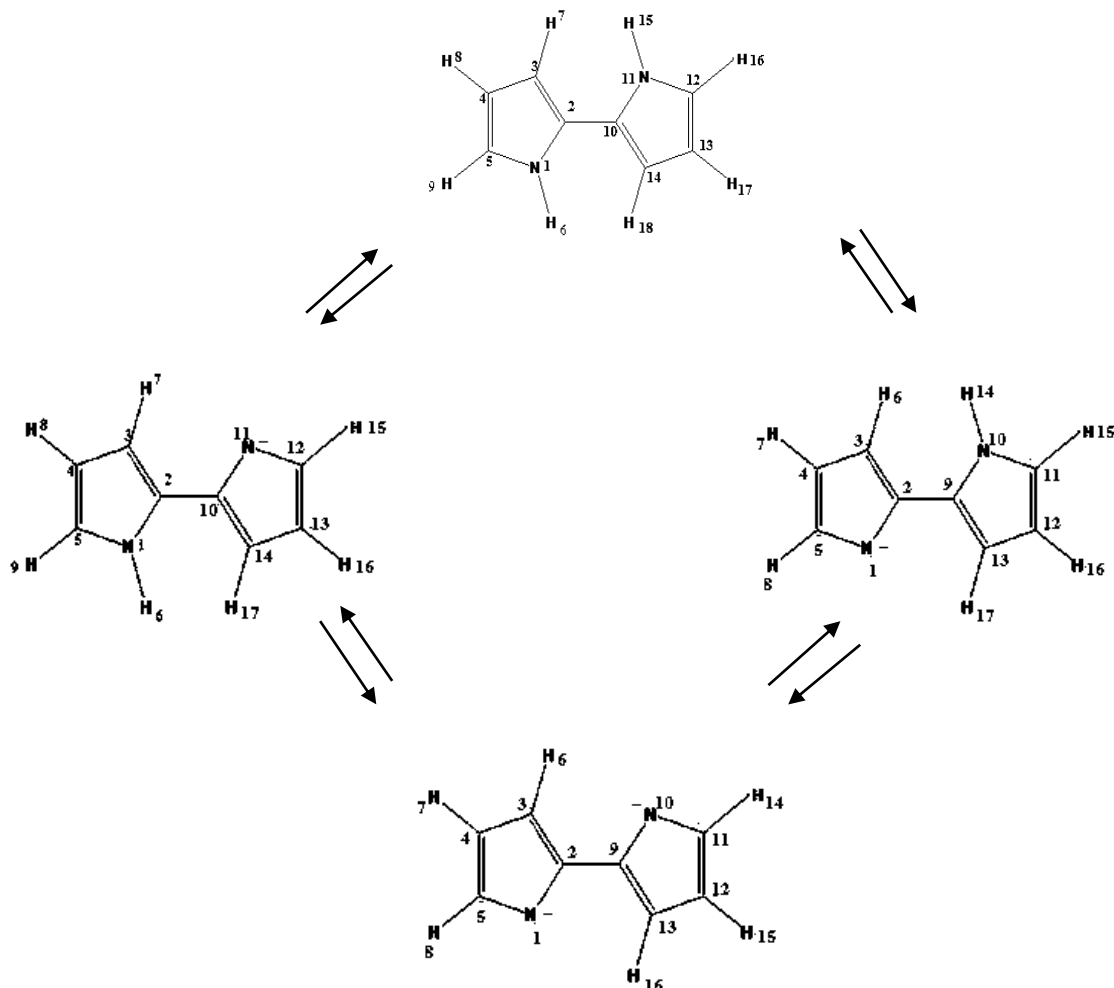


Figure C.II.8 : Différentes voies possibles de déprotonation du bipyrrole

A) Bipyrrole déprotonée ($-H_6$) :

Les calculs AM1 donnent les résultats électroniques du tableau C.II.11.

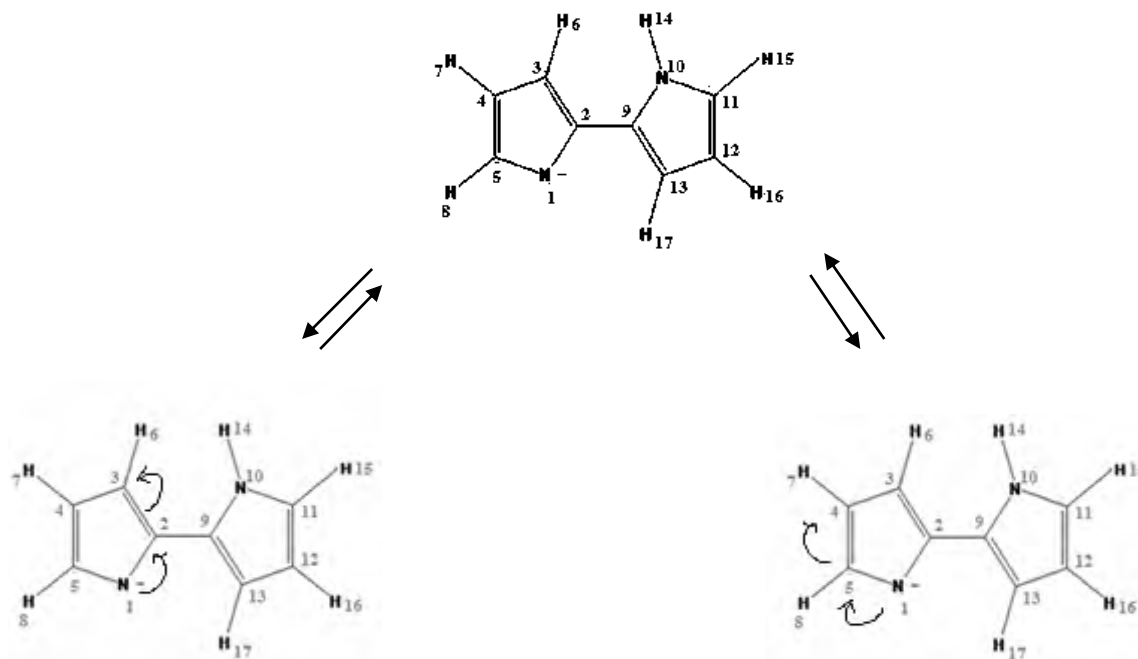
Tableau C.II.11 : Bipyrrole déprotonée ($-H_6$) - charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1410	5.1410
2	C	-0.0622	4.0622
3	C	-0.1534	4.1534
4	C	-0.2065	4.2065
5	C	-0.0010	4.0010
6	H	0.1382	0.8428

7	H	0.1214	0.8266
8	H	0.0809	0.8991
9	C	-0.0641	4.0641
10	N	-0.1070	5.1070
11	C	-0.2136	4.2136
12	C	-0.0701	4.0701
13	C	-0.2004	4.2004
14	H	0.2400	0.7452
15	H	0.1400	0.8300
16	H	0.1434	0.8346
17	H	0.1458	0.8022

L'analyse des charges atomiques de la molécule déprotonée comparées aux charges de la molécule neutre permet de souligner les points suivants :

1) La déprotonation au niveau de l'atome d'hydrogène H₆ provoque une diminution de la charge négative de N₁ et l'augmentation de la charge négative en C₃ et C₄ ; ainsi comme dans le cas du pyrrole monomère, la charge négative n'est pas localisée sur l'atome d'azote N₁ :



2) Cette déprotonation provoque aussi une diminution de la charge positive de l'atome d'hydrogène labile restant H₁₅ montrant ainsi une diminution de l'acidité de cet atome comme c'est indiqué dans des travaux antérieurs où on montre que la déprotonation d'un premier site provoque la diminution de l'acidité des autres sites [2,3].

B) Bipyrrrole déprotonée (-H₁₅)

Le tableau C.II.12 rassemble les données électroniques correspondant à la déprotonation du bipyrrrole en position H₁₅. Les conclusions observées dans le cas de la déprotonation en H₆ sont confirmées dans le cas de la déprotonation en H₁₅ : délocalisation de la charge négative et la diminution de l'acidité de la molécule avec la déprotonation.

Tableau C.II.12 : Bipyrrrole déprotonée (-H₁₅) - charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.2152	5.2152
2	C	0.0249	3.9751
3	C	-0.1733	4.1733
4	C	-0.1926	4.1926
5	C	0.0131	3.9869
6	H	0.1828	0.8272
7	H	0.1320	0.8478
8	H	0.1247	0.8251
9	H	0.0828	0.8972
10	C	-0.0700	4.0700
11	N	-0.1103	5.1103
12	C	-0.0713	4.0713
13	C	-0.2229	4.2229
14	C	-0.0863	4.0863
15	H	0.1402	0.8298
16	H	0.1495	0.8405
17	H	0.1423	0.8287

C) Bipyrrrole déprotonée (-H₆-H₁₅)

Comme précédemment, d'après l'analyse des résultats des charges de la molécule complètement déprotonée (tableau C.II.13), nous observons une délocalisation de la charge négative.

Tableau C.II.13 : Bipyrrrole déprotonée (-H₆-H₁₅) - charges et densités électroniques

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	N	-0.1296	5.1296
2	C	-0.1048	4.1048
3	C	-0.1767	4.1767
4	C	-0.1891	4.1891
5	C	0.0014	3.9986
6	H	0.1321	0.8369
7	H	0.1389	0.8213
8	H	0.0800	0.8900
9	C	0.1050	3.8950
10	N	-0.2067	5.2067
11	C	0.0348	3.9652
12	C	-0.1692	4.1692
13	C	-0.1699	4.1699
14	H	0.1450	0.8249
15	H	0.1400	0.8249
16	H	0.1428	0.7971

Enfin, le tableau récapitulatif (C.II.14) rassemble les charges des atomes d'azote et les atomes d'hydrogène labiles du bipyrrrole selon son degré de déprotonation :

Tableau C.II.14 : Charges portées par les atomes d'azote et d'hydrogène des molécules étudiées.

<i>Molécule</i>	<i>Charge des atomes</i>			
	Q (N₁)	Q (N₂)	Q(H₆)	Q(H₁₅)
<i>Bipyrrole</i>	-0.1979	-0.1668	0.1954	0.2539
<i>Bipyrrole (-H₆)</i>	-0.1410	-0.1070	-	0.2400
<i>Bipyrrole (-H₁₅)</i>	-0.2152	-0.1103	0.1828	-
<i>Bipyrrole (-H₆-H₁₅)</i>	-0.1296	-0.2067	-	-

C.II.2.2. Etude de l'aniline

❖ L'aniline monomère

La déprotonation de l'aniline monomère est schématisée selon la figure C.II.9 et les données électroniques des formes déprotonées sont rassemblées dans le tableau C.II.15. On note que les atomes d'hydrogène H₁₃ et H₁₄ étant équivalents, seule la déprotonation en H₁₃ est examinée.

Comme pour le pyrrole, on observe là aussi une délocalisation de la charge négative et aussi un changement important des charges des atomes du noyau benzénique.

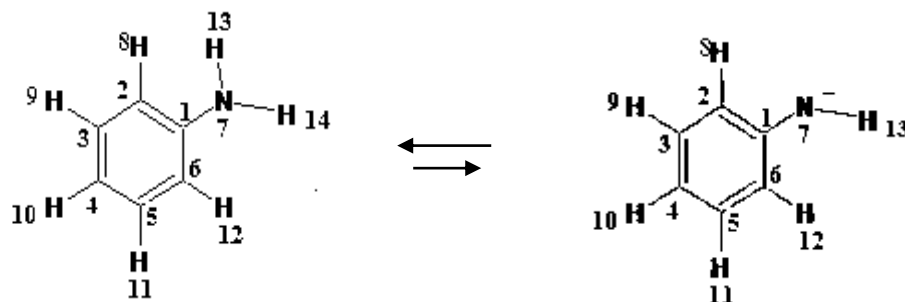


Figure C.II.9 : Structures des anions de la déprotonation de l'Aniline

Tableau C.II.15 : Aniline déprotonée ($-H_{13}$) – charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	-0.0553	4.0553
2	C	-0.1338	4.1338
3	C	-0.1156	4.1156
4	C	-0.1413	4.1413
5	C	-0.1154	4.1154
6	C	-0.1339	4.1339
7	N	-0.1258	5.1258
8	H	0.1200	0.8576
9	H	0.1202	0.8636
10	H	0.1214	0.8666
11	H	0.1154	0.8636
12	H	0.1212	0.8578
13	H	0.1377	0.8698

❖ La bianiline

Les charges et les densités électroniques des formes déprotonnées de manière progressive selon la figure C.II.10 sont regroupées dans les tableaux C.II.16, C.II.17 et C.II.18.

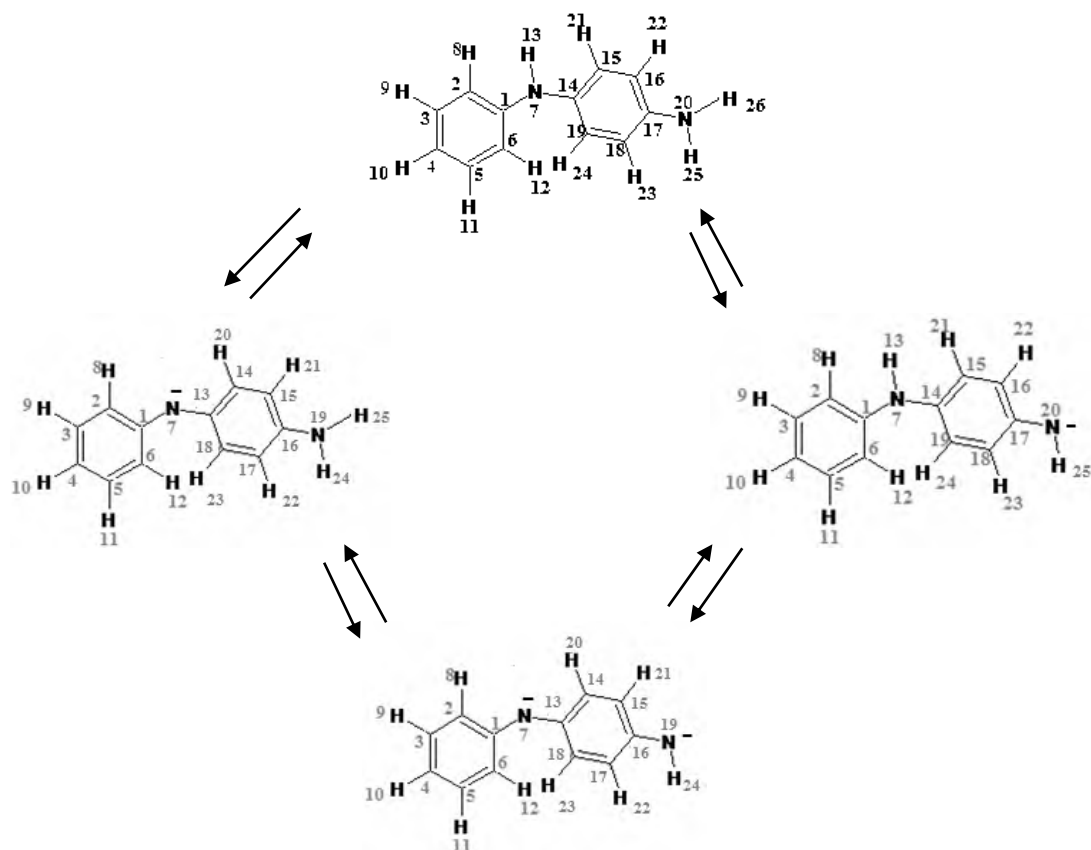


Figure C.II.10 : Structures des anions issus de la déprotonation de la Bianiline

A) Déprotonation de la bianiline en H₁₃

L'analyse des charges atomiques du tableau C.II.16 permet de souligner les points suivants :

- La déprotonation du site (N₇) provoque une diminution de sa charge par contre une augmentation de la charge négative de l'autre atome de l'azote (N₁₉). Ce qui prouve là aussi que la charge négative due à la déprotonation en H₁₃ n'est pas localisée sur l'atome N₇.
- Les charges positives des atomes labiles H₂₄ ou H₂₅ sont légèrement diminuées par le phénomène de déprotonation du premier site comme c'est le cas du bipyrrrole. Ce qui rend cet atome d'hydrogène moins acide que dans le cas de la molécule neutre.

Tableau C.II.16 : Bianiline (-H₁₃) -charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	0.0051	3.9949
2	C	-0.1214	4.1214
3	C	-0.1245	4.1245
4	C	-0.1431	4.1431
5	C	-0.1219	4.1219

6	C	-0.1605	4.1605
7	N	-0.1639	5.1639
8	H	0.1221	0.8579
9	H	0.1299	0.8701
10	H	0.1294	0.8706
11	H	0.1287	0.8713
12	H	0.1350	0.8650
13	C	0.0282	3.9718
14	C	-0.0889	4.0889
15	C	-0.1777	4.1777
16	C	0.0608	3.9392
17	C	-0.1643	4.1643
18	C	-0.1498	4.1498
19	N	-0.3245	5.3245
20	H	0.1211	0.8489
21	H	0.1330	0.8670
22	H	0.1315	0.8685
23	H	0.1400	0.8549
24	H	0.1705	0.7895
25	H	0.1705	0.7898

B) Déprotonation de la bianiline en H₂₆

D'après le calcul des charges (tableau C.II.17), la aussi on remarque que la déprotonation en H₂₆ fait diminuer de manière significative l'acidité de l'atome d'hydrogène H₁₃. En effet, la charge atomique de ce dernier est beaucoup plus faible que dans le cas de la bianiline neutre.

Tableau C.II.17 : Bianiline ($-H_{26}$) –charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	charge	Densité électronique
1	C	0.0405	3.9595
2	C	-0.1661	4.1661
3	C	-0.1073	4.1073
4	C	-0.1421	4.1421
5	C	-0.1110	4.1110
6	C	-0.1420	4.1420
7	N	-0.2199	5.2199
8	H	0.1228	0.8662
9	H	0.1234	0.8645
10	H	0.1218	0.8632
11	H	0.1282	0.8628
12	H	0.1386	0.8514
13	H	0.1844	0.7756
14	C	0.0410	3.9590
15	C	-0.1427	4.1427
16	C	-0.1755	4.1755
17	C	0.0225	3.9775
18	C	-0.1018	4.1018
19	C	-0.1581	4.1581
20	N	-0.2390	5.2390
21	H	0.1293	0.8707
22	H	0.1315	0.8685
23	H	0.1300	0.8494
24	H	0.1344	0.8566
25	H	0.1605	0.8695

C) Déprotonation de la bianiline en H₁₃ et H₂₆

L'analyse des résultats du tableau C.II.18 obtenus conduit aux conclusions suivantes :

- La déprotonation de deux atomes d'azote provoque une diminution de leur charge aussi la charge de l'atome de l'hydrogène labile qui reste (les charges à l'état déprotoné (Q(N₇)= -0,1262, Q(N₁₉)= -0,2031, Q(H₂₄)=0,1644) ; les charges à l'état neutre (Q(N₇)= -0,2490, Q(N₂₀)= -0,3207, Q(H₂₆)=0,1791) ;
- Après la déprotonation la charge de l'atome de carbone C₁ est devenue négative ;
- La déprotonation provoque une augmentation de la charge de C₃, C₅, C₁₃, C₁₅ et C₁₈ d'une part la diminution de la charge C₂, C₄, C₆, C₁₄, C₁₆, C₁₇ ;

Donc, comme précédemment, la charge négative due à double déprotonation n'est pas localisée sur les deux atomes d'azote mais permet une redistribution de la charge au niveau du dimère.

Tableau C.II.18 : Bianiline (-H₁₃-H₂₆) –charges et densités électroniques.

N°	Type d'atome	Charge	Densité électronique
1	C	-0.0146	4.0146
2	C	-0.1101	4.1101
3	C	-0.1253	4.1253
4	C	-0.1315	4.1315
5	C	-0.1220	4.1220
6	C	-0.1500	4.1500
7	N	-0.1262	5.1262
8	H	0.1252	0.8548
9	H	0.1233	0.8657
10	H	0.1300	0.8655
11	H	0.1307	0.8663
12	H	0.1375	0.8625
13	C	0.0512	3.9488
14	C	-0.0854	4.0854
15	C	-0.1786	4.1786
16	C	0.0321	3.9679
17	C	-0.0878	4.0878
18	C	-0.1713	4.1713

19	N	-0.2031	5.2031
20	H	0.1235	0.8465
21	H	0.1226	0.8634
22	H	0.1300	0.8458
23	H	0.1328	0.8512
24	H	0.1644	0.8556

C.II.3. Calcul des affinités protoniques.

Le calcul des affinités protoniques de nos molécules nécessite la détermination des enthalpies de formation des espèces à l'état neutre et déprotonnés.

L'affinité protonique d'une molécule est calculée selon l'équation suivante :

$$AP = \Delta H_f(A^-) + \Delta H_f(H^+) - \Delta H_f(A-H)$$

ΔH_f : Enthalpies de formation des espèces protonées et déprotonées à l'état isolé à 298°K ;

$\Delta H_f(H^+)$: Enthalpie d'hydrogène avec $\Delta H_f(H^+)$ prise égale à $\Delta H_f(H^+)_{\text{exp}} = 367,2$ Kcal/mol [4] ; $\Delta H_f(H^+)$ calculée en AM1 étant égale à 314,9 Kcal/mol.

Nous avons donc basé nos calculs sur la valeur expérimentale de l'enthalpie de formation de H^+ afin de limiter les erreurs uniquement à celles des enthalpies de formation de A^- et A-H.

La différence d'énergie entre $A^- + H^+$ et A-H est appelée l'affinité protonique (AP) de A^- (figure C.II.11). Elle mesure la basicité de A^- , et donc l'acidité de A-H.

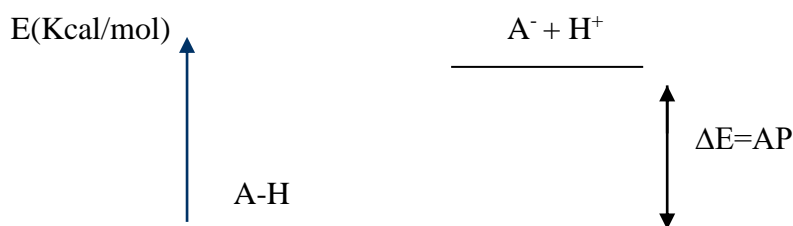


Figure C.II.11. Schéma du processus énergétique de la réaction de déprotonation.

Le calcul des affinités protoniques des différentes espèces sont calculées à partir des enthalpies de formation des tableaux C.II.19 et C.II.20.

Tableau C.II.19 : Enthalpies de formation du pyrrole (monomère et dimère)

	Composés	ΔH_f (Composé, 298K) en Kcal/mol
<i>Monomère</i>	Pyrrole	39.878
	Pyrrole (-H ₆)	77.565
<i>Dimère</i>	Bipyrrole	217.682
	Bipyrrole (-H ₆)	289.982
	Bipyrrole (-H ₁₅)	238.327
	Bipyrrole (-H ₆ -H ₁₅)	316.476

Tableau C.II.20 : Enthalpies de formation de l'aniline (monomère et dimère)

	Composés	ΔH_f (Composé, 298K) en Kcal/mol
<i>Monomère</i>	Aniline	20.495
	Aniline (-H ₁₃)	66.623
<i>Dimère</i>	Bianiline	55.613
	Bianiline (-H ₁₃)	90.102
	Bianiline (-H ₂₅)	95.542
	Bianiline (-H ₁₃ -H ₂₅)	105.282

C.II.3.1. Le pyrrole (monomère, dimère)

Les affinités protoniques des espèces étudiées sont présentées sur le tableau C.II.21

Tableau C.II.21 : Affinités protoniques des différentes molécules calculées en AM1

Molécules	AP (N ₁) (Kcal/mol)		AP (N ₁₁) (Kcal/mol)	
	A partir de H ₂ L	A partir de HL	A partir de H ₂ L	A partir de HL
<i>Pyrrole</i>	-	404,9	-	-
<i>Bipyrrole</i>	439,5	445,3	387,8	393,7

D'après les résultats du tableau C.II.21, on peut conclure que l'affinité protonique, quelque soit le site de déprotonation, augmente avec la déprotonation. C'est-à-dire qu'il y a diminution de l'acidité de la molécule avec la déprotonation confirmant ainsi les conclusions obtenues avec la charge des atomes d'hydrogène labile avec la déprotonation. On peut aussi ajouter que les valeurs de l'affinité protonique des fonctions amine sont du même ordre que les valeurs calculées par la méthode AM1 de l'uracile et ses homologues [3].

C.II.3.2. Aniline (monomère, dimère)

Les affinités protoniques des espèces étudiées sont présentées sur le tableau C.II.22

Tableau C.II.22 : Affinités protoniques des différentes molécules calculées en AM1

Molécules	AP (N7) (Kcal/mol)		AP (N19) (Kcal/mol)	
	A partir de H ₂ L	A partir de HL	A partir de H ₂ L	A partir de HL
<i>Aniline</i>	-	422,3	-	-
<i>Bianiline</i>	401,7	377,4	416,4	382,4

L'examen des résultats des affinités protoniques permet de conclure que les valeurs moyennes de ces valeurs sont du même ordre que celle des amines citées précédemment. En revanche nous constatons, contrairement aux valeurs des affinités protoniques du bipyrrrole, que l'augmentation des affinités protoniques avec la déprotonation n'est pas respectée. Ceci est certainement dû aux valeurs des enthalpies de formation calculées sans tenir compte du phénomène de solvation dont il faut introduire un terme correctif au niveau du calcul des enthalpies de formation [5].

C.II.4. Conclusion

Le calcul des charges par la méthode AM1 permet de déterminer les sites les plus favorables à la déprotonation ainsi que les atomes d'hydrogène labile.

La déprotonation des molécules a montré que la charge négative n'est pas localisée sur les atomes d'azote mais plutôt délocalisé au niveau des cycles.

La détermination des chaleurs de formation des molécules permet de déterminer l'espèce la plus stable ainsi que les affinités protoniques à partir de l'enthalpie de formation des espèces neutres et déprotonées. Les résultats des affinités protoniques ainsi obtenus confirment, dans le cas du pyrrole, hypothèse de la diminution de l'acidité des molécules avec la déprotonation observée lors de l'analyse des charges atomiques.

Enfin, une étude de la déprotonation du tripyrrole et de la trianiline a été entamée selon les schémas des figures C.II.12 et C.II.13. L'examen de ces calculs complétés avec d'autres calculs permettra de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption des polluants sur le polypyrrole et la polyaniline ainsi que leurs comportements conducteurs.

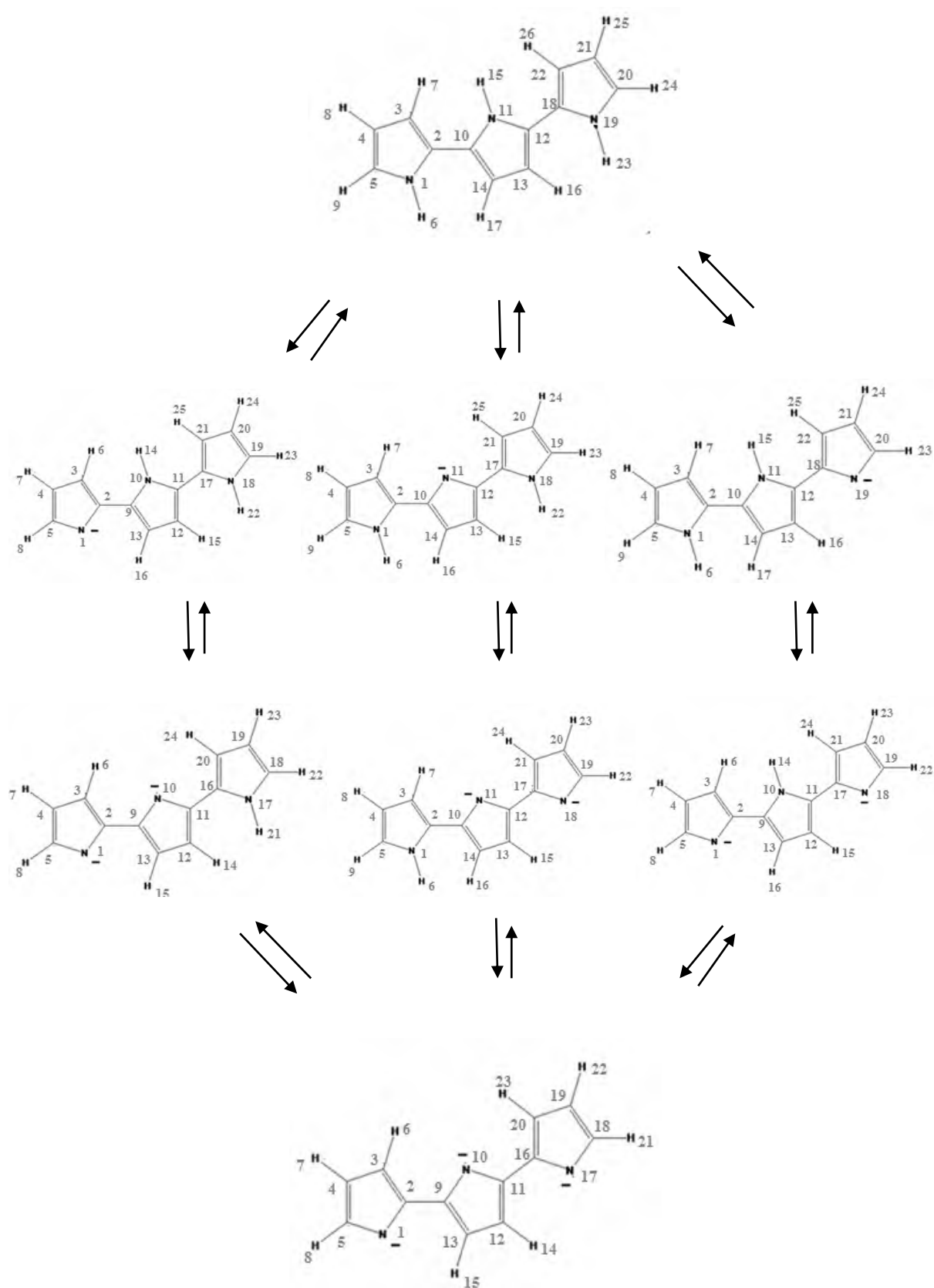


Figure C.II.12 : Différents voies possibles de déprotonation de tripyrrole.

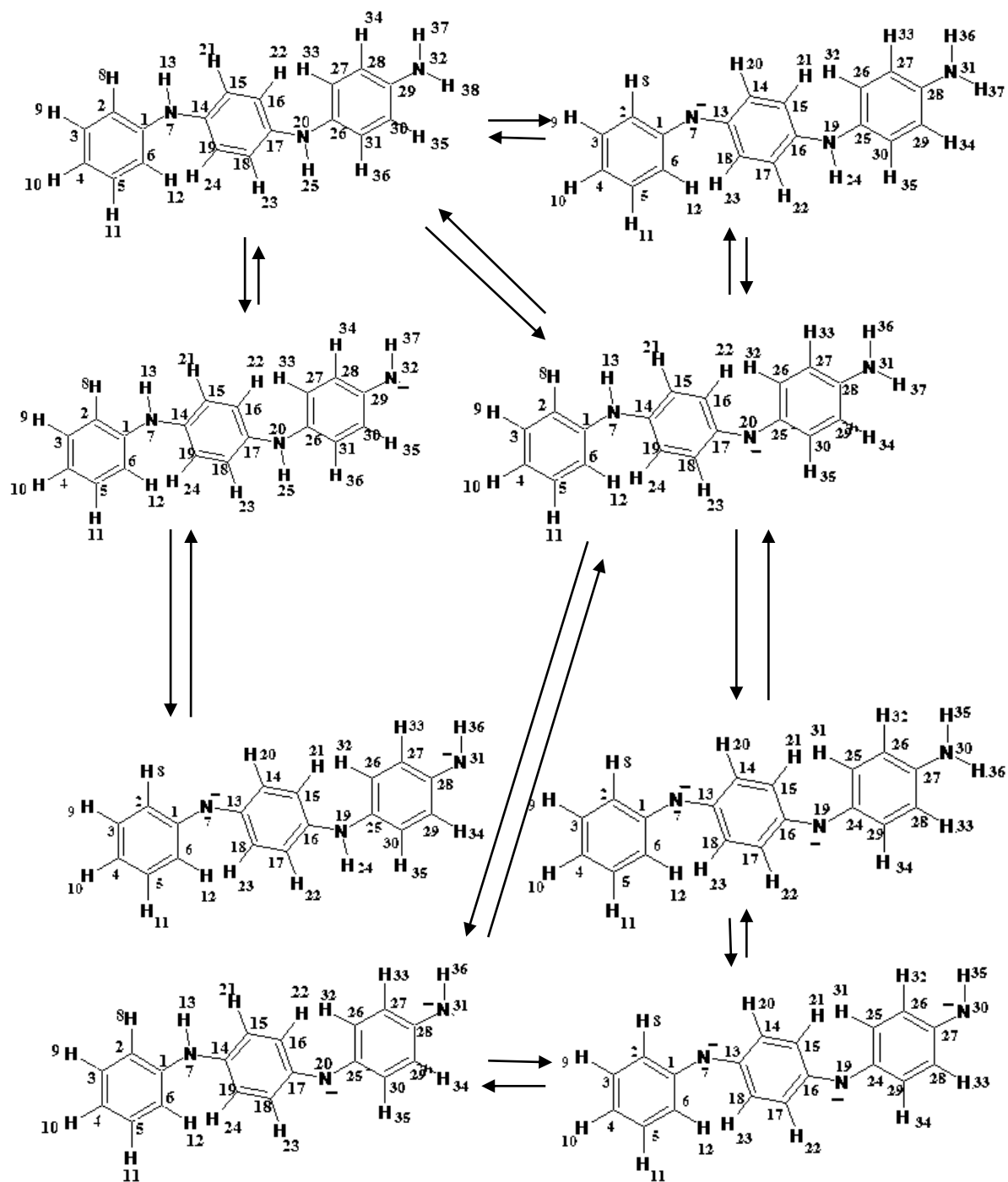


Figure C.II.13 : Structures des anions de la déprotonation de la trianiline

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE C.II

- [1] **H. Eljazouli, N. Mourir, F. Masbouh, H. KABLI, Y.Ait ichou, M.Petit-Ramel, A.Albourine**, J. Chem. Phys. News, 31(2006) 106.
- [2] **H. Eljazouli, H. Kabli, T. Atbir, M. Elamine et A. Albourine**, J. Phy. Chem. News 34 (2007) 97.
- [3] **H. Eljazouli, H. Kabli, A. Lacherai, M. Petit-Ramel, A. Albourine**, J. Chem. Phys. News, 15 (2004) 100.
- [4] **M. Doslar, J.D. Dinitz, P. Seiler**, Acta Crystallog, 1330 (1974) 2746.
- [5] **A. Albourine**, Thèse d'Etat Agadir, (1993).

CHAPITRE C.III :

Complexation binaire du pyrrole et de l'aniline avec Hg(II) et Zn(II)

C.III.1.COMPLEXES MERCURIQUES	184
C.III.1.1.ASPECT ENERGETIQUE.....	184
C.III.1.1.1.Systèmes Hg (II) / Pyrrole	184
C.III.1.1.2.Systèmes Hg (II) / Aniline	188
C.III.2.COMPLEXES ZINCIQUES	191
C.III.2.1.ASPECT ENERGETIQUE.....	192
C.III.2.1.1.Systèmes Zn (II) / Pyrrole	192
C.III.2.1.2.Systèmes Zn (II) / Aniline	196
C.III.3.Conclusion.....	199

CHAPITRE III :

Complexation binaire du pyrrole et de l'aniline avec Hg(II) et Zn(II)

C.III.1.COMPLEXES MERCURIQUES

Le Mercure est un ion chimique de symbole (Hg) de nombre atomique 80. C'est un élément de transition appartenant au groupe IIB. La configuration électronique de la couche externe de l'ion Hg^{2+} est $4f^{14} 5d^{10} 6s^0 6p^0$. Les coordinences du mercure sont 2, 3 et 4, la dernière est la plus stable.

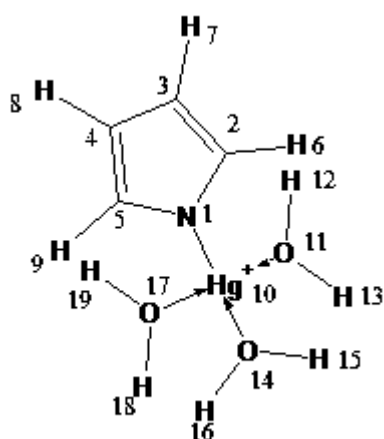
C.III.1.1.ASPECT ENERGETIQUE

C.III.1.1.1. Systèmes Hg (II) / Pyrrole

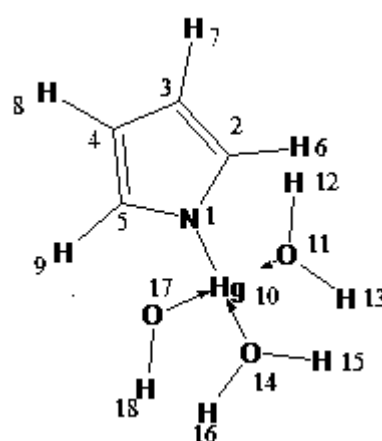
L'examen théorique de la complexation du Mercure (II) par le Pyrrole et le Bipyrrrole est porté sur les complexes simples ainsi que sur les complexes hydroxylés. Ces différents complexes sont liés à des molécules d'eau pour satisfaire la coordinence 4 :

$\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_3$, $\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$, $\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2$, $\text{HgL}(\text{OH})_3$, $\text{HgL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{HgL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$ et $\text{HgL}_2(\text{OH})_2$.

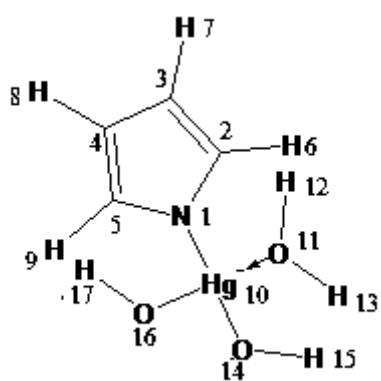
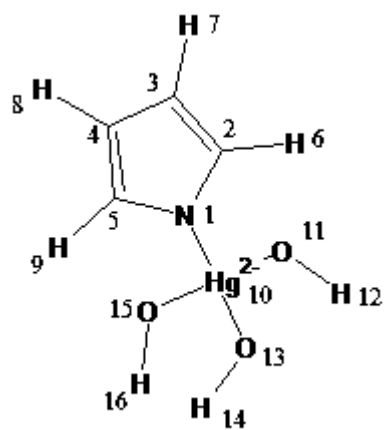
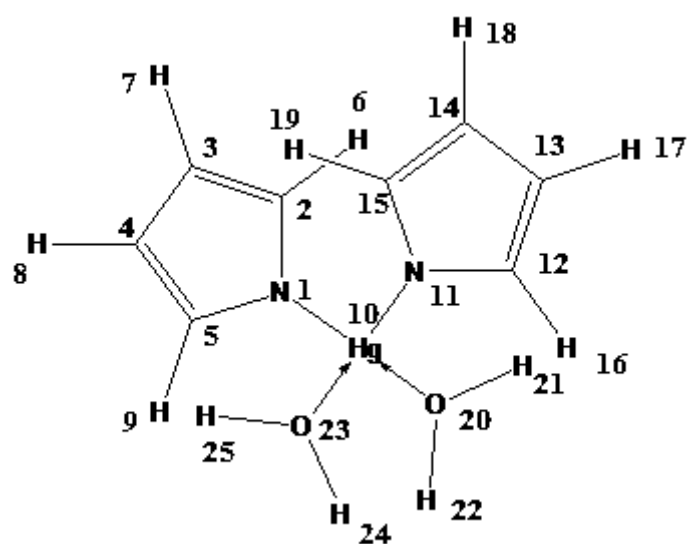
Il faut signaler que nous partons de l'hypothèse que le mercure (II) est dans la configuration "plan carré". Ainsi, pour chaque complexe, les deux isomères cis et trans sont examinés. Les représentations des structures des complexes optimisés sont illustrées dans la figure C.III.1.



$\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_3$



$\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$

HgL(H₂O)(OH)₂HgL(OH)₃HgL₂(H₂O)₂

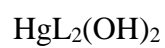
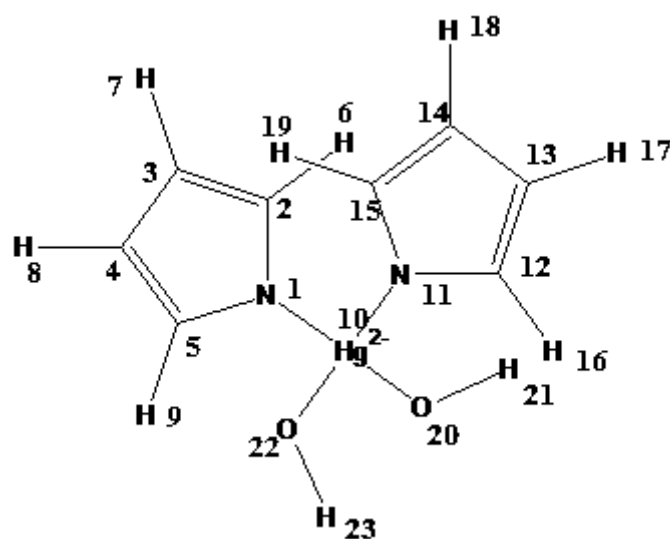
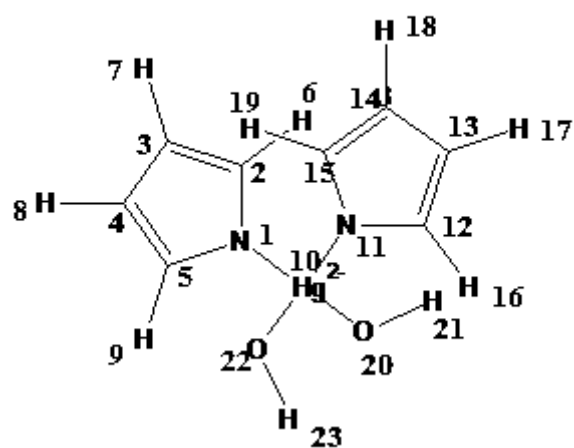


Figure C.III.1 : Structures des différents complexes

Le tableau C.III.1 représente les enthalpies de formation des différents complexes du mercure (II) avec le Pyrrole et le Bipyrrrole.

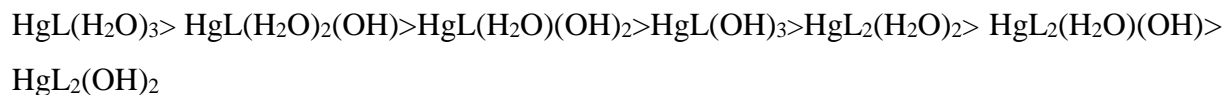
Tableau C.III.1 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1.

Ligand(L)	Complexes de Hg	ΔH_f (Kcal/mol)
<i>Pyrrole</i>	HgL(H ₂ O) ₃	-100.040
	HgL(H ₂ O) ₂ (OH) trans	-81.709
	HgL(H ₂ O) ₂ (OH) cis	-85.142
	HgL(H ₂ O)(OH) ₂ trans	-46.387
	HgL(H ₂ O)(OH) ₂ cis	-45.515
	HgL(OH) ₃	-41.409
	HgL ₂ (H ₂ O) ₂ trans	6.087
	HgL ₂ (H ₂ O) ₂ cis	6.872
	HgL ₂ (H ₂ O)(OH) trans	43.873
	HgL ₂ (H ₂ O)(OH) cis	43.868
	HgL ₂ (OH) ₂ trans	56.082
	HgL ₂ (OH) ₂ cis	51.001

L'examen du tableau C.III.1 permet de tirer les remarques suivantes :

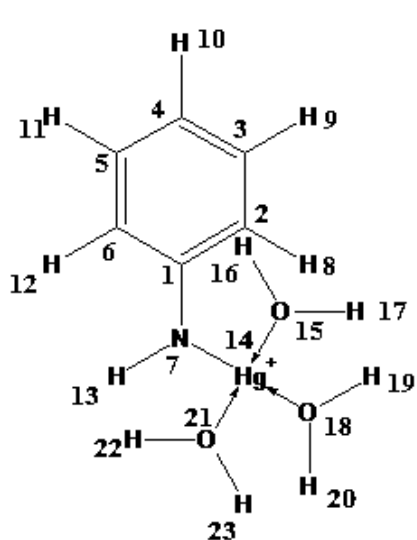
- Les complexes simples sont plus stables que les complexes hydroxylés. En effet, la substitution progressive des molécules d'eau par des groupes OH fait augmenter l'enthalpie de formation : les complexes "aqueux" qui contiennent des molécules d'eau peuvent être stabilisés par l'existence de liaisons hydrogène. Le fait de remplacer les molécules d'eau par des groupes OH provoque une diminution du nombre de liaisons hydrogène et par la suite une diminution de la stabilité du complexe ;
- Les complexes à un seul ligand sont plus stables que les complexes à deux ligands ceci peut être dû à l'encombrement stérique plus important dans le cas des complexes à deux ligands ;

- Quel que soit le complexe, les enthalpies de formation des isomères cis et trans sont voisines : ceci montre qu'après optimisation des géométries, les structures des complexes tendent vers des structures tétraédriques avec des tétraèdres plus ou moins déformés où l'isomérisie cis et trans n'a plus lieu d'être ;
- L'ordre de stabilité des complexes obéit au classement suivant :

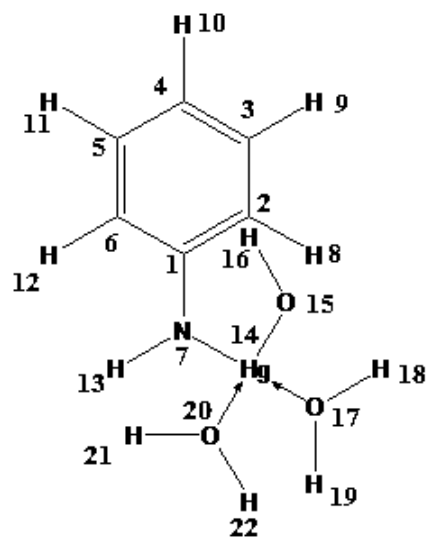


C.III.1.1.2. Systèmes Hg (II) / Aniline

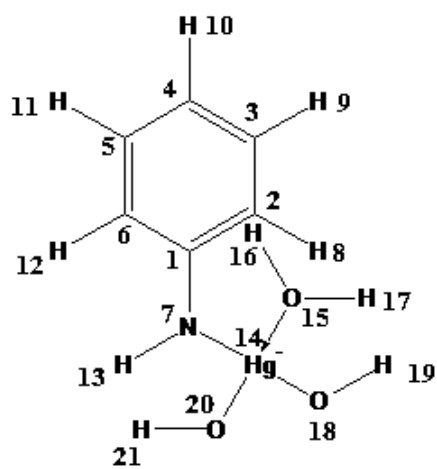
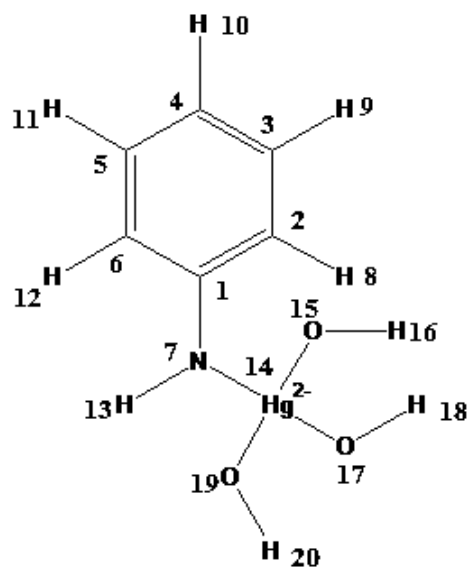
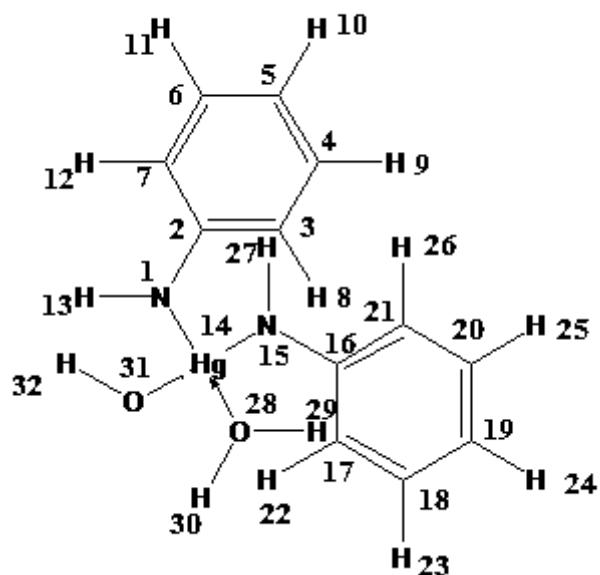
Comme dans le cas du système Hg(II)/Pyrrole, nous avons étudié les complexes simples et hydroxylés dans une configuration « plan carré ». Les résultats des enthalpies de formation des complexes de la figure C.III.2 sont regroupés dans le tableau C.III.2.

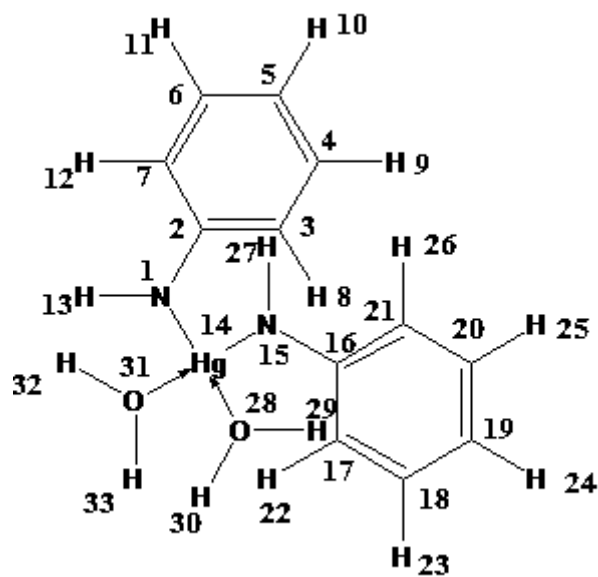


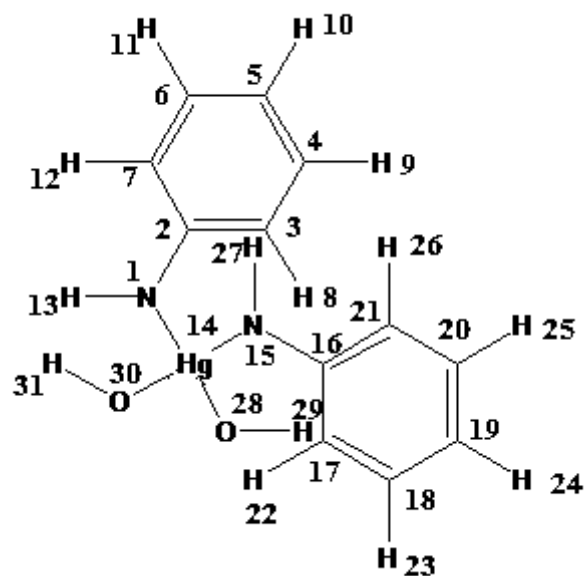
$\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_3$



$\text{HgL}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})$

HgL(H₂O)(OH)₂HgL(OH)₃HgL₂(H₂O)(OH)



$$\text{HgL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$$


$$\text{HgL}_2(\text{OH})_2$$

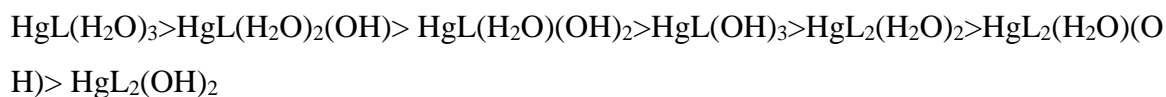
Figure C. III.2 : Structures des différents complexes

Tableau C.III.2 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1.

Ligand(L)	Complexes de Hg	$\Delta H_f(\text{Kcal/mol})$
<i>Aniline</i>	HgL(H ₂ O) ₃	-113.184
	HgL(H ₂ O) ₂ (OH) trans	-105.780
	HgL(H ₂ O) ₂ (OH) cis	-106.010
	HgL(H ₂ O)(OH) ₂ trans	-62.322
	HgL(H ₂ O)(OH) ₂ cis	-62.275
	HgL(OH) ₃	-44.099
	HgL ₂ (H ₂ O) ₂ trans	-27.900
	HgL ₂ (H ₂ O) ₂ cis	-29.786
	HgL ₂ (H ₂ O)(OH) trans	14.100
	HgL ₂ (H ₂ O)(OH) cis	10.260
	HgL ₂ (OH) ₂ trans	21.324
	HgL ₂ (OH) ₂ cis	20.685

L'analyse du tableau C.III.2 permet de ressortir les points suivants :

- Comme dans le cas du pyrrole les complexes mercuriques à un seul ligand sont plus stables que ceux à deux ligands, et l'écart d'énergie entre les isomères cis et trans est très faible.
- La stabilité des complexes obéit au classement suivant :



C.III.2.COMPLEXES ZINCIQUES

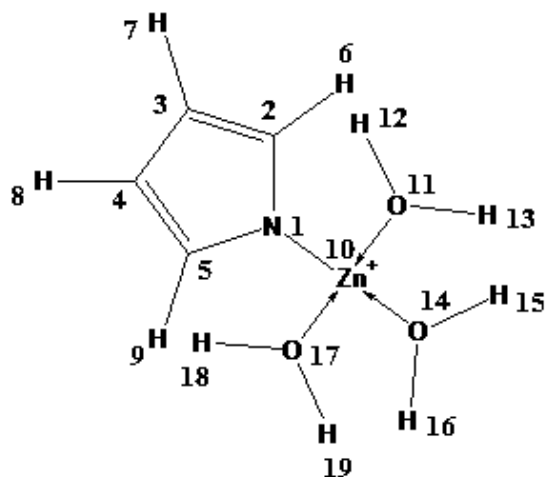
Le Zinc est un élément de transition appartenant au groupe IIB, de symbole Zn et de nombre atomique 30. Sa configuration électronique est $3d^{10} 4s^2 4p^0$ ses coordinences les plus stables sont 4 et 6. Pour notre part, par analogie à l'étude des complexes mercuriques, nous examinons le cas de la coordinence 4.

C. III. 2. 1. ASPECT ENERGETIQUE

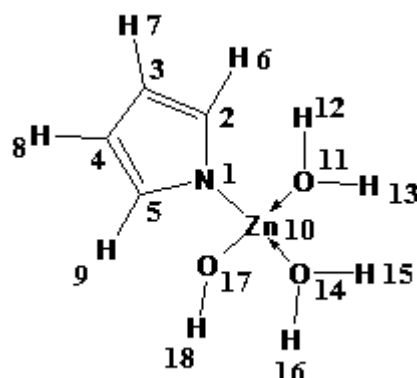
C. III. 2. 1. 1. Systèmes Zn (II) / Pyrrole

Les structures des différents complexes envisagés sont représentées dans la figure C.III.3.

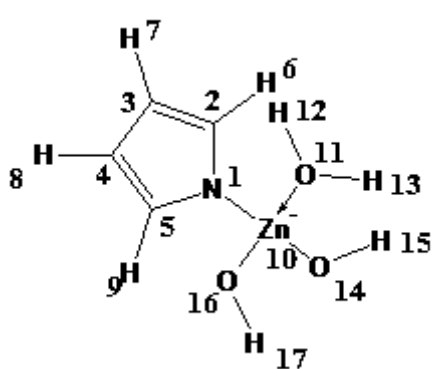
Les enthalpies de formation des complexes calculées par la méthode AM1 sont regroupées dans le tableau C.III.3.



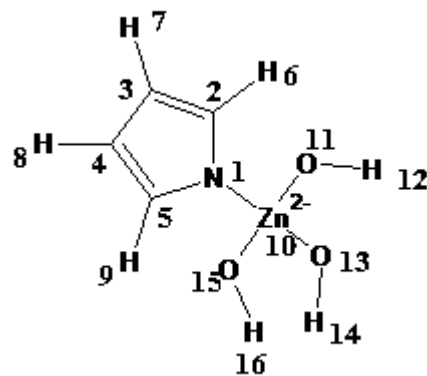
ZnL(H₂O)₃



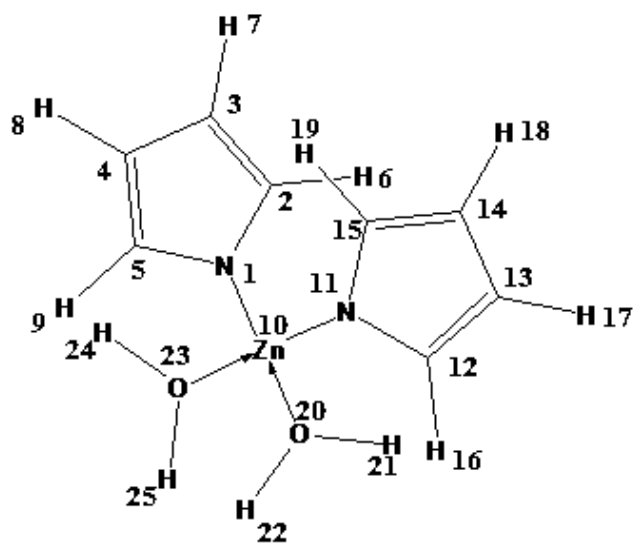
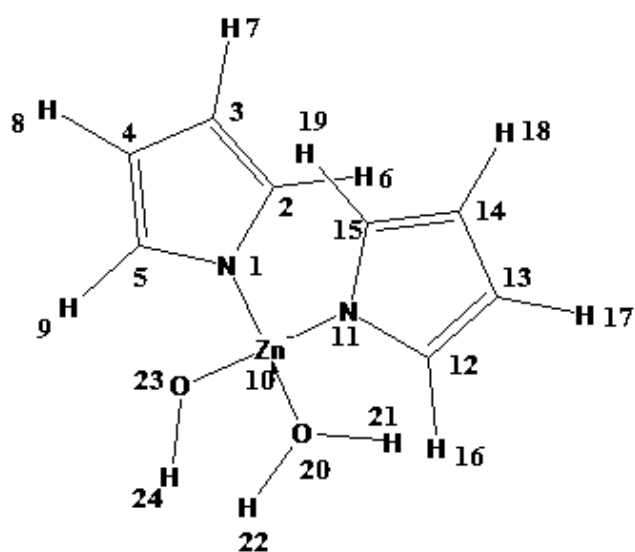
ZnL(H₂O)(OH)



ZnL(H₂O)(OH)₃



ZnL(OH)₃

 $ZnL_2(H_2O)_2$  $ZnL_2(H_2O)(OH)$

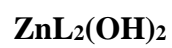
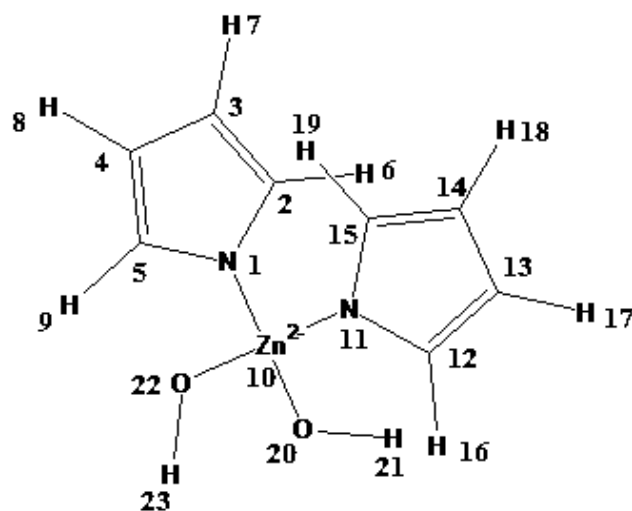


Figure C.III. 3 : Structures des différents complexes

Tableau C.III.3 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1.

Ligand(L)	Complexes de Zn	ΔH_f (Kcal/mol)
<i>Pyrrole</i>	ZnL(H ₂ O) ₃	-90.647
	ZnL(H ₂ O) ₂ (OH) cis	-67.088
	ZnL(H ₂ O) ₂ (OH) trans	-66.200
	ZnL(H ₂ O)(OH) ₂ cis	-26.565
	ZnL(H ₂ O)(OH) ₂ trans	-26.569
	ZnL(OH) ₃	-10.662
	ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ cis	22.170
	ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ trans	22.178
	ZnL ₂ (H ₂ O)(OH) cis	58.369
	ZnL ₂ (H ₂ O)(OH) trans	58.363
	ZnL ₂ (OH) ₂ cis	64.116
	ZnL ₂ (OH) ₂ trans	64.124

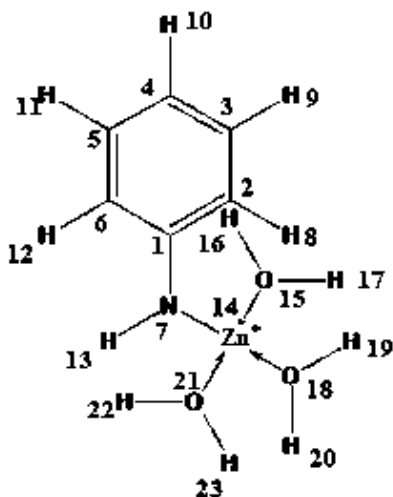
Comme dans le cas du mercure, les complexes zinciques à un seul ligand (pyrrole) sont beaucoup plus stables que ceux à deux ligands et la différence d'énergie entre les isomères cis et trans est très faible ce qui montre là aussi la tendance vers une structure tétraédrique.

La stabilité des complexes obéit donc au classement suivant :

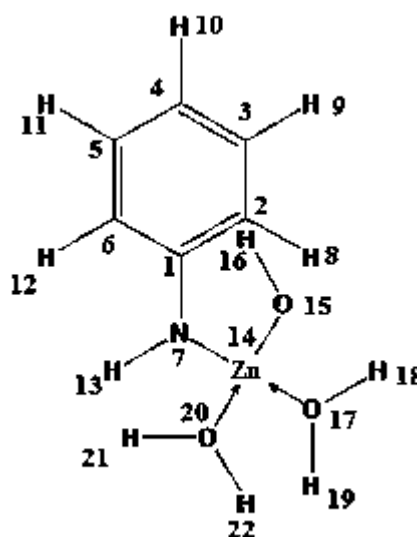


C.III.2.1.2. Systèmes Zn (II) / Aniline

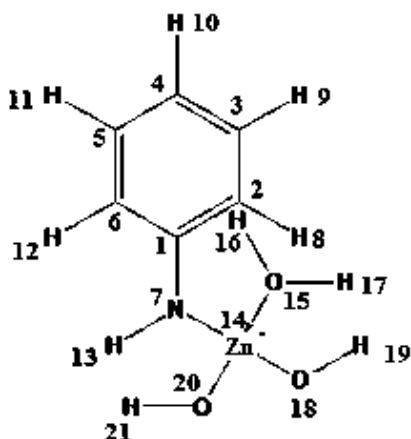
Les calculs des enthalpies de formation des différents complexes (figure C.III.4) sont regroupés dans le tableau C.III.4.



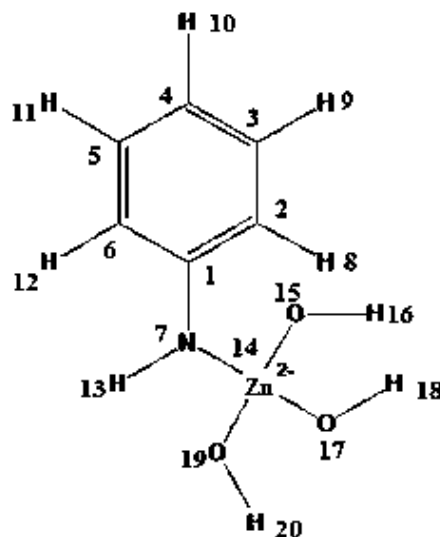
$ZnL(H_2O)_3$



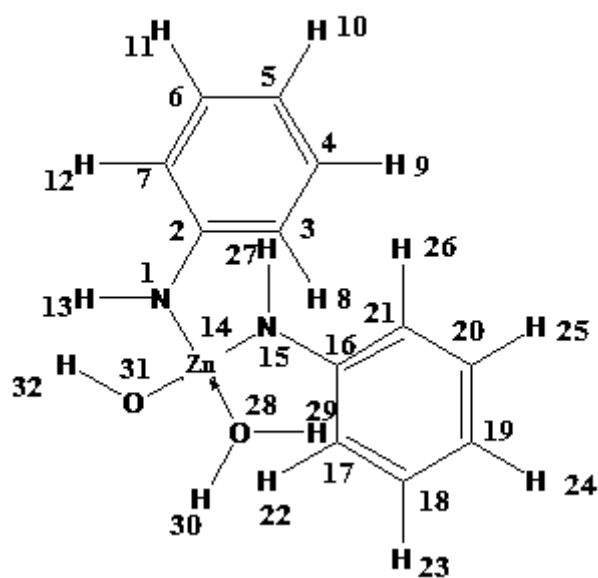
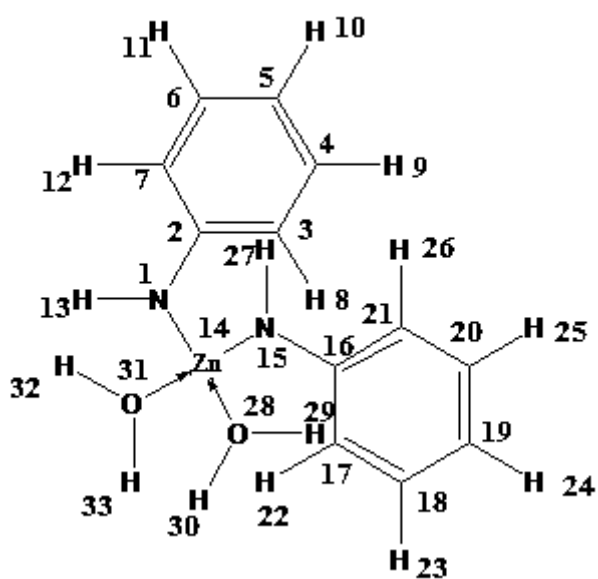
$ZnL(H_2O)_2(OH)$



$ZnL(H_2O)(OH)_2$



$ZnL(OH)_3$

 $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})$  $\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

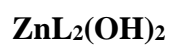
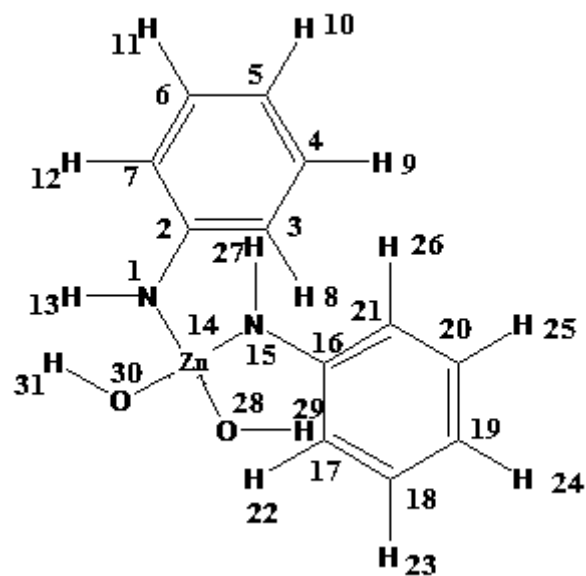


Figure C.III.4 : Structures des différents complexes

Tableau C.III.4 : Enthalpies de formation des complexes mercuriques calculées en AM1.

Ligand(L)	Complexes de Zn	ΔH_f (Kcal/mol)
<i>Aniline</i>	ZnL(H ₂ O) ₃	-98.980
	ZnL(H ₂ O) ₂ (OH) trans	-84.987
	ZnL(H ₂ O) ₂ (OH) cis	-84.749
	ZnL(H ₂ O)(OH) ₂ trans	-42.987
	ZnL(H ₂ O)(OH) ₂ cis	-42.990
	ZnL(OH) ₃	-15.456
	ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ trans	-13.568
	ZnL ₂ (H ₂ O) ₂ cis	-12.969
	ZnL ₂ (H ₂ O)(OH) trans	30.098
	ZnL ₂ (H ₂ O)(OH) cis	31.001
	ZnL ₂ (OH) ₂ trans	48.789
	ZnL ₂ (OH) ₂ cis	48.051

L'examen de ce tableau fait apparait l'ordre suivant :

ZnL(H₂O)₃ > ZnL(H₂O)₂(OH) > ZnL(H₂O)(OH)₂ > ZnL(OH)₃ > ZnL₂(H₂O)₂ > ZnL₂(H₂O)(OH) > ZnL₂(OH)₂.

En conclusion nous constatons que les complexes avec l'aniline sont plus stables que ceux avec le pyrrole quel que soit le métal :

Aniline > Pyrrole.

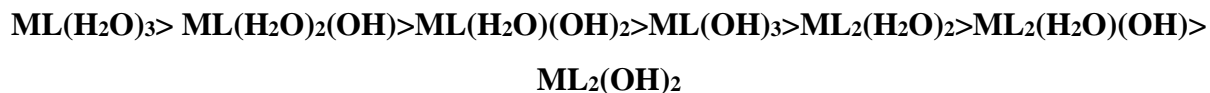
Ainsi, pour chaque ligand, les complexes mercuriques sont plus stables que les complexes zinciques :

Hg (II) > Zn(II).

C.III.3.Conclusion

La complexation du pyrrole et de l'aniline avec Hg(II) et Zn(II) examinée par le calcul des enthalpies de formation par la méthode AM1 permet de dégager les remarques suivantes :

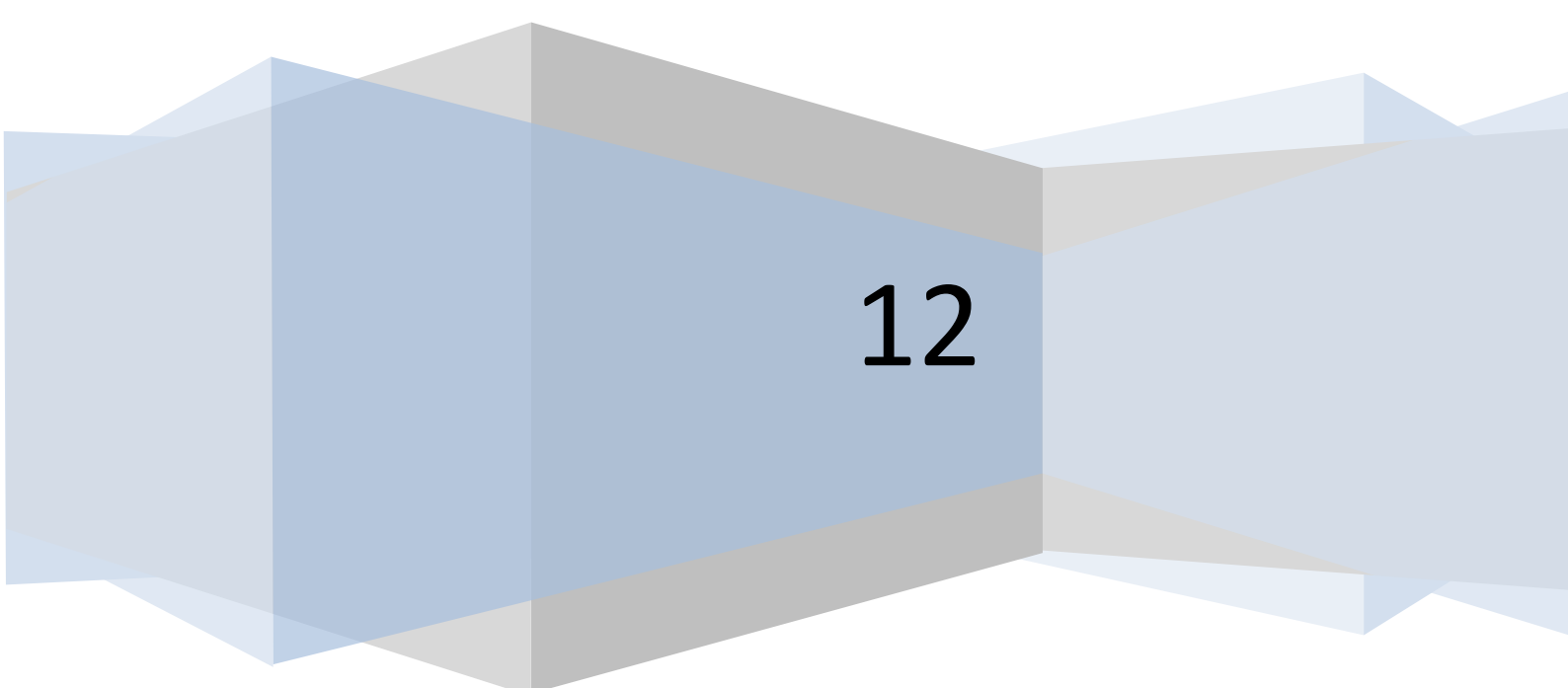
- Les complexes simples « aqueux » ayant des liaisons hydrogène sont plus stables que les complexes hydroxylés ;
- A cause de leur encombrement stérique, les complexes à deux ligands sont moins stables que les complexes à un seul ligand ;
- Quel que soit le complexe, l'optimisation des géométries montre une tendance vers des structures tétraédriques ;
- L'ordre de stabilité des complexes obéit au classement suivant :



- les complexes de l'aniline sont plus stables que ceux du pyrrole et que les complexes mercuriques sont plus stables que les complexes zinciques.

CONCLUSION GENERALE

12



Notre travail avait pour objectif l'étude de l'adsorption de polluants organiques (colorants, dérivés des acides humiques, dérivés médicamenteux) et inorganiques (métaux lourds) retrouvés dans l'environnement sur des polymères synthétisés par voie chimique.

Notre contribution repose sur deux approches qui bien que d'ampleur inégal sont parfaitement complémentaires : d'une part, l'extraction des polluants par le polypyrrole et la polyaniline après leur synthèse par voie chimique et leur caractérisation et d'autre part, l'étude théorique des équilibres de déprotonation et de complexation du pyrrole et de l'aniline avec le mercure(II) et le zinc(II).

I) Adsorption des polluants sur le PPY et la PANI :

☞ Synthèse du PPY et de la PANI :

La synthèse du polypyrrole et de la polyaniline est réalisée avec succès par voie chimique en utilisant respectivement deux oxydants $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. La caractérisation de ses polymères a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par les spectroscopies Infra Rouge, RDX et XPS.

Les polymères ainsi synthétisés sont utilisés pour l'élimination de différents polluants par adsorption : colorants, dérivés médicamenteux, dérivés d'acides humiques et métaux lourds.

L'extraction des polluants par adsorption est optimisée en examinant différents facteurs : le temps, le rapport R (masse du support/ volume de la solution), le pH de la solution et la température. Notre étude permet de tirer les conclusions suivantes :

Pour les deux supports étudiés, quelque que soit le polluant :

- Le rendement d'extraction tend vers les 100 % ;
- La cinétique d'adsorption correspond au pseudo deuxième ordre ;
- L'examen des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir est le mieux adapté ;
- La température n'a aucune influence sur le phénomène d'adsorption dans le domaine de température étudié ;

Pour les deux colorants et pour le salicylate de sodium, le pH n'a pas d'effet notable sur le rendement d'extraction.

En revanche, pour le chrome(VI), nous constatons une influence notable du pH qui passe d'un rendement de 100 % en milieu acide (formation des ions dichromate) à 0 % en milieu basique (formation des ions chromate).

De même pour le cas des dérivés d'acides humiques, l'effet du pH montre une faible rétention pour des pH inférieurs à 4 et supérieurs à 9.

II) Etude théorique des équilibres de déprotonation et de complexation

La méthode de calculs théoriques utilisée est la méthode semi-empirique Austin Model One (AM1). Cette méthode permet de déterminer les charges atomiques, les densités électroniques et les enthalpies de formation des monomères, dimères et trimères des matériaux étudiés.

- Quelque soit la nature du composé (monomère, dimère, trimère), les charges des atomes d'hydrogène liés aux hétéroatomes sont plus élevées par rapport aux autres atomes d'hydrogène : ce sont les atomes d'hydrogène labiles ;
- La déprotonation des molécules a montré que la charge négative n'est pas localisée sur les atomes d'azote mais plutôt délocalisée au niveau des cycles.
- La détermination des chaleurs de formation des molécules permet de calculer les affinités protoniques à partir de l'enthalpie de formation des espèces neutres et déprotonées. Les résultats des affinités protoniques ainsi obtenus confirment, dans le cas du pyrrole, hypothèse de la diminution de l'acidité des molécules avec la déprotonation observée lors de l'analyse des charges atomiques.

En ce qui concerne la complexation avec Hg(II) et Zn(II), d'après le calcul des enthalpies de formation des complexes avec chaque ligand (aniline, pyrrole) nous pourrions tirer les remarques suivantes :

- Les complexes simples « aqueux » ayant des liaisons hydrogène sont plus stables que les complexes hydroxylés ;
- A cause de leur encombrement stérique, les complexes à deux ligands sont moins stables que les complexes à un seul ligand ;
- Quel que soit le complexe, l'optimisation des géométries montre une tendance vers des structures tétraédriques ;
- L'ordre de stabilité des complexes obéit au classement suivant :



- les complexes de l'aniline sont plus stables que ceux du pyrrole et que les complexes mercuriques sont plus stables que les complexes zinciques.

Enfin, une étude de la déprotonation du tripyrrole et de la trianiline a été entamée. L'examen de ces calculs complétés avec d'autres calculs permettra de mieux comprendre

les mécanismes d'adsorption des polluants sur le polypyrrole et la polyaniline ainsi que leurs comportements conducteurs.