



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE PETROCHIMIE

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Pétrochimie

Spécialité : Pétrochimie et Procédés Polymères

Elaboration et développement de composites à base de Polyamide 12 (PA12) renforcés par les nanoparticules oxyde de Zinc (ZnO) et par la Polyaniline (PANI) et leurs applications

Soutenu le : 02/07/2024

Réalisé par :

M^{elle}: REMICHI Aya

M^{elle}: SELLAÏ Lina

Encadré par :

Dr. CHELIL Ouassila

Dr. LAKHDARI Delloula

Année Universitaire 2023 - 2024

Résumé

Notre recherche vise à créer des nanocomposites composés de polyamide 12 renforcés par des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) à des concentrations variées (1.5 %, 3 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 %) ainsi que des composites composés de polyamides 12 et de polyaniline (PANI) et à les utiliser pour adsorber le bleu de méthylène (BM). Selon les expériences d'adsorption, il a été démontré que le taux d'adsorption varie en fonction de divers facteurs tels que la concentration initiale de la solution, la période de contact et le pH. Les divers échantillons préparés ont fait l'objet de différentes analyses telles que la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie optique et les modifications structurales obtenues grâce aux spectroscopies UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Il ressort des résultats que le film de PA 12 devient moins homogène.

D'après les résultats, il a été observé que le film de PA 12 devient moins homogène et plus rugueux lorsque la quantité de nanoparticule ZnO dans la matrice PA12 augmente. L'inverse est observé dans le composite renforcé par la polyaniline (PA12/PANI). Le film présente une structure morphologique composée de gros agrégats de forme irrégulière et poreuse (les pores peuvent atteindre quelques microns).

Le colorant (bleu méthylène) a été absorbé par le film du polyamide 12 seul à un temps de 20 minutes (pH = 10), à un temps de 5 minutes (pH = 12) pour le nanocomposite PA12/ZnO (15 %), et à un temps de 100 minutes (pH = 12) pour le composite PA12/PANI (0.5g).

L'augmentation du taux et de la quantité adsorbée est due à la forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que la disponibilité des sites d'adsorption libres à la surface du bioadsorbant dès le premier contact.

Mots clés : PA12, nanoparticule ZnO, polyaniline, nanocomposites, matériaux composites, adsorption.

Remerciements

Nous remercions Dieu pour la force qu'il nous a donnée pour accomplir ce modeste travail...nous ne remercierons jamais assez.

Notre travail a été réalisé à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda avec la collaboration de l'université Ferhat Abbas de Sétif et l'unité de recherche sur la fabrication additive (URFA) Sétif, centre de recherche en technologies industrielles (CRTI).

Nous remercions tout particulièrement notre directrice de mémoire, Madame Ouassila Chelil, docteur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda. Nous la remercions pour avoir été présente chaque fois que nous avons besoin d'elle, nous la remercions d'avoir suivi notre travail avec patience et conscience et pour son accompagnement et ses précieux conseils qui ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail, pour son extrême gentillesse et pour avoir su m'épauler dans les moments les plus difficiles.

Nous tenons à remercier notre co-directrice, Madame Delloula Lakhdari, maitre de recherche classe A, Division Fabrication Additive non Métallique (DFANM) à l'unité de recherche sur la fabrication additive (URFA) Sétif, centre de recherche en technologies industrielles (CRTI), pour son suivi le long de notre travail, pour sa disponibilité et pour nous avoir communiqué sa passion pour la recherche.

Nous tenons à remercier, Madame la présidente Habiba Tabet, Maitre assistant classe A, à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, pour le grand honneur qu'elle nous a fait en présidant le jury.

Nous sommes, d'autre part, sensible à l'honneur que nous a fait madame Chahrazed Saadi, Docteur à l'université du 20 Aout 1955 de Skikda, en acceptant d'examiner ce travail et en participant à ce jury.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce mémoire surtout Monsieur Karim Djilani et madame Houda Brahimi, en espérant n'avoir oublié personne...

Nous tenons également à remercier les techniciens pour leur soutien et pour leur aide depuis le début de notre mémoire.

J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail :

*A mon âme père « **Remichi Messoude** » qui restera à jamais dans mon cœur. Ton absence est une profonde douleur mais ton amour et tes enseignements continuent de me guider chaque jour.*

*A ma mère « **Bouhanneche Zineb** » pour ses sacrifices incommensurables et son dévouement sans faille. Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude et l'amour que j'éprouve et c'est grâce à toi que je suis là aujourd'hui. Ton amour est ma force. A mes deux sœurs « **Houda** » et « **Warda** » merci pour votre amour et soutien et mes deux frères **Nadjib** et **Radouan** vous êtes une source d'inspiration et de bonheur de ma vie.*

*A mes sœurs de cœur **Selma** et **Chahinez** pour leur amitié et leur soutien.*

Ma sœur Aya pour sa fidélité et sa confiance.

*Mon amie d'âme **Jihane**, ma complice avec qui je partage tant de beaux moments.*

*A ma petite cutie **Doua**, pour ton sourire et tous les beaux souvenirs.*

*A ma sœur **Sabrina** votre présence à mes côtés est précieuse.*

*A ma sœur d'une autre mère **Ines**, merci d'être toujours, de partager des rires et des moments inoubliables.*

*A ma chère binôme **Lina** je te dis merci et je souhaite le bonheur, réussite et prospérité*

Et tout qui m'aide et complusse ce modeste travail.

Remichi Aya

*Tout d'abord, et avant tout, je rends grâce à **Allah** infiniment pour ce à quoi j'ai pu arriver aujourd'hui, et tout cela est une bénédiction de Dieu.*

*À mon père **Samir**, qui a toujours été un pilier, une force inébranlable et mon premier soutien. Ta foi en moi m'a donné le courage de poursuivre mes rêves. Merci pour tout Ce que tu as fait.*

*À ma chère mère **Hanan**, à qui je dois tout. Ta détermination et tes sacrifices m'ont permis d'atteindre les sommets. Ton amour inconditionnel et ton soutien sont les pierres angulaires de mon succès. Je t'aime profondément.*

*À mes frères **Yahya Islam** et **Anis Bilal**, qui ont toujours été des soutiens précieux et des sources constantes d'encouragement. Votre présence à mes côtés a été inestimable. Merci pour votre fraternité et votre amour.*

*À ma collègue et amie **Aya**, qui a partagé avec moi la fatigue du mémoire et tous les moments, beaux et difficiles, qui resteront gravés dans ma mémoire. Ton amitié et ton soutien ont été des lumières dans ce parcours exigeant.*

*À mes amies **Aya, Imane, Chourouk, Soulef, Douaa, Chaima** et **Rania**, les meilleures amies que l'on puisse avoir. Vous avez été des sources constantes de joie, de soutien et d'encouragement. Merci d'avoir embelli mon chemin.*

À toute ma famille, tout l'amour et l'appréciation pour vous. Votre soutien et votre amour inconditionnels m'ont donné la force de persévérer.

Et enfin, à toutes les personnes qui ont été avec moi dans mon parcours difficile, merci à vous du fond du cœur. Votre soutien et votre encouragement m'ont porté à chaque étape de ce voyage.

Ce travail vous est dédié

Sellai Lina

Liste des figures

N° de figure	Titre	Page
Figure I-1:	Constitution d'un polymère	5
Figure I-2:	Type de polymère.	7
Figure I-3:	Polymère à molécule linéaire	9
Figure I-4:	Polymère à molécule ramifiée	9
Figure I-5:	Polymère à molécule réticulée	10
Figure I-6:	Tacticité du PS : enchainement isotactique, syndiotactique, atactique	10
Figure I-7:	Structure amorphe des polymères	11
Figure I-8:	Schéma d'un polymère cristallin	12
Figure I-9:	Schéma d'un polymère cristallin	12
Figure I-10:	Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène	14
Figure I-11:	Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol C ₂ H ₄ (OH) ₂ et d'acide adipique C ₆ H ₈ (OOH) ₂ avec formation d'eau	17
Figure I-12:	Formule développée du dodécalactame et du polyamide 12	17
Figure I-13:	Matériau composite	18
Figure I-14:	Schématisme simplifiée de la synthèse chimique d'un polymère conducteur	19
Figure I-15:	Schéma de cellule électrochimique courante	19
Figure I-16:	Formule chimique du monomère d'aniline C ₆ H ₇ N	21
Figure I-17:	Formule générale de la polyaniline	21
Figure I-18:	Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères	22
Figure I-19:	Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange	24
Figure I-20:	Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène	24
Figure I-21:	Morphologie des mélanges	26
Figure II-1:	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	31
Figure II-2:	Quelques termes de base utilisés dans la science et la technologie de l'adsorption.	32
Figure II-3:	Schéma de l'adsorption physique	33
Figure II-4:	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	35
Figure II-5:	Diffusion poreuse et superficielle	35
Figure II-6:	Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption	38
Figure II-7:	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	38
Figure II-8:	Exemples de milieux poreux.	39
Figure II-9:	Représentation schématique de la structure des pores	40
Figure II-10:	Oxyde de zinc (ZnO) massif sous forme naturelle	43
Figure II-11:	Représentation des trois structures de ZnO : hexagonale Würtzite cubique Zinblende et cubique Rocksalt	43
Figure II-12:	Structure cristalline du ZnO (La structure Würtzite)	44

Liste des figures

Figure II-13:	La structure de bande de ZnO.	45
Figure II-14:	Organigramme de la procédure sol-gel présente les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur	48
Figure II-15:	Des exemples sur des composants aromatiques	48
Figure II-16:	Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques	53
Figure III-1:	Polyamide 12 poudre	68
Figure III-2 :	Polyaniline poudre	69
Figure III-3:	Nanoparticule oxyde de zinc (ZnO)	70
Figure III-4:	Bleu de méthylène.	71
Figure III-5:	Montage de la synthèse des films en PA12	72
Figure III-6:	Films en PA 12 séchés dans des boîtes à pétri	73
Figure III-7:	Films en polyamide 12 renforcés par oxyde de zinc (PA12/ZnO) à différentes concentrations (1.5%; 3%; 5%; 10%; 15%; 20%)	74
Figure III-8:	Films en polyamide 12 renforcés par la polyaniline (PA12/PANI) à différentes concentrations (0.5% et 1%).	74
Figure III-9:	Microscope à Force Atomique	75
Figure III-10:	Schéma de principe d'un microscope à force atomique	76
Figure III-11:	Microscope optique.	77
Figure III-12:	Domaine d'absorption correspond à divers types de groupements fonctionnels	77
Figure III-13:	Spectromètre UV-visible	78
Figure IV-1:	Micrographies AFM de : (a) film de PA12, (b) PA12/ZnO (10%), PA12/ZnO (15%), (d) PA12/ZnO (20%), (e) PA12/PANI (0.5g), (f) PA12/PANI (1g)	81
Figure IV-2:	Photographies de surface de : (a) PA12, (b) PA12/ZnO (10%), (c) PA12/ZnO (15%), (d) PA12/ZnO (20%), (e) PA12/PANI (0.5g) et (f) PA12/PANI (1g)	83
Figure IV-3:	Spectre UV-visible des échantillons de PA12 et de PA12 renforcé par ZnO à différentes concentrations	86
Figure IV-4:	Spectre UV-visible des échantillons de PA12 et de matériaux composites à base de la PANI à différentes concentrations	87
Figure IV-5:	UV-visible des échantillons de PA12 et de PA12 renforcé par ZnO à différentes concentrations et à différentes valeurs de pH (2-13)	87
Figure IV-6:	Spectres UV-visible des échantillons de PA12/PANI (0.5g) et de PA12/PANI (1g) dans différentes valeurs de pH (2-13)	88
Figure IV-7:	Spectre UV-visible des différents échantillons (PA12/ZnO), pendant 1 heure	88
Figure IV-8:	Spectre UV-visible de PA12/PANI (0.5g) et de PA12/PANI (1g), pendant 1 heure	89
Figure IV-9:	SpectreUV-visible de : (a) PA12 (à 120 min), (b) PA12/ZnO (15%) (à 120 min), (c) PA12/ZnO (15 %) (à 10 min), (d) PA12/PANI (0.5g) (à 120 min)	89
Figure IV-10:	Evolution du taux et de la quantité adsorbée de(a) PA12, (b) PA12/ZnO (15%), (c) PA12/PANI (0.5g)	90
Figure IV-11:	Spectres IRTF de : (a) PA poudre, (b) PANI poudre, (c) ZnO poudre	92

Liste des figures

Figure IV-12:	Spectres IRTF de PA12 et de PA12 /ZnO à différentes concentrations.	92
Figure IV-13:	Spectre IRTF du PA12, PA12/PANI (0.5g), PA12/PANI (1g)	93

Liste des tableaux

N° du Tableau	Titre	Page
Tableau I-1 :	Des dates importantes dans l'historique des polymères	4
Tableau I-2 :	Comparaison des deux méthodes de compatibilisation	25
Tableau II-1 :	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	34
Tableau II-2 :	Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979)	40
Tableau II-3 :	Les Propriétés physiques	44
Tableau II-4 :	Principaux groupes chromophores et auxochromes	49
Tableau III-1 :	Propriétés du polyamide 12.	68
Tableau III-2 :	Propriétés de la polyaniline	69
Tableau III-3 :	Propriétés de Dichlorométhane	69
Tableau III-4 :	Propriétés de l'acide formique	70
Tableau III-5 :	caractéristiques physique d'oxyde de zinc (ZnO)	70
Tableau III-6 :	Propriétés du bleu de méthylène	71
Tableau IV-1 :	Valeurs de la rugosité de surface (RMS) de PA12 et de différents nanocomposites (PA12/ZnO) et de différents composites (PA12/PANI)	81
Tableau IV-2 :	Longueurs d'ondes d'absorption des maximums λ pour les polyènes du type – (CH = CH)	84

Listes des abréviations

A : Amorceur

AFM : Microscopie a force atomique

IRTF : Infrarouge à transformé de Fourier

g : Gramme

H₂SO₄ : Acide sulfurique

IRTF : Infrarouge à transformé de Fourier

Kj : Kilo jole

mg : Milligramme

ml : Millilitre

PA 12 : Polyamide 12

PANI : La poly aniline

Q_a : La chaleur d'adsorption

UV : Ultra-violet

V : Volume

ZnO : Oxyde de zinc

Π : Nombre d'électrons du système

ΔH : L'enthalpie

Remerciements	i
Dédicaces	ii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	vii
Liste des abréviations.....	viii
Sommaire.....	ix
Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

Chapitre I: Généralités sur les polymères

Introduction	4
Histoire des polymères.....	4
Définitions	5
Polymère	5
Monomère.....	6
Classification des polymères	6
Selon l'origine	6
Selon leur Architecture moléculaire.....	7
Selon leur structure chimique	7
Selon la structure moléculaire	9
Selon la configuration	10
Selon la structure intermoléculaire.....	11
Selon leur domaine d'application.....	12
Elaboration des polymères	13
Polymérisation.....	13
Polyamide 12	17
Matériau composites	17
Polymère conducteur.....	18
Définition	18
Synthèse des polymères conducteurs	18
Dopage	20

Poly aniline	20
Définition	20
Mélanges de polymères.....	21
Définition des Mélanges Polymériques	22
Types des mélanges de polymères	22
Compatibilité et Miscibilité des Mélanges	23
Morphologie des mélanges de polymères.....	25
Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymère	26
Conclusion	27
Références bibliographiques	28

Chapitre II: Adsorption et travaux de recherche antérieurs

Introduction	31
Adsorption	31
Définition	31
Principe de l'adsorption.....	31
Types d'adsorption.....	32
Mécanisme d'adsorption	35
Temps d'adsorption	36
Chaleur d'adsorption.....	36
Principaux facteurs influençant l'adsorption.....	38
Différents types d'adsorbants	42
Oxyde de Zinc (ZnO)	42
Définition	42
Structure cristalline du ZnO.....	43
Propriétés	44
Méthodes d'élaboration du ZnO.....	47
Colorants	48
Définition	48
Utilisation et application des colorants	49
Classification des colorants	50

Nature des colorants	51
Couleur et structure chimique	52
Toxicité des colorants	53
Travaux de recherche antérieurs	54
Conclusion	61
Références bibliographiques	62

Chapitre III: Matériaux et techniques expérimentales

Introduction	68
Produits utilisés	68
Polymères utilisés	68
Solution utilisées	69
Oxydes	70
Bleu de méthylène	71
Dispositifs expérimentaux	71
Matériels utilisés	71
Description de la manipulation	72
Caractérisation physico-chimique des échantillons	75
Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)	75
Caractérisation par Microscopie Optique	76
Caractérisation spectroscopiques	77
Références bibliographiques	79

Chapitre IV: Résultats et discussion

Microscopie à Force Atomique	80
Caractérisation microscopique des échantillons	82
Caractérisation par microscope optique	82
Caractérisation par spectroscopie	83
Spectroscopie UV-visible	83
Spectroscopie Infrarouge à Transformer de Fourier	90
Références bibliographiques	94
Conclusin générale	96

Introduction générale

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger [1]. Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est aussi responsable et indispensable à toute activité biologique et chimique. Il n'y a que 2.6 % de l'eau douce sur terre, moins 1% est directement accessible, le reste est sous forme de glace [2]. La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. C'est pour cela la protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur [3].

Les eaux usées générées dans les procédés industriels nécessitent l'utilisation de méthodes et procédés de prétraitement pour réduire et / ou éliminer tous les types de polluants, avant rejet de l'effluent dans la nature [4].

L'élimination de ces polluants est toujours possible étant donné la disponibilité de nombreux procédés de traitement [5]. Il existe une multitude de procédés physico-chimiques et biologiques de dépollution des eaux contaminées, notamment par des colorants[1] qui sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [6].

Certaines des techniques importantes comprennent les processus d'oxydation, les processus biologiques, les procédés de séparation membranaire et l'adsorption [1]. Pour que le prix de revient d'un mètre cube d'eau potable revienne moins cher, il faut traiter les eaux de surface par des procédés appropriés et moins coûteux [2].

Cependant, l'adsorption a été avérée être une excellente méthode pour l'élimination de colorants dans les eaux usées, en raison de ses avantages importants tels que son faible coût, sa rentabilité, sa simplicité, son utilisation et sa réalisation faciles, son efficacité par rapport aux méthodes conventionnelles du point de vue économique et environnemental [1].

Les travaux réalisés au cours de ce travail ont consisté à mettre en évidence l'élaboration des nanocomposites à base de Polyamide 12 avec les nanoparticules d'oxyde de zinc (PA12/ZnO) à différentes concentrations, le choix de ces produits est justifié par les raisons suivantes :

- La disponibilité de ces produits au niveau du de l'unité de recherche sur la fabrication additive (URFA) Sétif.
- Le choix du renfort de ZnO est justifié par ses propriétés très intéressantes lui permettant des applications très prometteuses notamment dans l'environnement [7].

Elaboration des matériaux composites la polyaniline (PA12/PANI) et caractériser leurs propriétés physico-chimiques a travers diverses techniques par exemple: la microscopie à force atomique; la microscopie optique; l'ultra visible et l'infrarouge à transformée de fourier et évaluer leur capacité d'adsorption du bleu de méthylène, et d'optimiser les conditions d'adsorption tel que le pH, la concentration et la quantité d' adsorbant, et enfin proposer des recommandations pour l'utilisation pratique de ces matériaux dans le traitement des eaux usées industrielles contenant des colorants, en prenant en compte les contraintes économiques et environnementales.

Le présent mémoire est constitué des quatre chapitres suivants :

- Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les polymères.
- Le deuxième chapitre, nous parlons de l'adsorption et des colorants et leur impact sur l'environnement et des travaux de recherche antérieurs sur les matériaux composites.
- Le troisième chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux où seront décrites les différentes méthodes de préparation des nanocomposites (PA12/ZnO) et des composites (PA12/PANI), ainsi que les techniques de caractérisation des différents films préparés.
- Les résultats obtenus et leurs discussions sont présentés dans le quatrième chapitre.

Enfin, ce travail s'achève par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Mekhalef Benhafsa F., "Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants", Thèse de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbas, 2019.
- [2] Kadouche S., "Utilisation Des Biomateriaux Dans Le Traitement Des Eaux". Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2013.
- [3] Bouazza F., "Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose". Thèse de doctorat, Université de Blida, 2019.
- [4] N. San, S. Mart, F. Josep, X. F. Segura, A. S. Ferrer, "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent", vol. 101, pp. 315-322, 2003.
- [5] Nadia B., "Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites". Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif 1, 2019.
- [6] Ben Mansour H., Boughzala O., Dridi D., Barillier D., Chekir-Ghedira L., Mosrati R., "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement", Revue des sciences de l'eau, vol. 24, no. 3, pp. 209-238, 2011.
- [7] Brochen S., B Propriétés électriques du ZnO monocristallin. Thèse de doctorat, Université GrenobleAlpes, 2021.

Chapitre I

Généralité sur les
polymères

Introduction

Les polymères sont omniprésents dans notre vie quotidienne, constituant les matériaux de base de nombreux produits que nous utilisons. Mais qu'est-ce qu'un polymère exactement? Ce chapitre explore en profondeur la nature et les caractéristiques de ces macromolécules fascinantes. Nous commencerons par définir ce qu'est un polymère, explorerons leurs différentes classifications, examinerons leurs propriétés remarquables et étudierons les méthodes d'élaboration qui permettent de les fabriquer à grande échelle. En plongeant dans ce monde des polymères, nous découvrirons leur incroyable diversité et leur importance fondamentale dans de nombreux aspects de notre vie moderne.

Histoire des polymères

Le développement industriel des polymères commença avec la fabrication du nitrate de cellulose (1833) et la synthèse de la première matière plastique : le « celluloïd » en 1865.

A la fin de XIX^{ème} siècle, de nouvelles substances, telle que la « bakélite » (Baekeland, 1909), furent obtenues à partir des goudrons d'huile et des produits de pyrolyse du bois. Jusqu'en 1920, les polymères furent considérés comme des agglomérats de petites molécules liées entre elles par des liaisons faibles. En 1922, cette hypothèse fut contredite par Staudinger (prix Nobel 1953), le père de la chimie des hauts polymères et le créateur du mot « macromolécule », qui affirma que ces liaisons sont covalentes. Carothers confirma ces résultats en 1926, avec la synthèse des polyamides (nylon 6.6).

Ainsi, fut naitre « la chimie macromoléculaire ». Les recherches se poursuivirent après, tantôt pour développer les théories (Flory et Huggins, 1942), tantôt pour développer de nouvelles méthodes de synthèse (Ziegler et natta, Chauvin, Schrock et Grubbs, etc.) [1].

Tableau I.1: Des dates importantes dans l'histoire des polymères [1].

1770	Priestley utilise le mot gomme (caoutchouc ou rubber) pour la matière qui efface le crayon
1806	Gough (GB) expérimente l'élasticité du caoutchouc naturel
1838	Regnault (France) polymérise le vinylidène à l'aide de la lumière du soleil
1839	Goodyear (USA), macintosh et Hancock (GB) réalisent la vulcanisation du caoutchouc naturel
1860	Réalisation de moules avec du shellac et de la gutta-percha.
1868	Hyatt réalise des articles moulés en nitrate de cellulose (celluloïd).
1907	Baekeland (USA) réalise des résines formol phénol.
1910	premier procédé de fabrication de rayonne (soi artificielle) aux USA

1914-1919	Les polymères apparaissent dans l'aviation
1920	Staudinger (Allemagne) avance la notion de macromolécule.
1927	Polyvinyle chlorure ou PVC.
1929	Carothers (USA) synthétise et caractérise des polymères de condensation
1931	Polyméthacrylates et caoutchouc synthétique appelé néoprène.
1937	Polystyrène (styrène-butadiène dans le buna S)
1938	Nylon 66.
1941	Production industrielle de polyéthylène en Grande-Bretagne.
1942-1945	Polyester insaturé, silicones, polyuréthanes, polyamide 6.
1947-1948	Epoxy, ABS.
1950-1957	Polyesters, Mousses polyuréthane, Polyéthylènes linéaires, Polypropylènes, Polycarbonates
1960	Polycyanoacrylates, polysulfones, polyamides, polyimides, etc., mise en œuvre de Techniques modernes de mesure (GPC, DSC).
1970	Polyacrylates, polyphosphazènes, polynorbornènes, PBT, ...etc.
1980	Polysilanes, polymères à cristaux liquides, fibres très résistantes, polyéther éther Cétone ou PEEK, polymères conducteurs, etc

Définitions

Polymère

Le mot « polymère » vient du grec « poly » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités .En effet, un matériau macromoléculaire ou polymère (figure I.1) est constitué de longue chaîne les unités de répétition (monomère) sont toutes les mêmes (homopolymère) ou des nature différente (copolymère) [2].

Les polymères, appelés aussi matières plastiques ou simplement plastiques, sont des matériaux organiques composés essentiellement d'atomes de carbone et d'hydrogène [3].

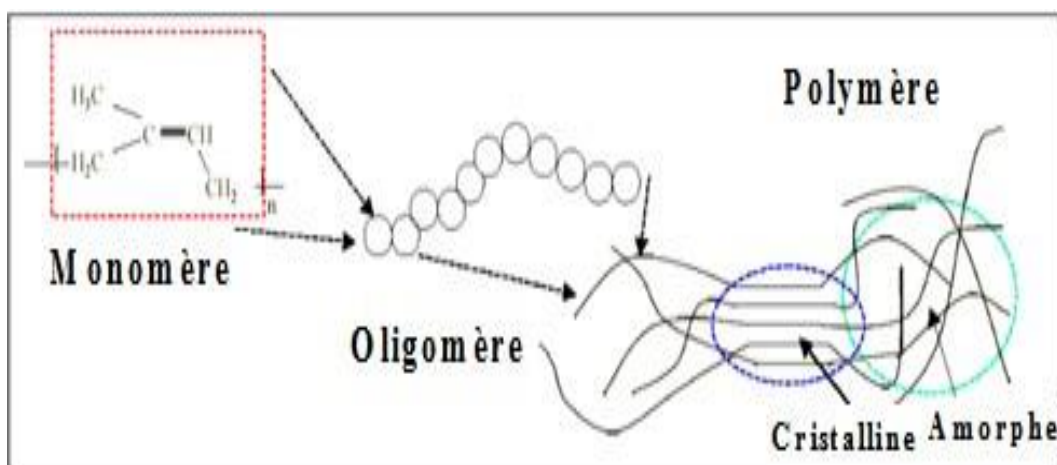


Figure I.1: La constitution d'un polymère.

Monomère

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties » (manyparts). Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères «parties uniques » [4]. Donc Le monomère est un matériau qui, en se joignant à d'autres monomères, forme des chaînes de polymère solide. Un monomère doit comporter au moins un groupe fonctionnel capable de former des liaisons chimiques avec d'autres molécules de monomère [5].

Classification des polymères**Selon l'origine****a) Polymères naturels**

Qui ont pour origine la matière vivante (bois, cuir, laine....) dans les végétaux sous forme de cellulose, et d'amidon, dans les cheveux les angles, l'ADN et l'ARN [6].

b) Polymères artificiels

Dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [6].

c) Polymères synthétiques

Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation [6].

Selon leur Architecture moléculaire**a) Polymères thermoplastiques**

Les matériaux thermoplastiques (figure I.2) ou thermoplastes sont des solides généralement solubles, formés de chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (forces de van der Waals ou dipolaires, liaisons d'hydrogène, etc.) et mis en forme (même de façon répétitive) par chauffage et refroidissement [7].

b) Polymères thermodurcissables

Les thermodurcissables (figure I.2) sont des composés macromoléculaires tridimensionnels, appelés aussi réseaux ou thermo durs, obtenus par réaction chimique à partir, entre autres, d'un système thermodurcissable .Les matières thermo durcies sont, contrairement aux thermoplastiques et en raison de leur structure, le plus souvent rigides. Elles sont stables même à des températures relativement élevées et présentent en général une

bonne tenue vis - à - vis de milieux agressifs. Elles ne sont pas fusibles puisque, même si les liaisons physiques peuvent être éliminées sous un apport de chaleur, les liaisons chimiques sont conservées et excluent le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres [8].

c) Elastomères

Les élastomères (figure I.2) sont des polymères présentant des propriétés élastiques, obtenues après réticulation. Ce groupe de matériaux est essentiellement constitué de polymères amorphes ? ce qui signifie qu'ils n'ont pas de structure cristalline ordonnée. Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenté leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante [9].

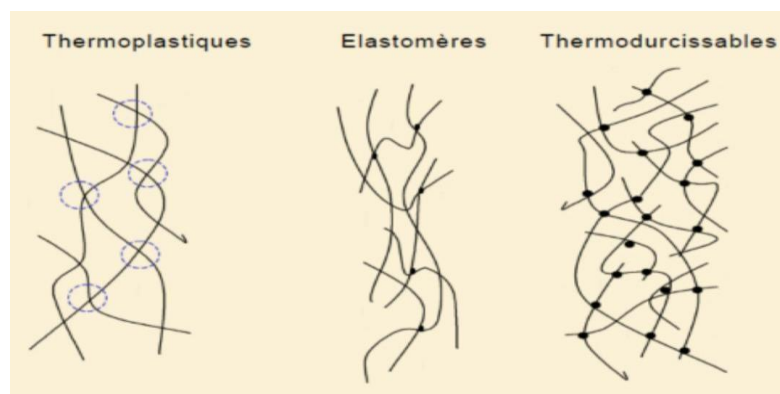


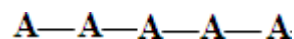
Figure I.2: Type de polymère [10].

Selon leur structure chimique

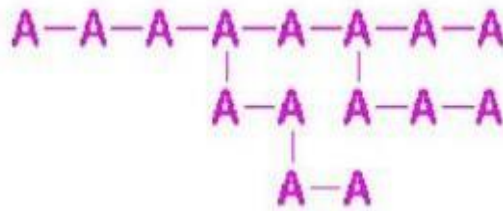
a) Homopolymères

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes. Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés [11].

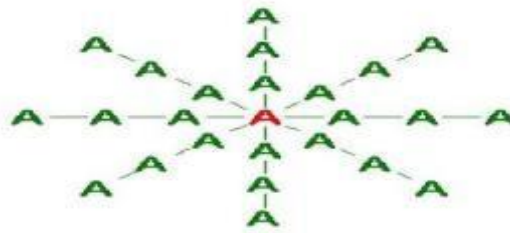
- Homopolymères linéaires



- Homopolymères branches



- Homopolymères étoilés



b) Copolymères

L'intérêt des copolymères réside dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition introduit dans le nouveau polymère [12]. Qui sont une répétition de deux (ou plus) structures de base (ex : ABS= acrylonitrile butadiène- styrène est un terpolymère). Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères pour la suite du paragraphe, A et B seront deux unités différentes du copolymère, Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons [13] :

- Mode statistique :

A A B A B B B B A A B A

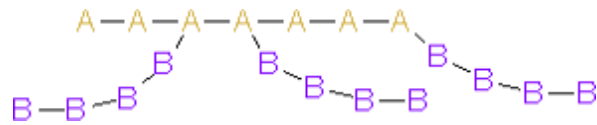
- Mode alterné :

A B A B A B A B A B A

- Mode séquencé :

A A A A A A B B B B B B

- Mode greffé :



Selon la structure moléculaire

a) Polymères à molécules linéaires

En générale, ils sont formés de molécules dites linéaires (figure I.3) dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes. La molécule linéaire peut être flexible et souple [4].



Figure I.3: Polymère à molécule linéaire [4].

b) Polymère à molécule ramifiée

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure I.4), c'est-à-dire d'autres molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Dans ce cas, la macromolécule ramifiées comporte plusieurs extrémités (>2) [4].



Figure I.4: Polymère à molécule ramifiée [4].

c) Polymère à molécule réticulée

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. La jonction ou « pontage » entre chaînes principales peut se faire :

- soit par un ou quelques atomes : S, O, C..... , c'est le pontage chimique.
- soit par des brins de chaînes plus ou moins longs.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation [4].



Figure I.5: Polymère à molécule réticulée [4].

Selon la configuration

La régularité structurale de la macromolécule dépend non seulement de la régularité de la séquence d'apparition du substituant R, c'est - à - dire des enchaînements tête à tête ou tête à queue, mais aussi de la position du substituant R par rapport au squelette macromoléculaire (configuration différente), on peut définir trois enchainements [8] :

- a) **Enchaînement isotactique** : Si les substituants R sont tous disposés régulièrement du même côté du plan du squelette
- b) **Enchaînement syndiotactique** : Si la distribution latérale des substituants est alternée de façon régulière
- c) **Enchaînement atactique** : Absence de régularité configurationnelle

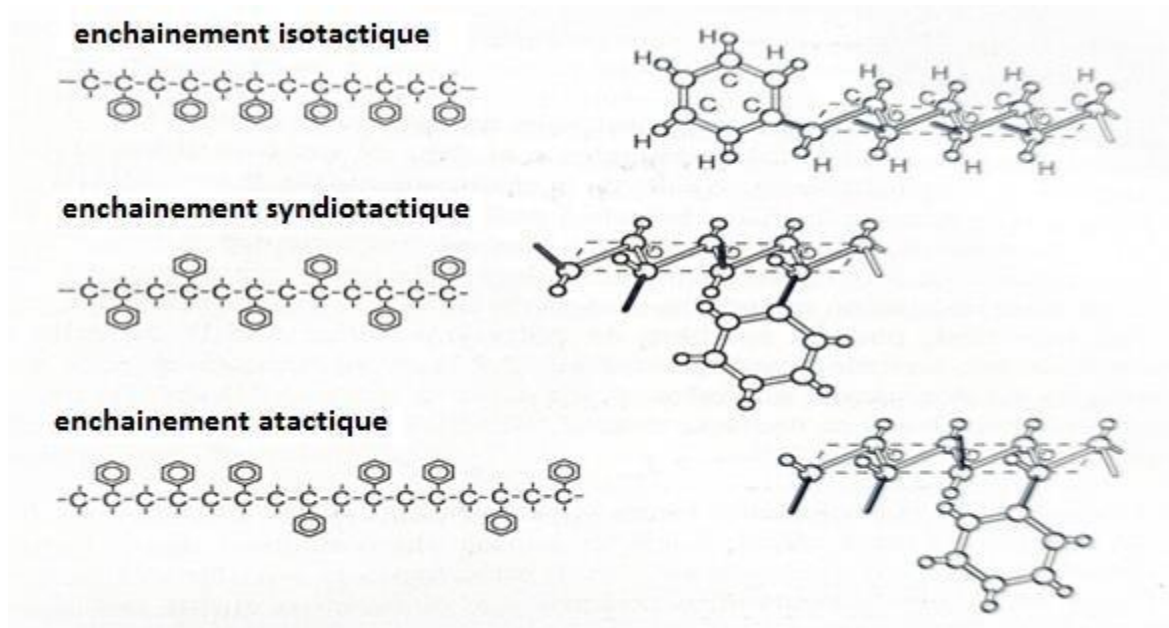


Figure I.6: Tacticité du PS : enchaînement isotactique, syndiotactique, atactique [8].

Selon la structure intermoléculaire**a) Polymères amorphes**

Amorphe signifie non cristallin ou sans structure de longue portée. Cette définition correspond aussi l'absence d'ordre à grande distance, Il n'y a pas de distance constante entre les macromolécules et aucune régularité dans l'arrangement et l'orientation de celles - ci dans les zones submicroscopiques, et ceci en raison de la structure et de la disposition aléatoire des chaînes individuelles. En l'absence de variations spatiales de l'indice de réfraction et de fortes absorptions de la lumière visible, on s'attend donc à ce que les polymères liquides ou vitreux soient transparents et incolores, conformément à l'expérience. Néanmoins, ces critères, qui sont déterminants pour de nombreuses applications, sont loin d'être remplis par tous les matériaux amorphes, qu'ils soient liquides (le mercure) ou vitreux (le charbon).

Les polymères amorphes (figure I.7) sont souvent comparés à un plat de spaghetti cuits bien qu'une chaîne polymère soit typiquement bien plus longue par rapport à la longueur qu'un morceau de spaghetti. En regardant les spaghettis de près, on constate souvent des régions d'alignement local, et en effet, des hypothèses souvent été émises concernant la possibilité d'un ordre local dans les polymères amorphes [7].

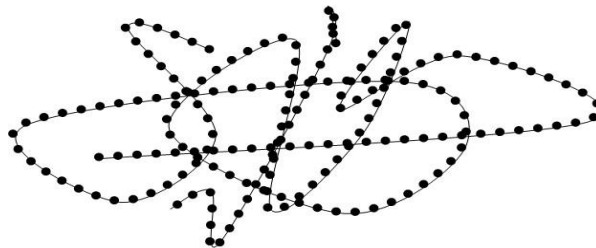


Figure I.7: Structure amorphe des polymères [10].

b) Polymères cristallins

L'état cristallin (figure I.8) est caractérisé par l'existence d'un ordre à grande distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zig-zag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On connaît une grande diversité de formes cristallines mais la plus répandue est la lamelle. L'épaisseur de la lamelle, c'est-à-dire la longueur du segment de chaîne entre deux replis successifs, est typiquement de quelques dizaines de motifs monomères (environ 10 nm) [10]. Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière (arrangements réguliers des chaînes macromoléculaires) en une température de fusion T_f fixe. Cette caractéristique met en évidence un état cristallisé. Les

chaînes de polymère exercent entre elles des forces attractives qui assurent la stabilité de l'édifice cristallin [14].



Figure I.8: Réseau d'un polymère cristallin [15].

c) polymères semi cristallin

Dans un polymère semi-cristallin (figure I.9) on rencontre des variables de domaine cristallisés et de domaine amorphes. La fraction cristalline est contenue dans les lamelles alors que la fraction amorphe elle est en dehors des lamelles [14].

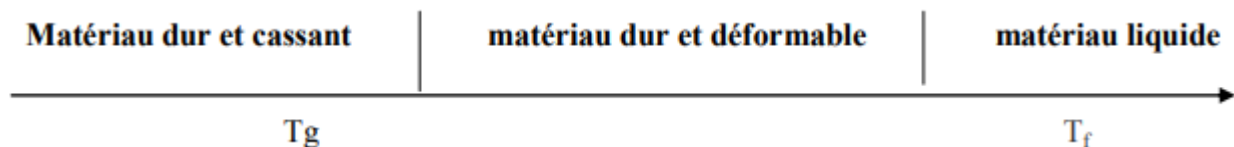


Figure I.9: Polymère cristallin [14].

Un polymère semi-cristallin possède deux températures caractéristiques :

- La température de transition vitreuse T_g correspondant à la mise en mouvement des zones amorphes ;
- La température de fusion T_f des zones cristallines.

Les caractéristiques mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont essentiellement déterminées par la température d'utilisation par rapport à T_g et T_f [11].



Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [16] :

a) Polymères de grande diffusion

Dont la production annuelle s'évalue en millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien. Le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et quelques autres sont à classer dans cette catégorie ; ils présentent une importance économique considérable [9].

b) Polymères techniques

Ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramique) dans de nombreuses applications, les polyamides, les polyacétals & font partie de cette famille [9].

Elaboration des polymères**Polymérisation****a) Polymérisation par addition**

La polymérisation en chaîne nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes, rayonnements α , β , γ , neutrons), soit le plus souvent à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel, et qui donne naissance à une substance amorçant R^* possédant un centre actif [17].

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagations. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous [18].

- **Amorçage**



• Propagation



• Terminaison



Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carboanion (Polymérisation anionique).

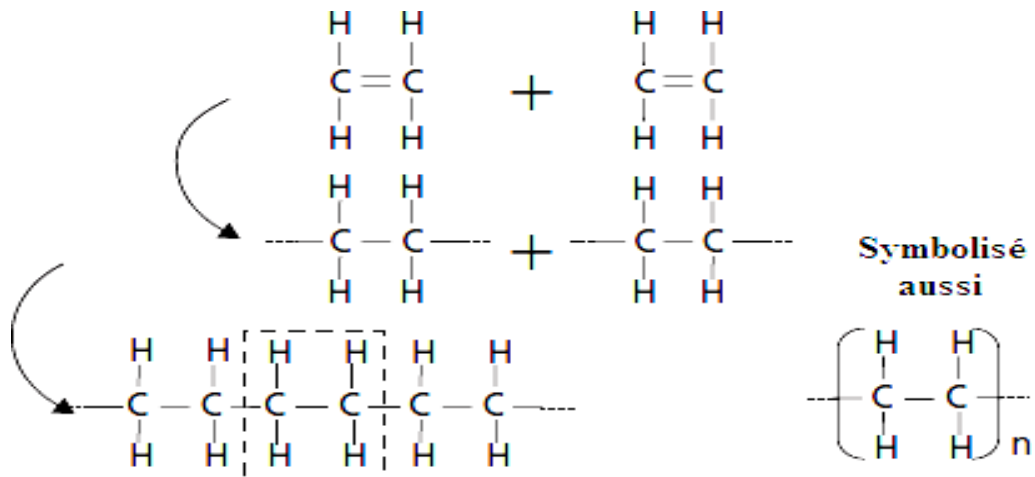


Figure I.10: Exemple de polyaddition : La polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène [19].

1- Polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R^* appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre [20], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

• Amorçage

Nommée également initiation, elle comprend deux réactions successives :

La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A.



L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et, dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV Gamma, X) [20].

- ✓ **Amorçage chimique** : est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères [21].
- ✓ **Amorçage thermique** : en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques [21].
- ✓ **Amorçage photochimique**: L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis ; les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photo amorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbonations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires [21].

- **Propagation**

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une géante molécule, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison [4 ,22].





- **Terminaison**

La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation.

Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées [4].

2- Polymérisation cationique

La partie active est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement. Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques $\text{CH}_2 = \text{CHOR}$.
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane). Le groupe R

doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène) [22].

3- Polymérisation anionique

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique. La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame....) [23].

b) Polycondensation

La polycondensation est la réaction entre corps à plusieurs fonctions tendant à former des macromolécules avec élimination d'un sous-produit, l'eau en général. Les réactions de polycondensation ou de polymérisation par étapes consistent en l'union de molécules polyfonctionnelles (c'est-à-dire portant plusieurs fonctions chimiques : acide, alcool, amine, etc.) par les réactions chimiques habituelles d'estérification, d'amidification, d'anhydridification, ... etc. Ces réactions peuvent se faire avec élimination (polycondensation proprement dite) ou sans élimination (polyaddition) de petites molécules [17].

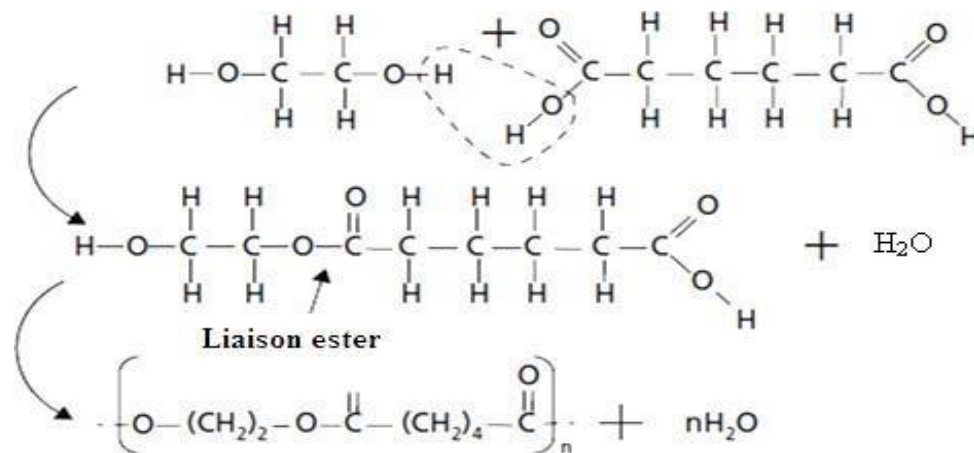


Figure I.11: Exemple de polycondensation : la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau [19].

Polyamide 12

Le polyamide 12, polyaurolactame ou poly(12-aminododecanoic acid lactam) est obtenu à partir de la polymérisation du dodécalactame il est caractérisé par [25]:

- Une très faible reprise d'humidité;
- Une faible résistance au frottement;
- Une bonne résistance à l'abrasion;
- Une bonne résistance chimique;
- Une bonne stabilité aux températures élevées;

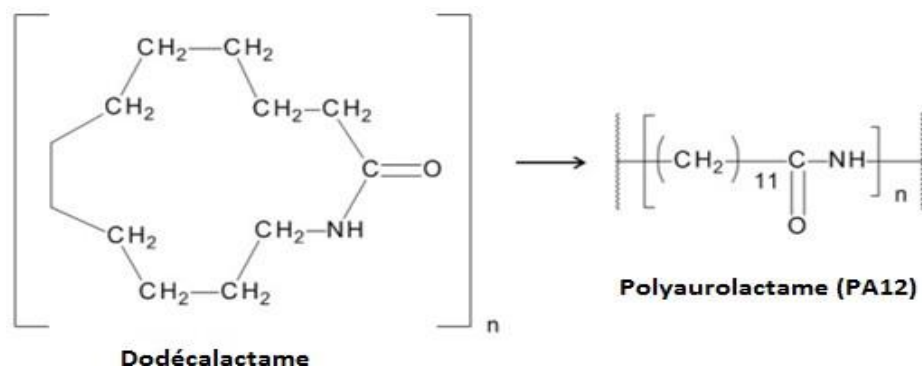


Figure I.12: Formule développée du dodécalactame et du polyamide 12.

Matériau composites

Est un matériau composite dont le renfort possède au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre [26].

Est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents, l'une continue est appelé matrice et l'autre discontinue appelé renfort [27].

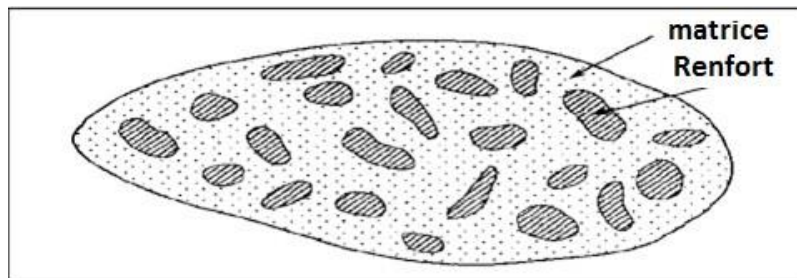


Figure I.13: Matériau composite [27].

➤ Renfort

Armature, squelette, il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité) souvent de nature filamentaire (organique ou inorganique) [28].

Polymère conducteur

Définition

Les polymères conducteurs désignent des macromolécules qui ont la propriété de transporter des charges (électrons ou trous). Leur particularité est de posséder une structure π -conjuguée permettant la délocalisation des électrons à travers la matrice polymère [29].

Donc pour avoir un polymère .conducteur le polymère doit être conjugué : la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et doubles. la conductivité est obtenue après un dopage [30,31].

Synthèse des polymères conducteurs

a) Synthèse par voie chimique

Initialement, les polymères conducteurs ont été synthétisés par voie chimique. Ce type de synthèse est généralement réalisé en présence de catalyseurs métalliques fortement réducteurs et nécessite un contrôle rigoureux des paramètres de synthèse [32].

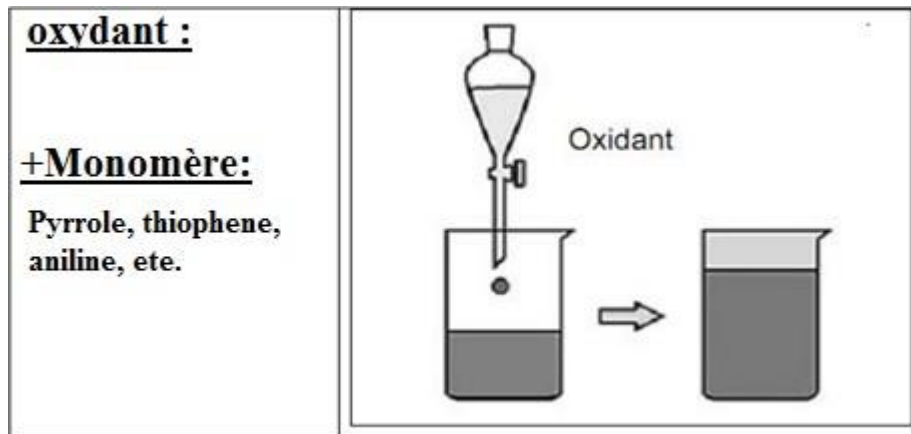


Figure I.14: Schématisation simplifiée de la synthèse chimique d'un polymère conducteur.

b) Synthèse par voie électrochimique

L'électropolymérisation a été particulièrement utilisée ces dernières années comme procédé de synthèse de polymères isolants ou de polymères semi-conducteurs d'une manière satisfaisante. La plupart des polymères conducteurs peuvent être synthétisés électrochimiquement, le monomère ayant un potentiel d'oxydation dans un solvant approprié forme généralement un radical cationique qui à son tour, réagit avec un autre radical ou avec une autre molécule de monomère pour aboutir au polymère [33].

Pour la synthèse et l'étude électrochimique, on utilise la cellule suivante :

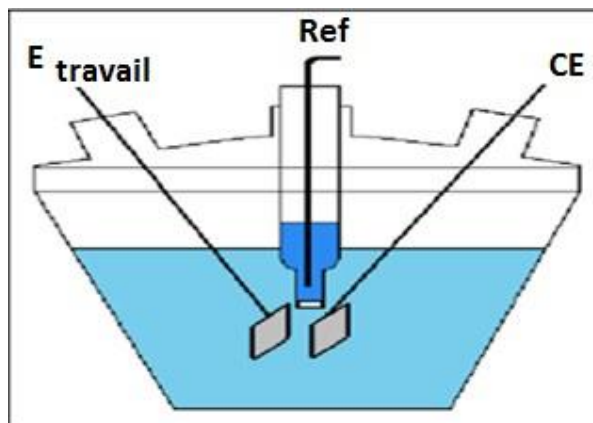


Figure I.15: Schéma de cellule électrochimique courante

La synthèse électrochimique lorsqu'elle est réalisable, conduit généralement à des films de polymères à la surface de l'électrode. Les réactions ont lieu généralement sur des électrodes d'or, de platine ou de carbone vitreux. Les films de polymères ainsi obtenus sont des films dont les propriétés et la structure sont mieux définies et contrôlées. En effet, cette technique présente les avantages suivants [33]:

- Une relative facilité de mise en œuvre;
- L'obtention de films d'épaisseur et de structure reproductibles;
- des réactions secondaires minimales et une grande spécificité des couplages donnant une bonne définition stérique et chimique des films;
- Une adhérence et une homogénéité des films greffés;
- La possibilité d'étude de la croissance et de la caractérisation des films par des techniques spectroscopiques et électrochimiques.

Dopage

Doper un polymère conjugué consiste généralement à donner (réduire) ou à extraire (oxyder) de celui-ci des électrons. Ce mécanisme entraîne la modification de la structure de la molécule (la géométrie) et pour la même à modifier les propriétés électroniques (conductivité) et optiques (couleur) des polymères [34].

Ces changements peuvent induire une augmentation de la conductivité jusqu'à 10^4 s.cm⁻¹ ainsi les polymères deviennent conducteurs

a) Dopage chimique

Il consiste à insérer dans la matrice du polymère des molécules ou des atomes donneurs ou accepteurs d'électrons. Les oxydants utilisés sont le plus souvent des vapeurs d'halogène ou le penta fluorure d'arsenic. D'une manière générale, il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction via l'interaction des chaînes de polymères avec des molécules ou des atomes donneurs (ou accepteurs). Ces interactions créent des états nouveaux dans les chaînes des polymères. De même, le dopant maintient la neutralité des charges en jouant le rôle de contre-ion [35].

b) Dopage par voie électrochimique

Pour le dopage électrochimique, l'électrode apporte les charges redox au polymère conducteur, alors que les ions diffusent à l'intérieur du polymère à partir de l'électrolyte pour compenser les charges électroniques [36].

Poly aniline

Définition

Les poly aniline ont été découvertes il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [37].

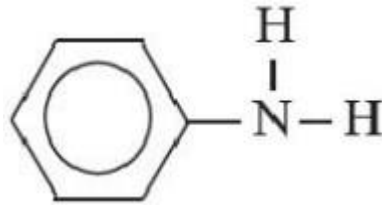


Figure I.16: Formule chimique du monomère d'aniline C_6H_7N .

La poly aniline se distingue par sa facilité de synthèse. sa stabilité vis-à-vis de l'environnement. et son dopage /dopage chimique plutôt simple. Bien que les méthodes de synthèse pour produire la poly aniline soient assez simples, son mécanisme de polymérisation et la nature de l'oxydation chimique sont très complexes [37].

Les recherches sur le PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80 .En 1985, Mac Diarmid et al ont montré que le sel d'éméraldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes, donc son nom est donné pour une famille de polymères conducteurs [38].

Sa structure générale est montrée dans la figure (I.17):

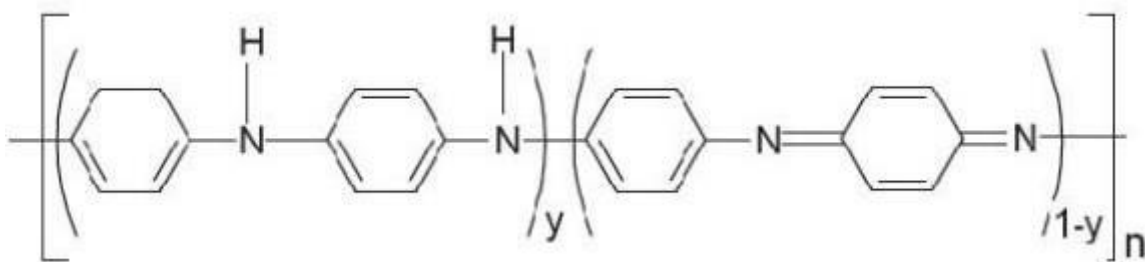


Figure I.17: Formule générale de la polyaniline.

(1-y) : exprime l'état d'oxydation

n : exprime le degré de polymérisation

Mélanges de polymères

Le développement des mélanges de polymères comme nouveaux matériaux est devenu de plus en plus important dans l'industrie. Cependant, la plupart des mélanges sont incompatibles du fait des tensions d'interface élevées qui génèrent une mauvaise adhésion des phases [39].

Définition des Mélanges Polymériques

On appelle un mélange de polymère tout mélange d’au moins deux polymères ou copolymères. Ces polymères peuvent être miscibles ou non miscibles [40]. Ce sont des mélanges de polymères de natures chimiques différentes. Ils obéissent principalement à des systèmes pluriphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de transformation. Ils peuvent être classifiés suivant leur miscibilité et la méthode de préparation [41].

Types des mélanges de polymères

Il existe plusieurs types de mélanges de polymères et/ou copolymères : les systèmes homogènes obtenus à partir de polymère miscible, les systèmes hétérogènes obtenus à partir de polymères non miscibles et les systèmes obtenus par mélange de polymères partiellement miscibles. Les mélanges de polymères peuvent consister en deux phases continues ou en une phase continue et une phase dispersée dans la première [42].

On peut constater que, du point de vue miscibilité et compatibilité, il est possible de diviser les mélanges de polymères en quatre groupes:

a) Mélanges miscible

C’est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l’échelle moléculaire. Son comportement est celui d’un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration ainsi que de la température de fusion de chacune. On peut citer quelques exemples de mélanges miscibles. Le PS avec le PVME (polystyrène/polyvinylmethylether) et le PVC avec le PBT [43].

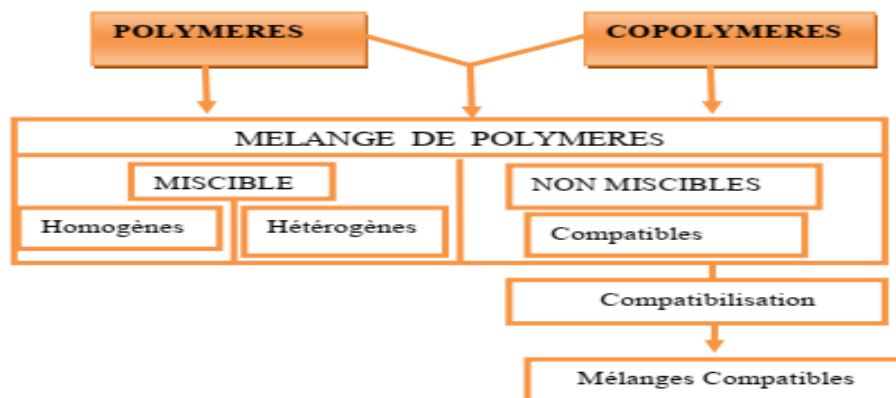


Figure I.18: Interdépendance dans la nomenclature des mélanges polymères [43].

b) Mélange de polymères partiellement miscibles

Ce sont les mélanges dont la miscibilité mutuelle correspond seulement à certains rapports. On peut citer à titre d'exemple le mélange (PC/SAN) et le polystyrène avec le Polycarbonate (PS/PC) [44].

c) Mélanges de polymères totalement incompatibles

Cette incompatibilité des composants est due soit à la structure chimique complètement différente, comme dans le cas du mélange PVC/PE, soit à la masse molaire relative très élevée. L'incompatibilité des composants provoque la formation d'une structure polyphasique composée de grosses particules ou plutôt de petits domaines ayant une mauvaise adhésion interfaciale. Une telle structure donne généralement des propriétés mécaniques médiocres [45].

d) Mélange de polymères compatibles

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciales [46].

Compatibilité et Miscibilité des Mélanges**a) Compatibilisations des mélanges de polymères**

C'est un procédé physique ou chimique, modifiant les propriétés interfaciales des mélanges de polymères non miscibles, et la compatibilisation d'un mélange de polymères immiscibles est de loin la méthode la plus appropriée pour la conversion d'un système hétérophasique en un alliage hautement performant, caractérisé par des propriétés stables et reproductibles. Aussi, puisque les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses constituants et de leurs concentrations mais, aussi de la morphologie. Différents auteurs ont fait le point à un instant donné sur les méthodes utilisées pour la compatibilisation des mélanges de polymères [47,48]. L'étude de ces articles permet de se faire une idée de l'origine des voies de compatibilisation et de leur développement dans le temps.

b) Les méthodes de compatibilisation

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules, pour cela les stratégies

decompatibilisation des mélanges de polymères sont différentes et leur choix est intimement lié à la structure des matériaux mélangés et à l'existence de l'équipement adéquat pour la réalisation du mélange désiré. De façon globale, la compatibilisation d'un système de polymères peut être achevée par deux voies essentielles [47]:

1. l'ajout d'un copolymère préformé, de nature et de structure adaptée, susceptible d'interagir avec chacune des phases en présence ;
2. la formation in-situ d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les phases au cours de la préparation du mélange.

1- Compatibilisation non réactive (Utilisation d'un copolymère préformé)

Cette voie de compatibilisation est similaire à l'utilisation des surfactants traditionnels pour la préparation et la stabilisation des émulsions liquide/liquide (figure I.19). Pour jouer son rôle, le copolymère doit venir se positionner à l'interface entre les deux phases.

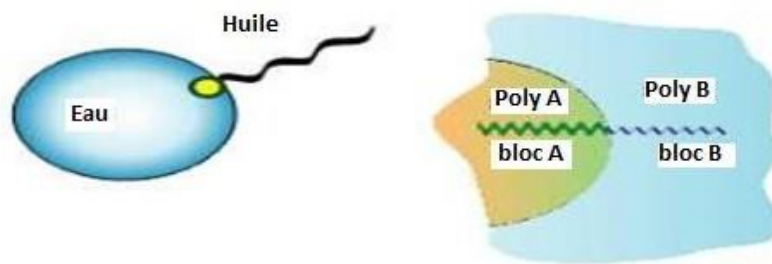


Figure I.19: Analogie entre émulsifiant traditionnel et copolymère à bloc, en tant qu'espèces actives en surface d'un mélange [47].

Par analogie, un copolymère pourra être utilisé comme compatibilisant, s'il peut présenter des interactions avec chacune des phases en présence. De fait, la nature chimique, l'architecture et la composition du copolymère jouent un rôle sur son effet émulsifiant, et (La figure I.20), montre que le compatibilisant doit migrer vers l'interface.



Figure I.20: Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène [44].

Ce copolymère doit être synthétisé de façon à:

- Maximiser la miscibilité de ses segments avec les constituants du mélange;
- Minimiser son poids moléculaire de façon à avoir une valeur juste suffisante pour permettre de créer des interactions;
- Incorporer une quantité suffisante pour compatibiliser le système et réduire au maximum la possibilité de formation de micelles.

2- Compatibilisation réactive (in-situ)

Le principe de cette méthode de compatibilisation est la formation in-situ de l'agentémulsifiant à l'interface entre les phases par réaction de couplage entre des chaînes macromoléculaires réactive.

Tableau I.2: Comparaison des deux méthodes de compatibilisation [50,51].

Méthode	Ajout d'un copolymère préformé	Compatibilisation réactive
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Contrôle du taux ajouté dans le milieu. - Maîtrise de la structure du copolymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Formation du copolymère à l'interface. - Nombreuses structures possibles. - Une seule étape de mise en œuvre.
Inconvénient	<ul style="list-style-type: none"> - Diffusion du copolymère vers l'interface. - Formation de micelles de copolymère. - Préparation du copolymère. 	<ul style="list-style-type: none"> - Diffusion des espèces réactive vers l'interface. - Taux de réaction faible. - Présence d'un excès de réactifs.

Morphologie des mélanges de polymères

La morphologie des mélanges de polymères dépend de la répartition des phases, de leur stailles, ou encore de leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continument enfonction des proportions du mélange.

Dans le cas des mélanges immiscibles après mise en œuvre à l'état fondu, trois types de morphologies peuvent être distingués.

- ✓ Une morphologie particulaire où le polymère 1 est dispersé dans le polymère 2.
- ✓ Une morphologie bicouche où les phases 1 et 2 sont interconnectées.
- ✓ Une morphologie particulaire, mais correspondant cette fois à la dispersion du polymère 2 dans le polymère 1.

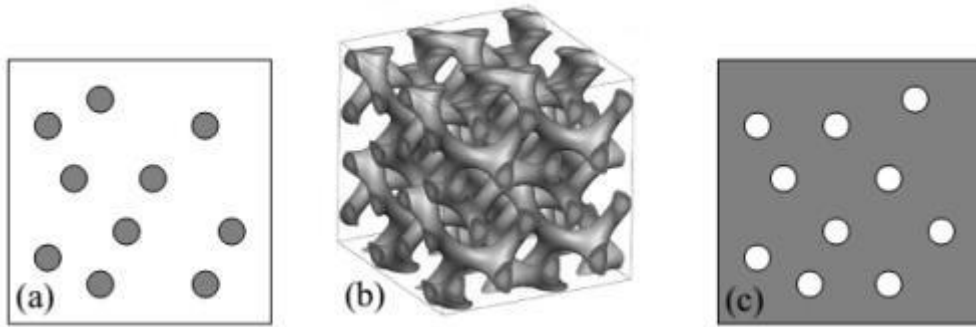


Figure I.21: Morphologie des mélanges : (a) particulaire de 1 dans 2, (b) bicontinue et (c) particulaire de 2 dans 1 [52].

Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase.

Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, Physicochimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface [53].

La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{éq I.10})$$

Dans cette équation, ΔG_m représente l'énergie libre de mélange, ΔH_m l'enthalpie de mélange, ΔS_m l'entropie de mélange et T la température absolue.

La condition nécessaire mais non suffisante pour que les composants du mélange soient miscibles est: $\Delta G_m < 0$

L'entropie de mélange, ΔS_m , est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plus faible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange, ΔH_m , est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔS_m est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔH_m soit négatif ou proche de 0 [53].

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique associée aux généralités sur les polymères naturels et synthétiques. Ainsi, les polymères sont classés comme des matériaux complexes en comparaison aux matériaux issus de petites molécules.

Références bibliographiques

- [1] Chssanieux C., Pascul S., "Le indispensable en polymères", Eds. G.M.L. Dumas et R.L. Ben-Ain, Presse Bréal, Saint-Etienne, 2008.
- [2] Bouguedad D., "Influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM)", Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 2010.
- [3] Dekiouk R., "Etude et relation de l'influence de la vitesse de déformation sur la dimension fractale et sur la ténacité dans le cas d'un Polycarbonate", Thèse de doctorat, Université de Metz, France, 1997.
- [4] Ram A., "Fundamentals of polymer engineering", 1st ed., Berline: Springer Science and busniess media, 1997
- [5] Williamson M. A., Smith J. D. B., Castle P. M., Kauffman R. N., "Laser-initiated polymerization of charge-transfer monomer systems", J. Polym. Sci. Polym. Chem., vol. 20, 1982, pp. 1875-1884.
- [6] Odian G., "Principles of Polymerization", 3rd ed, New york:John Wiley and Sons , 1991.
- [7] Gourgues-Lorenzo A.-F., Haudin J.-M., "Matériaux pour l'ingénieur", 2006.
- [8] Kausch H. H., Heymans N., Plummer C. J., Decroly P., "Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques principes de mise en œuvre", Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [9] Ethrenstein G. W., Montagne F., "Matériaux polymères structure, propriété et application", Hermes Science Publications, Paris, 2000.
- [10] Martin J.-C., "Incendies et explosions d'atmosphère", traité de sécurité intérieure, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2008. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2008.
- [11] Lorf A., "Etude par modélisation moléculaire des Copolymères PANI-X (X=PMMA, PS)", thèse de magister, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.
- [12] Weiss P., "La chimie des polymères", Université Médicale Virtuelle Francophone, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2010.
- [13] Nardjesse N., "Synthèse et caractérisation de Copolymères Séquencés à Séquence Hydrophiles de poly(1,3-dioxolane), de poly(éthylène glycol) et de poly(N-vinylpyrrolidone)", mémoire de magister, Université d'Oran, Algérie, 2008.
- [14] Daci M., "Analyses et dégradation de polystyrène contenant l'azote et le soufre", mémoire de magister, Université de Biskra, Algérie, 2007.
- [15] Mesplede J., "Thermodynamique Matériau PC", Bréal, 2004.
- [16] Dupeux M., "Aide-mémoire science des matériaux".
- [17] Boulechfar Ch., "Synthèse et caractérisation des nanocomposites polyéthylène Haute densité Montmorillonite", magister en chimie Analytique, physique et environnement, Université Mentouri Constantine, 2007.
- [18] "Vieillessement chimique des plastiques", Techniques de l'ingénieur (AM 3152).

- [19] Maréchal E., "Polycondensation et polyaddition", Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites, AM 3 042.
- [20] Bouzid L., "Modélisation moléculaire des copolymères PMMA-PS", diplôme de magister en physique, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2012.
- [21] Odian G., "Principle of polymerization", Wiley Interscience, 1991.
- [22] Decker C., "Polymérisation sous rayonnement UV", Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites, AM 3 044.
- [23] Verdu J., "Polymérisation sous rayonnement principes", Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites, AM 3 043.
- [24] Guyot A., "Polymérisation", Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, J 5 830.
- [25] Saeedi M., Poostforush M., Jiriyaie S., "Thermal Degradation mechanism of HDPE Nanocomposites containing NanoCaCO₃", Research Journal Of Engineering Sciences, vol. 3(6), 2014, pp. 15-28.
- [26] Lot Hafsao S., "Etude et modélisation de stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du rotomoulage", thèse en mécanique et matériaux, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2013.
- [27] Wautelet M., et al., "Les nanotechnologies", Edition Dunod, Paris, 2003.
- [28] Ambid M., "Evaluation de nanocomposites polypropylène-silicate pour l'isolation électrique", thèse de doctorat, Université Toulouse III, 2007.
- [29] "Sciences de l'Ingénieur - Matériaux composites et structures composites", http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php-page=affiche_ressource&id.
- [30] Júnior L. P. C., Silva D. B. R. do. S., de Aguiar M. F., de Melo C. P., Alves K. G. B., "Preparation and characterization of polypyrrole organophilic montmorillonite nanofibers obtained by electrospinning", J. Mol. Liq., vol. 275, 2019, pp. 4523-462
- [31] La forgue A., "Synthèse et caractérisation des nano composites polyéthylène Haute densité Montmorillonite", thèse de doctorat, Université de Paris XII, 2001.
- [32] Trivedi D. C., "Polyaniline", in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, vol. 2, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties, H. S. Nalwa (Eds), John Wiley and Sons Ltd, 1997.
- [33] Quintin M., "Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules et de Nanocomposites, Etude de Leur Comportement vis-à-vis de l'Insertion Electrochimique du Lithium", thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2006, pp. 205.
- [34] Chaussard J., "Electrosynthèse Organique", Techniques de l'ingénieur, vol. 17, 1991, pp. 3-6.
- [35] Ito Y., Shirakawa H., Ikeda S., "Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene", J. Chem. Phys., vol. 69, 1978, pp. 5098-5104.
- [36] Miomandre F., Audebert P., "Conjugated Polymers", CRC Press, 2006.
- [37] Masli S., "Dégradation thermique des nanocomposites poly aniline - montmorillonite", mémoire de magister en matériaux, Université des Sciences et Technologie d'Oran, 2006.

- [38] Chenghua L., "Caractérisation électrique de polymères conducteurs intrinsèques poly aniline - polyuréthane dans une large gamme de fréquence (DC à 20 GHz)", thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale, 2010, pp. 8-11.
- [39] Leibler L., "Thermodynamique des mélanges de polymères - Aspect théorique - Diagramme de phase", Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle, Paris, 2003, pp. 38.
- [40] Utracki L. A., "Melt flow of polymer blends", *Polym. Eng. and Sci.*, vol. 123, 1983, pp. 602.
- [41] Coleman M. M., Graf J. F., Painter P., "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", Technomic, Paris, 1991, pp. 20-46.
- [42] Paul D. R., Barlow J. W., "Polymer blends or alloys", International Plastics Exposition Conference, Chicago, 1979.
- [43] Work W. J., Horie K., et al., "Definition of terms related to polymer blends composites and multiphase polymeric materials", *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 11, 2004, pp. 1985-2007.
- [44] Datta S., Lohse D. J., "Polymeric compatibilizers: Uses and Benefits in polymer Blends", New York, 1996, pp. 531-586.
- [45] Chaui C. Z., Almadal K., Johannsen I., "Miscibility evolution of polycarbonate polystyrene blends during compounding", *Polym. Eng. Sci.*, vol. 42, no. 5, 2002, pp. 961-968.
- [46] Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T., "Polymer-Polymer miscibility", Academic Press, New York, 1979.
- [47] McGrath J. E., Robenson L. M., Matzner M., "Recent advances in polymer blends, block and grafts", Plenum Press, New York, 1975.
- [48] Xanthos M., "Interfacial Agents for Multiphase Polymer Systems: Recent Advances", *Polymer Engineering and Science*, 1988, vol. 28, no. 21, pp. 1392-1400.
- [49] Koning C., Van Duin V., Pagnouille C., Jérôme R., "Prog. Polym. Sci.", vol. 23, 1998, pp. 707.
- [50] Cimmino S., Copolca F., et al., "Polymer", vol. 27, 1986, pp. 1874.
- [51] Milner S., Xi H., "How Copolymers Promote Mixing in Immiscible Homopolymers", *Journal of Rheology*, 1996, vol. 40, no. 4, pp. 663-687.
- [52] Fayt R., Jerome R., Teyssié P., "Interface Modification in Polymer Blends In Multiphase Polymer: Blends and Alloys", Edited by Utracki L. A., Weiss R. A., ACS Symposium Series, Washington, 1989, pp. 38-66.
- [53] Nakayama A., Inoue T., Guegan P., et al., "Compatibilizers for Melt Blending vs. Reactively Formed Block Copolymers", *Polymer Preprints*, 1996, vol. 34, no. 2, pp. 840-841.

Chapitre II

Adsorption et travaux de
recherche antérieurs

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, on parle de l'adsorption ce processus est largement utilisé dans diverses applications industrielles, tels que la purification de l'eau, le traitement des gaz, la catalyse et la séparation des composants.

II. 2 Adsorption

Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [1].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles [2].

Principe de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété de fixation de certaines molécules d'un gaz à la surface d'un solide sous l'effet de forces d'interactions entre les molécules du gaz et les atomes du solide. Le matériau, siège de l'adsorption, est appelé adsorbant, tandis que le gaz piégé à la surface est appelé adsorbat. L'adsorption met en jeu deux types d'interactions qui sont les interactions adsorbant/adsorbat (solide/molécules adsorbées) et adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). Selon la nature et l'intensité des forces d'interactions mises en jeu au cours du processus [2,3].

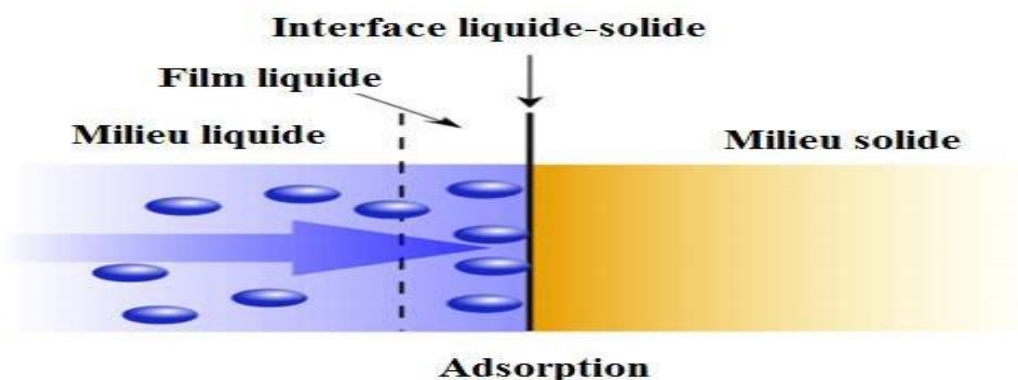


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [4].

Les processus d'adsorption ont leur propre langue vernaculaire. Par conséquent, une bonne compréhension des termes techniques utilisés dans la technologie d'adsorption peut

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

empêcher l'introduction de plusieurs ambiguïtés et divergences inattendues. Certains termes d'adsorption de base sont résumés dans figure II.2 [5].

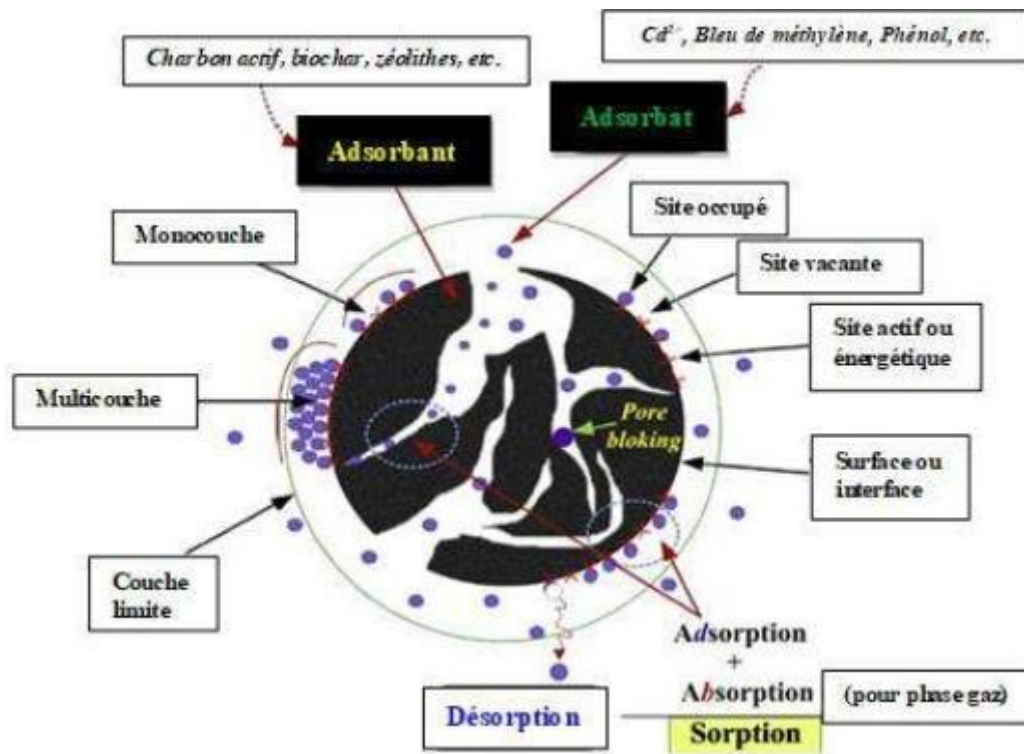


Figure II.2: Quelques termes de base utilisés dans la science et la technologie de l'adsorption [5].

Types d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption gaz-solide s'effectue à pression et température constantes, il lui correspond en général une diminution d'enthalpie : elle s'accompagne d'un certain dégagement de chaleur (l'énergie d'adsorption). La valeur variable de cette énergie a amené à distinguer deux formes différentes d'adsorption [6].

a) Physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique comprenant les forces dites de Van Der Waals [7].

- Les forces Van der Waals elles ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide [8].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- Les forces d'interactions électrostatiques ces forces résultent de la polarisation possible du matériau adsorbant via des interactions dipolaires ou quadripolaires avec l'adsorbable [8,9].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, la concentration et la pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide. Si, parfois, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'un temps plus ou moins long, on admet que cela vient du fait que l'adsorption superficielle est accompagnée d'autres phénomènes : dissolution du gaz dans les solides et condensation capillaire dans les pores et les capillaires du solide.

On désigne parfois sous le nom de sorption.

- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [10].

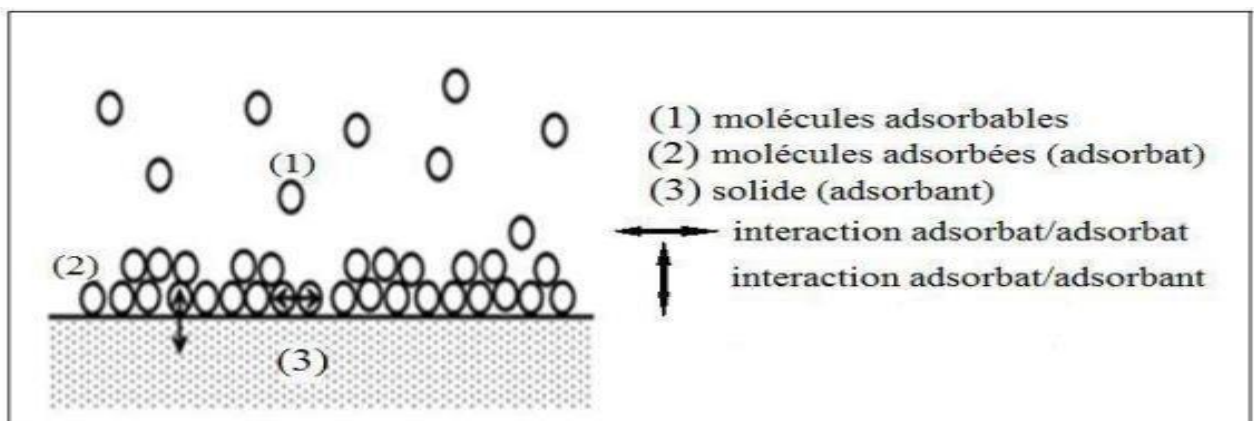


Figure II.3: Schéma de l'adsorption physique [7].

b) Adsorption chimique (ou chimisorption)

- La chimisorption est caractérisée par un transfert de charge entre l'adsorbant et la surface. Dans ce processus l'adsorbant et l'adsorbant forment généralement des liaisons covalentes ou ioniques de courtes portées modifiant leurs structures électroniques [11]. L'énergie impliquée dans la chimisorption se compare aux énergies des réactions chimiques.
- Les liaisons formées sont, à la manière des autres liaisons chimiques, fortement directionnelles.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- Il en résulte l'adsorption sur des sites très spécifiques et une énergie d'interaction dépendante de la position et de l'orientation de l'adsorbât par rapport au substrat. En général, la chimisorption donne lieu à la formation d'une monocouche, nécessite une énergie d'activation et est irréversible [12].

Tableau II.1: Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [13-15].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Conservée	Distribuée
Cinétique	Rapide, car est un processus non activé	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche
Les couches formées	Mono ou multicouches	Monocouche
La molécule d'adsorbât	Reste intacte	Dissociation de la molécule
Les liaisons mises en jeu	Type Van der Waals (faibles liaisons)	Liaisons chimiques (fortes liaisons)
Les sites concernés	Pas de spécification	Très spécifique
Enthalpie de l'adsorption	Entre 5 et 40 kJ.mole ⁻¹	Entre 40 et 800 kJ.mole ⁻¹
Vitesse de l'adsorption	Rapide	Lente
La désorption	Facile par augmentation de température (ou diminution de la pression)	Très difficile (généralement impossible)

Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes.

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide ver la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [16].

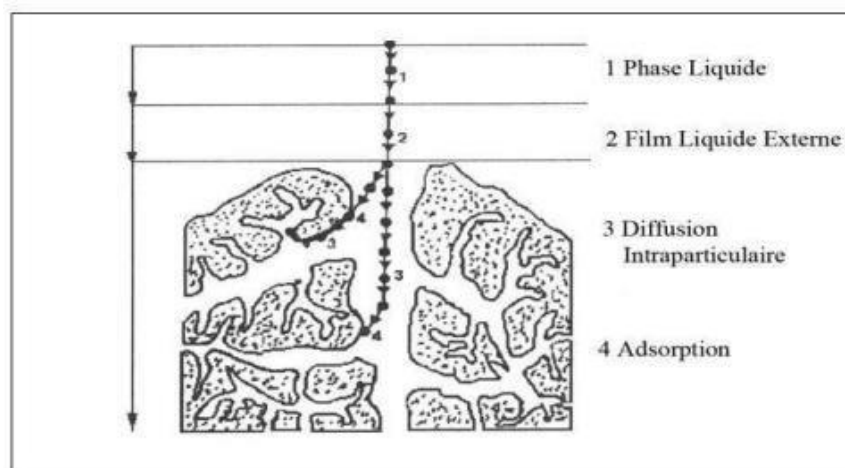


Figure II.4: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [16].

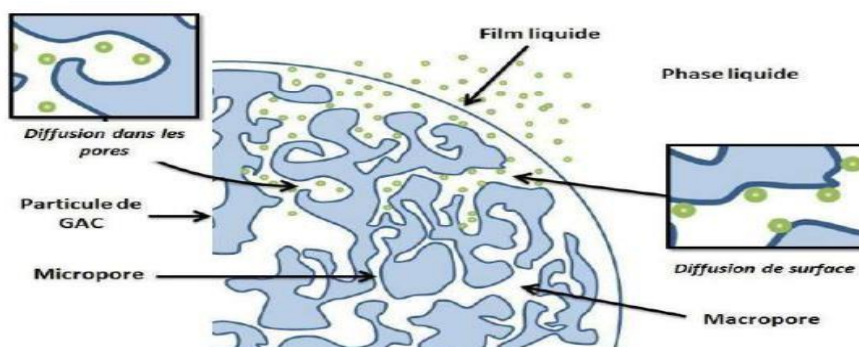


Figure II.5: Diffusion poreuse et superficielle [17].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

Une de ces étapes offre toujours une résistance beaucoup plus importante que les autres et constitue ainsi l'étape limitante du processus d'adsorption. Si la turbulence est suffisamment forte, la première étape n'est pas limitante. Par ailleurs, l'adsorption elle-même est une phase quasi instantanée et ne limite donc pas la cinétique globale de fixation. Les étapes contrôlant la vitesse globale d'adsorption sont, par conséquent, celles de transferts externe et interne (diffusion superficielle). Plusieurs relations existent pour modéliser ces phénomènes [17].

Temps d'adsorption

Lorsqu'une molécule de gaz approche la surface d'un solide sans la présence d'une force d'attraction entre la molécule et le solide, le temps d'arrêt de cette molécule à la surface du solide est de l'ordre du temps de vibration de cette molécule ou environ 10^{-13} sec. Cette molécule garde son énergie originale. Lorsqu'une force d'attraction est présente, le temps d'arrêt de la molécule de gaz sur la surface du solide est donné par l'équation de Frenkel [18]:

$$t = t_0 \cdot e^{\frac{Q}{RT}} \quad (\text{éq.II.1})$$

Où :

t_0 : est de l'ordre 10^{-12} à 10^{-19} sec.

Q : est l'énergie d'adsorption.

Chaleur d'adsorption

L'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements); elle s'accompagne d'une diminution d'entropie (loi de Hess). Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique [18].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta \quad (\text{éq.II.2})$$

Que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques. Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron, [18]

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\text{chaleur } d^f \text{ adsorption}}{(V_{\text{gaz}} - V_{\text{adsorbat}}) \cdot T} \quad (\text{éq.II.3})$$

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

Si Q_a est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{gaz} - V_{adsorbé})T} = \frac{-Q_a}{T \Delta V} \quad (\text{éq. II.4})$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à :

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{Q_a}{T \cdot V_{gaz}} \quad (\text{éq. II.5})$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par,

$$V_{gaz} = \frac{R \cdot T}{P} \quad (\text{éq. II.6})$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2} \quad (\text{éq. II.7})$$

Ou encore :

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2} \quad (\text{éq. II.8})$$

L'intégration de cette équation permet de trouver,

$$\text{Log} P = \frac{Q_a}{2.3RT} + C \quad (\text{éq. II.9})$$

Ou encore :

$$\text{Ln} P = \frac{Q_a}{RT} + C' \quad (\text{éq. II.10})$$

La quantité Q_a peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $\log P$ en fonction de $1/T$ (figure II.6).

La chaleur d'adsorption Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe, [18], la figure (II.6) représente la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

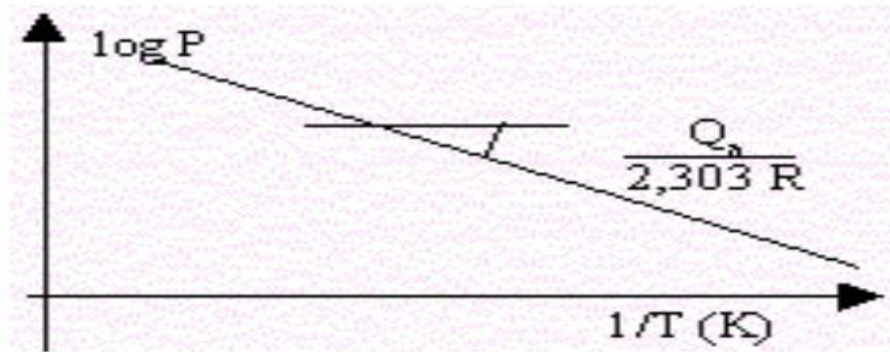


Figure II.6: Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption [18].

Principaux facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs [19].

a) Facteurs caractérisant l'adsorbant &

1- Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse [20].

Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [21].

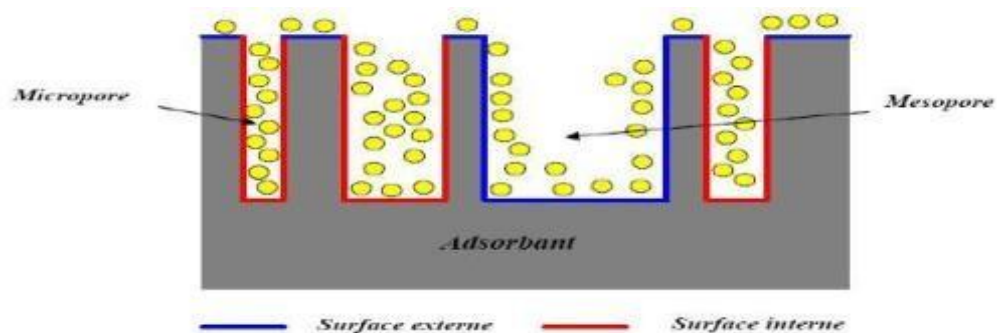


Figure II.7: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

[22].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

2- Structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [23].

3- Distribution de la taille des pores

En fait, de nombreuses techniques ont été développées dans le passé pour mesurer la distribution de la taille des pores, pour que le phénomène de transport est très forte, alors que la distribution de taille des pores qui composent les pores est importante, (figure II.8) [24].

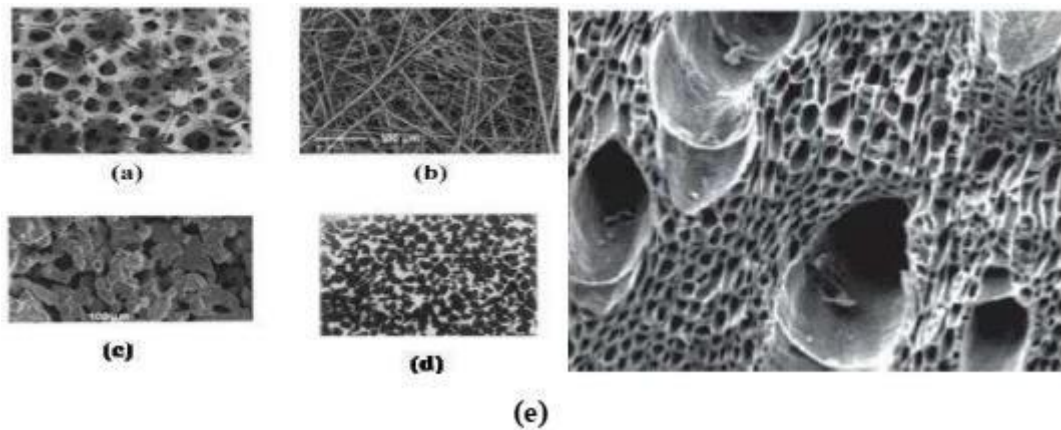


Figure II.8: Exemples de milieux poreux.

Divers types de milieux poreux (a) : mousse métallique ;

(b) : matériau fibreux ;

(c) : matériau céramique ;

(d) : sable de Fontainebleau ;

(e) : micrographie d'un morceau de charbon de bois.

4- Porosité

L'adsorbant est un solide microporeux avec une grande surface par unité de masse, ce qui peut maximiser la capacité d'adsorption [25,26].

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) (tableau II.2) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans la figure II.9 :

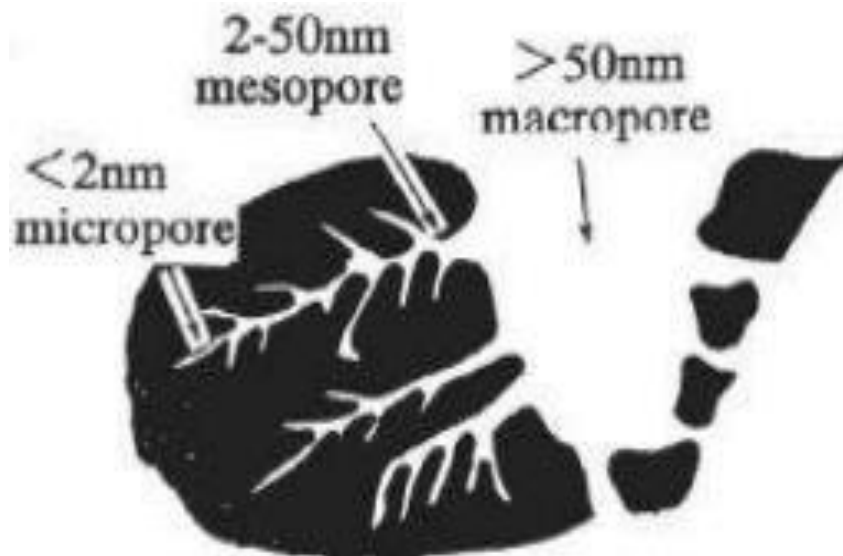


Figure II.9 : Représentation schématique de la structure des pores [27].

Tableau II.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [28].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

On distingue plusieurs types de porosité [28] :

- Porosité fermée : qui est la porosité des pores non accessibles à un adsorbant (pores fermés) ;
- Porosité libre : qui est la porosité des pores accessibles à un adsorbant (pores borgnes et ouverts) ;
- Porosité piégée : c'est une porosité libre ne permettant pas la récupération des fluides piégés ;
- Porosité utile : c'est la porosité qui permet la récupération de la phase piégée ;
- Porosité résiduelle : qui est la porosité due aux pores qui ne communiquant pas entre eux ou avec le milieu extérieur ;
- Porosité totale : c'est la somme de la porosité utile et de la porosité résiduelle.

5- Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats augmente avec la masse moléculaire de l'adsorbant. [29]

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

b) Facteurs caractérisant

l'adsorbat1- Solubilité

D'après Lundelius: «moins d'une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [30].

2- Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine, [31]

3- Dimension moléculaire

Selon Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne, [30]

c) Facteurs liés à la physicochimie de la solution

1- Potentiel hydrogène (pH)

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [32].

2- Température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grandes majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [33].

d) Autres facteurs

1- Durée du contact

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [34].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

2- Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [35].

Différents types d'adsorbants

À l'échelle industrielle les adsorbants possèdent des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g, et qui peuvent atteindre parfois quelques milliers de m²/g. Les adsorbants les plus abondants industriellement sont [36]:

- Aluminat de calcium
- Craie pulvérulente
- Noir animal
- Cendres volantes
- Oxydes métalliques
- Ilménite
- Rutile
- Bauxite
- Oxyde de zirconium
- Dioxyde de manganèse
- Phosphate de calcium
- Silice : diatomées
- Silicates
- Kaolinite
- Bentonite
- Zéolite
- Attapulgite
- Résines macroporeuses

Oxyde de Zinc (ZnO)

Définition

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant que oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain [37].

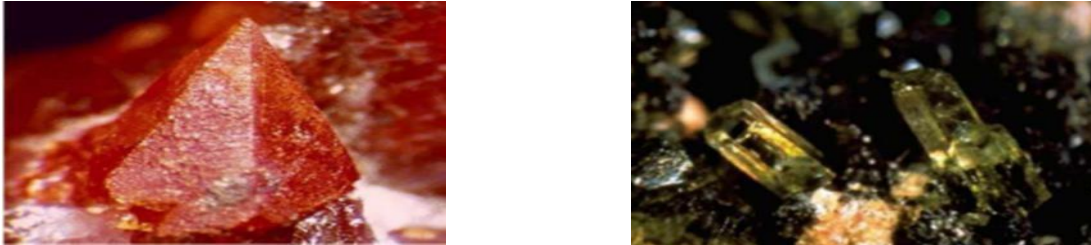


Figure II.10 : Oxyde de zinc (zno) massif sous forme naturelle

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines [38].

Structure cristalline du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) peut se présenter sous trois différentes formes cristallines: la structure Wurtzite hexagonale B4, cubique de zinc blende B3 ou la structure cubique Rocksalt B1 (Figure III.13). A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure Wurtzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace P63mc.

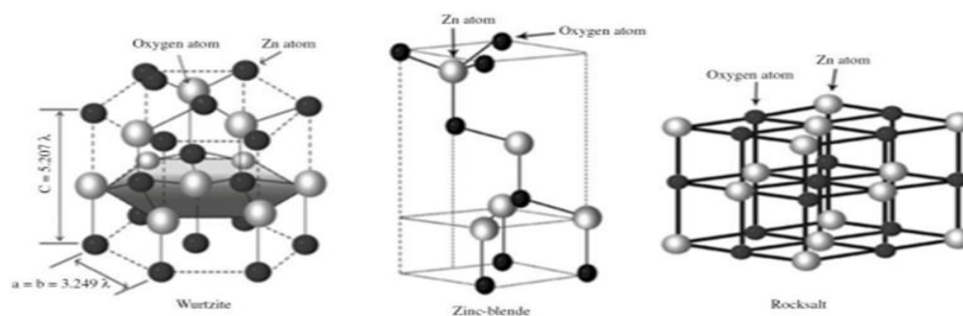


Figure II.11 : Représentation des trois structures de ZnO : hexagonale Würtzite cubique Zinblende et cubique Rocksalt [38].

La structure Blende (cubique) est observée lorsque le ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubique, alors que la structure Rocksalt (de type NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique (10-15 GPa) est appliquée sur la structure Würtzite. Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique. Cette structure

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

est représentée par un empilement de type -Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal. La maille élémentaire comprend deux côtés $a = b$ séparés par un angle de 120° , l'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b , les coordonnées du premier atome de la base sont $(0;0;0)$, et celles du deuxième atome sont $(2/3 ; 1/3 ; 1/2)$. Cela signifie que, selon l'axe c , les atomes s'empilent tous les $1/2 c$ [39,40].

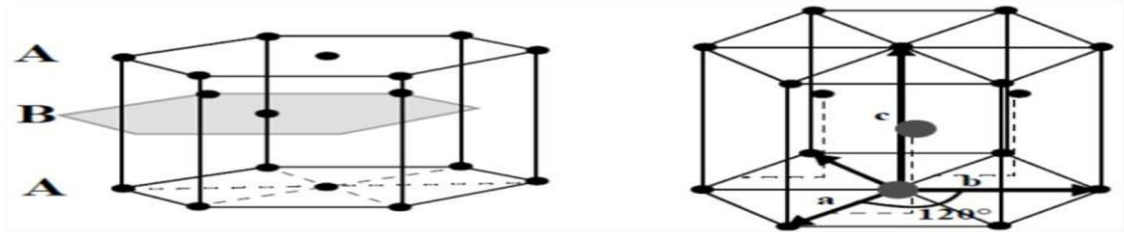


Figure II.12: Structure cristalline du ZnO (La structure Wurtzite) [41].

Propriétés

a) Propriétés électriques

L'oxyde de zinc de type wurtzite est un semi-conducteur à large bande interdite directe de 3,37 eV à température ambiante. Cette énergie appelée également gap est caractérisée par un écart énergétique important entre la bande de valence (peuplée) et la bande d'induction (vide). Le passage d'électron de la bande de valence à la bande d'induction est possible et assure une conductivité électrique. Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence d'atome de zinc interstitiels. Afin d'améliorer la conductivité des couches de ZnO, il est possible de les doper. Les mécanismes de dopage sont soit substitutionnels soit interstitiels [42].

b) Propriétés physiques

Tableau II.3: Les Propriétés physiques [43].

Paramètres physique	Valeurs
Masse molaire	81.4084g/mol
Densité	5.606 g/mol
Température de fusion	1975 C°
Conductivité thermique	0.6-1.2W/K.cm
Indice de réfraction	2.008
Constante diélectrique statique	8.656
Energie de gap	3.37

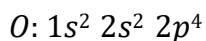
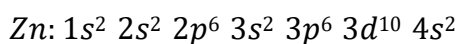
Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

c) Propriétés optiques

La largeur de la bande interdite de l'oxyde de Zinc est de l'ordre de 3.3eV, elle est supérieure à celle des semiconducteurs classiques, ce qui correspond à un seuil d'absorption proche à l'ultraviolet d'environ 380nm ; c'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers). L'oxyde de zinc est transparent dans le domaine du visible. Cette propriété lui permet d'être classé dans les oxydes conducteurs transparents (transparent conductive oxide en anglais, noté TCO). L'indice de réfraction (n) est un paramètre important lorsque l'on désire fabriquer des systèmes optoélectroniques. Pour le ZnO sous la forme massive est égal à 2.0 [44]. En couches minces, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur variant entre 1.7 et 2.2 selon les auteurs [45, 46]. L'amélioration de la stochiométrie du ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite.

d) Propriété électronique

On rappelle que les structures électroniques d'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence, les états 4s de zinc constituent la zone de conduction. La figure illustre l'allure la structure de bande du ZnO. La structure électronique de bandes montre que le ZnO est un semiconducteur à gap direct, le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés au même Γ point. La largeur de la bande interdite directe est de l'ordre de 3,2 eV [47].

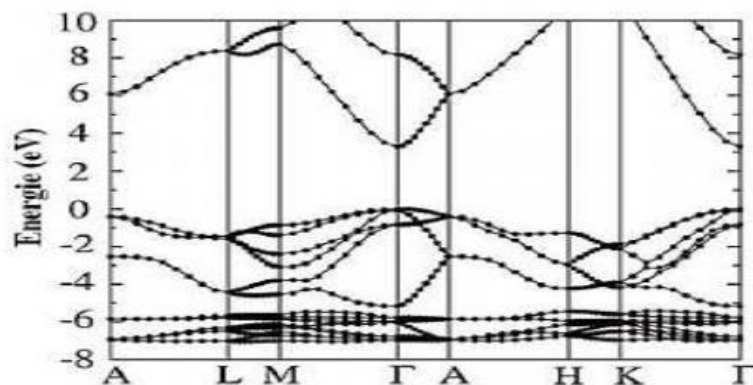


Figure II.13 : Structure de bande de ZnO [48].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

e) Propriétés électromécaniques (piézoélectrique)

L'oxyde de zinc est un matériau piézoélectrique. Cette propriété est directement liée à la structure cristalline de ZnO. En effet, sa structure appartient au groupe de symétrie P63mc; cette structure ne possède pas de centre de symétrie d'où la non-superposition des barycentres des charges positives et négatives ; Ce qui conduit à un décalage du centre de charge lors d'une application d'une force externe, avec apparition d'un moment dipolaire. Cette polarisation implique une différence de potentiel entre les faces. Cette propriété permet au matériau de générer une déformation mécanique lors de l'application d'un champ électrique qui provoque un transfert d'ions des mailles élémentaires. Le ZnO présente une constante diélectrique relative de 8,75 [63], ce qui lui confère un effet piézoélectrique élevé parmi les semi-conducteurs.. Ayant la propriété d'être matériau anisotrope, le ZnO est caractérisé par un tenseur à trois constantes indépendantes : e_{15} , e_{31} , e_{33} , ayant des valeurs théoriques de modules de - 0,46, -0,55 et 1,19 Cm⁻² respectivement.

f) Propriétés catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...). L'oxyde de zinc possède des propriétés photo-catalytiques pour un certain nombre de réactions comme les réactions d'oxydation et de déshydrogénation. Grâce à ses poudres en suspension dans l'eau, il est capable d'oxyder de l'oxygène en ozone, d'oxyder de l'ammoniaque en nitrate, de réduire du bleu de méthylène, de synthétiser du peroxyde d'hydrogène et d'oxyder des phénols [49].

g) Propriétés photoluminescences

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3.4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stoechiométriques du ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [50,51]. ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau. Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des couches du ZnO a été étudiée intensivement.

Méthodes d'élaboration du ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration du ZnO parmi lesquelles on citera le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Ces méthodes permettent de faire des dépôts de bonne qualité mais elles nécessitent un investissement financier important pour la mise en place et pour l'entretien des infrastructures. Cependant d'autres méthodes d'élaboration moins coûteuses et faciles à mettre en œuvre se sont développées récemment : la méthode sol-gel, la méthode électrochimique, et enfin le procédé de spray pyrolyses [52].

a) Méthode solution-gélification (sol-gel)

On porte dans un bain d'huile chauffé à une température, bien fixée, deux béchers en verre différents, dans l'un d'eux on met une concentration C1 d'acétate de zinc dissous dans l'éthylène-glycol, et dans l'autre une concentration C2 d'acide citrique dissous aussi dans l'éthylène-glycol. L'homogénéité et la fixation de la température du bain sont assurées à l'aide d'une agitation magnétique et un thermo-contact. Après la dissolution totale des précurseurs et la stabilisation de la température du bain de huile on mélange les deux solutions, en ajoutant peu à peu la solution de (l'acide citrique + éthylène glycol) à la solution (acétate de zinc + éthylène glycol), on obtient un gel transparent qui est maintenu à la même température jusqu'à l'évaporation totale des gaz dégagés (vapeur d'eau et acide acétique). Finalement et dans une nacelle on soumet ce gel à la calcination dans un four à l'air afin d'éliminer toutes fonctions organiques qui peuvent être présentes dans le gel (acide acétique, eau...) et on obtient à la fin une poudre très fine d'oxyde de zinc [52].

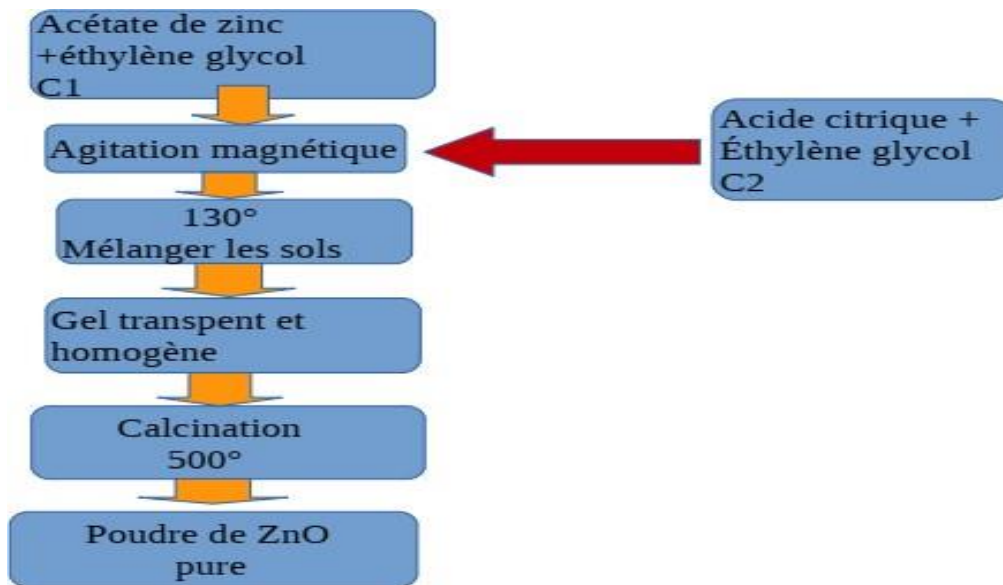


Figure II.14: Organigramme de la procédure sol-gel présente les différentes étapes de l'élaboration de ZnO pur.

Colorants

Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires [53].

Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [54].

Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [55].

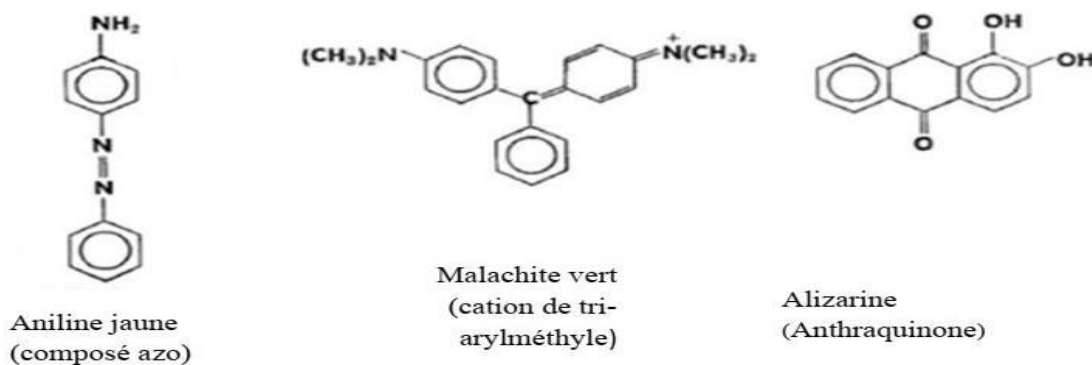


Figure II.15: Des exemples sur des composants aromatique [54].

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

Tableau II.4: Principaux groupes chromophores et auxochromes [56].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N=OH)	Amine secondaire (Méthylamino-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (Diméthyleylamino N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH ₃ , -COOH, SO ₃ H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iode (I-)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo (Br-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl-)

Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement : [57]

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments);
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...;
- Dans l'imprimerie (encres, papier);
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants);
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires);
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc....) [58].

a) Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée [59]. Cette classification comprend trois éléments:

- Le nom générique de la classe d'application;
- La couleur;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index".

b) Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore [60].

- ✓ Colorants anthraquinoniques;
- ✓ Colorants azoïques;
- ✓ Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane;
- ✓ Colorants indigoïdes;
- ✓ Colorants nitrés et nitrosés.

c) Classification tinctoriale

1- Colorants solubles dans l'eau

- ✓ Colorants acides ou anioniques;
- ✓ Colorants basiques ou cationiques;
- ✓ Colorants à complexe métallique;
- ✓ Colorants réactifs.

2- Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plasto solubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates et de cellulose. Il existe d'ailleurs

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple: colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [61].

d) Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [62].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse:

- Colorants naturels;
- Colorants synthétiques.

Nature des colorants

a) Colorants naturels

Les premiers employés ont été d'origine minérale (terres colorées), et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques des tissages, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale. [55]

1- Colorants d'origine minérale

Les oxydes métalliques (ocres) sont les premiers colorants utilisés dans l'histoire. En effet les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation, ont été employés très tôt dans divers domaines, par exemple par les chinois qui avaient utilisé le cinabre (sulfure de mercure) pour la préparation de rouge vermillon. Au 16ème siècle, en Europe centrale, la smaltite (arséniure de cobalt) servait à colorer le verre en bleu. [63]

2- Colorants d'origine organique

Les colorants d'origine végétale ou animale sont surtout employés pour réaliser des peintures.

3- Colorants d'origine végétale

Jusqu'à la fin du 19ème siècle, la teinture des tissus a été réalisée à l'aide des colorants d'origine végétale, par exemple, les Egyptiens ont depuis des millénaires connus la préparation et utilisation de l'indigo (extrait des feuilles de la plante indigotière) pour la teinture de la laine et de soie. Des racines de garance sont utilisées pour extraire l'alizarine et

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

la purpurine (teintes de la laine et du coton en rouge vif, en bordeaux et en violet sur mordants métalliques). La gaude fut aussi employée pour obtenir des teintures jaunes. [63]

4- Colorants d'origine animale

La pourpre de Tyr qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provenait d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. La cochenille du Mexique fournit un rouge écarlate utilisé pour la teinture de la laine et de la soie, elle est maintenant employée dans l'industrie alimentaire (E120) et dans les cosmétiques. Le kermès ou cochenille des teinturiers a servi à teindre des textiles (la laine et la soie) en écarlate [55].

5- Colorants synthétiques

Ils sont caractérisés par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée [64].

Couleur et structure chimique

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable, il est excessif de penser que la matière possède une couleur intrinsèque. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde [65].

La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Cette absorbance des ondes électromagnétiques est due à l'excitation des électrons d'une molécule. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense.

Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués (liaison Π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice ou l'auxochrome. De manière générale, les

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées [66,67].

Toxicité des colorants

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [68,69].

Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux, où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [70].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au dessous du poids corporel de 250 mg. kg⁻¹. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques [71]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention.

Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observé chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [72].

Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Figure III.17) [73,74].

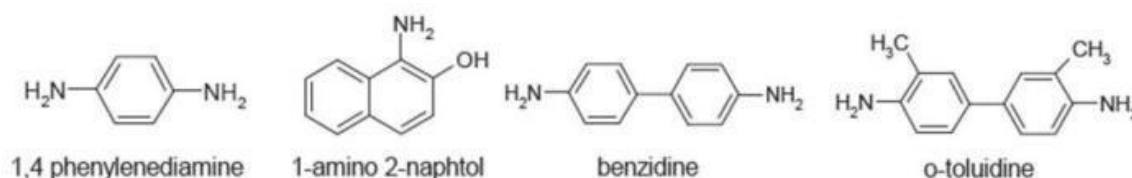


Figure II.16: Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple,

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique [75].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement le Chlore). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité.

Des travaux de recherche faisant objet de l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [76].

Recherche antérieur

Putri et al. [77] ils ont réussi à synthétiser des nanofibres PVA/PANI en utilisant la méthode d'électrofilage et à les appliquer comme capteur d'humidité. La méthode de polymérisation par oxydation a été utilisée pour produire de la poudre de polyaniline (PANI). Le PVA a été utilisé comme polymère non conducteur pour soutenir le PANI. Le PANI est mélangé à 10 % de PVA pour produire des nanofibres PVA/PANI. Les résultats de la synthèse des nanofibres PVA/PANI par la méthode d'électrofilage ont été caractérisés par FTIR et EDX pour identifier les groupes fonctionnels et les éléments de PVA/PANI. Les résultats FTIR ont confirmé que, pour les échantillons de nanofibres PVA, le type de liaison de polyvinyl alcool a été identifié selon la référence. Les résultats EDX montrent les éléments C, O et N. L'élément azote (N) est l'élément caractéristique de la polyaniline (C₆H₅(NH)₂)_n. Le microscope optique et le microscope électronique à balayage montrent que la méthode d'électrofilage a réussi à synthétiser des nanofibres PVA/PANI avec une taille de fibre d'environ 0,313 μm. La porosité de PVA/PANI est d'environ 55 %, ce qui est lié à la capacité de sensibilité de PVA/PANI pour détecter l'humidité. Ces résultats sont démontrés par des mesures à l'aide d'une sonde à quatre points (FPP), avec une valeur d'humidité variant de 64 à 80 %. Les résultats montrent que les variations de la teneur en poudre de PANI améliorent les performances de sensibilité des nanofibres PVA/PANI. Cette méthode peut optimiser les nanofibres PVA/PANI en tant que capteur d'humidité, améliorer la flexibilité de conductivité, faciliter l'utilisation et renforcer la PANI pour l'utiliser comme capteur actif.

Rayar et al. [78] ont constaté que les nano composites de ferrite combinés avec la polyaniline (PANI) pour former des nano composites PANI-ferrite possèdent de bonnes qualités. les nano composites polymères peuvent être conçus pour afficher une combinaison de

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

propriétés pour des applications multifonctionnelles. Lorsque la taille des particules est réduite en dessous de 30 nm, les propriétés des particules de ferrite, qui sont des matériaux très pertinents, s'améliorent. Par conséquent, la taille et la distribution des particules à l'intérieur de la matrice polymère jouent un rôle majeur dans la détermination de la nature super paramagnétique des particules de ferrite et de leurs nano composites polymères. Dans ce travail, ils ont étudié les matériaux à base de ferrite pour la réduction des EMI en utilisant des approches de réflexion et d'absorption ils ont également mis en lumière les techniques populaires pour la synthèse des composites de ferrite et leur efficacité de blindage EMI.

Xin et al [79] ont examiné l'interaction des microplastiques (MPs)/nanoplastiques (NPs) et des contaminants coexistants, incluant les contaminants organiques, les éléments potentiellement toxiques (PTEs) et les nanoparticules métalliques/métal-oxyde. Une adsorption plus forte entre les particules plastiques et les contaminants coexistants peut faciliter ou empêcher l'entrée de plus de contaminants dans le plancton. Les caractéristiques des MPs/NPs, telles que le type de polymère, la taille, les groupes fonctionnels et l'altération par les intempéries, influencent les effets combinés. La toxicité mixte est affectée par ces facteurs simultanément et également par le type de contaminants coexistants, leurs concentrations, le temps d'exposition, la matière organique dissoute et les surfactants. Pour la co-exposition impliquant des contaminants organiques et des nanoparticules métalliques, le plancton marin *Skeletonema costatum* a généralement montré des effets antagonistes, tandis que *Chlorella pyrenoidosa*, *Platymonas subcordiformis* et *Tetraselmis chuii* ont montré des effets synergiques. Pour la co-exposition impliquant des contaminants organiques et des PTEs, *Chlorella sp.* et *Microcystis aeruginosa* ont généralement montré des effets antagonistes. Les algues d'eau douce *Chlorella reinhardtii* et *Scenedesmus obliquus* ont montré des effets synergiques pour la co-exposition impliquant des nanoparticules métalliques/métal-oxyde. Le zooplancton montre une sensibilité plus imprévisible envers ce système complexe. Différents contaminants coexistants suivent des voies de métabolisme différentes. Les contaminants organiques pourraient être biodégradés, ce qui pourrait renforcer ou atténuer la toxicité mixte. Les PTEs pourraient être adsorbés et désorbés selon les environnements changeants, et affecter davantage les effets combinés. La présence de nanoparticules métalliques/métal-oxyde est plus complexe, car certaines pourraient libérer des ions métalliques, augmentant ainsi la composition des contaminants.

He et al [80] ont été exploré Le mécanisme de teinture des fibres de polyamide 11 à base de biomasse avec des colorants acides a afin de fournir une base théorique pour les propriétés de teinture des fibres de polyamide 11. La morphologie de surface et les diamètres

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

des fibres de polyamide 11 et des fibres de polyamide 6 ont été comparés. Les fibres de polyamide 11 et les fibres de polyamide 6 ont été teintées avec le colorant acide Isolan blue NHF-S, et les effets de la concentration initiale du colorant, des valeurs de pH, de la température et du temps de teinture sur les propriétés de teinture ont été étudiés. Les effets de la cinétique de teinture et du modèle thermodynamique de l'Isolan blue NHF-S sur les fibres de polyamide 11 ont été analysés, et les paramètres correspondants ont été calculés. Il a été constaté que les propriétés de teinture des fibres de polyamide 11 n'étaient pas comparables à celles des fibres de polyamide 6, tandis que la solidité au lavage et au frottement étaient plus ou moins les mêmes. Le mécanisme de teinture de l'Isolan blue NHF-S sur le polyamide 11 était une combinaison d'adsorption localisée et non localisée, qui se conformait au modèle cinétique du pseudo-second ordre et au modèle thermodynamique de Redlich–Peterson. L'augmentation de la température de teinture pouvait réduire le temps de demi-teinture et améliorer le coefficient de diffusion moyen et l'affinité entre le colorant et les fibres de polyamide 11.

Ichiura et al [81] ont étudié du papier enduit d'un film de polyamide contenant un polymère à empreinte moléculaire (MIP) de chlorure de benzalkonium (BKC) est préparé. Sa capacité d'adsorption de BKC et sa sélectivité pour l'adsorption de BKC sont étudiées. Le MIP est préparé en agitant une solution d'éthylènediamine contenant un initiateur azo, BKC comme matériau modèle, et de l'acide méthacrylique (MAA) comme monomère fonctionnel. Tout d'abord, du papier filtre trempé dans ce mélange est imprégné d'une solution de cyclohexane de chlorure de téréphtaloyl et un film de polyamide contenant BKC-MAA-MIP est préparé à la surface du papier. Le papier contenant BKC-MAA-MIP adsorbe BKC. Le papier avec la plus haute efficacité de suppression de BKC est préparé dans les conditions suivantes : 4 mL de monomère fonctionnel MAA, 2,5 % p/v d'éthylènediamine, et 10 minutes de temps de synthèse du MIP. Le papier contenant BKC-MAA-MIP adsorbe sélectivement BKC d'une solution contenant BKC, chlorhydrate de tétracycline et caféine. Ainsi, un film de polyamide contenant BKC-MAA-MIP formé sur du papier peut efficacement et sélectivement éliminer BKC des environnements aqueux.

Shamsi et al [82] ont étudié, un composite nanofibreux à coque de polyamide 6-polyaniline-oxyde de graphène réduit (PA6-PANI-rGO) a été préparé en utilisant plusieurs techniques de fabrication. Tout d'abord, des nanofibres de PA6 (le noyau) ont été produites par la méthode d'électrofilage. Ensuite, des monomères d'aniline ont été polymérisés sur la surface des nanofibres de PA6 par la méthode de polymérisation in situ, conduisant à des nanofibres de PA6-PANI. Dans l'étape suivante, PA6-PANI-GO a été préparé en immergeant

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

PA6-PANI dans une suspension de GO. Enfin, PA6-PANI-GO a été réduit par l'hydrazine pour obtenir PA6-PANI-rGO. Le produit final a ensuite été caractérisé par microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM), microscopie électronique à transmission (TEM), diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (TGA), méthode d'adsorption-désorption de N₂, essais de traction et techniques d'analyse de l'angle de contact de l'eau (WCA). L'analyse FTIR a démontré la synthèse réussie de PA6-PANI-rGO, en raison de la présence des pics caractéristiques de PA6, PANI et rGO dans le spectre du produit final. De plus, les images FESEM et TEM ont montré le revêtement réussi de rGO sur la surface des nanofibres PA6-PANI. En outre, les nanofibres PA6-PANI-rGO ont montré une hydrophilie améliorée, un WCA plus bas (40°) et une porosité plus élevée par rapport à PA6 pure. Une comparaison de la contrainte de traction et de la dégradation thermique des nanofibres de PA6 et de PA6-PANI-rGO a montré que la présence des revêtements PANI et rGO sur la surface de PA6 a amélioré les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des nanofibres revêtues d'environ 31 % et 25 %, respectivement. Les études de la suppression du chrome (VI) pour PA6-PANI-rGO ont montré un avenir prometteur pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées.

Afshari et al [83] ont étudié le processus de frittage sélectif par laser a été utilisé pour fabriquer des pièces nanocomposites TiO₂/PA12 en considérant les paramètres de puissance laser, vitesse de balayage et teneur en TiO₂. La méthodologie de surface de réponse a été utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques des pièces nanocomposites TiO₂/PA12. Les caractéristiques de la surface de rupture des échantillons ont été examinées à l'aide de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie électronique à transmission. Les résultats ont indiqué que l'augmentation de la puissance laser de 10 à 15 W améliorait la résistance à la traction, le module d'élasticité et la résistance aux chocs des pièces nanocomposites en raison de la dispersion fine des nanoparticules de TiO₂. Une augmentation de la vitesse de balayage de 2000 à 3000 mm/s a entraîné une réduction de la résistance à la traction et du module d'élasticité en raison d'une moindre entrée de chaleur et par conséquent d'une densification incomplète du polyamide-12. De plus, l'augmentation de la teneur en TiO₂ jusqu'à 5 % en poids peut améliorer la résistance à la traction, le module d'élasticité et la résistance aux chocs, mais nécessite une augmentation de la puissance laser. Cependant, les propriétés mécaniques des pièces nanocomposites ont été simultanément améliorées avec une puissance laser de 12,4 W, une vitesse de balayage de 2000 mm/s et une teneur en TiO₂ de 1,9 % en poids. De plus, l'ajout de TiO₂ jusqu'à 5 % en poids a montré une légère influence

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

sur la stabilité thermique et la cristallinité des échantillons frittés. Application du processus de frittage sélectif par laser pour la fabrication des nanocomposites TiO₂/PA12.

Garaciza et al [84] ont trouvé que l'ajout de polymères à une dispersion colloïdale module les interactions entre les colloïdes. les effets de l'adsorption positive et négative (également appelée déplétion). Les interactions efficaces entre colloïde et polymère influencent sensiblement le comportement de phase colloïdal. Ils présentent un cadre théorique pour prédire le comportement de phase des mélanges colloïde-polymère en fonction des affinités variables entre colloïde et polymère, entraînant une adsorption positive ou négative des segments de polymère. Pour certaines conditions, les polymères ne sont ni déplétés ni adsorbés : la concentration de polymère reste essentiellement constante jusqu'à la surface colloïdale, une condition qu'ils appellent adsorption neutre. Près de cette condition, les diagrammes de phase calculés révèlent une transition de stabilisation-instabilité-restabilisation avec l'augmentation de la concentration en polymère. Des effets similaires ont été rapportés expérimentalement, par exemple en fonction de la température [Feng et al., Nat. Mat., 2015, 14, 61–65], pouvant moduler l'affinité efficace polymère-colloïde. Comprendre comment atteindre une adsorption neutre ouvre la possibilité de préparer des mélanges colloïde-polymère hautement denses et stables.

Baccouch Zaineb et al [85] ont montré que Les mélanges peuvent également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères. En effet, contrairement à d'autres méthodes de recyclage, elle ne nécessite pas la séparation complète des différents composants des déchets plastiques d'où une simplification de l'étape de tri. Comme la quasi-totalité des polymères ne sont pas miscibles entre eux, leurs mélanges sont donc des matériaux multiphasiques, dont les propriétés dépendent étroitement de la morphologie et de l'état de l'interface entre les phases du mélange. Le contrôle de celles-ci passe souvent par une étape de compatibilisation qui consiste en l'ajout ou à la formation in-situ d'un copolymère à bloc ou greffé lors du procédé d'élaboration de mélanges. Les travaux convoités dans cette étude ont pour finalité la valorisation du polyéthylène téréphtalate (PET) récupéré à partir des bouteilles de conditionnement des eaux minérales de post consommation. La voie à explorer vise l'élaboration des mélanges PET récupéré/polypropylène (PP) par extrusion réactive. Une étude comparative des propriétés des mélanges compatibilisés avec leurs homologues non compatibilisés aux différentes compositions a été réalisée. Les mélanges PET récupéré/PP, ont été ainsi étudiés du point de vue morphologique (en microscopie à balayage) et mécanique. Les mélanges PET/PP/compatibilisant élaborés par extrusion réactive sont de compositions

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

80/15/5, 85/11.25/3.75, 90/7.5/2.5 et 95/3.75/1.25 (wt%). Les échantillons sont préparés par compression à une température de 250°C. L'addition des compatibilisants a un effet bénéfique sur la répartition de la phase dispersée (PP). L'ajout d'un tiers copolymère compatible améliore les propriétés mécaniques spécialement pour les mélanges contenant 80% en PET. Mots clefs: Polyéthylène téréphthalate ; Polypropylène ; Mélange ; Propriétés mécaniques ; Morphologie ; Compatibilisation.

Ravati et Sepehr [86] ont étudié des morphologies de contact interfacial (engloutissement complet) pour des mélanges ternaires, quaternaires et quinaires de polyaniline (PANI) avec quatre polymères commercialement disponibles : le polyéthylène à haute densité (HDPE), le polystyrène (PS), le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF). La morphologie d'engloutissement complet est une structure dictée par la tension interfaciale et est thermodynamiquement prévisible selon la théorie d'étalement de Harkins. Ce type de microstructure est formé dans un mélange polymère ternaire quand un des coefficients d'étalement, tel que calculé par les tensions interfaciales des paires de polymères dans le système, a une valeur positive. L'extension aux systèmes quaternaires et quinaires de définitions thermodynamiques similaires mène à la prédiction et à la formation de mélanges à plusieurs composants ordonnés hiérarchiquement. Le contrôle de la composition des composants de tels systèmes ordonnés hiérarchiquement, dans le cas des mélanges binaires, ternaires, quaternaires et quinaires, permet de produire des structures à percolation multiple, dans lesquelles toutes les phases sont pleinement interconnectées et interpénétrées. Cette approche est utilisée pour atteindre l'objectif de ce travail de recherche qui est d'échafauder un ensemble de techniques pour réduire le seuil de percolation des composants dans les mélanges. Le seuil de percolation des phases est défini comme étant la formation de connectivité sur une longue distance dans un système aléatoire. Les restrictions géométriques des phases dans des systèmes auto-assemblés, par exemple dans des structures dictées par la tension interfaciale telles les morphologies à percolation multiple, peuvent réduire le seuil de percolation des phases de manière significative. Une autre partie de ce travail visait la préparation de substrats poreux à très petite surface provenant de mélanges polymères à percolation multiple, suivie par la déposition de PANI, un polymère conducteur, sur la surface interne poreuse par une technique couche par couche.

Meynie et Laure [87] ont été intéressés du développement des morphologies d'un mélange réactif thermoplastique/thermodurcissable en statique (sans écoulement) et sous cisaillement (en écoulement). La matrice est un polymère thermoplastique (le polystyrène PS 1450N) dans laquelle est initialement soluble à haute température le prépolymère diépoxyde

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

de type diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) et la diamine 4,4' méthylènebis(2,6 diéthylaniline) (MDEA). Elles ont montré que l'évolution du taux de conversion et de la température de transition vitreuse du mélange PS/DGEBA-MDEA (60/40) est indépendante du mode de suivi de la réaction de réticulation (statique ou dynamique). En revanche, les différences de morphologies sont nettes : particules sphériques de diamètre 3 μ m dans le premier cas, particules de forme irrégulière et de dimensions supérieures à 10 μ m dans le second cas. Les morphologies sont non seulement dépendantes du rapport de viscosité entre la matrice et la phase dispersée mais aussi de la gélification de la phase dispersée. Le processus classique de rupture/coalescence observé dans les mélanges de polymères immiscibles ne peut plus être appliqué à nos mélanges à partir d'une conversion critique. Forts de ces résultats, ils ont envisagé l'amélioration des morphologies par l'utilisation de copolymères. Différents copolymères ont été étudiés. L'utilisation de copolymères à blocs miscibles avec le mélange et réactifs avec le réseau en formation nous a permis de diminuer considérablement, sous cisaillement, la taille des particules du mélange thermoplastique/thermodurcissable.

Matheus et al [88] ont été obtenues des nano tiges d'oxyde de zinc par un processus solvothermique assisté par micro-ondes, et leur performance photo catalytique ainsi que leur action pour la protection du bois contre les champignons de pourriture ont été étudiées. Les caractéristiques morphologiques (analyses par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique à transmission), microstructurales (analyse par diffraction des rayons X) et chimiques (spectroscopie infrarouge) des nanostructures à base d'oxyde ont été investiguées. De plus, la performance photo catalytique a été évaluée en utilisant du bleu de méthylène et de l'orange de méthyle. L'oxyde de zinc nanostructuré a été imprégné sur des échantillons de bois de pin à des concentrations de 1 à 5 % et testé pour sa résistance à la décomposition par un champignon lignicole. Les nano tiges d'oxyde de zinc agglomérées sous forme de structures semblables à des oursins présentaient une haute cristallinité, une pureté élevée et une activité photo catalytique élevée. L'imprégnation d'oxyde de zinc était efficace pour améliorer la résistance à la pourriture du bois de pin, offrant une protection similaire à celle d'un conservateur de bois traditionnel.

Salah et al [89] ont été produit Des membranes de polyaniline à partir d'aniline en utilisant une méthode électrochimique dans une cellule composée de deux pôles. L'effet de la vaccination a été observé sur la couleur des membranes de polyaniline, où l'analyse a montré des nuances allant du bleu au vert olive. La caractérisation de la PANI a été réalisée par les techniques FT-IR et Raman. La cristallinité des modèles a été étudiée par la technique de

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

diffraction des rayons X. Les différentes transitions électroniques de la PANI ont été déterminées par spectroscopie UV-VIS. La conductivité électrique des échantillons fabriqués a été mesurée en utilisant la technique à quatre pointes à température ambiante. Les études morphologiques ont été réalisées par microscopie à force atomique (AFM). Les études structurales ont été effectuées par microscopie électronique à balayage (SEM).

Richard et al [90] ont traité la détermination des paramètres d'incendie d'un échantillon de poudre de polyamide Sinterit PA12 Smoth selon les normes EN 14034 et EN ISO/IEC 80079-20-2. À cet effet, un échantillon d'une taille médiane de 27,5 μm et d'une humidité de 0 % en poids a été utilisé. Ils ont montré que la pression maximale d'explosion de l'échantillon de polyamide PA12 était de 6,78 bar et que la constante d'explosion K_{st} était de 112,2 $\text{bar}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Il n'a pas été possible de déterminer la valeur MIT de la poussière déposée, étant donné que le point de fusion de l'échantillon de polyamide est bas. Le MIT de la poussière dispersée était de 450 °C. Sur la base des résultats mesurés, ils ont affirmé que le polyamide PA12 en poudre présente un risque d'explosion et d'incendie. Par conséquent, lors de l'utilisation du polyamide PA12 dans les technologies additives, il est nécessaire de garantir une prévention efficace contre les explosions.

Conclusion

En conclusion l'adsorption est une méthode efficace pour séparer, purifier et récupérer diverses substances. grâce à la diversité des matériaux adsorbants disponibles il est possible de concevoir des solutions spécifiques adaptés à une large gammes d'application

Références bibliographiques

- [1] Péan S., Effets des polluants organiques persistants sur le comportement des poissons. Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2013.
- [2] Barrer R. M., "Specificity in physical sorption", *Journal of colloid and interface science*, vol. 21, 1966, pp. 415–434.
- [3] Kiselev A. V., "Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces", *Discussions of the Faraday Society*, vol. 40, 1965, pp. 205–218.
- [4] Tan I.A.W, Hameed B.H, Ahmad A.L., "Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon", *Chemical Engineering Journal*, vol. 127, 2007, pp. 111-119.
- [5] Nguyen H., You S., Hosseini-bandegharai A., "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review", *Water Research*, vol. 120, 2017, pp. 88–116.
- [6] Dégremont. *Memento Technique de l'eau*. 7^{ème} Edition, Dunod, Paris (France), 1984.
- [7] Kouloughli S., *Etude expérimentale des mélanges sable bentonite – Leurs Performances comme Barrière et de Confinement dans les CET*. Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Constantine, 2007.
- [8] Luz A. D., Guelli Ulson De Souza S. M. D. A., Da Luz C., Rezende R. V. D. P., Ulson De Souza A. A. "Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 52, 2013, pp. 7896–7911.
- [9] Scheer A. D. P., Mafra M. R., Marcos A., Canteli D., Carpin D., Igarashi-mafra L. "Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk", *LWT – Food Science and Technology*, 2014, pp. 1–8.
- [10] Suzuki K. I. in: *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, pp. 421-434.
- [11] Drake G. W. F. *Atomic, molecular and optical physics handbook*. Oxford Univ. Press, 1996.
- [12] Licence L., Procédés G., Ghania H. "Cours Phénomènes de surface et catalyse hétérogène", 2018.
- [13] Sotelo J. L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., García J. "Analysis and modeling of fixed bed column operations on flumequine removal onto activated carbon: PH influence and desorption studies", *Chemical Engineering Journal*, vol. 228, 2013, pp. 102–113.
- [14] Darweesh T. M., Ahmed M. J. "granular activated carbon in fixed bed column", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 138, 2017, pp. 139–145.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- [15] Chitour C.E. Physico-chimie des surfaces: Tome 2. OPU, 2004.
- [16] Weber W.J., Morris J. "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions", Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963.
- [17] Bourneuf S. Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2015.
- [18] Delmon B, Barret P, Perrin R, Moulay S, Monteil V. "La cinétique en phase hétérogène", 2015.
- [19] Sauer T., Cesconeto G., José H.J., Moreira R.F.P.M. "Photochem. Photobiol. A: Chem.", vol. 149, 2002, pp. 147-154.
- [20] Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs. Culture et technique, Nantes, 1999.
- [21] Pagga U., Brown D. "Chemosphere", vol. 15(4), 1986, pp. 479-491.
- [22] Djebbar M. Argile de Maghnia, purification et adsorption des polluants. Thèse de doctorat, Université d'Oran, 2013-2014.
- [23] Zhenwang L., Zhenluc L., Jranjan L. "The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism", 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, 2000.
- [24] Académique M. Thème Traitement des Huiles Moteurs Usées par le Phénomène d'Adsorption avec les Pétioles du Palmier dattier (Kernaf), 2019.
- [25] Darcy D. "Détermination de la distribution de tailles de pores d'un milieu poreux par la méthode des fluides à seuil", 2011.
- [26] Bories S., Mojtabi A., Prat M., Quintard M. Transferts de chaleur dans les milieux poreux: Conduction, convection, rayonnement. Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique, BE 8250, 2008.
- [27] Dodds J., Baluais G. "Caractérisation de la taille des particules. Particle size characterization", Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, vol. 46, 1993, pp. 79-104.
- [28] Mouahid A. "Mise au point d'un dispositif couple manométrique calorimétrique pour supercritiques dans des milieux", 2011.
- [29] Simont G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, Edition Industrie Textile, 1982.
- [30] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par des adsorbants naturels. Mémoire de magister, Université M'hamed BOUGARA de Boumerdès, 2009-2010.
- [31] Yahiaoui N. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, 2012.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- [32] Zollinger H. Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, 1991.
- [33] Perrin R., Scharef J.P. Chimie industrielle. Tome 2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [34] DEPA (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [35] Bauer C., Jacques P., Kalt A. "Photochem. Photobiol. A: Chem.", vol. 140, 2001, pp. 87-92.
- [36] Bekouche S. Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂. Thèse Magistère, Université Mentouri-Constantine, 2003.
- [37] Masse molaire calculée d'après «Atomic weights of the elements 2007», www.chem.qmul.ac.uk.
- [38] Gilja V., Vrban I., Mandić V., Žic M., Murgić Z.H. "Polymers", vol. 10, 2018, pp. 940.
- [39] Menakh S. Contribution à l'étude des propriétés de films ZnO. Thèse Magistère, Université de Constantine, Algérie, 2010.
- [40] Baghriche L. Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique. Thèse Magister, Université de Constantine, Algérie, 2006.
- [41] Benramache S. Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium. Thèse Doctorat, Université de Biskra, Algérie, 2012.
- [42] Ait Ahmed N. Elaboration et Caractérisation de couches minces de ZnO préparées par voie électrochimique. Thèse pour l'obtention du docteur de l'université A. MIRA-BEJAIA.
- [43] Bouderbala M., Hamzaoui S., Adnane M., Sahraoui T., Zerdali M. "Thin Solid Films", vol. 517, 2009, pp. 1572-1576.
- [44] Bekhoukh A., Zehhaf A., Benyoucef A., Bousalem S., Belbachir M. "Journal of Inorganic and Organometallic Polymers
- [44] Bekhoukh A., Zehhaf A., Benyoucef A., Bousalem S., Belbachir M. "Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials", vol. 27, 2017, pp. 13.
- [45] Paulraj R., Shankar P., Mani G.K., Nallathambi L., Rayappan J.B.B. "Journal of Materials Science: Materials in Electronics", vol. 28, 2017, pp. 10799.
- [46] Daikh S., Zeggai F. Z., Bellil A., Benyoucef A. "Journal of Physics and Chemistry of Solids", vol. 121, 2018, pp. 78.
- [47] Koudri F.Z., Berenguer R., Benyoucef A., Morallon E. "Journal of Molecular Structure", vol. 1188, 2019, pp. 121.
- [48] Belalia A., Zehhaf A., Benyoucef A. "Polymer Science, Series B", vol. 60, 2018, pp. 816.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- [49] Shi M., Zhang Y., Bai M., Li B. "Synthetic Metals", vol. 233, 2017, pp. 74.
- [50] Chidembo A.T., Ozoemena K.I., Agboola B.O., Gupta V., Wildgoose G.G., Compton R.G. "Energy & Environmental Science", vol. 3, 2010, pp. 228.
- [51] Cao J., Li J.C., Liu L., Xie A.J., Li S.K., Qiu L.G., Yuan Y.P., Shen Y.H. "One-pot synthesis of novel Fe₃O₄/Cu₂O/PANI nanocomposites as absorbents in water treatment", Journal of Materials Chemistry A, 2014, pp. 7953-7979.
- [52] Zhou K. "Elaboration et caractérisation des nanopoudres de ZnO par voie chimique sol-gel". Mémoire de fin d'étude en Master.
- [53] Trenque I. "Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbants IR". Thèse, Université de Bordeaux 1.
- [54] Zidelkhir R. "Utilisation de la Photovoltaïque pour le traitement d'un effluent industriel par d'électrocoagulation". Université Mohamed Boudiaf, M'sila, 2016.
- [55] Belaili Z. "Analyse spectrale et quantitative d'un mélange binaire", May 28, 2017.
- [56] Abdelkader H. "Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO₃) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles". Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf d'Oran, 2015.
- [57] Bouazza F. "Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose". Thèse de doctorat, Université de Blida, 2019.
- [58] Crepy M. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT, fiche d'allergologie – dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004, pp. 565-576.
- [59] Suzuki, M. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [60] R. Perrin, J.P. Scharff, Chimie industrielle, 2e Edition, Dunod, Paris, 1999, pp. 661-679.
- [61] Emmanuel Tertre. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2005.
- [62] Whittaker, M.P.M and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder, US Patent #3,822,218, 1974.
- [63] P. K. Malik, Dyes pigments, vol. 56, 2003, pp. 239-249.
- [64] Roelds I. La couleur expliquée aux artistes, Eyrolles, 2012.
- [65] Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de doctorat, Université de Sophia Antipolis de Nice, 2016.
- [66] Laurent A., Wathélet V., Bouhy M., Jacquemin D., Perpète E. Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques, vol. 2, 2010.
- [67] Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, 1999.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

- [68] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, Rome: 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 2000.
- [69] Greene J.C., Baughman G.L. Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, *Text. Chem. Color.* 28, 1996, pp. 23-30.
- [70] Little L.W., Chillingworth M.A. in *Reports on selected dyes and their effect*, Editor, American Dye Manufacturers Institute, New York, 1974.
- [71] Specht K., Platzek T. Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, *Deut. Lebensm.-Rundsch*, 1995, pp. 352-359.
- [72] Brown M.A., Devito S.C. Predicting azo dye toxicity, *Crit. Rev. Env. Sci. Tec.*, 1993, pp. 249-324.
- [73] Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M. Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, *Environ. Mutagenicity*, 1984, pp. 705-717.
- [74] Rosenkranz H.S., Klopman G. Structural basis of the mutagenicity of phenylazoaniline dyes, *Mutat. Res.*, 1989, pp. 217-234.
- [75] Rosenkranz H.S., Klopman G. Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes, *Mutagenesis*, 1990, pp. 137-146.
- [76] Chung K.T., Cerniglia C.E. Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships, *Mutat. Res.*, 1992, pp. 201-220.
- [77] Jung R., Steinle D., Anliker R. A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic amino sulphonic acids, *Food Chem. Toxicol.* 30, 1992, pp. 635-660.
- [77] Utri N., Suaebah E., Islami D. N., Rohmawati L., "Synthesis and Characterization of PVA/PANI Nanofiber as Active Material for Humidity Sensors", *Trends in Sciences*, vol. 21, no. 6, April 2024, article 7551. doi:10.48048/tis.2024.7551.
- [78] Rayar A., Naveen C. S., Onkarappa H. S., Betageri V. S., Prasanna G. D., "EMI Shielding Applications of PANI-Ferrite Nanocomposite Materials : A Review", *Synthetic Metals*, vol. 295, 2023, p. 117-338.
- [79] Xin X., Chen B., Yang M., Gao S., Wang H., Gu W., Li X., Zhang B., "A Critical Review on the Interaction of Polymer Particles and Co-Existing Contaminants : Adsorption Mechanism, Exposure Factors, Effects on Plankton Species", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 445, 2023, p. 130463.
- [80] He K., Chang S., Cai Y., Wang T., "Adsorption and dyeing properties of acid dye on bio-based polyamide 11 fibers", *Textile Research Journal*, vol. 93, no. 19-20, 2023, article 004051752311780. doi:10.1177/00405175231178059.
- [81] Ichiura H., Kawahara Y., "Polyamide Film Containing a Molecularly Imprinted Polymer Prepared on a Paper Surface by Interfacial Polymerization and Its Selective Adsorption of Benzalkonium Chloride", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 11, December 2023. doi:10.1002/app.55077.

Chapitre II : Adsorption et travaux de recherche antérieurs

[82] Afshari M., Ashtar M., Bakhshi S., Samadi M. R., Afshari H., "Optimizing the mechanical properties of TiO₂/PA12 nano-composites fabricated by SLS 3D printing", *Polymer Engineering and Science*, November 2022. doi:10.1002/pen.26203.

[83] Shamsi M., Nabavi S. R., Shakiba M., "Fabrication and Characterization of Polyamide 6-Polyaniline Core Shell Nanofibrous Composite Reinforced via Reduced Graphene Oxide", *Polymer Bulletin*, vol. 79, no. 31, July 2022. doi:10.1007/s00289-021-03769-9.

[84] García Á. G., Nagelkerke M. B., Tuinier R., Vis M., "Polymer-mediated Colloidal Stability: On the Transition between Adsorption and Depletion", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 275, January 2020, p. 102077.

[85] Baccouch Z., Mbarek S., Jaziri M., "Propriétés morphologiques et mécaniques d'un mélange (Polyéthylène téréphtalate récupéré/Polypropylène)", 9^{ième} édition, les sciences et les technologies mécanique moteur du développement durable, JET2016, 2016, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax.

[86] Ravati S., "Novel Conductive Polymer Blends", Polytechnique Montréal, January 2010.

[87] Meynie L., "Évolution et Contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique / thermodurcissable polymérisé sous cisaillement", 2010.

[88] Lemos de Peres M., Delucis R. A., Amico S. C., Gatto D. A., "Zinc oxide nanoparticles from microwave-assisted solvothermal process : Photocatalytic performance and use for wood protection against xylophagous fungus"; *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 9, p. 1–8, 2019.

[89] Hasoon S. A., Abdul-Hadi S. A., "Optical, Structural and Electrical Properties of Electrochemical Synthesis of Thin Film of Polyaniline"; *Baghdad Science Journal*, vol.15, 2018, p. 73-82.

[90] Kuracina R., Szabová Z., Buranská E., Pastierová A., Gogola P., Buranský I., "Determination of Fire Parameters of Polyamide 12 Powder for Additive Technologies"; *Polym*, vol. 13, 2021, p. 3014-3024.

Chapitre III

Matériaux et techniques
expérimentales

Introduction

Ce travail aborde la fabrication de films de polyamide 12 (PA12), des nanocomposites à base de PA12 renforcés par la nanoparticule d'oxyde de zinc (ZnO) à différentes concentrations, ainsi que, des composites à base de PA 12 renforcés par la polyaniline (PANI) à différentes concentrations.

Produits utilisés

Polymères utilisés

a) Polyamide 12

Le polyamide 12 (RILSAN LMNO) (figure III.1) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyamides, fourni par ARKEMA, une entreprise spécialisée dans les matériaux polymères.



Figure III.1: Polyamide 12 poudre.

Les propriétés principales du PA12 LMNO technique, sont présentées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1: Propriétés du polyamide 12 [1].

Propriété	Valeur
Formule générale	$(-(\text{CH}_2)_{11}\text{CONH-})_n$
Dureté Shore D	72
Densité	1.02
Température de transition vitreuse C°	45
Température de fusion C°	176
Résistance à la traction MPa	40
Elongation %	8
Allongement à la rupture %	240
Module E de en traction MPa	1200

b) Polyaniline (PANI)

La polyaniline (PANI) (figure III.2) est un polymère organique conducteur, composé de motifs répétés d'aniline. Sous forme de poudre, il se présente généralement comme des particules de couleur vert, de tailles variables et souvent irrégulières. La PANI élaborée par voie chimique [2].



Figure III.2: Polyaniline poudre.

Tableau III.2: Propriétés de la polyaniline [2].

Propriété	Valeur
Formule générale	$C_6H_5NH_2$
Masse molaire (g/mol)	93.13
Pureté	$\geq 99\%$
Densité	1.022
Point d'ébullition C°	70-71 /184.32
Température de fusion C°	-6.2
Solubilité	eau 34g/l à 20C°, éthanol, éther benzène

Solutions utilisées

a) Dichlorométhane

C'est un solvant organique, également connu sous le nom de chlorure de méthylène, qui est clair, incolore, et volatil.

Tableau III.3: Propriétés de Dichlorométhane [3].

Propriété	Valeur
Formule générale	CH_2Cl_2
Masse molaire (g/mol)	84.93
Densité	1.33
Acidité (meq/g)	Max 0.0005
Marque	Biochem Chemopharma

b) Acide formique

C'est un acide organique simple, qui est utilisé comme conservateur et solvant, ainsi que dans la production de certains produits chimiques et de cuir.

Tableau III.4: Propriétés de l'acide formique [4].

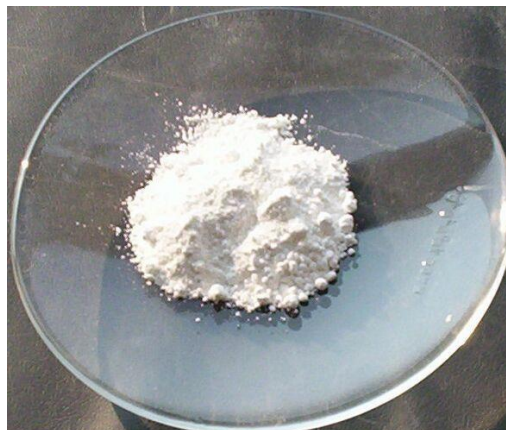
Propriété	Valeur
Formule générale	CH_2O_2
Masse molaire (g/mol)	46.02
Densité	1.22
Marque	Fisher Chemical

c) Acide chlorhydrique (HCl)

C'est un acide fort utilisé en laboratoire et dans l'industrie pour des applications telles que le nettoyage, la régulation du pH et la production de chlorures métalliques.

Oxydes**a) Oxyde de zinc (ZnO)**

L'oxyde de zinc est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables entre le jaune et le rouge selon le taux d'impuretés dans les cristaux (principalement du magnèse). Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc. C'est un composé chimique constitué de zinc et d'oxygène. Sous forme visible, le ZnO (figure III.3).

**Figure III.3:** Nanoparticule oxyde de zinc (ZnO).**Tableau III.5:** caractéristiques physique d'oxyde de zinc (ZnO) [5].

Propriétés	Valeur
Formule générale	ZnO
Masse molaire (g/mol)	81.4084
Apparence	Blanc solide

Odeur	Inodore
Densité	5.606
Température de transition vitreuse C°	1975
Point de fusion	1975 (décomposition)
Solubilité dans l'eau %	0.0004 (17.8 °C)

b) Hydroxyde de sodium (NaOH)

C'est une base forte. Il se présente généralement sous forme de granulés ou de pastilles blanches, mais il peut aussi se trouver sous forme de poudre ou de flocons.

Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé chimique utilisé comme colorant. Il se présente généralement sous forme de cristaux ou de poudre bleus foncés solubles dans l'eau.



Figure III.4: Bleu de méthylène.

Tableau III.6: Propriétés du bleu de méthylène [6].

Propriétés	Valeurs
Formule générale	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Pureté	98%
Densité	1.01
Solubilité dans l'eau	Elevée
Longueur d'onde maximale λ max (nm)	644

Dispositifs expérimentaux

Matériels utilisés

- Pipettes graduées.
- Pro-pipettes.
- Bêchers.

- Epruvettes graduée.
- Spatule.
- Papiers filtres
- Entonnoir.
- Fioles Jaugée.
- Tubes à essais.
- Barreau magnétique.
- Pissette.
- Papier pH
- La balance



Figure III.5: Montage de la synthèse des films en PA12.

Description de la manipulation

a) Synthèse et préparation des films en solution

1) préparation des films en polyamide 12

La réaction a été effectuée dans un ballon muni d'un condenseur à reflux et équipé d'un agitateur et d'un thermomètre. Le PA 12 (3.375 g) a été dissout dans l'acide formique (67.5 ml) et le dichlorométhane (67.5 ml) à une température ambiante pendant 24 h. Le ballon est placé sur une plaque chauffante et réglé à la température désirée (130°C) et la vitesse

d'agitation est choisie de façon à obtenir une dispersion complète du PA12 dans le mélange réactionnel. La température dans le ballon est maintenue à 30°C pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est versé dans des boîtes à pétri pour obtenir des films (Figure III.1) à faible épaisseur.

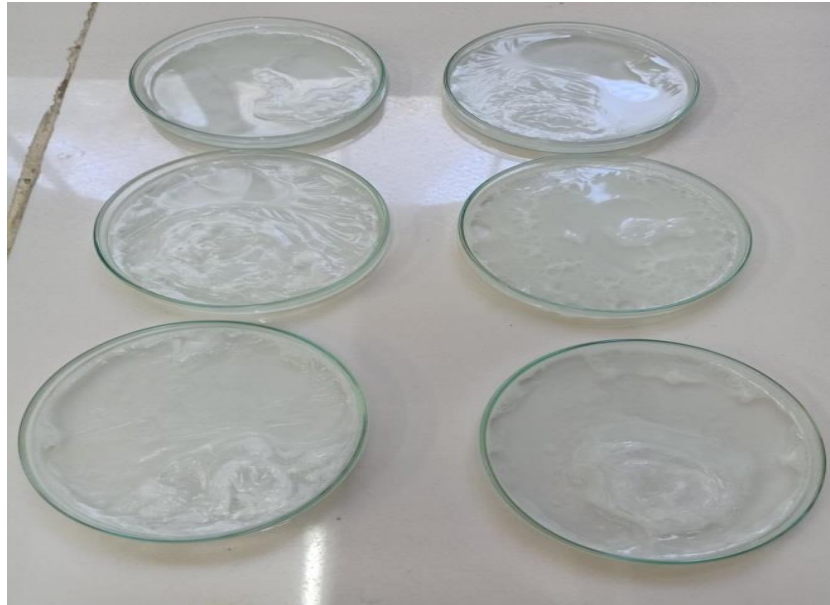


Figure III.6: Films en PA 12 séchés dans des boîtes à pétri.

b) Préparation de nanocomposite à base de polyamide 12 renforcé par la nanoparticule (ZnO) en solution

La première étape de préparation, le PA 12 (3.375 g) a été dissout dans 45 ml d'acide formique et 45 ml de dichlorométhane à une température ambiante pendant 24 h.

La deuxième étape de préparation, la nanoparticule de l'oxyde de zinc (ZnO) à différentes concentrations (1.5%; 3%; 5%; 10%; 15%; 20%) a été dissoute dans un mélange de 22.5 ml d'acide formique et 22.5 ml d'acide dichlorométhane, ensuite cette solution est ajoutée à la première solution déjà préparé (première étape), la réaction a été effectuée est dans un ballon muni d'un condenseur à reflux et équipé d'un agitateur et d'un thermomètre est placé sur une plaque chauffante et réglé à la température désirée (130°C) et la vitesse d'agitation est choisie de façon à obtenir une dispersion complète du PA12 avec le ZnO. La température dans le ballon est maintenue à 30°C pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est versé dans des boîtes à pétri pour obtenir des films (PA12/ZnO) (Figure III.2) à faible épaisseur.



Figure III.7: Films en polyamide 12 renforcés par oxyde de zinc (PA12/ZnO) à différentes concentrations (1.5%; 3%; 5%; 10%; 15%; 20%).

c) Préparation de composite à base de polyamide 12 renforcé par la polyaniline (PANI) en solution

La première étape de préparation, le PA 12 (3.375 g) a été dissout dans 67.5 ml d'acide formique et 67.5 ml de dichlorométhane à une température ambiante pendant 24 h.

La deuxième étape de préparation, le renfort (polyaniline) à différentes concentrations (0.5% et 1%) a été dissoute dans un mélange de 67.5 ml d'acide formique et 67.5 ml d'acide dichlorométhane, ensuite cette solution est ajoutée à la première solution déjà préparé (première étape), la réaction a été effectuée dans un ballon muni d'un condenseur à reflux et équipé d'un agitateur et d'un thermomètre est placé sur une plaque chauffante et réglé à la température désirée (130°C) et la vitesse d'agitation est choisie de façon à obtenir une dispersion complète du PA12 avec le ZnO. La température dans le ballon est maintenue à 30°C pendant 3 heures. Le mélange réactionnel est versé dans des boites à pétri pour obtenir des films (PA12/ZnO) (Figure III.3) à faible épaisseur.



Figure III.8: Films en polyamide 12 renforcés par la polyaniline (PA12/PANI) à différentes concentrations (0.5% et 1%).

d) Préparation des solutions à différents pH

Première étapes préparation de trois solutions

- Une solution de bleu de méthylène, 0.0031g de bleu de méthyle a été dissout dans 1000 ml ;
- Une solution d'hydroxyde de sodium, 0.4 g de bleu de méthyle a été dissout dans 1000 ml ;
- Une solution de chlorure d'hydrogène

Deuxième étape

Les expériences de l'adsorption ont été réalisées sur différents valeurs de pH (2-13) en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant 0.014 g dans des béchers contenant un volume de solution du colorant bleu de méthylène ($10^{-5}M$) pendant 2 heures à une vitesse de 150 tours/ min, le pH est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH. L'absorbance de la solution en présence de l'absorbant (a été mesurée en utilisant un spectromètre (AGILENT 60 CARY UV-Vis).

Caractérisation physico-chimique des échantillons**Caractérisation par Microscopie à Force Atomique (AFM)**

La microscopie à force Atomique (figure III. 5) est une technique de mesure topographique à haute résolution. La topographie d'une surface est obtenue en mesurant les forces d'interaction (forces de Van der Waals) entre la surface et la sonde du microscope. Ces forces changent en fonction de la distance entre la sonde et la surface [7].



Figure III. 9 : Microscope à Force Atomique.

L'utilisation de l'AFM permet de caractériser la morphologie des surfaces. A partir d'une image topographique, on peut obtenir de nombreuses informations quantitatives : paramètres

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

de rugosité, profils, distribution des hauteurs ... ; Cette technique nous permet de visualiser après ablation (tir), les zones d'impact laser, de déterminer la topographie des structures ablatées, et d'évaluer notamment les quantités de matière ablatées [7].

L'observation d'une surface par AFM permet d'observer sa topographie pratiquement à l'échelle atomique. Son utilisation est universelle puisque que l'on peut étudier des échantillons non conducteurs.

L'utilisation de l'AFM est très générale : surface des matériaux, dépôts chimiques, matériaux biologiques, études de mouillage...

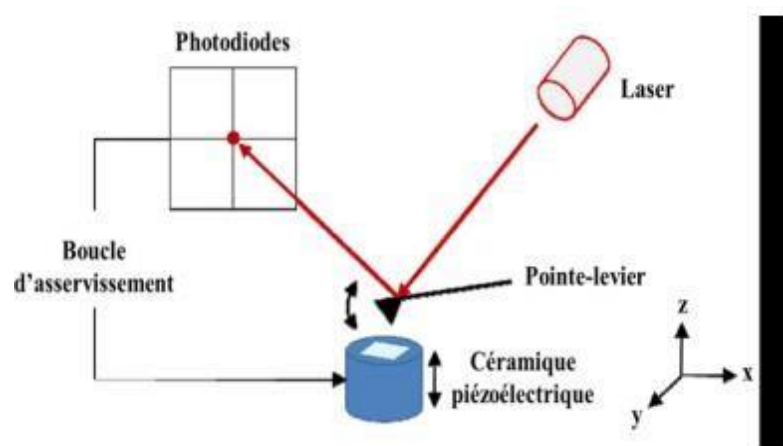


Figure III. 10 : Schéma de principe d'un microscope à force atomique.

Caractérisation par Microscopie Optique

Le microscope optique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (grossissement) et de séparer les détails de cette image afin qu'il soit observable à l'œil nu. Il est utilisé en métallurgie et en métallographie pour examiner la structure d'un métal ou d'un alliage.

L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée. Mais compte tenu de sa faible résolution, il n'est pas possible de l'utiliser pour une observation fine d'objets rugueux de petite taille.

L'analyse métallographique des faciès des échantillons est effectuée à l'aide du a microscope type "Toupview" indiqué dans la figure (III.7).



Figure III.11 : Microscope optique.

Caractérisation spectroscopiques

a) Spectroscopie par UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettant de produire des données de qualité reconnue et quantifié.

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400nm) et au visible (400-800nm).

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroScam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films [8.9].

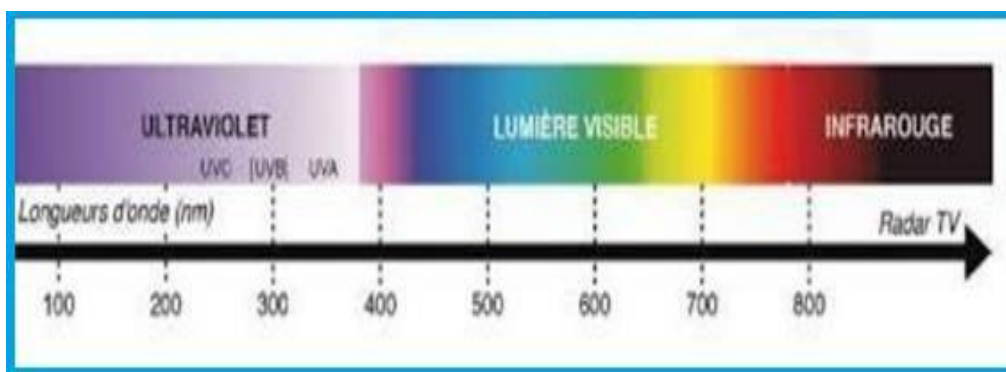


Figure III. 12 : Domaine d'absorption correspond à divers types de groupements fonctionnels [10].



Figure III. 13: Spectromètre UV-visible.

b) Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Le principe de cette technique qualitative s'appuie sur l'illumination d'un polymère par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères [11].

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceaux de marque SHIMADZU FTIR-8400S en mode absorbance, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} , et un nombre de scans de 16, dans la région 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , l'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films.

Références bibliographiques

- [1] Fiche technique du PA12.
- [2] TABET H., BELKHIR I. M., TOUAFEK A. E., "Synthèse Et Caractérisation Des Composites A Base De Poly-aniline, Argile Et Extrait Noyaux De Myrtes", Mémoire de master, Université du 20 Aout 1955-Skikda, 2023.
- [3] Fiche technique du dichlorométhane.
- [4] Fiche technique d'acide formique.
- [5] Fiche technique du ZnO.
- [6] Fiche technique du bleu de méthylène.
- [7] Binning G., Quale C. F., Gerber C., "Phsy. Rev. Lett.", vol. 56, 1986.
- [8] Merich F., "Structure 1D et 2D de matériaux diélectriques par ablation laser nanoseconde : Application aux couches et monocristaux de LiNbO3 et aux couches de TiO2", Thèse de doctorat, 2008.
- [9] Dominique B., Philippe B., "Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible", Technique d'ingénieur, 2007.
- [10] "Cour spectroscopie UV-visible, module analyse et instrumentale L3", Université Ferhat Abbas Sétif-1, 2019/2020.
- [11] Kennouche S., "Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances", Thèse de doctorat en cotutelle, Université de Montpellier en cotutelle avec l'Université de Bejaia (Algérie), 2016.

Chapitre IV

Résultats et
discussion

Microscopie à Force Atomique

La Microscopie à Force Atomique (AFM) a été utilisée pour examiner plus en détail la morphologie de la surface, ainsi que la période et la profondeur des rainures.

La figure IV.1-a, présente la morphologie de la surface de la membrane du polyamide 12 (3D, 2D). La couche du polyamide 12 seul à une surface topographique (2D) irrégulière caractérisé par la présence d'une morphologie de surface crêtes et vallées (3D).

Après avoir incorporé l'oxyde de zinc (ZnO), les films de polyamide possèdent toujours des morphologies de surface crêtes et vallées [1], Les nanoparticules de ZnO peuvent agir comme des sites de nucléation (formation d'une nouvelle phase), ce qui résulte l'augmentation du degré de cristallinité du polymère

Les images topographiques de la surface des nanocomposites PA12/ZnO à différentes concentrations (10 %, 15 % et 20 %), révèlent formation d'agrégat à la surface (figure IV.1-b, c et d), et la rugosité augmente avec l'augmentation de la concentration de ZnO (tableau IV.1), ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par les travaux de recherche de Bouchareb[2].

D'après le tableau IV.1, et en comparaison avec le film de PA12, le paramètre de rugosité des nanocomposites a d'abord diminué (10 % et 15 %) puis augmenté (20%). La diminution de la rugosité de surface est attribuée à l'interférence des nanocomposites[3], c.à.d., à faible concentration, les nanoparticules ZnO peuvent se disperser uniformément dans la matrice de PA12 formant une structure presque homogène, tandis que l'augmentation de la rugosité à 20% de ZnO peut être due à l'agrégation de nanocomposite et à cause de l'excès du nanoparticules (ZnO), ce qui peut créer des zones de concentrations élevée et des irrégularités (les valeurs de la rugosité de la surface RMS est donné dans le tableau (IV.1)

La morphologie faciale des composites (figure IV.1(e, f)), vue par Microscopie à Force Atomique (AFM) apparait que les grains de la PANI sont uniformément divisés dans la matrice (PA12). La topographie membranaire de la (figure IV.1-e) montre qu'il est presque compacté et présente un engagement avec le substrat (PA12) alors que celle de la figure (IV.1.f) montre une surface hétérogène (deux phases distinguées).

Les composites PA 12 PANI à (0.5 g et 1 g) indiquent que la distribution de la phase dispersée (PANI) dans la matrice (PA12)est de forme agrégats.

Tableau IV.1:Valeurs de la rugosité de surface (RMS)de PA12 et de différents nanocomposites (PA12/ZnO) et de différents composites (PA12/PANI) .

Échantillon	PA12	PA12/ZnO (10%)	PA12/ZnO (15%)	PA12/ZnO (20%)	PA12/PANI (0.5g)	PA12/PANI (1g)
RMS (nm)	191.458	77.252	188.928	315.124	188.928	436.962

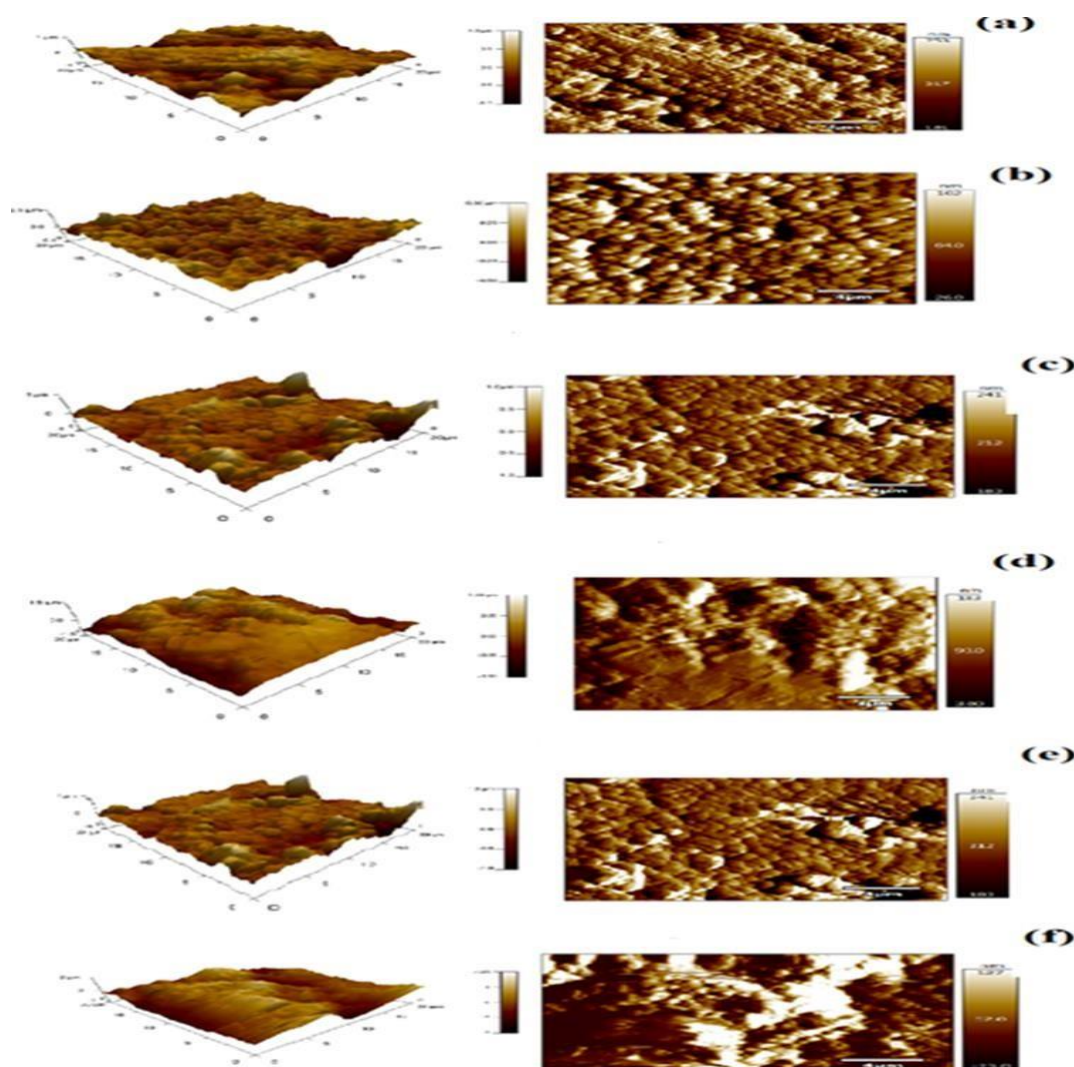


Figure IV.1:Micrographies AFM de : (a) film de PA12, (b) PA12/ZnO (10%), PA12/ZnO (15%), (d) PA12/ZnO (20%), (e) PA12/PANI (0.5g), (f) PA12/PANI (1g).

Caractérisation microscopique des échantillons

Caractérisation par microscopie optique

L'adhésion entre deux phases peut être évalué qualitativement par l'étude de la morphologie des mélanges, si l'adhésion est très mauvaise, les particules sont très distinctes de la matrice, et dans certain cas elles peuvent être délogées lors de la rupture laissant ainsi des cavités à la place. Dans le cas contraire, les nodules restent bien noyés dans la structure et on arrive difficilement à les distinguer de la matrice, ces particules ne présentent pas de vide à l'interface et peuvent même entraîner la formation d'une interface [4].

Les figures IV.2 (a-f), représentent, respectivement des photographies de surface de PA12, PA12/ZnO (10%), PA12/ZnO (15%), PA12/ZnO (20%), PA12/PANI (0.5g) et PA12/PANI(1g).

L'échantillon PA12 (figure IV.2-a), ou on peut remarquer des zones sombres qu'on suppose probablement qui sont des porosites ouvertes avec une taille minimale et ça due aux contraintes résiduelles lors de l'élaboration

La figure IV.2-b, présentent une micrographie optique de l'échantillon PA12/ZnO à 10% et à 20%, respectivement, ou on peut remarquer la présence des particules blanches qui représentent surement des particules de zinc. On constate donc qu'il y a une mauvaise distribution de l'élément renforçant (ZnO) dans la matrice (PA12) causé peut être par une mauvaise homogénéisation lors de l'élaboration du film et à cause de présence d'un excès de l'élément ZnO dans le film (PA12/ZnO) à 20 %.

Les figures IV.2 -c et IV-d, montrent que le film devient moins homogène et plus rugueux avec l'augmentation de la quantité de ZnO.

Comme on peut l'observer sur la photographie (figure IV.2-e et figure IV-f), des agrégats se sont formés. Donc une dispersion hétérogène de la phase dispersée (PANI) au sein de la matrice (PA12) dans les nanocomposites (PA12/PANI 0.5g) et (PA12/PANI 1g).

La figure IV.2-e, présente la morphologie du film est constituée de gros agrégats de forme irrégulière, poreuse (la taille des pores peut atteindre quelques microns). Cette méthode de dépôt conduit à une couche mince de morphologie dense et compacte avec des structures de forme irrégulière. Ces structures sont dues à l'agrégation de la PANI sous forme de poudre déposée à la surface.

Sur la figure IV.2-f, les gros agrégats adsorbés à la surface tendent à apparaître, en raison de l'augmentation de la concentration de la PANI dans le milieu réactionnel, la présence de nanofibres est observée, les nanofibres s'agglomèrent et forment ainsi de gros agrégats.

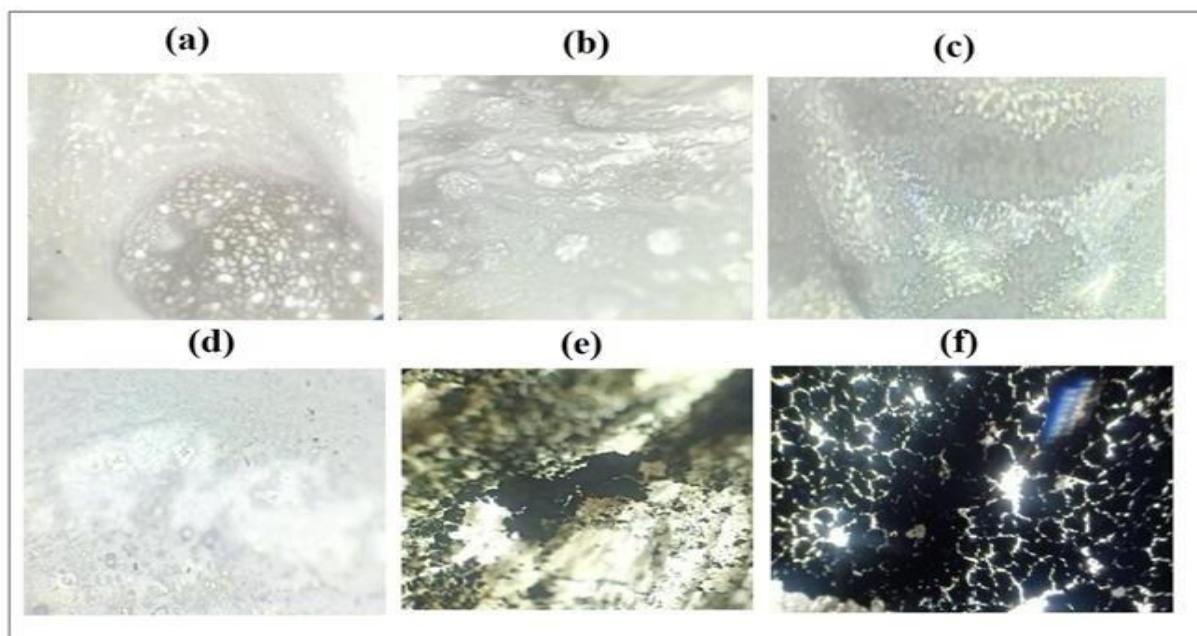


Figure IV.2 : Photographies de surface de : (a) PA12, (b) PA12/ZnO (10%), (c) PA12/ZnO (15%), (d) PA12/ZnO (20%), (e) PA12/PANI (0.5g) et (f) PA12/PANI(1g).

Caractérisation par spectroscopie

Spectroscopie UV-visible

La figure IV.3 et IV.4, représentent les spectres UV-visibles de différents échantillons de 200 à 800 nm, les spectres d'adsorption montrent l'influence de l'addition de ZnO et de la PANI sur le polyamide 12.

La solution de polyamide 12 à une concentration de 10^{-5} M a donné une bande d'absorption UV visible (figure IV.3) intensive à 266 nm [5].

La figure IV.3, indique que l'allure de spectres des nanocomposites (PA12/ZnO) à différentes concentrations est différente à celle du spectre de polyamide 12 (PA12), Les maximas sont à 265 nm, 715 nm , et dans la figure IV , on remarque l'apparition de trois bandes d'absorption situées à 265 nm, 474 nm et 717 nm. Ainsi on a remarqué on voit que l'absorbance augmente proportionnellement avec le contenu de PANI dans le PA12.

L'intensité du pic d'absorption augmente aussi en raison de la disposition régulière des unités de monomère.

Dans la figure IV.4, le graphique faisant apparaître trois pics. Le premier pic apparaît à la longueur d'onde (265 nm) indiquant la transition $n \rightarrow \sigma^*$, le deuxième pic apparaît à une longueur d'onde (531nm) en raison des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Le troisième pic présente une large bande à 716 nm est due à $n - \pi^*$ transitions des groupes de quinoneimine [6-9]. L'intensité du pic d'absorption augmente aussi en raison de la disposition régulière des unités de monomère.

La présence des absorbances au dessus de 300 nm, indique la présence des polyènes, ces dernières contiennent un nombre de doubles liaisons conjuguées supérieurs à 11 (séquences longues (le tableau IV.2)).

Tableau IV.2 : Longueurs d'ondes d'absorption des maximums λ pour les polyènes du type –
(CH = CH)

N	3	4	5	6	7	8	9	10	11
λ (nm)	275	310	336	364	386	410	430	450	471

Les figures de IV.5 (a, b c d e f et g), représentent les spectres UV-visibles des échantillons PA12/ZnO à différentes concentrations (1.5%, 3%, 5%,10%, 15%, 20%) respectivement, et à différentes valeurs de pH (2-13), pendant 2 heures.

Dans la figure IV.5-a, on a observé que la bande d'absorption du bleu de méthylène située dans la plage d'onde d'absorption entre 600 et 700 nm avec un pic principale autour de 664 nm.

Cette figure indique que l'intensité des pics d'absorption du colorant (bleu de méthylène) a été diminuée beaucoup plus dans l'échantillon PA12 à pH =10, ce qui confirme la fixation du colorant sur la surface de PA12, sous l'effet de forces d'interactions entre les molécules d'adsorbat (bleu de méthylène) et d'adsorbant (PA12).

Les figures de IV.5-b jusqu'à IV.5-g, indiquent que l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) a été observé à pH=12 dans tous les échantillons de PA12/ZnO à différentes concentrations (1.5%, 3%,5%,10%,15%,20%).

La figure IV.6 (a, b), montre que l'augmentation de la concentration de la PANI diminue la surface active, l'adsorption croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbat (PANI)

La figure IV.7, représente les spectres UV-visible des différents échantillons (PA12/ZnO) pendant 1 heure, la meilleure adsorption a été confirmée dans l'échantillon PA12/ZnO (15%), et pour la figure IV.8, le meilleur échantillon a été PA12/PANI (0.5g).

Les figures IV.9-a, représentent les spectres UV-visible du PA12 à pH =10, l'adsorption a été fait à t =20 min et dans la figure IV. 8-(b, c) l'adsorption a été remarqué à 5 min pour l'échantillon PA12/ZnO.

La figure IV.9-e, représente les spectres UV-visible de PA12/ PANI (0.5g) à pH=12, l'adsorption a été fait à t =100 min.

Taux et la quantité adsorbée

L'adsorption est basée sur la fixation des grains du colorant sur la surface d'adsorbant les équations pour calculer le taux et la quantité adsorbée sont les suivantes :

a) L'équation du taux d'adsorption

$$T = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{éq IV.1})$$

b) L'équation de la quantité adsorbée

$$Q = (A_0 - A_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{éq IV.2})$$

Où :

T : Taux d'adsorption

A_0 : Absorbance du bleu de méthylène

A_t : Absorbance des échantillons

V : Volume de la solution en l

m : Masse d'échantillons en g

La figure IV.10-a, représente le taux et la quantité adsorbée par le PA12. On a observé que le taux et la quantité adsorbée ont augmenté en fonction du temps, à t= 10min, le taux d'adsorption est 84.78% et la quantité adsorbée est 1.034 mg/g, mais à t = 20 min, le taux et la quantité sont 98.61% et 1.27 mg/g, respectivement.

La figure IV.10-b, représente le taux et la quantité adsorbée par le nanocomposite PA12/ZnO (15%), on a remarqué, que le taux le plus élevé a été à t=5min (98.96%) avec une quantité adsorbée de 1.3 mg/g, à t=120 min le taux a diminué (82.79 %) avec une quantité adsorbée de 1.17 mg/g

La figure IV.10-c, représente le taux et la quantité adsorbée par le composite PA12/PANI (0.5g). Le résultat sont montré qu'à t=5 min le taux a été 78% avec une quantité d'adsorbée de 1.019 mg/g, après 100 min le taux et la quantité d'adsorbée ont été augmenté jusqu'à 96.4% et 1.25 mg /g, respectivement.

L'augmentation du taux et de la quantité adsorbée est due à la forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que la disponibilité des sites d'adsorption libres à la surface du bio adsorbant dès le premier contact.

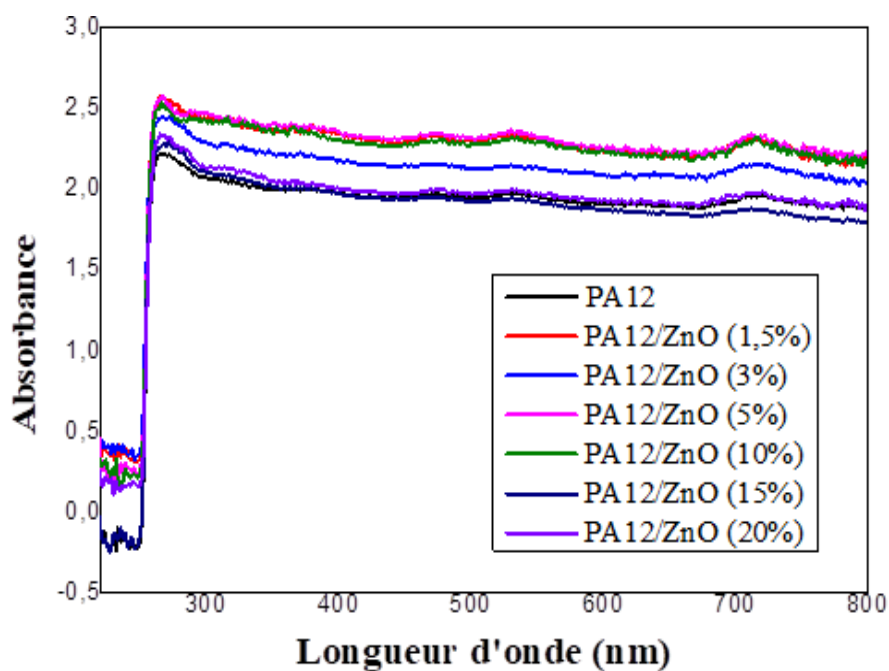


Figure IV.3: Spectre UV-visible des échantillons de PA12 et de PA12 renforcé par ZnO à différentes concentrations.

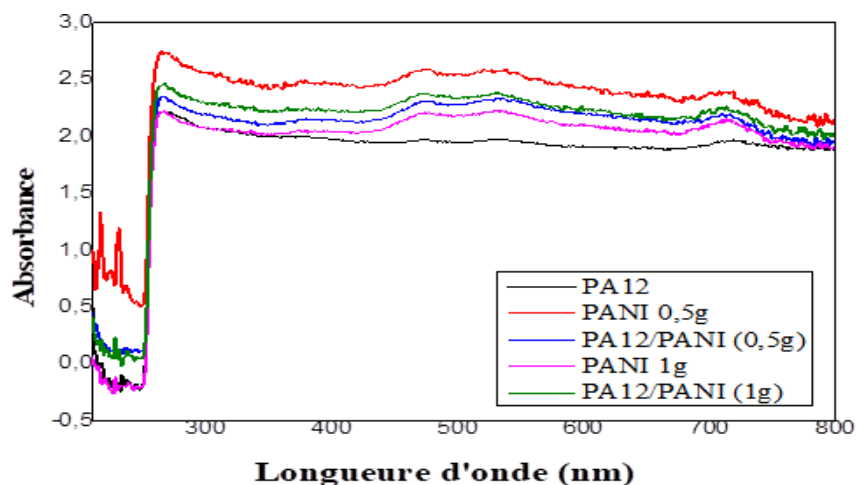


Figure IV.4: Spectre UV-visible des échantillons de PA12 et de matériaux composites à base de la PANI à différentes concentrations.

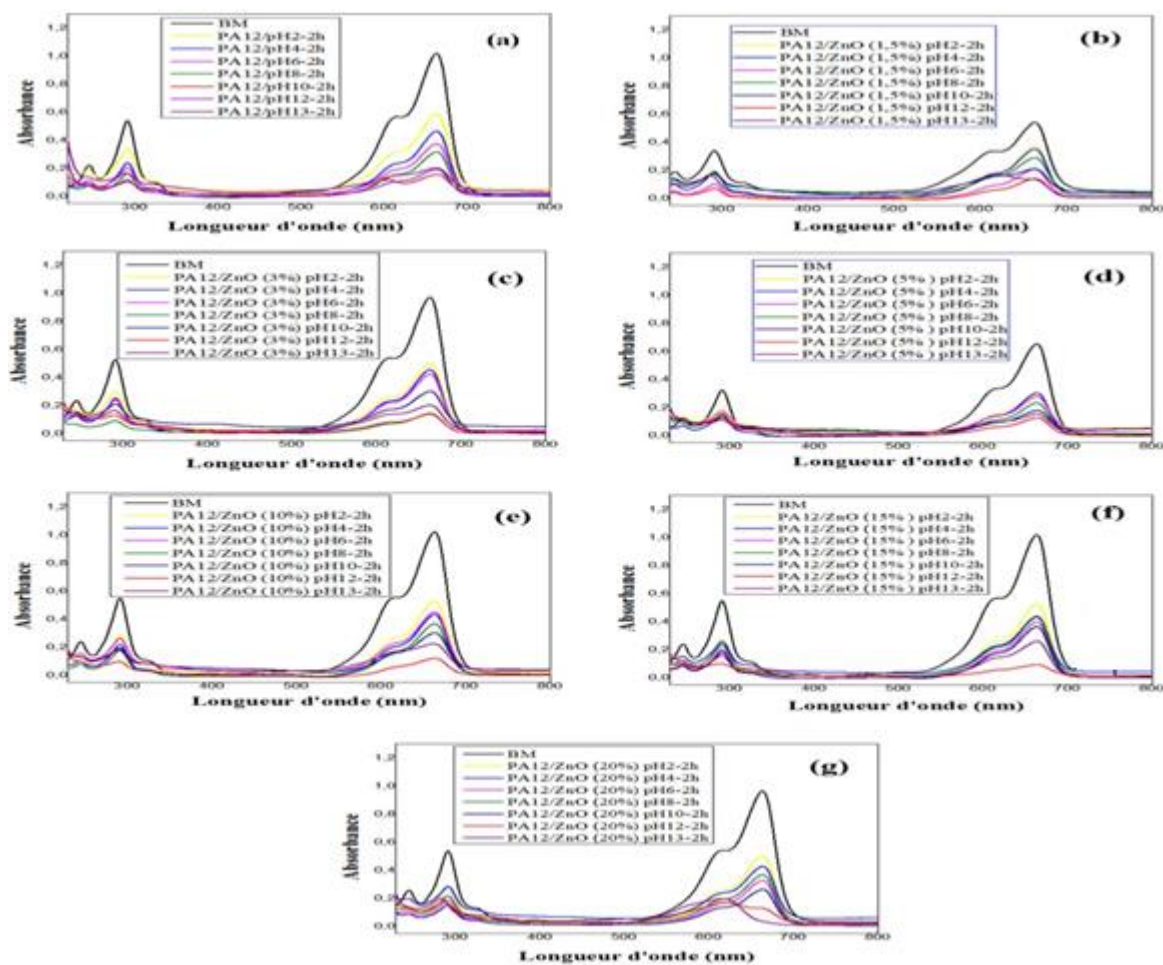


Figure IV.5: Spectre UV-visible des échantillons de PA12 et de PA12 renforcé par ZnO à différentes concentrations et à différentes valeurs de pH (2-13).

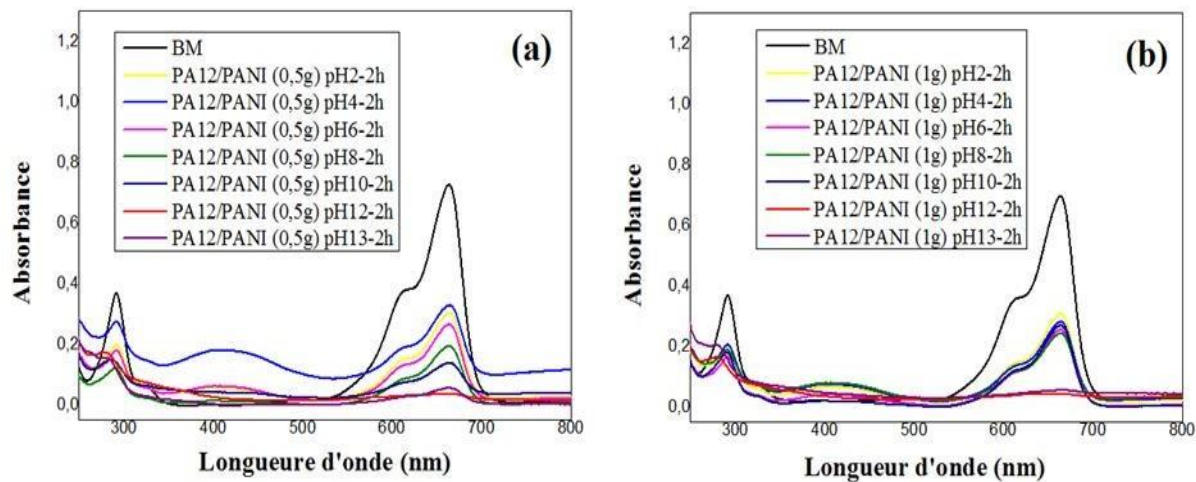


Figure IV.6 : Spectres UV-visible des échantillons de PA12/PANI (0.5g) et de PA12/PANI (1g) dans différentes valeurs de pH (2-13).

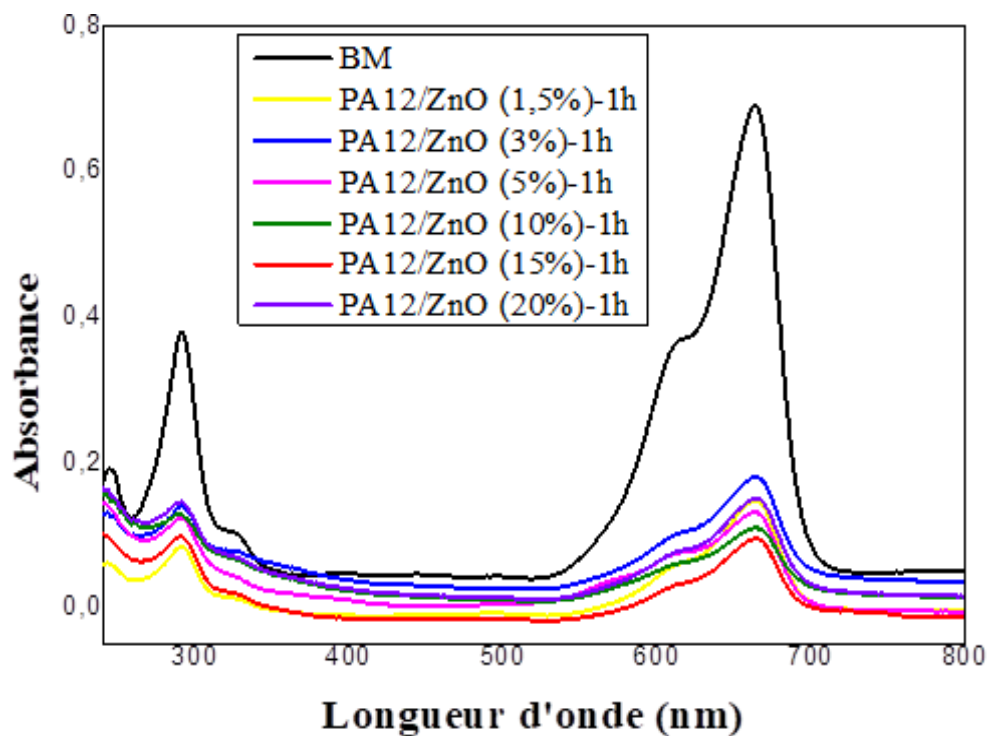


Figure IV.7 : Spectre UV-visible des différents échantillons (PA12/ZnO), pendant 1 heure.

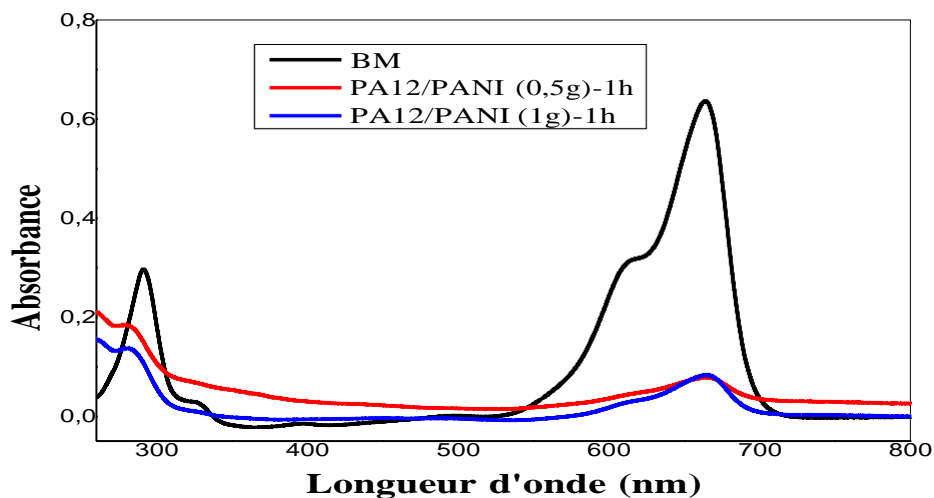


Figure IV.8 : Spectre UV-visible de PA12/PANI (0.5g) et de PA12/PANI (1g), pendant 1 heure.

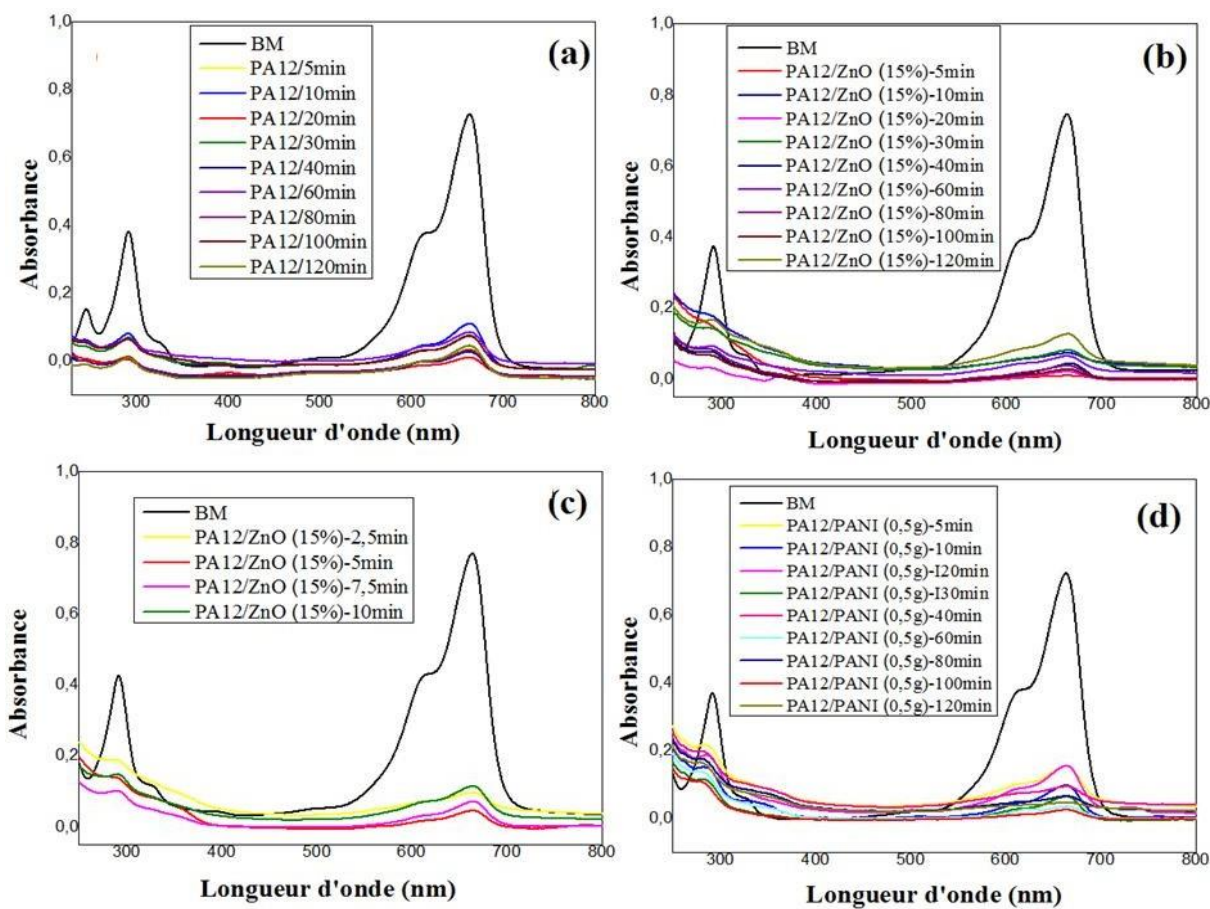


Figure IV.9 : Spectre UV-visible de : (a) PA12 (à 120 min), (b) PA12/ZnO (15%) (à 120 min), (c) PA12/ZnO (15 %) (à 10 min), (d) PA12/PANI (0.5g) (à 120 min).

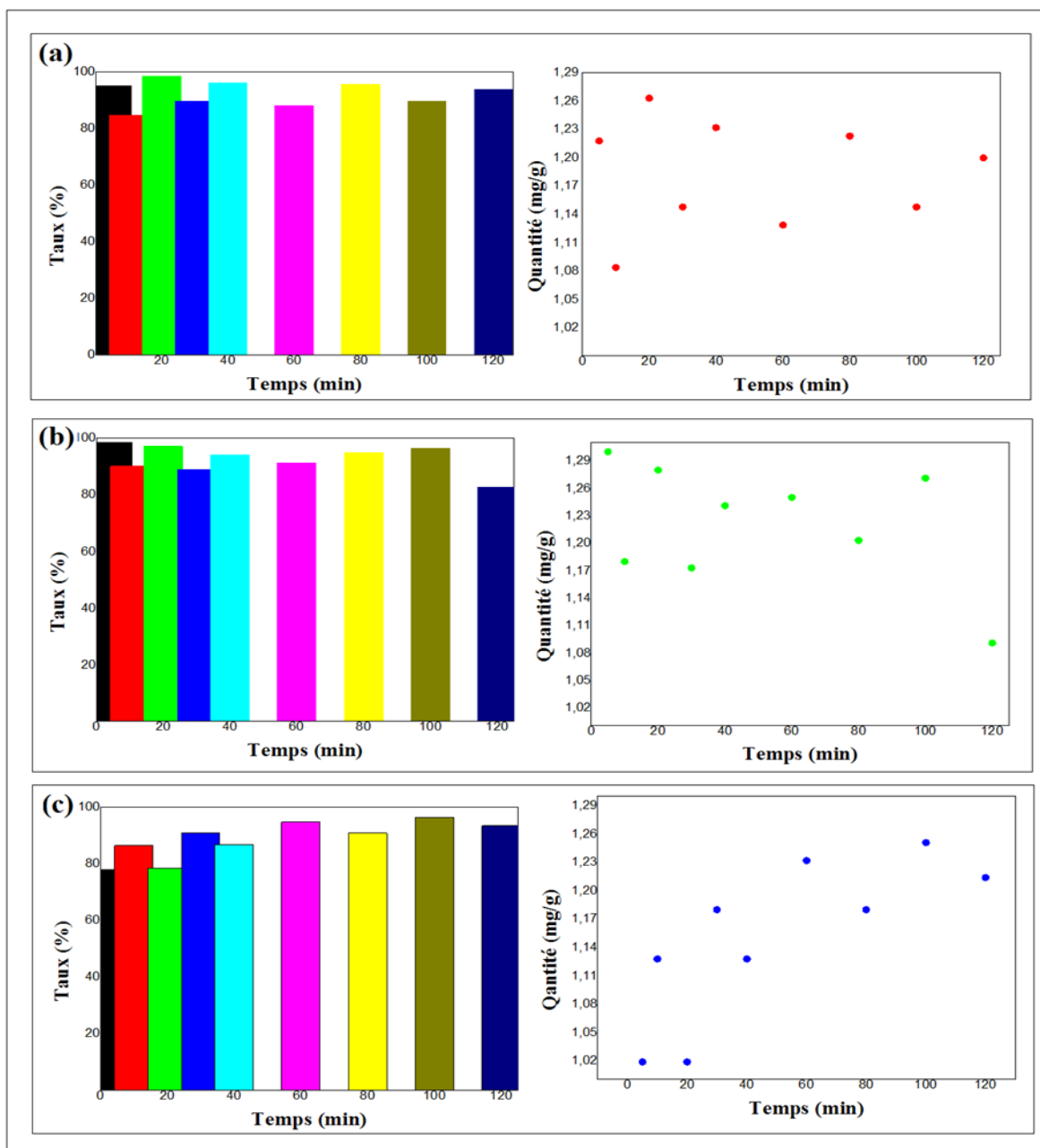


Figure IV.10 : Evolution du taux et de la quantité adsorbée de (a) PA12, (b) PA12/ZnO (15%), (c) PA12/PANI (0.5g).

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse pour caractériser les liaisons chimiques ou la composition du matériau. Cette technique s'appuie sur le principe selon lequel lorsqu'un polymère est illuminé par un faisceau infrarouge, les différentes liaisons et fonctions chimiques présentes dans sa structure vibrent en absorbant de l'énergie à une fréquence particulière. Ainsi, en repérant

l'emplacement et l'intensité des bandes d'absorption des spectres obtenus lors de l'analyse, on peut connaître la nature et la concentration des différents groupements qui composent les chaînes polymères. Les échantillons ont été mesurés dans la région de 500 à 4000 cm^{-1} .

La figure IV.11-a, montre le spectre IRTF de polyamide 12. Les bandes caractéristiques à une longueur d'onde de 3298 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} sont attribuées à la flexion et l'étirement de la liaison $-\text{NH}_2$. De plus, cette région (1643-1650) cm^{-1} correspond au $-\text{CO}$, et la bande à la 1553 cm^{-1} est due à la déformation $-\text{NH}$ et $-\text{CN}$ des amides secondaires. Les pics entre 2800 et 2900 cm^{-1} du fait de la présence du $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ et $-\text{NH}$, les bandes dans la région (720- 1643) cm^{-1} sont attribuées aux liaisons $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$ et $\text{C}=\text{O}$ de l'amide primaire.

La figure IV.11-b, indique la présence de pics typiques de ZnO, des bandes de vibrations d'étirement des oxydes métalliques des liaisons $\text{Zn}-\text{O}$ dans la région (500-1050) cm^{-1} . Les pics à 1380 et 1740 cm^{-1} représentent les vibrations d'étirement des liaisons $\text{C}=\text{O}$, et une large bande dans la région (3400-3500) cm^{-1} représente les vibrations d'étirement des liaisons $\text{O}-\text{H}$, qui peuvent indiquer respectivement d'impuretés et d'humidité [10, 11, 12]. Le pic à 1740 cm^{-1} peut également être lié à une bande commune supplémentaire attribuée au mode de flexion de l'eau absorbé. De plus, dans leur étude, Pholnak et Al [13] ont utilisé le même précurseur et ont rapporté son spectre avec des pics proéminents obtenus à 840 et 1380 cm^{-1} attribuées à divers modes de vibration de ses groupes nitrate [14].

La figure IV.11-c, présente les bandes IRTF de la PANI préparé avec. La bande détectée à 3285 cm^{-1} est cohérente avec l'étirement $\text{N}-\text{H}$ en raison de l'étirement irrégulier $\text{C}-\text{H}$ du cycle aromatique. Les points d'absorption observée à 1620 et 1513 cm^{-1} ont été attribués à l'étirement $\text{C}-\text{C}$ dans les noyaux aromatique. Le polymère apparait des bandes à 1334 et 1288 cm^{-1} qui forment l'étirement $\text{C}-\text{N}$ des amines aromatiques primaires. Une bande d'absorption à 1190 cm^{-1} révèle la vibration de flexion $\text{C}-\text{H}$ [15].

La figure IV.12, illustre la superposition des spectres d'IRTf de nanocomposite (PA12/ZnO) à différentes concentrations en comparaison avec le PA12 seul. Ces spectres sont similaires, parce qu'on a utilisé les mêmes matières, et montrent des différences dans le décalage et l'intensité des pics.

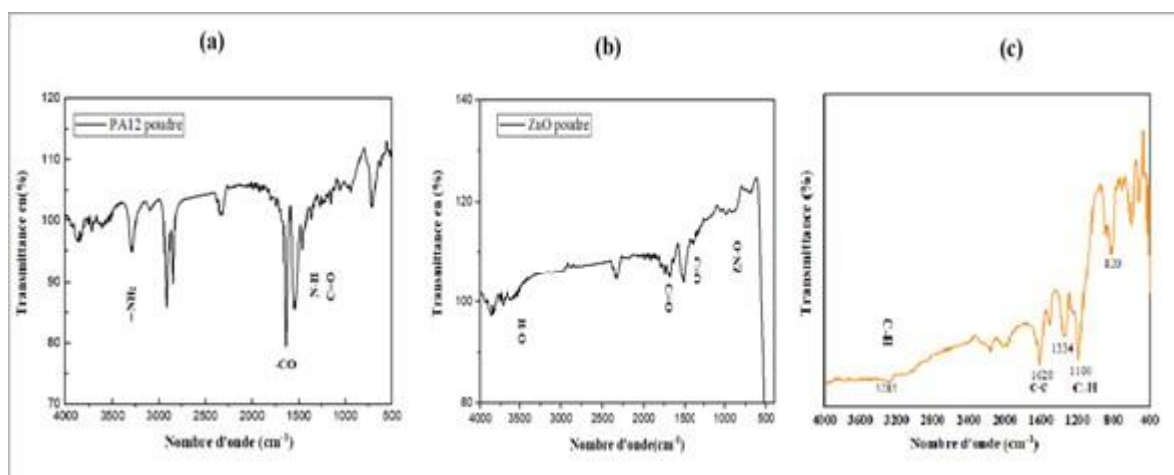


Figure IV.11 : Spectres IRTF de : (a) PA poudre, (b) PANI poudre, (c) ZnO poudre.

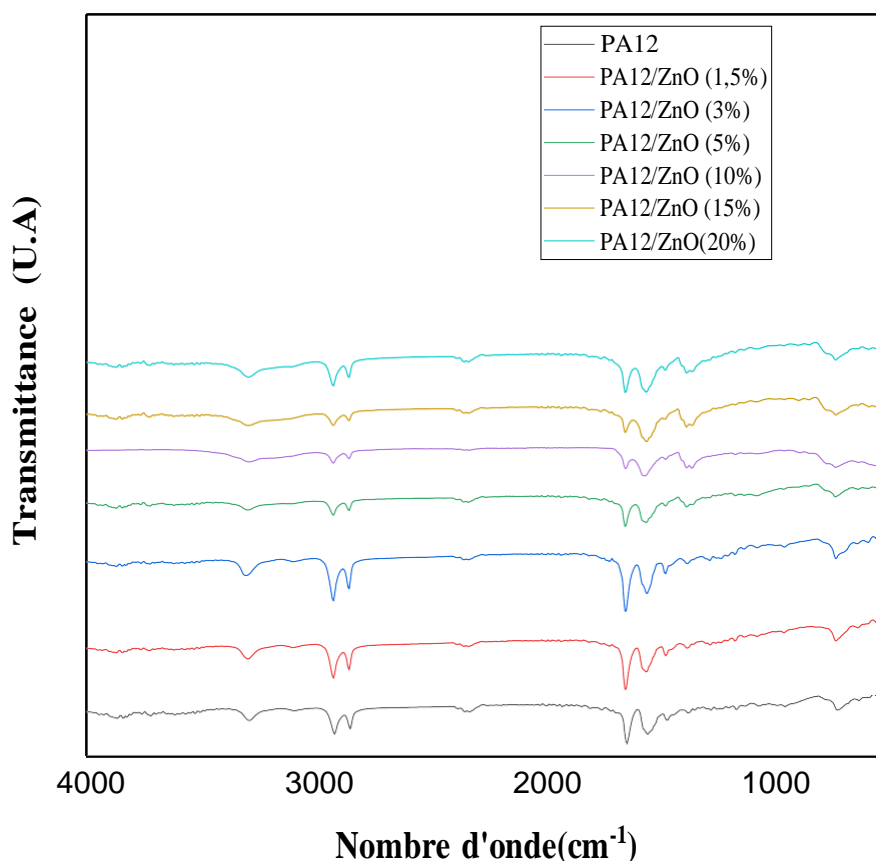


Figure IV.12 : Spectres IRTF de PA12 et de PA12 /ZnO à différentes concentrations.

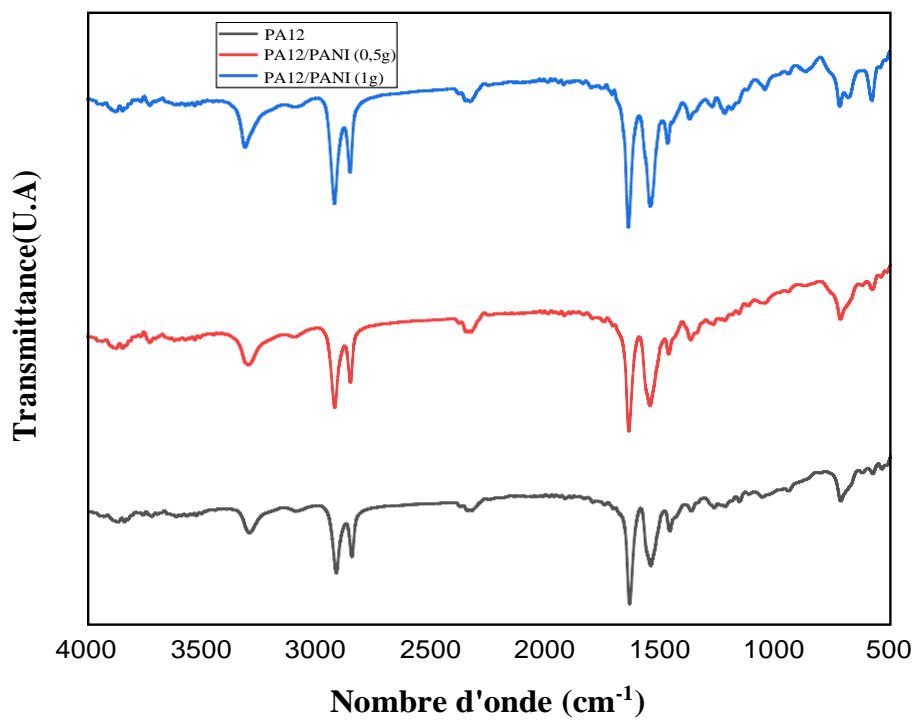


Figure IV.13 : Spectre IRTF du PA12, PA12/PANI (0.5g), PA12/PANI (1g).

Références bibliographiques

- [1] Bano S., Mahmood A., Kim S.J., Lee K.H. "Graphene oxide modified polyamide nanofiltration membrane with improved flux and antifouling properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 3(5), 2014.
- [2] Anonyme. "Élaboration et analyse des propriétés physiques de nouveaux matériaux polymères nanorenforts," Thèse de doctorat, Université du FARHAT ABBAS-Sétif, 2023.
- [3] Rajakumarana R., Boddub V., Kumara M., Shalaby M.S., Abdallah H., Chetty R. "Effect of ZnO morphology on GO-ZnO modified polyamide reverse osmosis membranes for desalination," *Desalination*, vol. 467, 2019, pp. 245–256.
- [4] Dairi B. "Récupération des déchets de PET et leur utilisation dans les mélanges PP /PET et PP /PET Farine de bois," Thèse de doctorat, Université Abdelrahmane Mira-Bejaïa, 2015.
- [5] Hasan N.T., Rashid A.K. "Synthesis, Characterization of New Polyamides Bearing Triarylamine for Lightemitting Diode," *Ibn Al-Haitham Journal for Pure & Applied Sciences*, vol. 32(1), 2019, pp. 81-103.
- [6] Vijayanand P.S. et al. "Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods," *Archives of Applied Science Research*, vol. 3(6), 2011, pp. 147-153.
- [7] Stejska J. et al. "Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods," *Polymer International*, vol. 53, 2004, p. 294.
- [8] O M., Alhendawi H., Fayyad M. "The Influence of Organic Solvents on the Polymerization of Polyaniline," *Journal of Chemistry*, vol. 3(4), 2014, pp. 40–47.
- [9] Mahalakshmi B., Vedhi C. "Synthesis and Characterization of Perfluorooctanoic Acid Anionic Surfactant Doped Nanosize Polyaniline," *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*, vol. 3(4), 2014, pp. 57.
- [10] Adekele J.T., Theivasanthi T., Thiruppathi M., et al. "Photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO NiFe₂O₄ nanoparticles," *Applied Surface Science*, vol. 455, 2018, pp. 195–200.
- [11] Trindade L.G., Minervino G.B., Trench A.B., et al. "Influence of ionic liquid on the photoelectrochemical properties of ZnO particles," *Ceramics International*, vol. 44(9), 2018, pp. 10393–10401.
- [12] Asgharian M., Mehdipourghazi M., Khoshandam B., et al. "Photocatalytic degradation of methylene blue with synthesized rGO/ZnO/Cu," *Chemical Physics Letters*, vol. 719, 2019, pp. 1–7.
- [13] Pholnak C., Sirisathitkul C., Suwanboon S., et al. "Effects of precursor concentration and reaction time on sonochemically synthesized ZnO nanoparticles," *Materials Research*, vol. 17(2), 2014, pp. 405–411.
- [14] Li P., Xu Z.P., Hampton M.A., et al. "Control preparation of zinc hydroxide nitrate nanocrystals and examination of the chemical and structural stability," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116(18), 2012, pp. 10325–10332.

[15] Hasoon S.A., Abdul-Hadi S.A. "Optical, Structural and Electrical Properties of Electrochemical Synthesis of Thin Film of Polyaniline," Baghdad Science Journal, vol. 15(1), 2018, pp. 73-80.

L'objectif de notre étude est de préparer des nanocomposites à base de polyamide 12 renforcés par des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) à différentes concentrations (1.5 %, 3 %, 5 %, 10 %, 15 % et 20 %) et de composites à base de polyamides 12 et de la polyaniline (PANI) et les utiliser dans l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Les expériences d'adsorption ont montré que le taux d'adsorption dépend de différents paramètres tels que la concentration initiale de la solution, le temps de contact et le pH. Ces différents échantillons préparés ont été caractérisés par la microscopie à force atomique (AFM); la microscopie optique ; les modifications structurales par spectroscopies UV-visible et infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'étude de l'adsorption des films préparés a permis de conclure à :

La microscopie à force atomique (AFM) a montré que la couche du polyamide 12 seul à une surface topographique irrégulière caractérisé par la présence d'une morphologie de surface crêtes et vallées. Après avoir incorporé la nanoparticule oxyde de zinc (ZnO), les films de polyamide possèdent toujours des morphologies de surface crêtes et vallées, Les nanoparticules de ZnO peuvent agir comme des sites de nucléation (formation d'une nouvelle phase), ce qui résulte l'augmentation du degré de cristallinité du polymère.

Les composites PA 12/PANI à (0.5 g et 1 g) ont indiqué que la distribution de la phase dispersée (PANI) dans la matrice (PA12) est de forme agrégats.

La spectroscopie optique a montré que le film de PA 12 devient moins homogène et plus rugueux avec l'augmentation de la quantité de la nanoparticule ZnO dans la matrice PA12, alors que l'augmentation de la concentration de la phase dispersée PANI dans la matrice PA12 a présenté une morphologie de structure constituée de gros agrégats de forme irrégulière, poreuse (la taille des pores peut atteindre quelques microns), il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes de développement des morphologies de ces mélanges afin de produire des mélanges à propriétés spécifiques.

L'analyse par spectroscopie UV-visible a indiquée que l'allure de spectres des nanocomposites (PA12/ZnO) à différentes concentrations est différente à celle du spectre de polyamide 12 (PA12), Les maximas sont à 265 nm, 715 nm , et on a remarqué l'apparition de trois bandes d'absorption situées à 265 nm, 474 nm et 717 nm. Ainsi on a remarqué que l'absorbance a augmentée proportionnellement avec le contenu de PANI dans le PA12.

L'intensité du pic d'absorption augmente aussi en raison de la disposition régulière des unités de monomère.

La présence des absorbances au dessus de 300 nm, a indiquée la présence des polyènes, ces dernières contiennent un nombre de doubles liaisons conjuguées supérieurs à 11 (séquences longues

La bande observée à 327-365 nm pour le PANI correspond à $n-\pi^*$ les transitions de l'aniline. Les larges bandes à 600-700 nm est due à $n-\pi^*$ transitions des groupes de quinoneimine.

L'intensité des pics d'absorption du colorant (bleu deméthylène) a été diminuée beaucoup plus dans l'échantillon PA12 à pH =10, ce qui confirme la fixation du colorant sur la surface du PA12, sous l'effet de forces d'interactions entre les molécules d'adsorbat (bleu méthyle) et d'adsorbant (PA12).

L'adsorption du colorant (bleu de méthylène) a été observé à pH=12 dans tous les échantillons de PA12/ZnO à différentes concentrations (1.5 %, 3 %, 5 %, 10%, 15 %, 20 %).

L'augmentation de la concentration du PANI diminue la surface active, l'adsorption croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbat (PANI)

Les spectres UV-visible des différents échantillons (PA12/ZnO) pendant 1 heure, ont montré que la meilleure adsorption a été confirmée dans l'échantillon PA12/ZnO (15%) et dans l'échantillon PA12/PANI (0.5g).

Les spectres UV-visible, ont montré que l'adsorption du colorant (bleu méthylène) dans le film à base de PA12 seul a été à $t = 20$ min (pH = 10), à $t = 5$ min (pH = 5 min) dans le nanocomposite PA12/ZnO (15 %), et à $t = 100$ min (pH = 12) et dans le composite PA12/ PANI (0.5g).

L'augmentation du taux et de la quantité adsorbée a été due à la forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant ainsi que la disponibilité des sites d'adsorption libres à la surface du bioadsorbant dès le premier contact.

Le spectre IRTF du polyamide 12. Les bandes caractéristiques à une longueur d'onde de 3298 cm^{-1} et 1643 cm^{-1} ont été attribuées à la flexion et l'étirement de la liaison $-\text{NH}_2$. De plus, cette région ($1643\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) correspond au $-\text{CO}$, et la bande à la 1553 cm^{-1} a été due à

la déformation -NH et -CN des amides secondaires. Les pics entre 2800 et 2900 cm^{-1} du fait de la présence du -CH_2 et -CH_3 et -NH , les bandes dans la région ($720\text{-}1643$) cm^{-1} ont été attribuées aux liaisons N-H , C-CO-NH_2 et C=O de l'amide primaire.

Le spectre de la nanoparticule (ZnO), a présenté des bandes de vibrations d'étirement des oxydes métalliques des liaisons Zn-O dans la région ($500\text{-}1050$) cm^{-1} . Les pics à 1380 et 1740 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations d'étirement des liaisons C=O , et une large bande dans la région ($3400\text{-}3500$) cm^{-1} représente les vibrations d'étirement des liaisons O-H , qui peuvent indiquer respectivement d'impuretés et d'humidité. Le pic à 1740 cm^{-1} peut également être lié à une bande commune supplémentaire attribuée au mode de flexion de l'eau absorbé.

Le spectre de la polyaniline (PANI), a montré une bande détectée à 3285 cm^{-1} est cohérente avec l'étirement N-H en raison de l'étirement irrégulier C-H du cycle aromatique. Les points d'absorption observée à 1620 et 1513 cm^{-1} ont été attribués à l'étirement C-C dans les noyaux aromatique. Le polymère apparait des bandes à 1334 et 1288 cm^{-1} qui forment l'étirement C-N des amines aromatiques primaires Une bande d'absorption à 1190 cm^{-1} a été révélée la vibration de flexion C-H .

La superposition des spectres d'IRTF des nanocomposites (PA12/ZnO) à différentes concentrations en comparaison au spectre du PA12 seul, a montrée que les spectres ont été similaires, parce qu'on a utilisé les mêmes matières et a montrée de différences dans le dans l'intensité des pics.

Comme perspectives à ce travail, il est recommandé d'approfondir l'étude en se focalisant surtout sur l'ajout d'un plastifiant aux différents échantillons préparés et l'utilisation pratique de ces matériaux dans le traitement des eaux usées industrielles contenant des colorants, les polluants organiques, les déchets pharmaceutiques, en prenant en compte les contraintes économiques et environnementales.