

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

**Mémoire de Magister**

Présenté par :

**Mr. ABDOUNI Mohamed**

En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en :

**Filière : Génie des polymères**

**Option : Chimie physique des polymères**

**TITRE DU MEMOIRE**

**Étude de l'adsorption et de la récupération électrochimique des métaux lourds par un matériau naturel conducteur**

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. HAMMADI Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMB Boumerdès</b>	<b>Président</b>
<b>Mr. BOUNOUGHAZ Moussa</b>	<b>MCA</b>	<b>UMB Boumerdès</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. FEGAS Rachid</b>	<b>MCA</b>	<b>ENS KOUBA</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr. LOUHAB Krim</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMB Boumerdès</b>	<b>Rapporteur</b>

**Année Universitaire 2012/2013**

## **Remerciement :**

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) à l'Université de Boumerdès, que je tiens à remercier son directeur Monsieur le Professeur **ALIOUCHE Djamel** pour l'intérêt qu'il a manifesté au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie Mr le Professeur **LOUHAB Krim**, que je tiens à exprimer ma profonde gratitude, qui a bien voulu m'encadrer pour le suivi théorique et pratique de ce projet.

Mes vifs remerciements à **Mr. HAMMADI Mohamed** Professeur à l'université de Boumerdes, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail à savoir : **Mr BOUNOUGHAZ Moussa** Maître de conférence à l'université de Boumerdes et **Mr. FEGAS Rachid** Maître de conférence à l'ENS de Kouba.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **Mr. BECHEUR Mourad** enseignant à l'université de Laghouat, et **M<sup>lle</sup> BENARRACH Souad** Responsable du laboratoire de DRX à l'université de Laghouat.

Je remercie aussi **Mr AKOUCHE** et **Mr** le professeur **Nabiev** de la faculté des hydrocarbures et de la chimie, et **M<sup>me</sup> NEGGAZ Taous**, **M<sup>elle</sup> MOSTEFA Farida** et **Mr. KHALA-FAT Karim** techniciens du laboratoire au sein du département chimie à la faculté des sciences. Ainsi que tous mes collègues en poste de graduation, **Mr. HAMIDOUCHE Fahim**, **Mr. MOKRANI Nadir**, **M<sup>elle</sup> MADAH** Khalida, **M<sup>elle</sup> BOUABDALLAH Mounira** et **M<sup>elle</sup> TOUATI Zohra**.

Je remercie **M<sup>me</sup> BOUDIEB Naima** enseignante à la faculté des sciences, pour ses conseils dans la partie électrochimique. **M<sup>elle</sup> BOUGUETTAYA Nadia** pour son aide et sa compréhension. Ainsi que tous mes collègues du laboratoire L.T.M.F.P

Finalement, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Surtout les membres de ma famille.

À ma chère mère et mon cher père  
À mes frères Abdessalem, Naceur et Omar  
À ma sœur Meriem  
À Hadjer  
qui m'ont soutenu jusqu' à la fin de ce travail  
À notre petite ange Marwa

## بسم الله الرحمن الرحيم

### المخلص:

الهدف من هذه الدراسة هو تميم الفضلات الطبيعية الليقنوسليلوزية لنواة الزيتون. واستعمالها في نزع المعادن الثقيلة من الماء. الإدمصاص و الإلكترودمصاص.

لأجل تحقيق هذا الهدف قمنا بتحضير عدة مركبات ناقلة للكهرباء "نواة الزيتون\ بولي أنيلين" بطرق مختلفة وتركيب مختلف. تم إجراء سلسلة من التحاليل بالأشعة الحمراء والأشعة السينية والناقلية الكهربائية، على نواة الزيتون والمركبات المحضرة، حتى نتمكن من تحديد المركب الأحسن.

إتمادا على نتائج هذه التحاليل تم إختيار المركب الذي سيدخل في تصنيع المسرى.

أخيرا قمنا ببعض إختبارات الإدمصاص الإلكترودمصاص في ظروف تجريبية مختلفة.

**الكلمات المفتاحية:** إدمصاص، إلكترودمصاص، نواة الزيتون، بولي أنيلين.

**Résumé :**

L'objectif de cette étude est l'adaptation d'un déchet naturel lignocellulosique « grignons d'olive » avec les techniques électrochimiques d'élimination des métaux lourds « chrome hexavalent » dans l'eau.

Pour atteindre ce but, on a prétraité et broyé les grignons d'olive, puis on a préparé des composites conducteurs de GO/PANI avec différentes techniques et différents pourcentages en PANI et en GO.

Une série de caractérisation par IRTF, Fluorescence X et la conductivité électrique, a été réalisée sur les GO, la PANI et les composites conducteurs, afin de déterminer les fonctions de surface et les composites de meilleures propriétés.

On fonction des résultats obtenues par ces caractérisations, on a choisi le composite qui entre dans la fabrication de l'électrode de travail.

Finalement, dans une cellule électrochimique, on a réalisé des tests d'adsorption, et d'électrosorption dans des conditions expérimentales différentes.

**Mots clés :** Grignons d'olive, polyaniline, polymères conducteurs, composite, adsorption, électrosorption, chrome hexavalent, métaux lourds

**Abstract:**

This work is to adapt a lignocellulose natural residue « olive stones » with electrochemical techniques of elimination of heavy metals « chromium hexavalent » in water.

To realise this objective, we pre-treated olive stones, then we fabricate conductor composites of OS/PANI with different techniques and different composition.

Characterizations with FTIR, Fluorescence X, and electrical conductivity for OS, PANI, and OS/PANI composites were realised, to determine functional surface groups and to choose the composite with the best properties.

In function of results of these characterisations, we choose the composite for work electrode preparation.

Finally, in electrochemical cellular, we realised adsorption and electrosorption tests in different experimental conditions.

**Key words:** Olive stones, polyaniline, conductor polymers, composite, adsorption, electrosorption, hexavalent chromium, heavy metals

## Liste des tableaux

TABLEAU 1. DEFINITIONS DE « METAUX LOURDS » .....	4
TABLEAU 2. ESTIMATION ANNUELLE GLOBALE D'EMISSION ATMOSPHERIQUE DES METAUX LOURDS .....	5
TABLEAU 3. METAUX EMISSENT PAR CHAQUE INDUSTRIE .....	5
TABLEAU 4. METAUX TOXIQUES DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS .....	6
TABLEAU 5. RELATIF A LA QUALITE DE L'EAU DE CONSOMMATION HUMAINE. ....	6
TABLEAU 6. VALEURS LIMITES DES PARAMETRES DE REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS.....	7
TABLEAU 7. SPECIFICATIONS DES EAUX USEES EPUREES UTILISEES A DES FINS D'IRRIGATION .....	7
TABLEAU 8. METHODES UTILISEES POUR ELIMINER LES PRINCIPAUX METAUX LOURDS .....	8
TABLEAU 9. EFFICACITE DES PROCEDES D'ELIMINATION DES METAUX LOURDS .....	8
TABLEAU 10. PROPRIETES PHYSIQUE DU CHROME .....	10
TABLEAU 11. COMPOSITION CHIMIQUE DES COMPOSANTS DE L'OLIVE MURE .....	26
TABLEAU 12. MODE D'OBTENTION DES DIFFERENTS TYPES DE GRIGNONS ET COMPOSITION PHYSIQUE.....	28
TABLEAU 13. COMPOSITION CHIMIQUES DES DIFFERENTS TYPES DE GRIGNON .....	29
TABLEAU 14. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES .....	43
TABLEAU 15. ÉCHANTILLONS PREPARES PAR IN SITU POLYMERISATION.....	46
TABLEAU 16. RESULTATS DE L'ANALYSE IR DES GON .....	54
TABLEAU 17. RESULTATS DE L'ANALYSE PAR FLUORESCENCE X DES GRIGNONS D'OLIVE .....	56
TABLEAU 18. BANDES D'ABSORPTION IR DE LA PANI-HCL .....	57
TABLEAU 19. PICS DES FONCTIONS REAGISSENT .....	61
TABLEAU 20. LES BANDES LES PLUS IMPORTANTES.....	66

## Liste des Figures :

FIGURE 1. ÉCHELLE DE CONDUCTIVITE DES MATERIAUX - COMPARAISON DES POLYMERES CONDUCTEURS INTRINSEQUE AVEC DES MATERIAUX INORGANIQUES .....	16
FIGURE 2. STRUCTURE CHIMIQUE DE QUELQUES POLYMERES CONJUGUES .....	16
FIGURE 3. MOLECULE D'ANILINE.....	17
FIGURE 4. FORMULE GENERALE POUR DIFFERENTES FORMES DE BASE DE POLYANILINE.....	17
FIGURE 5. LES PRINCIPALES FORMES DE LA POLYANILINE. ....	18
FIGURE 6. DOPAGE PROTONIQUE DE LA POLYANILINE EMERALDINE BASE .....	19
FIGURE 7. FORMATION DU RADICAL CATIONIQUE ET SA RESONNANCE .....	21
FIGURE 8. FORMATION DE P-AMINODIPHENYLAMINE A PARTIR DES RADICAUX .....	21
FIGURE 9. ILLUSTRATION DES NIVEAUX DE TRANSITIONS DU POLARON ET DU BIPOLARON .....	22
FIGURE 10. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA RESISTIVITE PAR LA METHODE DES QUATRE POINTES.....	25
FIGURE 11. COUPE SCHEMATIQUE DU FRUIT DE L'OLIVIER.....	26
FIGURE 12. PRINCIPE D'ELECTROSORPTION .....	33
FIGURE 13. ÉTAPES DE PREPARATIONS DES GRIGNONS D'OLIVE.....	44
FIGURE 14. PROCESSUS DE SYNTHÈSE DE POLYANILINE .....	45
FIGURE 15. IN SITU POLYMERISATION CHIMIQUE DE LA PANI-HCL.....	46
FIGURE 16. ENROBAGE DES GO PAR LA PANI DANS UN MILIEU DU THF .....	47
FIGURE 17. SPECTROMÈTRE FTIR 8400 SHIMADZU .....	48
FIGURE 18. BRUKER-AXS TYPE SRS 3400 .....	49
FIGURE 19. MONTAGE EXPERIMENTAL D'UNE MESURE PAR LES QUATRE POINTES .....	49
FIGURE 20. PERKIN ELMER 2380.....	50
FIGURE 21. PREPARATION DE LA PASTILLE .....	51
FIGURE 22. MONTAGE D'ELECTROSORPTION .....	52
FIGURE 23. SPECTRE IR DES GO.....	55
FIGURE 24. SPECTRE IR DE LA PANI-HCL .....	58
FIGURE 25. SPECTRE IR DE 5% PANI.....	62
FIGURE 26. SPECTRE IR DE 10% PANI.....	62
FIGURE 27. SPECTRE IR DE 15% PANI.....	63
FIGURE 28. SPECTRE IR DE 20% PANI.....	63
FIGURE 29. SPECTRE IR DE 25% PANI.....	64
FIGURE 30. SPECTRE IR DE 30% PANI.....	64
FIGURE 31. ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE DES COMPOSITES PREPARES.....	65
FIGURE 32. SPECTRE IR DE 4,63% PANI.....	67
FIGURE 33. SPECTRE IR DE 8,23% PANI.....	67
FIGURE 34. SPECTRE IR DE 19,18% PANI.....	68
FIGURE 35. SPECTRE IR DE 23,24% PANI.....	68
FIGURE 36. SPECTRE IR DE 28,15% PANI.....	69
FIGURE 37. SPECTRE IR DE 39,42% PANI.....	69
FIGURE 38. ÉVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES ECHANTILLONS PREPARES PAR IN SITU POLYMERISATION ..	70
FIGURE 39. COMPARAISON DE LA CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS PREPARES PAR LES DEUX TECHNIQUES.....	71
FIGURE 40. VARIATION DU POTENTIEL A CIRCUIT OUVERT .....	73
FIGURE 41. ADSORPTION A PH=2,6 PENDANT 10000S .....	73
FIGURE 42. EFFET DU POTENTIEL APPLIQUE .....	74
FIGURE 43. ELECTROSORPTION ECHELONNE [Cr] ADS=F(T) .....	75
FIGURE 44. ELECTROSORPTION ECHELONNE QE=F(T).....	76
FIGURE 45. ELECTROSORPTION ECHELONNE (APPLICATION DU POTENTIEL) .....	76

## Liste des abréviations

<b>GO</b>	Grignons d'olive
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>PANI-HCl</b>	Polyaniline dopé par le Chlore
<b>PCI</b>	Polymères Conducteur Intrinsèque
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>IRTF</b>	Infrarouge a Transformé de Fourier
<b>BC</b>	Bande de Conduction
<b>BV</b>	Bande de Valence
<b>THF</b>	Tétrahydrofuranne
<b>Cr(VI)</b>	Chrome hexavalent
<b>Cr(III)</b>	Chrome trivalent
<b>eV</b>	Électronvolt
<b>EB</b>	Emeraldine base
<b>ES</b>	Emeraldine sel
<b>HCl</b>	Acide chlorhydrique
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Acide sulfurique
<b>ECS</b>	Électrode calomel saturée
<b><math>\sigma</math></b>	Conductivité électrique
<b><math>\rho</math></b>	Résistivité électrique
<b>R</b>	Résistance transversale
<b><math>\Omega</math></b>	Ohm
<b>S</b>	Siemens
<b>UV</b>	Ultra-Violet
<b><math>\Lambda</math></b>	Langueur d'onde (nm)

INTRODUCTION GENERALE :	1
<b>I. METAUX LOURDS</b> :	<b>3</b>
I.1. METAUX LOURDS :	3
I.1.1. Définition :	3
I.1.2. Sources et émission des métaux lourds :	5
I.1.3. Normes et réglementations en Algérie :	6
I.1.4. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds :	8
I.2. CHROME :	9
I.2.1. Historique :	9
I.2.3. Production :	9
I.2.4. Propriétés physiques du chrome :	10
I.2.5. Chimie du chrome :	11
I.2.6. États d'oxydations :	11
I.2.7. Techniques d'élimination :	12
I.2.8. Toxicité et effet du chrome sur la santé :	12
1. Toxicité du chrome :	13
2. Effet cancérigène :	14
3. Effet écologique :	14
<b>II. COMPOSITES CONDUCTEURS</b> :	<b>15</b>
II.1. POLYMERES CONDUCTEURS :	15
II.2. POLYANILINE :	17
II.2.1. Structure de polyaniline :	17
II.2.2. Dopage de polyaniline par les acides :	18
II.2.3. Synthèse de polyaniline :	19
II.2.4. Mécanisme de polymérisation :	20
II.2.5. Mécanisme de conductivité :	22
II.2.6. Mesure de la conductivité électrique :	23
II.3. GRIGNONS D'OLIVE :	26
II.3.1. Composition chimique des olives :	26
II.3.2. Les grignons d'olive et les principaux sous-produits :	27
II.3.3. Estimation des quantités de sous-produits obtenus :	27
II.3.4. Les grignons d'olives :	28
II.4. PREPARATION DES COMPOSITES CONDUCTEURS :	30
<b>III. ELECTROSORPTION</b> :	<b>33</b>
III.1. HISTORIQUE :	33
III.2. ÉTUDE CRITIQUE DES TRAVAUX REALISES :	34
III.3. MECANISME D'ELECTROSORPTION :	40
III.4. CONCLUSION :	42
<b>IV. MATERIEL ET METHODES</b> :	<b>43</b>
IV.1. MATIERE PREMIERE :	43
IV.1.1. Produits chimiques utilisés :	43
IV.1.2. Grignons d'olive :	43
IV.3. SYNTHÈSE DES COMPOSITES CONDUCTEURS DE GRIGNON D'OLIVE/POLYANILINE :	46
IV.3.1. In situ polymérisation chimique :	46
IV.3.2. Enrobage des GO par la PANI dans un milieu du THF :	47
IV.4. METHODES DE CARACTERISATIONS :	48
IV.4.1. Caractérisation par IRTF :	48
IV.4.2. Caractérisation par la méthode des 4 pointes :	49
IV.4.3. Quantification du chrome par l'absorption atomique :	50
IV.5. PREPARATION DE L'ELECTRODE DE TRAVAIL :	51

---

<b>IV.6. TESTS D'ADSORPTION ET D'ELECTROSORPTION DU CHROME :</b> .....	<b>52</b>
<b>IV.6.1. Montage :</b> .....	<b>52</b>
<b>IV.6.2. Tests d'adsorption (circuit ouvert) :</b> .....	<b>53</b>
<b>IV.6.3. Tests d'électrosorption :</b> .....	<b>53</b>
<b>V. RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	<b>54</b>
<b>V.1. LES CARACTERISATIONS :</b> .....	<b>54</b>
<b>V.1.1. Les grignons d'olive :</b> .....	<b>54</b>
1. Caractérisation par IRTF .....	54
2. Caractérisation par fluorescence X .....	56
<b>V.1.2. Polyaniline-HCl :</b> .....	<b>57</b>
1. Caractérisation par IRTF : .....	57
2. Propriétés électriques : .....	60
<b>V.1.3. Composite Grignon d'olive/polyaniline-HCl.....</b>	<b>61</b>
1. Composite GO/PANI (milieu THF) .....	61
2. Composite GON/PANI (In situ polymérisation).....	66
<b>V.2. CONCLUSION (CHOIX DE COMPOSITE POUR PREPARER L'ELECTRODE DE TRAVAIL) :</b> .....	<b>71</b>
<b>V.3. ESSAIS D'ADSORPTION ET D'ELECTROSORPTION :</b> .....	<b>72</b>
<b>V.3.1. Tests à circuit ouvert (Adsorption) :</b> .....	<b>72</b>
<b>V.3.2. Test d'électrosorption :</b> .....	<b>74</b>
<b>CONCLUSION GENERALE :</b> .....	<b>77</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:</b> .....	<b>1</b>

## INTRODUCTION GENERALE :

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les polluants majeures liés à l'activité humaine, sont constituées de produits pharmaceutiques (molécule thérapeutiques, produits vétérinaires), de produits phytosanitaires (tensioactifs, produits du traitement agricole), et de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques).

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement par les autorités exige sur les industriels de trouver les moyens techniques pour valoriser les déchets solides issus des différentes activités de transformations humaines. Pour le cas des résidus lignocellulosiques (les noyaux de fruits, les coques d'amandes, et les **grignons d'olive** etc.), les fabricants ont trouvé des applications dans la production de charbon actif [1]. Pour optimiser le coût élevé de la production du charbon actif, les chercheurs travaillent sur la valorisation de ces déchets à l'état natif. Ces déchets présentent une bonne propriété d'adsorption, même à l'état natif, à cause des groupements fonctionnels qui existe en surface.

Les techniques électrochimiques présentent de nombreux avantages qui s'inscrivent parfaitement dans le cadre des technologies du développement durable. Elles peuvent être réalisées en milieu aqueux, sans manipulation de solvant organique. Elles peuvent être aussi mise en œuvre in situ et elles sont peu consommatrices d'énergie. Parmi ces techniques, l'adsorption soutenue par l'application de différence de potentiel nommée **ÉLECTROSORPTION**.

L'objectif de notre travail est d'adapter les grignons d'olive avec la technique d'électrosorption. Pour cela, nous avons utilisé un polymère conducteur (la polyaniline) pour synthétiser des composites GO/PANI. Puis nous avons caractérisé les différents échantillons préparés pour choisir le meilleur qui entre dans la fabrication de l'électrode de travail. Et finalement, nous avons réalisé des tests d'adsorption et d'électrosorption du chrome hexavalent sur ce électrode.

Notre travail est présenté dans ce mémoire, qui est divisé en deux grandes parties, où chaque partie contient des chapitres.

La première partie, est une synthèse bibliographique, elle contient des notions théoriques sur les différents produits et méthodes utilisés dans notre travail. Elle contient trois chapitres :

Le premier chapitre est sur les métaux lourds avec ses définitions, sources d'émission, normes Algériennes et les procédés d'élimination et leur efficacité. Puis quelques notions sur le

chrome avec son historique, abondance, ses propriétés et finalement son effet sur la santé et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre, on présente quelques notions sur les composants de notre composite ; en commençant par les polymères conducteurs, puis on passe à la polyaniline qui assure la conductivité de notre composite, et on détail comment on l'obtient et comment elle conduit l'électricité. Ensuite, les grignons d'olive avec ses propriétés et sa composition chimique. Finalement, on termine ce chapitre par les différentes méthodes de préparation des composites conducteurs, avec leurs avantages et leurs inconvénients.

Le dernier chapitre dans cette partie, est une étude critique des travaux réalisés sur l'électrosorption, avec des explications sur le mécanisme de récupération de différentes espèces par cette méthode électrochimique.

La deuxième partie regroupe notre travail expérimental, elle est divisée en deux chapitres ; Matériel et méthodes, résultats et discussion.

Dans le premier chapitre, nous commençons par décrire le matériel et les protocoles de synthèse des composites GO/PANI, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées. Puis la préparation de l'électrode et le montage de l'électrosorption. Et nous finissons par les protocoles des tests d'adsorption et d'électrosorption.

Dans le deuxième chapitre de cette partie, nous présentons les résultats obtenus et on les discute avec les interprétations des phénomènes.

Finalement, on arrive à une conclusion finale sur ce travail, avec des perspectives pour l'améliorer.

## I. METAUX LOURDS

### I.1. Métaux lourds :

Au cours de ces dernières années le terme « métaux lourds » est plus en plus fréquenté dans les publications et dans les législations liées aux espèces chimiques dangereuses. Il est employé souvent comme nom de groupe des métaux et semi-métaux (métalloïdes), qui sont associés à la contamination, toxicité, et écotoxicité.

De même, les règlements juridiques spécifient souvent des listes de métaux lourds à ce qu'ils s'appliquent. De telles listes peuvent différer d'un ensemble de règlements à l'autre, ou le terme peut être employé sans spécifier ce que des métaux lourds sont couverts. Autrement dit, ce terme a été employé inconséquemment. Ceci a mené à la confusion générale concernant l'importance du terme. Il y a également une tendance de supposer que tous les métaux lourds ont les propriétés fortement toxiques, ceci compromet immédiatement n'importe quel examen de l'utilisation de tels métaux, souvent sans n'importe quelle vraie base. L'utilisation contradictoire du terme « métaux lourds » reflète la contradiction dans la littérature scientifique.

Avant d'aborder le sujet de la pollution par les métaux lourds, il nous semble important de définir ce groupe de polluants.

#### I.1.1. Définition :

Les définitions des métaux lourds sont multiples. Elles dépendent du contexte où elles se situent ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. Le rapport technique de l'IUPAC [2], regroupe les différentes définitions, qui existent dans la littérature. Le Tableau 1 résume les différentes définitions.

Tableau 1. Définitions de « métaux lourds »

<p><b>1. Définitions en matière de densité (densité) :</b></p> <p>Les métaux lourds sont des métaux de densité au-dessus de : 4g/cm<sup>3</sup> [3] [4], 4,5g/cm<sup>3</sup> [5], 5,0g/cm<sup>3</sup> [6] [7] [8] [9] [10], 6g/cm<sup>3</sup> [11] [12], 7g/cm<sup>3</sup> [13]</p>
<p><b>2. Définitions en matière de poids atomique :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Métal avec un poids atomique élevé [14] [15], plus grand que le sodium (23) [16]</li><li>▪ Élément métallique avec le poids atomique élevé, et peut endommager des organismes à basse concentration et tend à s'accumuler dans la chaîne alimentaire [17], tels que le mercure, et le cadmium [18], ils persistent dans l'environnement et peuvent s'accumuler dans des tissus végétaux et animaux [19], le terme n'a pas une signification chimique précise [20].</li></ul>
<p><b>3. Définitions en matière de nombre atomique :</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Le bloc rectangulaire d'éléments dans le tableau périodique, a flanqué de titane, hafnium, arsenic, et bismuth à ses 4 coins mais à inclure également le sélénium et le tellure (Te). Les densités s'étendent de 4,5 à 22,5 g/cm<sup>3</sup> [21].</li><li>▪ Tout métal avec un nombre atomique au-delà du calcium (20) [22] [23], mais il n'y a aucun accord général [24].</li><li>▪ Métal avec un nombre atomique entre 21 (scandium) et 92 (uranium) [25].</li><li>▪ Dans la microscopie électronique, le métal du nombre atomique élevé employé pour présenter la densité d'électrons dans un organisme biologique [26].</li></ul>
<p><b>4. Définitions basées sur d'autres propriétés chimiques</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Gamme d'alliages très denses. Les densités s'étendent de 14,5 g/cm<sup>3</sup> pour (76 % de W, 20 % de Cu, Ni de 4 %) à 16,6 g/cm<sup>3</sup> pour (90 % de W, 7 % de Ni, et 3 % de Cu) [27].</li><li>▪ Pb, Zn et métaux alcalins qui réagissent avec les acides gras pour former des savons [28], qui sont utilisés en graisses lubrifiantes, dessiccateurs de peinture, et fongicides [29].</li><li>▪ Métaux qui réagissent aisément avec du dithizone (Zn, Cu, Pb...) [30].</li></ul>
<p><b>5. Définitions sans base claire autre que la toxicité</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ L'élément utilisé généralement en industrie et à un effet toxique aux animaux et aux processus aérobies et anaérobies. Même s'il est ni dense ni entièrement métallique. Inclus ; As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, et le Zn [31], le terme se rapporte également parfois à des composés contenant ces éléments [32].</li></ul>

### I.1.2. Sources et émission des métaux lourds :

Les métaux lourds existent naturellement à de petites quantités, mais avec l'activité humaine et le développement industriel, ses quantités deviennent énormes (Tableau 2). Chaque industrie à ses propres métaux qui sont émit dans l'environnement (Tableau 3, Tableau 4).

Tableau 2. Estimation annuelle globale d'émission atmosphérique des métaux lourds [33]

Métal	Activité humaine (10 <sup>3</sup> tonnes)	de sources naturelles (10 <sup>3</sup> tonnes)	Rapport (humaine/naturelle)
<b>Plomb</b>	2000	6	333
<b>Antimoine</b>	38	1	38
<b>Zinc</b>	840	36	23
<b>Cadmium</b>	6	0,3	20
<b>Cuivre</b>	260	19	14
<b>Sélénium</b>	14	3	5
<b>Arsenic</b>	78	21	4
<b>Nikel</b>	98	28	4
<b>Vanadium</b>	210	65	3
<b>Chrome</b>	94	58	2

Tableau 3. Métaux émissent par chaque industrie [33]; (+)émis (-) non émis

Source	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
minière et traitement des minerais	+	+	-	+	-	+	-	+
Métallurgie	+	+	+	+	+	+	+	+
Industrie chimique	+	+	+	+	+	+	-	+
Industrie des alliages	-	-	-	-	+	-	-	-
Industrie de peinture	-	+	+	-	+	-	-	+
Industrie de verre	+	-	-	-	+	+	-	-
Papeterie	-	-	+	+	+	+	+	-
Tannage du cuire	+	-	+	-	-	+	-	+
Teinture de textile, imprimerie	+	+	-	+	+	+	+	+
Engrais chimique	+	+	+	+	+	+	+	+
Chlore-alkali	+	+	+	-	+	+	-	+
Raffinage de pétrole	+	+	+	+	+	+	-	+
combustion	+	+	+	+	+	+	+	-

Tableau 4. Métaux toxiques dans les effluents industriels [33]

Métal	l'industrie manufacturière
Arsenic	Engrais phosphaté, peinture, et textile
Cadmium	Engrais phosphaté, galvanoplastie, colorant et peinture
Chrome	Placage de métal, tannage, caoutchouc, photographie
Cuivre	Placage, électrique
Plomb	Peinture, Batterie
Nickel	galvanoplastie, fer, Acier
Zinc	Galvanisation, Placage, Fer, Acier
Mercure	Chlore-alkali, chimique, instruments scientifiques

### I.1.3. Normes et réglementations en Algérie :

Les effets néfastes des métaux lourds sur l'environnement et la santé, conduisent les pouvoirs publics à limiter leur émission. Les réglementations changent d'un pays à un autre suivant leurs propres normes.

Les autorités algériennes fixent des limites pour une liste des métaux lourds qu'ils existent dans différents types d'eau ; eau de consommation humaine, rejets industriels, eau d'irrigation, comme montre les tableaux ci-dessous :

Tableau 5. Relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine. [34]

Métal	Valeurs limites (mg/l)
Zinc	5
Cuivre	2
Argent	0,1
Nickel	0,07
Chrome total	0,05
Antimoine	0,02
Arsenic	0,01
Plomb	0,01
Sélénium	0,01
Mercure	0,006
Cadmium	0,003

Tableau 6. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels [35]

<b>Métal</b>	<b>Valeurs limites (mg/l)</b>	<b>Tolérances aux valeurs limites anciennes installations</b>
Zinc total	3	5
Cuivre total	0,5	1
Nickel total	0,5	0,75
Chrome total	0,5	0,75
Plomb total	0,5	0,75
Mercure total	0,01	0,05
Cadmium	0,2	0,25
Etain total	2	2,5

Tableau 7. Spécifications des eaux usées épurées utilisées à des fins d'irrigation [36]

<b>Métal</b>	<b>Valeurs limites (mg/l)</b>
Zinc	10
Cuivre	5
Nickel	2
Chrome	1
Arsenic	2
Plomb	10
Sélénium	0,02
Mercure	0,01
Cadmium	0,05

D'après les tableaux ci-dessus, on remarque que la norme algérienne est tolérante avec les anciennes installations, afin de s'adapter avec les nouveaux procédés du traitement et leurs coûts élevés.

#### I.1.4. Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds :

On nomme traitement toute réduction de la concentration des substances dangereuses dans les débits gazeux ou aqueux avant leurs versions dans l'environnement. Les procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds ainsi que leur efficacité sont détaillés dans le rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques [37] présentés dans le Tableau 8 et Tableau 9.

Tableau 8. Méthodes utilisées pour éliminer les principaux métaux lourds [37]

Les métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic – As Mercure – Hg Plomb –Pb Zinc – Zn Vanadium – V Argent – Ag Nickel – Ni Chrome III – Cr III Chrome VI – Cr VI Cadmium – Cd Cobalt - Co	Coagulation Filtres à sable Filtration charbon actif Pré chloration Electrodialyse Echangeurs d'ions Osmose inverse

Tableau 9. Efficacité des procédés d'élimination des métaux lourds [37]

	Hg	Ag	Pb	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Co	V
Coagulation	*	***	***	***	**	**		-	-	*
Filtres à sables	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeurs d'ions	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**

- : pas d'effet ; \* : peu d'effet ; \*\* : suffisant pour répondre aux normes en vigueur ; \*\*\* : excellent.

Chaque métal à ses propres techniques d'élimination, on remarque que l'adsorption à prouver son effet pour tous les métaux lourds. Pour le chrome qui est le sujet de notre étude, l'échange d'ions et l'adsorption restent les techniques les plus efficaces.

## I.2. Chrome :

### I.2.1. Historique :

L'histoire du chrome remonte à plus de 200 ans. Il a été découvert lors de l'analyse d'un minerai de plomb rouge (crocoïte) de l'Oural, à Beresovsk en Sibérie, à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle par le chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829) [38].

Fourcroy et Abbé René Just Haüy (1743 à 1822) ont suggéré le nom Chrome du mot grec  $\chi\rho\omicron\mu\alpha$  (chroma) qui signifie « couleur » [38]. Les couleurs, rouge du rubis et vert de l'émeraude par exemple sont dûes à la présence du Cr (III) [39].

Le chrome fut utilisé au début du XIX<sup>ème</sup> siècle dans les procédés de pigmentation aux bicarbonates, mis au point par Alphonse Louis Poitevin, pour la photographie. Aujourd'hui, le chrome trouve un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs [40].

### I.2.2. Abondance :

Entre l'univers et la terre l'abondance du chrome est considérablement variée. Dans l'univers, le chrome est de 15ppm par masse, le soleil 20ppm et les météorites 3,4 par mille. La croûte rochers contient une moyenne de 140 ppm de Cr, l'eau de mer contient 0,6 ppb, les fleuves à 1 ppb, et les humains ont 30 ppb de Cr en masse [38].

Les isotopes naturels du Cr sont  $^{50}\text{Cr}$  (4.3 %),  $^{52}\text{Cr}$  (83,8%),  $^{53}\text{Cr}$  (9.6 %), et  $^{54}\text{Cr}$  (2,4 %). Le chrome ne se trouve pas à l'état libre dans la nature [41], il est plutôt trouvé sous forme de complexes avec l'oxygène, le fer ou le plomb, formant des oxydes comme la chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) et la crocité ( $\text{PbCrO}_4$ ) [42]. La chromite, également appelée oxyde de Fe(II) -Cr (III) ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), est le principal minerai de Cr.

### I.2.3. Production :

Industriellement, nous n'exploitons que les minerais renfermant plus de 40% d'oxyde chromique ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). L'Afrique de sud est le premier producteur du chrome dans le monde avec 49% de la production mondiale. Les principaux consommateurs du chrome sont les États-Unis, la Russie, l'Allemagne, le Japon, la France et le Royaume-Uni.

**I.2.4. Propriétés physiques du chrome :**

Le tableau ci-dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques du Chrome.

Tableau 10. Propriétés physique du Chrome [43]

Forme	Dur et ductile
Couleur	Argenté
Odeur	Inodore
Solubilité (à 20°C)	Insoluble dans l'eau.
Numéro atomique	24
Température de fusion	1 875°C
Température d'ébullition	2 482°C
Masse volumique	7,19 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
Conductivité thermique	67 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Enthalpie de fusion	13,8 kJ.mol <sup>-1</sup>
Enthalpie de vaporisation	320 kJ.mol <sup>-1</sup>
Volume atomique	7,23 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
Énergie de première ionisation	156 kcal.g <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup>
Rayon de covalence	1,18 Å
Dureté Mohs (à 20°C)	9,0
Coefficient de dilatation linéique	6,2 x 10 <sup>-6</sup> (20°C)
Résistivité	12,9 μΩ.cm <sup>-1</sup>
Structure cristalline	cubique centrée
Susceptibilité magnétique	3,6 x 10 <sup>-6</sup>
Valences indiquées	2, 3, 6
Masse atomique	51,996

Isotopes naturels	48, 49, 50, 51, 52, 53, 54
Rayon atomique	0,128 nm
Structure électronique	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>5</sup>
<b>État recuit</b>	
Résistance à la traction	103MPa
<b>État dur</b>	
Dureté Vickers	130
Résistance à la traction	689MPa
<b>État polycristallin</b>	
Coefficient de Poisson	0,21
Dureté Vickers	220
Module d'Young	279 GPa
Module de compressibilité	160,2 GPa

### I.2.5. Chimie du chrome :

Le Chrome appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VI.B). Sa configuration électronique est 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>. L'isotope du chrome le plus abondant est le  $^{52}_{24}\text{Cr}$ . Le chrome est extrêmement résistant à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou HNO<sub>3</sub> concentré ou dilué.

### I.2.6. États d'oxydations :

Comme tous les métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences dont les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates) ; l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation, Ce qui limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux mul-

tiples applications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr(VI), est présent dans nombreuses applications industrielles, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome. La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique du chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique.

### **I.2.7. Techniques d'élimination :**

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Les principaux procédés sont :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nanofiltration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexation, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-remédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

### **I.2.8. Toxicité et effet du chrome sur la santé :**

Pour atteindre les bonnes qualités du chrome ; la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion, l'utilisation des grandes quantités du chrome est exigée dans les différents procédés industriels ce qui produit des grandes quantités de déchets chromés dans l'environnement.

Bien que le *Cr(III)* soit un oligoélément essentiel pour les êtres vivants [44], puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [39] [45] [46]. Cependant une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. L'exposition répétée et régulière aux chrome hexavalent peut entraîner des effets néfastes sur la santé et il présente aussi un réel danger pour les écosystèmes.

## 1. Toxicité du chrome :

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le *Cr(VI)* est beaucoup plus toxique que le *Cr(III)*.

L'absorption excessive de *Cr(VI)* peut aussi provoquer des problèmes de santé, tels que des éruptions cutanées et l'anémie et même le cancer ; Un contact avec du chrome contenu dans l'eau, des poussières ou des particules de sol provoque des allergies cutanées [43] [44] [45]. Les dérivés du chrome peuvent conduire à des lésions caractéristiques appelées « pigeonneau » ou « rossignol ». Elles débutent par des fissures douloureuses qui s'accroissent progressivement et deviennent des ulcérations. L'ingestion d'un sel du chrome cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux [44]. Après ingestion, les premiers signes d'une gastroentérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée. Les tests de toxicité effectués, sur différents organismes, ont montré que des concentrations supérieures à 100 mg de *Cr(VI)/Kg* de poids peuvent devenir létales pour l'homme ; une nécrose du foie, une néphrite et la mort [47].

Les risques associés à l'emploi des dérivés chromiques sont apparus en Allemagne en 1930 et aux Etats Unis au début des années 1970 à la suite des inhalations prolongées induisant à des cancers broncho-pulmonaires chez les personnes en contact dans leur vie professionnelle, principalement chez des ouvriers dans les industries de production de dichromate et de fabrication de pigments [45] [48] [49] [50]. En 1978, Adamson et Bowden [51] ont reporté la mort d'une douzaine de personnes après l'application d'un onguent dans lequel le soufre était remplacé par un dérivé hexavalent du chrome.

Les plantes généralement, n'absorbent que du chrome(*III*), puisque c'est un élément essentiel à leur croissance mais lorsque les concentrations dépassent une certaine limite, des conséquences négatives peuvent toujours se produire.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais des concentrations élevées de cet élément, dues aux rejets industriels dans les eaux de surfaces peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point de rejet. Chez les animaux, le chrome peut provoquer des problèmes respiratoires, une capacité plus faible à lutter contre les maladies, des défauts à la naissance et une infertilité ou la formation de tumeurs.

## 2. Effet cancérigène :

Les études réalisées sur les travailleurs des usines de production du ( $CrO_4^-$ ) montrent une association significative entre le cancer et l'inhalation du  $Cr(VI)$ , elles montrent aussi que le  $Cr(III)$  ne développe pas de cancer chez les êtres humains [52].

Les souris exposées à une inhalation chronique par  $Cr(VI)$  développent une tumeur de poumon en exposant à  $4,3 \text{ mg/m}^3$  du  $Cr(VI)$ . Par contre, d'autres tel que les rats, les lapins et les cochons, le cancer ne se développe pas chez eux [52] [53] [54]. Par conséquence, l'effet cancérigène du  $Cr(VI)$  dépend du type d'animaux.

## 3. Effet écologique :

Le chrome n'est pas un métal essentiel pour la croissance des micro-organismes [54]. À notre connaissance, aucune souche bactérienne sauvage ou mutante n'a été décrite comme ayant besoin de chrome pour croître. La présence du métal peut être éventuellement tolérée par les micro-organismes. A de fortes concentrations, le  $Cr(VI)$  a des effets toxiques et mutagènes. 10 à 12 mg de  $Cr(VI)$  par litre peuvent inhiber le développement de bactéries alors que les mêmes concentrations en chrome ( $III$ ) n'ont aucun effet. Le chrome a un effet toxique sur les bactéries saprophytes et nitrifiantes, sur les champignons filamenteux, et sur les algues.

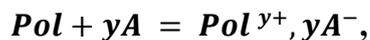
## II. COMPOSITES CONDUCTEURS

### II.1. Polymères conducteurs :

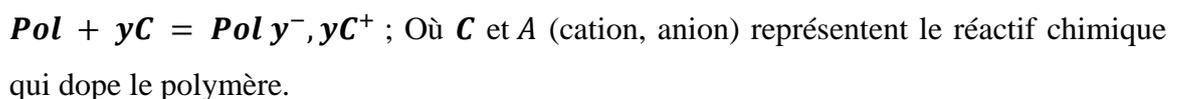
Vers la fin des années 1970, trois scientifiques (A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, Prix Nobel de Chimie en 2000) ont changé l'idée commune qui associe les plastiques aux matériaux isolants par le découvert que le polyacétylène, pouvait être rendu conducteur en l'exposant aux vapeurs d'halogènes [55]. Ce découvert a attiré l'attention des scientifiques sur cette classe de matériaux, appelée polymères intrinsèquement conducteurs (PIC), plastiques conducteurs ou encore nommée « métaux synthétiques » [56]. Ces matériaux combinent les propriétés des polymères organiques tel que : la basse densité, la stabilité environnementale, la résistance à la corrosion et le bas prix de synthèse avec la conductivité des métaux Figure 1. Autres propriétés désirées peuvent atteindre par intervention à l'échelle moléculaire en modifiant le monomère.

La clé de la conductivité de ces polymères réside dans la présence de liaisons doubles conjuguées le long de squelette du polymère (Figure 2). Leur conductivité électrique est appelée intrinsèque parce qu'elle est causée par la présence des éléments à structure moléculaire particulière qui autorisent le mouvement des charges électriques sans ajouter des matériaux conducteurs (métaux, graphite). Généralement, ces polymères sont isolateurs à son état naturel et ils deviennent conducteurs seulement après introduction des accepteurs/donneurs d'électron par le procédé de dopage. Le terme dopage dans ce cas est différent à celui utilisé dans le domaine des semi-conducteurs inorganiques, la différence réside dans la quantité de dopant, qui peut aller dans quelques cas jusqu'à 50% de la masse totale de polymère conducteur. Le dopant interagit avec le polymère par l'oxydé ou le réduit et il ne participe pas directement au mécanisme du transport de charges.

- Le dopage de type p correspond à une oxydation du système  $\pi$ , c'est-à-dire que le retrait d'électrons est accompagné par une transformation des chaînes en poly-cations :



- Le dopage de type n consiste à la réduction du polymère neutre, en le transformant en poly-anion, avec l'insertion de cations provenant du dopant ;



Le polymère peut se doper avec différentes méthodes, telles que les techniques de dopage chimiques et électrochimiques qui restent les plus utilisées [57].

L'instabilité de polyacétylène mène à la découverte d'autres polymères conducteurs, tels que ; le polypyrrole, les polythiophènes, le polyphénylène, le polyphénylènevinylène, et la polyaniline... qui présentent l'avantage d'être chimiquement plus stable que le polyacétylène au contact de l'air [58] [59]. Parmi tous ces polymères conducteurs, la polyaniline (PANI) est maintenant classée comme matériau novateur à cause de ses applications technologiques potentielles et son coût de synthèse bas [60].

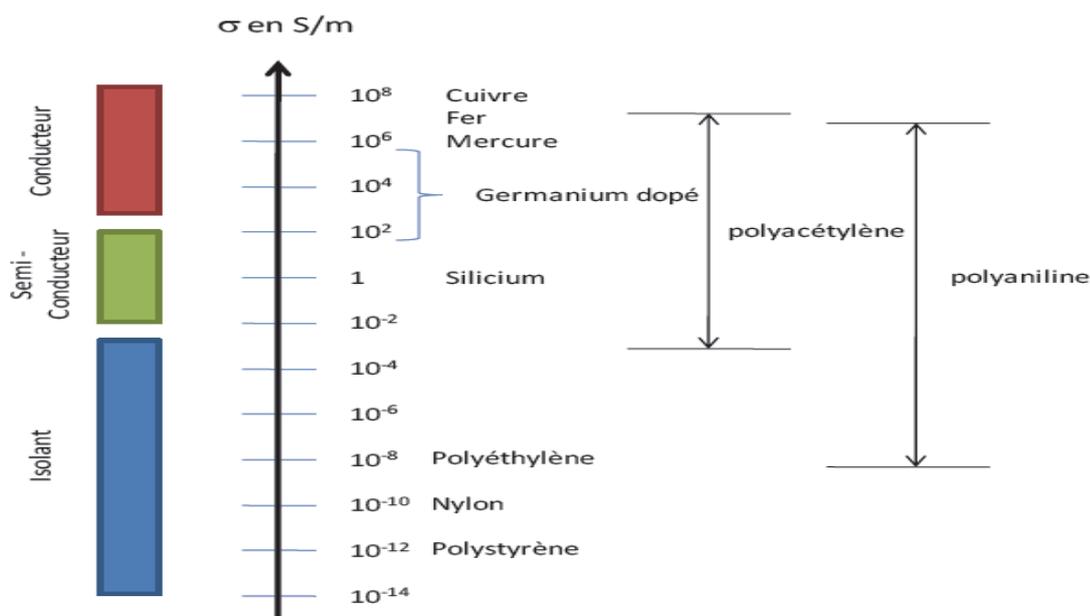


Figure 1. Échelle de conductivité des matériaux - comparaison des polymères conducteurs intrinsèque avec des matériaux inorganiques [61].

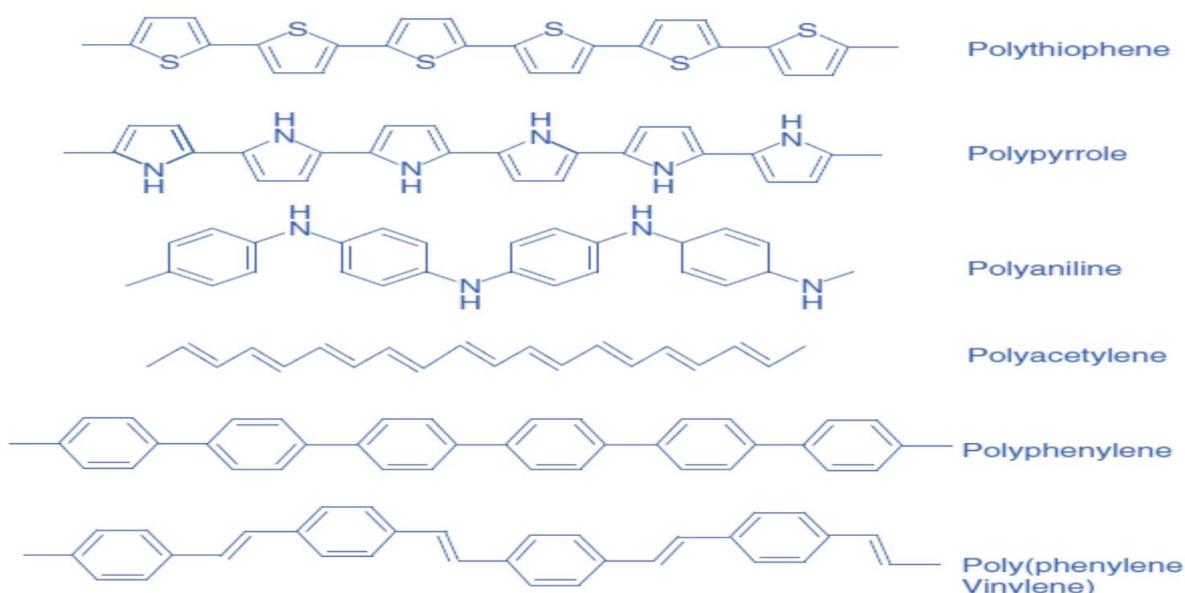


Figure 2. Structure chimique de quelques polymères conjugués [62]

## II.2. Polyaniline :

La polyaniline a été examinée de façon extensive pour plus de 100 ans, elle a attiré l'attention comme matériau conducteur. Les premiers qui ont fourni une description complète et détaillée de ce produit qui était précédemment connu comme « l'aniline noir » sont Green et Woodhead [63]. Les découvertes postérieures sur la polyaniline ont traité sa conductivité électrique et d'autres propriétés comme l'activité redox électrochimique, dopage/dédopage réversible, electrochromism [64].

Plus que l'aniline est un monomère de bon marché, la PANI présente quelques spécificités ; une excellente conductivité [65], elle peut être synthétisé facilement par des processus d'oxydation électrochimiques ou chimiques et elle montre une sensibilité particulière à l'activité de protons de son environnement [66].

### II.2.1. Structure de polyaniline

Green et Woodhead [63] [67], sont les premiers qui ont découvert que la PANI est une chaîne de molécules d'aniline (Figure 3) couplé tête-à-queue à la position *para* du noyau aromatique. Ils ont proposé une structure octamérique linéaire pour la PANI. La PANI est constitué d'unités amines ( $-NH-$ ) et imines ( $=N-$ ), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phéniliques sur la longueur de la chaîne [67] [68] (Figure 4).

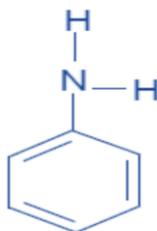


Figure 3. Molécule d'aniline



Figure 4. Formule générale pour différentes formes de base de polyaniline.

La diversité des propriétés physicochimiques de la PANI est due au groupe  $-NH-$ . La différence dans la composition d'amine et d'imine de la PANI génère plusieurs états d'oxydation de ce matériau ; de l'état complètement réduit « Leucoéméraldine » à l'état complètement oxydé « Pernigraniline » (Figure 5). On peut passer d'un état de PANI à l'autre par des méthodes simples de réduction. Parmi toutes états d'oxydation, l'éméraldine oxydé à 50% (50% de motifs réduits

benzène, diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine) est la forme la plus stable de la PANI. Sous sa forme émeraude base, la PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV par Vignolo et al [69], valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2,0 eV [70].

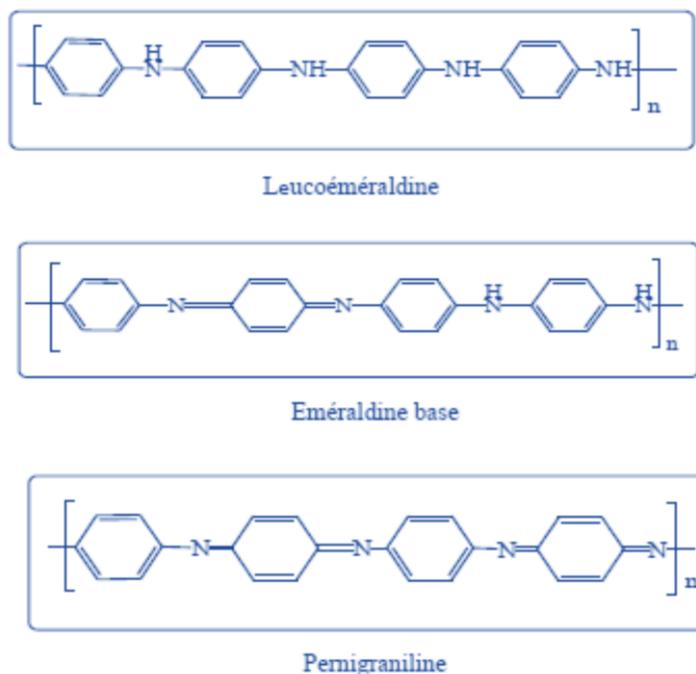


Figure 5. Les principales formes de la polyaniline.

### II.2.2. Dopage de polyaniline par les acides :

Généralement, le dopage des polymères conducteurs se fait par oxydation partielle ou par réduction partielle du système  $\pi$  du polymère. Il provoque l'augmentation ou la diminution de nombre des électrons associés au polymère [57]. L'unicité de la PANI réside dans la sensibilité de son état émeraude au pH du milieu ; où l'émeraude base (EB) peut être dopée et devenir émeraude sel (ES) conducteur sans changer le nombre total des électrons associés à la PANI, seules les orbitales de ces électrons sont modifiées [65]. Le dopage protonique de type p offre la possibilité de doper et de dédoper la PANI d'une manière continue par un stimulus extérieur tel que le pH.

Le dopage s'effectue par simple protonation des groupes  $-NH$  par des acides protoniques minéraux ou organiques (Figure.6). Le procédé de dopage par les acides augmente la conductivité huit fois. Les charges positives accumulées dans le squelette de la PANI durant la protonation sont neutralisées par les charges négatives des contre ions du dopant. La protonation est accompagnée aussi par un changement de la structure électronique, la cristallinité et la solubilité [65]. Le

degré de protonation et la conductivité résultante sont contrôlés par le pH de la solution d'acide dopant. Les acides inorganiques tels que HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sont les plus utilisés, mais généralement la PANI produite est complètement insoluble. En effet, un grand nombre d'acides peut être utilisé, certains de ces acides, en plus d'être dopants, ils peuvent jouer le rôle d'un plastifiant ou d'un agent de solubilisation de la polyaniline dans les solvants usuels.

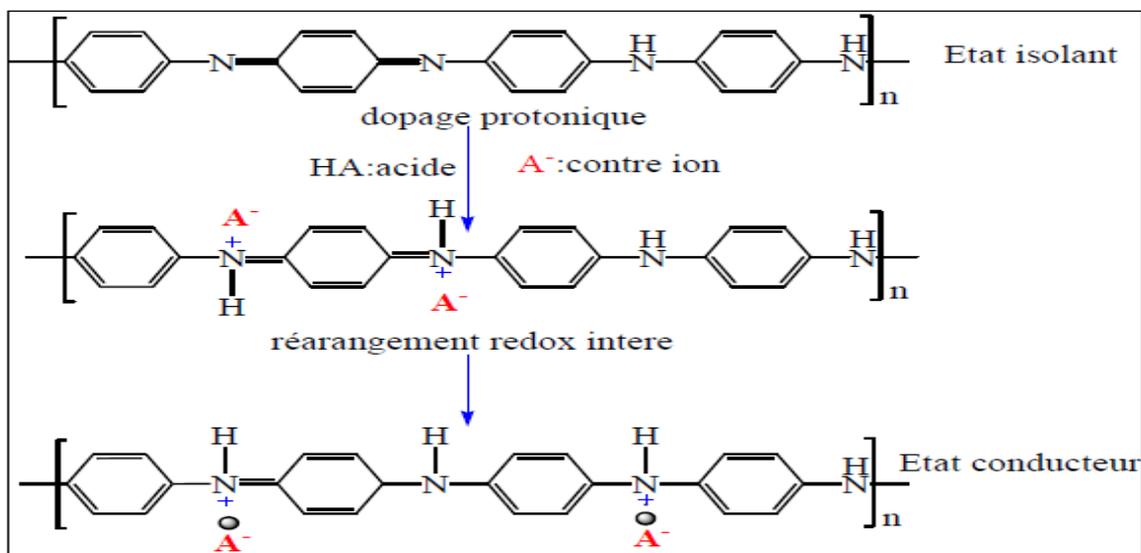


Figure.6. Dopage protonique de la polyaniline émeraude base [71]

### II.2.3. Synthèse de polyaniline :

Généralement, il y a trois méthodes principales pour synthétiser la polyaniline ; synthèse chimique, électrochimique et enzymatique.

#### 1. Synthèse chimique :

La PANI-ES est obtenue facilement comme poudre noire-verte par polymérisation de l'aniline en milieu aqueux, en présence d'agent oxydant tel que le persulfate d'ammonium, l'eau oxygénée et le dichromate de potassium [72]. Le principal avantage de la synthèse chimique, outre sa facilité de mise en œuvre, est l'obtention d'un bon rendement en PANI. La réaction prend cours en milieu acide (pH compris entre 0-2), et la concentration du monomère utilisé varie entre 0,01 et 1M. Généralement, une équivalence stœchiométrique en oxydant est nécessaire pour éviter la dégradation du polymère [72]. La polymérisation oxydative par voie chimique se fait à basse température (-15 jusqu'à 5 °C) dans le but d'obtenir une PANI à haut poids moléculaire [73]. Parmi les inconvénients de cette méthode, l'utilisation d'un excès de l'oxydant et un milieu fortement acide donnent naissance à des produits essentiellement inutilisables [72].

D'autres méthodes chimiques peuvent être utilisées telles que ; la polymérisation par émulsion, la polymérisation par dispersion et la polymérisation photo-induite de l'aniline.

## 2. Synthèse électrochimique :

L'oxydation anodique de l'aniline est généralement effectuée sur anode métallique, le plus souvent est le platine, il permet d'avoir un polymère propre et avec un ordre élevé sous la forme d'un film très mince. Cette méthode offre aussi l'opportunité de réaliser des études spectroscopiques in situ et même de déterminer des niveaux de dopage à différents potentiels en utilisant une microbalance à Cristal en quartz. La polymérisation de la PANI se déroule dans une cellule à un seul compartiment contient une solution aqueuse acide d'aniline, utilisant soit la méthode galvanostatique où la densité de courant maximale utilisée ne dépasse pas généralement  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ , ou la méthode potentiostatique. Dans le dernier cas, le potentiel est peut-être fixé ( $E/E_{ECS}=0,7 - 1,2\text{V}$ ) ou cyclique dans l'intervalle de ( $E/E_{ECS}= - 0,2$  à  $0,7-1,2$ ) et cela donne une PANI plus homogène.

Malheureusement, la surface des dépôts est limitée par la taille des électrodes, et en plus il est impossible d'avoir des matériaux sous forme de fibre [73]. La méthode électrochimique est désirable pour l'enrobage et la préparation des films.

## 3. Synthèse enzymatique :

Dans ce cas, la peroxydase de raifort et le peroxyde d'hydrogène sont utilisés comme catalyseurs [74] [75]. Premièrement, l'initiateur est oxydé par le peroxyde d'hydrogène donnant un réactif intermédiaire, ce dernier est capable d'oxyder l'aniline et initier sa polymérisation. L'addition de polystyrène sulfoné [76], d'acide polyvinyle phosphorique [77] ou d'autres matrices dans le milieu réactionnel, favorise un couplage para et mène à une polyaniline ayant une chaîne de meilleur régularité et de masse moléculaire plus élevée par rapport à la polyaniline obtenue sous matrice résine, dans le fait que la réaction a lieu dans des conditions douces, avec un pH proche de 4. Néanmoins, la polyaniline obtenue par préparation enzymatique une fois que dopée montre une conductivité plus faible que la polyaniline dopée obtenue par polymérisation chimique à des températures inférieures à zéro [78].

### II.2.4. Mécanisme de polymérisation :

Le mécanisme et la cinétique de la formation de la PANI ont été étudiés extensivement pour identifier les intermédiaires. Ces études sont essentielles pour définir la relation entre les réactions possibles et les propriétés de la PANI produite [79] [80]. Les informations concernant le mécanisme de formation de la PANI sont collectées à l'aide des techniques de synthèse électrochimiques. Les mécanismes proposés par les auteurs dépendent du protocole de synthèse de la PANI.

L'étape la plus acceptée dans le mécanisme de cette réaction est la formation d'un radical cationique stabilisé par résonance (Figure 7). Mohilner et ses collègues [81] sont les premiers qui trouvent que dans un milieu de  $H_2SO_4$  (pH=2-5), l'oxydation d'aniline est une succession des réactions rapides électrochimique-chimique-électrochimique (ECE). Les chaînes couplées en position para sont majoritaires, Il y a aussi des chaînes couplées en ortho mais avec faible rendement [66]. Avec l'analyse par voltamétrie cyclique à grande vitesse, Yang et Bard [82] ont déduit qu'un dimère (p-aminodiphénylamine) se forme comme premier produit intermédiaire (Figure.8). Les prochaines étapes de la polymérisation de p-aminodiphénylamine sont rapides. Mohilner et al [66] ont proposé la formation d'un tétramère, puis un octamère, jusqu'au prendre la structure finale du polymère ; par exemple l'éméraldine. Le mécanisme de polymérisation est auto-catalytique parce que l'électro-oxydation des oligomères commence à potentiel positif par rapport au monomère d'aniline. L'effet auto-catalytique est observé seulement dans un milieu aqueux d'acidité considérable.

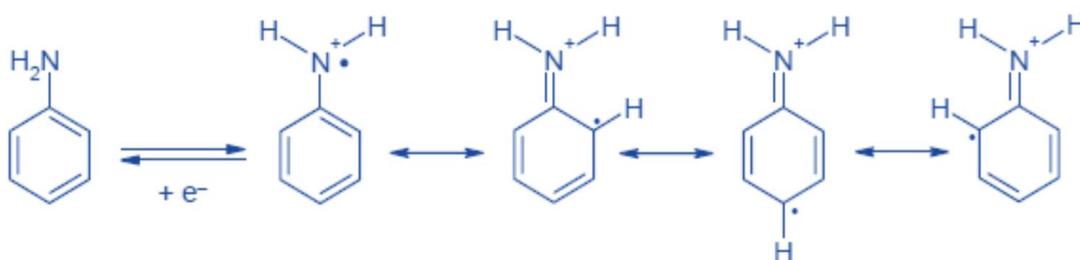


Figure 7. Formation du radical cationique et sa résonance

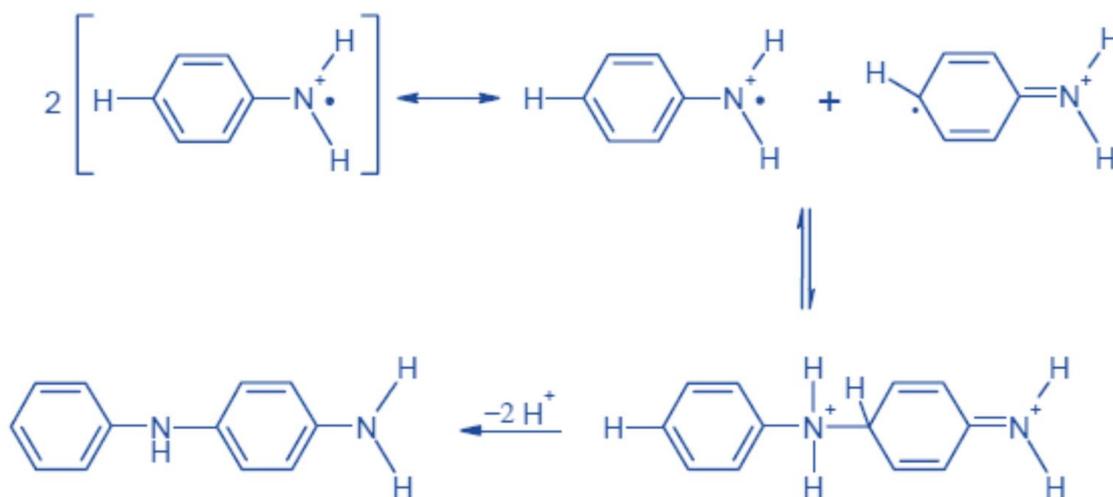


Figure.8. Formation de p-aminodiphénylamine à partir des radicaux

### II.2.5. Mécanisme de conductivité :

La conductivité électrique des polymères conducteurs dopés peut être modifiée jusqu'à l'état métallique. Le transport des charges dans ces polymères a été étudié, mais il reste encore mal compris [83]. La conjugaison résultante de l'instauration chimique de l'atome de carbone dans les polymères conducteurs est la cause principale du transport de charges. La présence d'états électroniques localisés des énergies inférieures à la largeur de la bande résultante en raison des changements dans l'ordre de liaison locale ont conduit à la possibilité de nouveaux types de phénomène de conduction de charges dans ces polymères conjugués [83]. Tous les polymères conducteurs présentent des défauts topologiques intrinsèques qui sont introduits lors de la polymérisation et leurs états fondamentaux sont non-dégénérés. L'enlèvement d'une charge à partir de la bande de valence génère un cation radicalaire dont l'énergie se situe dans la largeur de la bande interdite.

En physique de l'état solide, un tel cation radical qui est partiellement délocalisé sur certains segments de polymère est appelé un « petit polaron ». Il se stabilise en polarisant le milieu autour de lui et d'où son nom. La Formation du polaron est associée à la distorsion de la maille et la présence de deux états électroniques localisés dans l'espace après le modèle proposé par Brazovski-Kirova [83], la formation d'un polaron conduit à la possibilité de trois nouvelles transitions optiques.

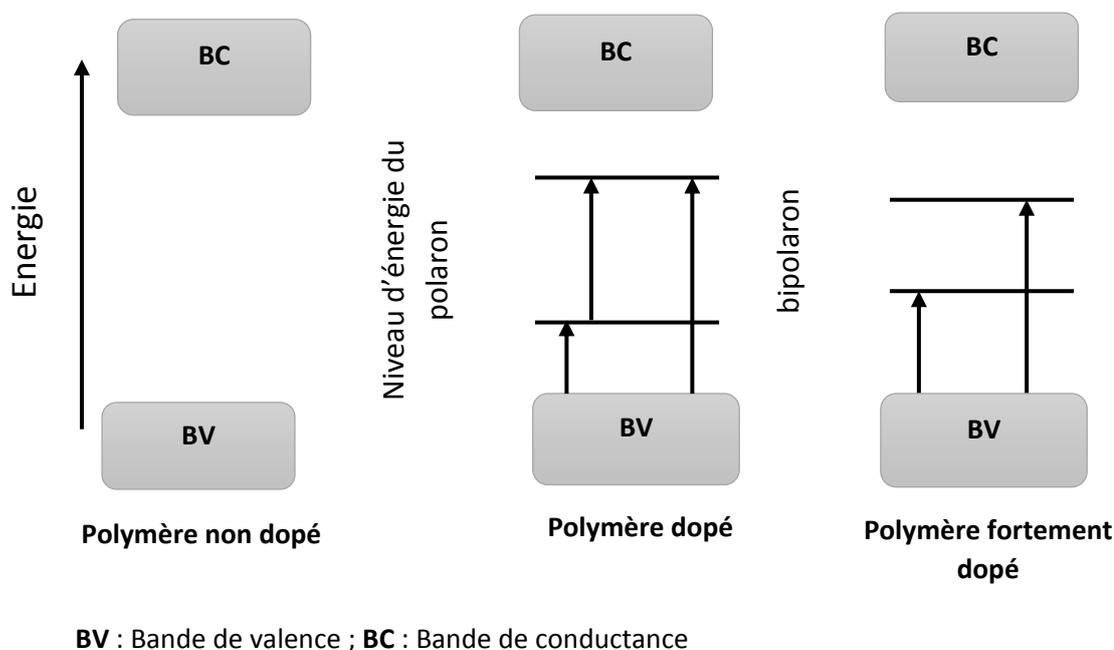


Figure 9. Illustration des niveaux de transitions du polaron et du bipolaron

Quand un second électron est retiré du système, il peut provenir soit d'un segment différent de la chaîne du polymère de créer un autre polaron, ou à partir du premier polaron pour générer un dication qui, en physique de l'état solide, il est considéré comme un bipolaron (Figure 9). Un bipolaron est également associé à une déformation structurelle et les deux charges ne sont pas indépendantes, mais agissent comme une paire. L'application d'un champ électrique externe met à la fois le polaron et le bipolaron mobile via le réarrangement de conjugaison.

Dans le cas de la PANI, les espèces chargées sont formées au cours de la protonation du polymère, qui sont par la suite responsables de l'augmentation de la conductivité. Plusieurs autres mécanismes sont également proposés pour la conductivité de la PANI [84]. Salaneck et ses collègues [84] [85], en basant sur les études de l'effet de la température sur la conductivité, ont proposé des modèles unidimensionnels et tridimensionnels.

### II.2.6. Mesure de la conductivité électrique :

La conductivité électrique est un paramètre très important pour la conception des électrodes. La conductivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus.

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la conductivité électrique des polymères conducteurs, qui sont généralement des méthodes indirectes, parce qu'il n'existe pas un dispositif qui donne une valeur directe de la conductivité.

#### 1. Méthode Ohm-métrique :

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est obtenue par la mesure de la résistance transversale (R). Les échantillons sont placés entre deux électrodes en cuivre reliées à un Ohmmètre.

La résistance transversale est ensuite convertie en résistivité volumique à l'aide de l'équation suivante [86] :

$$\rho = R \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{t} \quad (1)$$

Avec :

$\rho$  : La résistivité volumique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )       $r$  : Le rayon de l'échantillon (cm)

R : La résistance transversale ( $\Omega$ )       $t$  : L'épaisseur de l'échantillon (cm)

La conductivité électrique ( $\sigma$ ), n'est que l'inverse de la résistivité volumique.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2)$$

## 2. Méthode de Van der Pauw :

Dans certains cas (notamment pour des géométries arbitraires), nous utilisons la technique Van der Pauw [87], qui permet de mesurer la résistivité d'un échantillon plat, de forme quelconque.

Trois conditions sont cependant nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode :

- Échantillon plat et uniforme ; La résistivité de chaque moitié de l'échantillon ne doivent pas différer de plus de 10 % pour que le matériau soit considéré homogène [88].
- Contacts ponctuels, ohmiques et situés à la périphérie de l'échantillon, avec un espacement très grand par rapport à la dimension de ces contacts.
- Échantillon connexe, c'est-à-dire sans trous isolés.

## 3. Méthode des quatre pointes :

Dans cette méthode non destructive on injecte le courant en deux points (a, d) (Figure 10) et on mesure la tension entre deux autres points distincts (b et c). Les pointes sont placées au centre de l'échantillon et écartées les unes des autres d'une distance  $s$ . Étant donné que la mesure de la tension est ainsi découplée de l'injection du courant, l'effet de la résistance de contact est éliminé (l'appareil de mesure de tension ayant une impédance d'entrée très grande).

Considérons les quatre pointes alignées et espacées de  $s$ . Entre un point d'abscisse  $x$  et un point d'abscisse  $x+dx$  (Figure 10), l'élément de résistance  $dR$  est donné par :

$$dR = \rho \frac{dx}{S} \quad (3)$$

$$R = \int_s^{2s} dR = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{S} \quad (4)$$

Où  $S$  est la surface

Selon la géométrie de l'échantillon on distingue deux cas :

- Le cas d'un échantillon « mince », c'est-à-dire avec une épaisseur  $t$  plus petite que l'écartement  $s$  entre les pointes, les équipotentielles sont cylindriques et la résistance totale entre les deux pointes internes est donnée par :

$$R = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{\pi \cdot x \cdot t} = \frac{\rho}{\pi \cdot t} \ln 2 \quad (5)$$

D'où la résistivité :

$$\rho = 4,53. t. R = 4,53. t. \frac{V}{I} \quad (6)$$

- Le cas d'un échantillon « épais », c'est-à-dire avec une épaisseur  $t$  plus grande que l'écartement  $s$  entre les pointes, les équipotentielles sont des sphères et la résistance totale entre les deux pointes internes est donnée par :

$$R = \rho \int_s^{2s} \frac{dx}{\pi.x^2} = \frac{\rho}{2.\pi.s} \quad (7)$$

Ainsi la résistivité est donnée par :

$$\rho = 2\pi. s. R = 2. \pi. s. \frac{V}{I} \quad (8)$$

On peut pondérer ces deux expressions de la résistivité par un facteur correctif, qui tient compte des variations de l'épaisseur d'échantillon, des dimensions latérales de l'échantillon, du placement des pointes loin du centre. Ce facteur peut être déterminé de façon empirique et nécessite une procédure de calibration.

Pour utiliser cette méthode dans le cas des polymères conducteurs en poudre (cas de la PANI), nous préparons des pastilles de 13 mm de diamètre et de 0,5 mm à 1 mm d'épaisseur. Nous sommes donc dans le cas de couches minces.

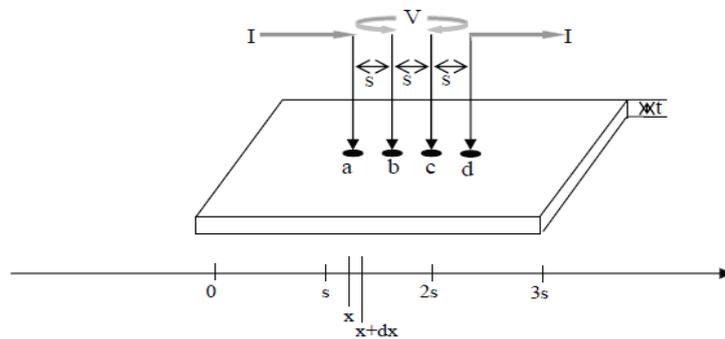


Figure 10. Principe de la détermination de la résistivité par la méthode des quatre pointes

### II.3. Grignons d'olive

L'olivier est un arbre au tronc tortueux et noueux qui s'adapte aux sols pentus et caillouteux. Il produit chaque année dès l'âge de quatre (04) ans. Il peut atteindre 10 mètres de hauteur et devenir plusieurs fois centenaire.

L'Olivier est l'un des premiers arbres cultivés [89]. Ses premières traces remontent à 6000 ans avant J.C en Palestine, en Syrie et en Phénicie [90]. Son histoire se confond avec celle du bassin méditerranéen. Cette culture a connue ensuite un fort développement en Grèce puis une extension dans tout le bassin méditerranéen grâce aux romains qui développèrent la culture de l'olivier et le commerce de l'huile [91].

Il existe de nombreuses variétés d'olive ; le Chemlal, et la Siguoise .... Les olives noires et vertes ne sont pas nécessairement de variétés différentes mais ils peuvent correspondre à différents stades de maturité du fruit. L'olive est verte au départ devient violette puis noire à sa maturité, plus elle est mûre, plus elle est gorgée d'huile.

#### II.3.1. Composition chimique des olives :

L'olive est composé de plusieurs parties (Figure 11), dont 3 sont principales et de composition différente (Tableau 11).

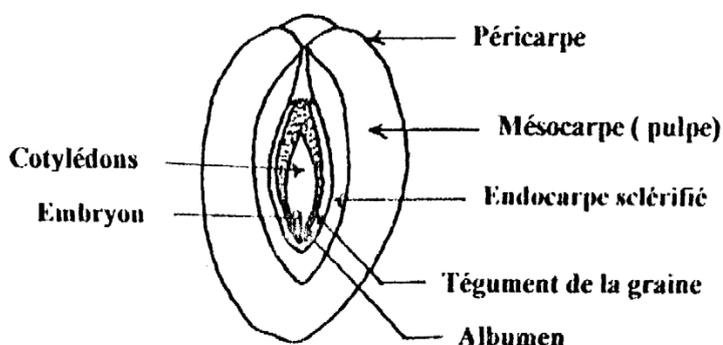


Figure 11. Coupe schématique du fruit de l'olivier

Tableau 11. Composition chimique des composants de l'olive mûre [92]

Constitution	Matière azotée totale	Matière grasse	Cellulose brute	Matière minérale	Extractif non azoté
<b>Partie</b>					
<b>Epicarpe</b>	9,8	3,4	2,4	1,6	82,8
<b>Mésocarpe</b>	9,6	51,8	12,0	2,3	24,2
<b>Endocarpe (noyau et amande)</b>	1,2	0,8	74,0	1,2	22,7

Il est clair que la partie la plus riche en huile est le mésocarpe (ou pulpe) et celle plus riche en cellulose brute est l'endocarpe (ou noyau).

### **II.3.2. Les grignons d'olive et les principaux sous-produits :**

Il est important de définir les différents sous-produits de l'olive car il existe une certaine confusion dans les publications qui ne permet pas toujours d'identifier clairement de quel sous-produit il s'agit. L'on distinguera donc :

- **Les feuilles collectées à l'huilière :**

Ce sont des feuilles obtenues après le lavage et le nettoyage des olives à l'entrée de l'huilière.

- **Le grignon d'olive :**

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière. Ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

- **Le grignon partiellement dénoyauté :**

Résulte de la séparation partielle du noyau et de la pulpe par tamisage ou ventilation.

- **Le grignon épuisé :**

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.

- **La pulpe d'olive :**

C'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe préalablement à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60%) et sa conservation est très difficile.

- **La margine :**

C'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage.

### **II.3.3. Estimation des quantités de sous-produits obtenus :**

Ces quantités peuvent varier selon la période de fabrication. Les valeurs estimées moyennes sont résumées dans le Tableau 12. En adoptant la valeur moyenne de 35% pour le pourcentage de grignon brut par rapport aux olives traitées on peut estimer la production mondiale de grignon brut à environ 2.900.000 tonnes.

Tableau 12. Mode d'obtention des différents types de grignons et composition physique [93]

Procédé	Sous-produits	quantité	Composition physique (%)
Pressage	Olive	100 kg	Eau : 48.6 Huile : 27 Noyaux secs : 14.1 Amandons : 1.3 Mésocarpes+épicarpe : 9
Extraction par solvant	Grignon brut	33Kg (*) (33%)	Eau : 24.3 Huile : 9.1 Noyaux secs : 42.4 Amandons : 3 Mésocarpes+épicarpe : 21.2
Tamisage- ventilation	Grignon tamisé	16.7 Kg (**)	Eau : 37.7 Huile : 16.8 Noyaux secs : - Amandons : 5.6 Mésocarpes+épicarpe : 39.9
	Grignon tamisé épuisé	7.41 (***) (44%)	Eau : 4.5 Huile : 4.2 Noyaux secs : - Amandons : 11.1 Mésocarpes+épicarpe : 80.2

(\*) une partie du mésocarpe et de l'épicarpe sont perdus dans les margines.

(\*\*) il ya environ 5% de pertes au tararage sous forme de poussière.

(\*\*\*) A la sortie de l'extraction, le grignon contient environ 17% d'eau et est déshydraté de nouveau.

NB : lorsque les grignons bruts sont épuisés sans être dénoyautés les grignons épuisés représentent alors environ 77% des grignons bruts et ont la composition suivante :- eau : 15% -huile : 4% -coques : 55% -pulpe : 26%

#### II.3.4. Les grignons d'olives :

##### ▪ Caractéristiques physiques :

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favori leur altération rapide.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction.

- **Caractéristiques chimiques**

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux, les grignons bruts sont pauvres en matière azotée et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente relativement les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute (Tableau 13). La pulpe du fait de la séparation totale du noyau avant pression, a la valeur la plus faible en cellulose brute.

Tableau 13. Composition chimiques des différents types de grignon [93]

Type	Matières sèches	% de matière sèche			
		Matières minérales	Matières Azotées totales	Cellulose brute	Matières grasses
Grignon brut	75 – 80	3 – 5	5 – 10	35 – 50	8 – 15
Gr. Gras partiellement dénoyauté	80 – 95	6 – 7	9 – 12	20 – 30	15 – 30
Gr. Epuisé	85 – 90	7 – 10	8 – 10	35 – 40	4 – 6
Gr. Epuisé partiellement dénoyauté	85 – 90	6 – 8	9 – 14	15 – 35	4 – 6
Pulpe grasse	35 – 40	5 – 8	9 – 13	16 – 25	26 – 33

#### II.4. Préparation des composites conducteurs :

Généralement, pour préparer des composites conducteurs, les auteurs utilisent deux techniques de synthèse [94]:

- Préparation de la PANI en présence de la matrice
- Préparation de la PANI puis on le mélange avec la matrice dans un solvant.

Dans notre travail, on a choisi d'évaluer une méthode de chaque technique ; la méthode de polymérisation directe sur la surface du matériau (Grignon d'olive), et la méthode en solution (tétrahydrofurane-THF).

Pour comprendre le principe des deux techniques, ainsi que leurs avantages, on va présenter quelques travaux réalisés

- **Travaux de P. Bobera et al [95]:**

Les auteurs ont étudié l'effet de l'intercalation du chlorhydrate d'aniline sur la conductivité des composites de la PANI-montmorillonite (MMT). Ils ont préparé les composites de deux façons :

- a. Par polymérisation surfacique du chlorhydrate d'aniline oxydé avec persulfate d'ammonium (APS) dans des suspensions aqueuses de MMT.
- b. Ils ont ajouté un temps d'intercalation de chlorhydrate d'aniline dans la montmorillonite, suivi par l'oxydation avec APS.

Ces produits ont été analysés par MET, DRX, ATG, IRTF et spectroscopies Raman. La formation de coloration rouge après interaction de MMT avec l'aniline est discutée. La conductivité des composites PANI-MMT est proportionnelle au contenu de PANI, elle atteint son maximum à 50-60% massique puis elle se stabilise. L'intercalation d'aniline dans MMT avant la polymérisation n'a pas d'effet marqué sur la conductivité des composites résultantes, qui a été déterminée principalement par la PANI présente aux surfaces des particules de MMT

- **Préparation du composite cellulose/polyaniline conducteur par Z.I. Mo et al [96] :**

Une série de composites conducteurs cellulose/polyaniline a été synthétisé par oxydation chimique de l'aniline sur la surface de la cellulose native (poudre) activée par différents acides. La structure chimique et la morphologie des composites ont été examinées par l'analyse IRTF, MET, ATG.

Ils ont trouvé que :

- Les composites préparés en utilisant les acides dibasiques sont plus conducteurs que les composites préparés en utilisant les acides monobasiques.
- L'augmentation du temps d'activation augmente la quantité de PANI, mais la conductivité présente un seuil, cette diminution est causée par l'agrégation de particules PANI.
- La conductivité électrique augmente avec l'augmentation de la quantité d'aniline, et elle atteint un maximum.
- La cellulose est activée par les acides et cela conduit à l'amélioration de l'accessibilité et la réactivité des groupes  $O - H$ .
- Les composites ont été très stables par rapport à la cellulose pure.

Ce travail a fourni une méthode facile pour synthétiser un composite de cellulose/polyaniline conducteurs ayant une excellente conductivité.

▪ **Travail réalisé par Shantala D Patil et al**

Dans ce travail les auteurs ont synthétisé un composite de polyaniline/ $Co_3O_4$  afin d'étudier les propriétés diélectriques et de transport. Après l'ajout de l'oxyde de cobalt à une solution acide d'aniline, le persulfate d'ammonium est versé goutte à goutte en gardant la température entre 0-5°C pendant 2 à 6 heures. Le précipité est récupéré par filtration sous vide. Puis, laver avec l'eau distillée et finalement, sécher pendant 24h jusqu'au poids constant.

Pour étudier la conductivité et les propriétés diélectriques, le composite est mis entre électrodes d'argent.

▪ **Travail réalisé par M.A. Soto-Oviedo et al [97] :**

Le but de ce travail est de préparer des composites avec des bonnes propriétés thermiques, mécaniques, électriques, et qui absorbent les radiations micro. Pour cela, ils divisent ce travail en deux étapes :

Dans la première étape, ils ont préparé une poudre de nanocomposite de PANI-DBSA/argile organique par polymérisation en émulsion. 12g, d'argile organique sont ajoutés à 350 ml d'eau distillée sous agitation à 80°C pendant 3h pour produire une fine dispersion aqueuse. Ajouter à cette dispersion l'aniline et le DBSA dont le rapport molaire Ani : DBSA=1 :3 et l'éthanol (140ml) et agiter encore 3h, puis refroidir à 0°C. Ajouter la solution aqueuse de persulfate d'ammonium goutte à goutte pour déclencher la polymérisation (Ani : persulfate=1 :1,5). La polymérisation est effectuée à 0°C durant la nuit. Le composite est récupéré par filtration, lavé

avec éthanol : eau (rapport volumique 2 :5), puis séché à 40°C pour 72h et enfin broyé dans un mortier.

Dans la deuxième étape, ils préparent un composite de PANI-DBSA/argile organique-EPDM. Ce composite est préparé par assemblage mécanique (Compression à 150°C et 2MPa pour 5min). Après caractérisation par Keithley617 (conductivité électrique), diffraction X, ATG, essais mécaniques, les résultats indiquent que la PANI-DBSA/argile organique-EPDM est un bon absorbant des ondes radar avec bonnes propriétés mécaniques et thermiques, par rapport au PANI-DBSA/argile organique.

### III. ELECTROSORPTION

En général, l'électrosorption se définit comme un courant ou un potentiel de polarisation, qui induit le phénomène d'adsorption sur la surface chargée des électrodes [98]. En effet, quand un champ électrostatique externe est appliqué entre deux électrodes immergées dans un électrolyte aqueux, les ions sont attirés sur l'électrode de charge opposée [99], conduisant à un phénomène de séparation de charge à l'interface (Figure 12). Ceci correspond à la formation de la double couche électrique au voisinage des électrodes. Quand le champ électrique se disparaît, la charge de l'électrode est compensée par les contres ions de l'électrolyte proches de l'interface chargée [99]. De manière générale, on distinguera deux types d'effets : les effets capacitifs et les effets de pH occasionnés par l'électrolyse de l'eau [100].

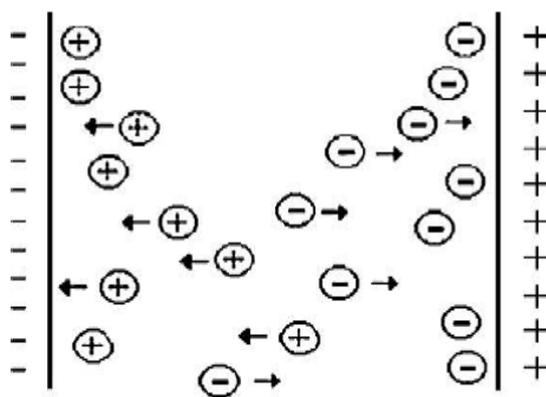


Figure 12. Principe d'électrosorption [101]

#### III.1. Historique :

Historiquement, les premiers travaux de l'électrosorption sont présentés par Graham, qui réalisa une étude à potentiel contrôlé sur le n-octane en 1946 [102].

Au début l'électrosorption est appliquée pour la désalinisation de l'eau à faible teneur en sel ou autrement dit le piégeage des alcalins. Le premier procédé de piégeage du chlorure de sodium est développé par Evans, c'est un procédé à trois électrodes, comportant une contre électrode d'argent et une électrode de travail constituée d'une pâte de carbone actif [103]. Puis, les systèmes deviennent plus simples, où deux électrodes en carbone actif servent d'électrodes positives et négatives et permettent de piéger les ions  $\text{Na}^+$  par effet électrostatique [104].

### III.2. Étude critique des travaux réalisés :

Peu d'expérimentation ont été réalisées sur l'électrosorption de manière générale. Généralement, l'électrosorption est réalisée sur des électrodes du charbon actif (avec ses différentes formes). Afin d'évaluer les travaux existants, on va exposer les différents travaux quel que soit l'électrode utilisé ou la substance adsorbée, mais en concentrant plus sur les travaux qui étudient l'électrosorption du Chrome (VI).

#### 1. Farmer et al. (1997) [105]:

Afin de voir une eau moins toxique, les auteurs ont développé un procédé de séparation électrique régénérable pour éliminer les ions indésirables de chrome. Ils ont préparé une cellule électrochimique à 12 plateaux de double face de carbone, une face joue le rôle de la cathode et l'autre de l'anode.

L'électrosorption du chrome est étudiée en deux systèmes :

- Un flux d'eau à traiter (100 ml/min) est passé entre électrodes, qui sont polarisées graduellement (de +0,0V à +1,2V) et l'électrosorption est étudiée pendant 250h. Ils ont trouvé que durant les premiers 28h, la concentration du chrome diminue de 35ppb à 7ppb, puis elle augmente un peu mais reste toujours au-dessous de la valeur normale (11ppb). La concentration du Cr(VI) devient inacceptable après 50h d'opération, elle arrive à 30ppb après 250h. La régénération se fait en 3 étapes successives pendant 400h : (a) décharge de la cellule 0V ; (b) polarisation inversée à -1,2V ; (c) décharge de la cellule à 0V. Ils trouvent comme résultat que 144g (1,36m<sup>2</sup>) d'électrodes régénérables peuvent traiter 300 l d'eau dans 50h.
- Une électrosorption dans un bain a été réalisée ; un bain de 60 l d'eau à traiter. En augmentant la polarisation graduellement, la concentration du chrome diminue de 25ppb à 6ppb pour une polarisation de 0,8V, puis elle diminue à 4ppb à 1,0V et à 3ppb à 1,2V.

Finalement les auteurs ont trouvé que le mécanisme d'élimination de Cr(VI) n'est pas dû à la formation d'une simple double couche électrique, mais à la chimisorption.

#### 2. S.-J. Park et al. (1999) [106]:

Les auteurs ont réalisé ce travail pour évaluer l'effet de l'oxydation anodique sur la surface des fibres de charbon actif, puis sur l'adsorption du Cr(VI). La surface oxydée est mesurée

par la titration et la spectrométrie IRTF. Ils ont trouvé que l'adsorption du Cr(VI) est proportionnelle à la surface des groupes oxydés des fibres. Par contre, l'aire de surface spécifique et le volume des micropores ne changent pas significativement avec l'oxydation anodique des fibres.

### 3. James Farrell et al. (1999) [107] :

Cette recherche a examiné une nouvelle méthode pour enlever les ions pertechnétate ( $\text{TcO}_4^-$ ) des eaux contaminées. Elle est basée sur la solubilité basse d'espèce de technétium réduite dans le milieu aqueux. La méthode implique l'adsorption électrostatique de pertechnétate sur l'anode de magnétite, suivie par la réduction de Tc(VII) adsorbé. Cette méthode était capable de réduire la quantité de technétium associé à l'activité  $\beta$  au-dessous des valeurs limitées. Sur la terminaison de la polarisation appliquée, l'espèce de technétium réduite est restée à adhérer à l'électrode de magnétite dans des conditions anaérobies. Dans des conditions aérobies, le technétium a lentement sorti en arrière dans la solution, indiquant que le technétium réduit a droit à un degré de protection cathodique en raison de l'oxydation préférentielle de la magnétite. Les avantages de cette technique electrosorption/réduction sur la réduction cathodique directe sont :

- L'augmentation de la stabilité du technétium réduit
- La cinétique d'élimination est très accrue.

### 4. B.J. Bladergroen, V.M. Linkov (2001) [108]:

Dans cette étude, des membranes pour l'électrosorption des ions inorganiques sont préparées. La méthode de préparation inclut la carbonisation des substances poreuses de  $\alpha$ -alumine, puis le dopage avec l'or pour obtenir la conductivité désirée. L'effet du traitement par l'oxyde de zirconium et l'acide phosphorique sur l'électrosorption est étudié. L'électrosorption des anions et des cations de  $\text{Ca}^+$  et de  $\text{SO}_4^{2-}$  est examinée.

Ils ont trouvé les résultats suivants :

- Electrosorption de plus de 70% de 960 ppm des ions de  $\text{SO}_4^{2-}$  sur la membrane imprégnée dans le  $\text{ZrO}_2$ .
- Electrosorption de plus de 90% de 400 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  sur la membrane imprégnée dans le  $\text{ZrO}_2$ .
- Electrosorption simultanée de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (93 et 69%, respectivement) d'une solution de 1.4 g/l de  $\text{CaSO}_4$  est achevée en utilisant l'électrode à membrane tubulaire. Les ions sont désorbés simultanément en inversant la polarisation (devient anode).

- La réversibilité de l'électrode est assurée pour plusieurs cycles.

**5. E. Ayranci , B.E. Conway (2001) [109] :**

Dans ce travail, l'adsorption en circuit ouvert et l'électrosorption sur électrode polarisée de carbone (high-area C-felt) sont examinées. Pour réaliser l'étude quantitative, des mesures de la résistance de la solution ainsi que l'adsorption optique (UV/Vis) sont faites. Ils ont évalué aussi la cinétique des deux processus et l'effet de l'hydratation des ions. Finalement ils ont trouvé que :

- La polarisation augmente la quantité adsorbée des ions et sa cinétique d'adsorption
- L'hydratation des ions gêne son adsorption à cause de la répulsion par les molécules d'eau adsorbées précédemment sur la surface de l'électrode.
- Plus la molécule est chargée, plus elle est prise par la surface de l'électrode.

**6. Afkhami et Conway (2002) [110] :**

Les auteurs ont réalisé une étude remarquable sur l'adsorption et l'électrosorption de Cr(VI) ; Mo(VI) ; W(VI) ; V(IV) et V(V), sur une électrode de carbone dans un milieu aqueux. Ils trouvent que :

- Tous les ions sauf V(IV) ont meilleur adsorption en milieu acide.
- La polarisation positive de l'électrode augmente l'adsorption de Cr(VI) ; Mo(VI) et V(V).
- Mo(VI) et V(V) désorbent en inversant la polarisation. Ce qui donne une bonne méthode pour séparer le V(V) de V(IV) dans la solution.

**7. Alfarra et al. (2002) [111] :**

Ils ont expliqué avec cette étude le mécanisme d'électrosorption de lithium en milieu aqueux dilué sur le charbon actif. L'adsorption chimique est contrôlée par le pH de la solution aussi bien que par la nature et la concentration des groupements fonctionnels de l'adsorbant, qui montre des propriétés d'échange cationique. L'application d'une polarisation cathodique augmente la sorption de lithium sur charbon actif, et l'inversement de la tension permet une pleine désorption de lithium emprisonné. Leurs expériences ont montré que les valeurs du pH élevées localisées sur la cathode du charbon actif, dues à la réduction de l'eau, provoquent une dissociation des groupes de la surface de l'adsorbant et par conséquent l'augmentation de la quantité

d'ions de lithium adsorbés. D'autre part, avec une polarisation positive, l'eau est oxydée sur la surface de charbon actif, et l'échange de protons favorise le dégagement des ions de lithium à la solution c'est-à-dire la désorption.

#### 8. Kim et al (2002) [112]:

Pour traiter les eaux usées radioactives résultant de la décontamination chimique ou électrochimique et pour régénérer l'électrode saturée de charbon, les auteurs ont travaillé sur l'électrosorption et séparation des ions de  $\text{Co}_2^+$  et de  $\text{Sr}_2^+$  sur une fibre poreuse de charbon actif (ACF). Les expériences d'électrosorption ont prouvé que, le potentiel négatif appliqué a augmenté la cinétique et la capacité d'adsorption en comparant avec l'adsorption chimique des deux ions de  $\text{Co}_2^+$  et de  $\text{Sr}_2^+$ . La désorption de  $\text{Co}_2^+$  et de  $\text{Sr}_2^+$  est faite en appliquant un potentiel positif sur l'électrode, montrant la réversibilité du processus de sorption.

#### 9. Chen Rong et Hu Xien (2005) [113]:

Dans cette étude, l'adsorption et l'électrosorption des anions  $\text{SCN}^-$  sur des électrodes de charbon actif sont réalisées. Les auteurs ont utilisé la spectroscopie UV et la Voltamétrie cyclique pour tirer les informations nécessaires afin d'envisager l'application industrielle sur les eaux de rejet.  $\text{PH}=3$  présente la valeur optimale pour l'adsorption et l'électrosorption de  $\text{SCN}^-$ . Une électrosorption réversible est observée par inversion de polarisation, qui peut s'accompagner par l'augmentation de la surface accessible de charbon par polarisation positive, et l'oxydation électrochimique de  $\text{SCN}^-$ .

#### 10. Yanhe Han et al. (2006) [98]:

Ils ont étudié l'électrosorption du phénol sur des fibres de charbons actifs. La cinétique d'électrosorption a été étudiée selon le modèle de Lagergren (1898) en fonction du potentiel, la concentration initiale et l'électrolyte. Les isothermes d'électrosorption obéissent aux modèles classiques de Langmuir et Freundlich. La polarisation à 700 mV en solution basique du phénol augmente 10 fois la capacité maximale d'adsorption. L'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie d'électrosorption du phénol sur l'ACFS ont été calculées à partir d'isothermes d'adsorption aux températures différentes. Les résultats montrent que l'électrosorption de phénol est spontanée et exothermique.

**11. Shuo Wang et al. (2007) [114] :**

Ils ont disposé des électrodes de nanotube de carbone (CNT) avec du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour adsorber le NaCl des eaux. Le taux d'adsorption/électrosorption et la capacité d'électrodes de CNT avec différents potentiels polarisés ont été mesurés, les isothermes et la cinétique d'électrosorption ont été également étudiées. Les résultats ont prouvé que la polarisation peut augmenter la capacité d'adsorption des électrodes de CNT. L'adsorption/électrosorption du NaCl sur des électrodes de CNT a suivi les isothermes de Langmuir et la cinétique d'adsorption est du premier ordre. La capacité d'adsorption à 1,2 V était 9,35 mg/g, huit fois plus élevée qu'à 0 V, donc ils ont trouvé une augmentation d'environ 58,9%. La performance de la capacité d'adsorption peut être due à la formation d'une double couche électrique sur la surface des électrodes de CNT dans la solution.

**12. Ania Conchi et Béguin (2007) [115]:**

Ils ont appliqué une technique électrochimique pour éliminer le bentazone à partir des solutions aqueuses en utilisant un charbon actif comme électrode. Une augmentation de pH de 2 à 7 provoque une réduction de la capacité d'adsorption de 127 à 80 mg/g respectivement. L'augmentation de la teneur en oxygène de charbon, défavorise la capacité de rétention de bentazone à toutes les valeurs du pH. Ceci indique que l'adsorption est régie par les interactions dispersives et électrostatiques, qui sont contrôlées par le pH de la solution et la nature de l'adsorbant. La polarisation anodique sous un courant appliqué à l'électrode de charbon, augmente sensiblement l'adsorption du bentazone, jusqu'à une certaine limite. L'électrosorption est favorisée par une diminution locale du pH, provoquée par la décomposition anodique de l'eau dans les pores de charbon.

**13. Kitous et al. (2009) [116] :**

Ils ont étudié l'élimination de Metribuzin, des solutions aqueuses en mode continu en utilisant la technique d'électrosorption. Cette technique est basée sur la combinaison de deux processus : l'adsorption de Metribuzin en colonne remplie de charbon actif en grains et l'application du potentiel électrochimique. Les effets de divers paramètres expérimentaux (potentiel électrochimique, débit volumique, et la concentration initiale de Metribuzin) sur l'efficacité de l'élimination ont été étudiés. La capacité de sorption de pesticide dans la colonne de CAG a atteint 22 mg pesticides/g CAG. Elle a augmenté à plus de 100% pour une application de potentiel

électrique adéquat (-50 mV/SCE) en comparant avec la colonne conventionnelle de GAC dans les mêmes conditions expérimentales sans potentiel électrique.

**14. Bayram et al. (2009) [117]:**

Ils ont réalisé une étude sur l'élimination du catéchol et du résorcinol des solutions aqueuses par adsorption et électrosorption sur charbon actif. La cinétique d'adsorption et d'électrosorption a été suivie et les données ont été traitées selon des modèles de diffusion du premier ordre, deuxième ordre et d'intra particule. Ils ont constaté, que l'adsorption et l'électrosorption de ces composés sur charbon actif, suivent le modèle du deuxième ordre. Des changements de pH pendant l'adsorption et l'électrosorption ont été suivis et discutés, en utilisant la valeur de  $pH_{pzc}$  du charbon actif. Une expérience d'électrodésorption a été entreprise pour explorer la possibilité de régénération du charbon actif. Les isothermes d'adsorption ont été établies à 25°C et les ajustements des données expérimentales d'isotherme selon les modèles de Freundlich, de Langmuir et de Tempkin ont été examinés.

**15. Chen Rong et Hu Xien (2009) [118]:**

Ce travail montre l'effet de la polarisation et l'effet du milieu sur l'adsorption des ions thiocyanates ( $SCN^-$ ) sur une électrode de carbone (active carbon felt). Ils ont trouvé que :

- La polarisation anodique favorise l'adsorption des ions thiocyanates ( $SCN^-$ ) sur l'électrode de carbone.
- L'inversement de polarisation cause la désorption de  $SCN^-$ .
- La réversibilité du processus est remarquablement affectée par l'intensité du courant appliquée, le pH de la solution, et la coexistence des anions dans la solution. Ce problème persiste à pH acide à cause de l'adsorption forte de  $SCN^-$  sur l'électrode, même à circuit ouvert.

**16. Chen Zhao et al (2013) [119]:**

Dans ce travail, l'effet du rayon, la charge et la masse des ions sur les performances d'électrosorption sur l'électrode de carbone est évalué. La capacité d'adsorption de cette électrode est entre 0.08-0.18 mmol/g carbone. Les auteurs trouvent que :

- La capacité d'électrosorption des ions monovalents, est plus que celle des ions multivalents de point de vue molaire.

- L'électrosorption des ions du diamètre réduit est favorisée par le diamètre des pores de carbone (2 nm).
- L'électrosorption des ions hydratés est moins que celle des ions non hydratés.

### III.3. Mécanisme d'électrosorption :

Le choix de l'électrolyte, des matériaux d'électrodes ainsi que la valeur du potentiel d'électrode détermine les mécanismes mis en jeu. Il faut aussi prendre en compte la fenêtre de stabilité de l'eau dans la mesure où la réduction ou l'oxydation de l'eau conduisent à des variations de pH qui pourront avoir une incidence à la fois sur la dissociation des groupes de surface et sur la spéciation des solutés [110]. De plus, il est primordial de déterminer également les domaines de stabilité des espèces en solution afin de pouvoir faire un suivi de concentration précis [98]. Afin de comprendre le mécanisme d'électrosorption sur notre matériau (GO/PANI), on va exposer le mécanisme d'adsorption sur les électrodes de carbone.

D'après Evans S [103] : en polarisation cathodique (-), l'eau est réduite à la cathode et les  $\text{OH}^-$  produits conduisent à la dissociation des groupes de surface et au piégeage du sodium ; tandis qu'à l'anode l'argent est oxydé et le  $\text{AgCl}$  se précipite. En inversant la polarisation, les protons deviennent libres. Les ions du sodium et d'argent sont régénérés par réduction. Cependant, ce procédé est limité aux anions qui forment un sel insoluble avec l'argent et présente un coût élevé (électrode d'argent) ainsi que des variations de pH importantes.

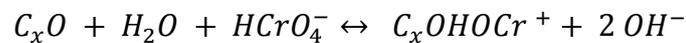
Dans le cas des électrodes de carbone, les fonctions de surface sont très importantes. Lors de l'adsorption d'ions alcalins, comme le lithium, le carbone devient un échangeur cationique ; le pH ainsi que la nature et la concentration des groupes de surface jouent un rôle crucial. Ainsi, un tissu de carbone pauvre en groupe de surfaces, montrant une capacité d'adsorption en  $\text{Li}^+$  très faible à pH 7 (car seules les fonctions carboxyliques sont dissociées). En appliquant une polarisation cathodique, la réduction de l'eau produit un accroissement du pH au sein de la porosité et aide à la dissociation des groupes de surface de  $\text{pKa}$  élevé, et donc au piégeage du lithium. A l'inverse, l'eau est oxydée sous polarisation positive et un échange de protons favorise la désorption des ions lithium en solution [110], et le processus devient complètement réversible [100].

De la même manière, les anions tels que ;  $\text{NO}_3^-$  ;  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{S}_2^-$   $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ... s'adsorbent faiblement à la surface du carbone soit par déplacement de molécules d'eau soit en milieu acide quand les fonctions hydroxyles des groupes de surface sont protonées.

L'application d'une polarisation positive peut favoriser très nettement l'électrosorption de ces anions par effet électrostatique selon un mécanisme d'électro-migration ; L'hydratation des

ions, qui dépend de leur taille, de leur forme et de leur charge joue en effet un rôle important et conditionne leur aptitude d'adsorption. L'inversion de la polarisation conduit à une désorption complète induite par l'existence de répulsions électrostatiques. Lors de la désorption par polarisation cathodique, l'électrolyse de l'eau conduit à une augmentation du pH de la solution, de 6.5 à 9 [120].

Dans le cas du chrome (VI), les mêmes tendances que pour les sulfates et sulfites sont observées. La forme chromate  $\text{CrO}_4^{2-}$  laisse place en milieu neutre et acide à la coexistence des deux formes chromate et dichromate  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Le même effet d'écran, par les atomes d'oxygène, est observé et l'ion dichromate montre une cinétique d'adsorption bien plus facile que le chromate [121]. Ainsi, l'adsorption du chrome sera favorisée à pH acide pour lequel la proportion entre le dichromate et le chromate est la plus élevée [109]. L'application d'un courant positif de faible intensité (+1 mA) permet de procéder à l'attraction électrostatique, même à pH neutre où les deux formes chromate et dichromate sont à l'équilibre. Tout comme pour les précédents anions considérés, le procédé est réversible par application d'un courant négatif. Que ce soit en circuit ouvert ou sous polarisation, l'adsorption des anions s'accompagne de la libération d'ions hydroxyle suite au déplacement de molécules d'eau, selon le mécanisme suivant décrit dans la réaction suivante :



t.q ;  $C_xO$  est la fonction de surface.

Des travaux similaires mais utilisant des aérogels de carbone ont également démontré les potentialités de l'électrosorption réversible de chrome [105]. Par ailleurs, l'oxydation anodique du carbone activé permet d'augmenter la quantité des groupes de surface acides, donc la quantité d'eau adsorbée, sans trop détériorer la texture poreuse du carbone, et par conséquent de pouvoir augmenter les quantités de chrome adsorbé [105].

D'après ce qu'on a vu précédemment, l'électrosorption prend sa place entre les techniques de purification électrochimique réversible. La composition de la surface des grignons d'olive est proche à celle de carbone ce qui donne un aperçu que le mécanisme d'electrosorption soit semblable.

**III.4. Conclusion :**

Finale­ment, jus­qu'à ce jour, aucune étude n'a été menée sur l'électrosorption de dichromate dissous dans l'eau sur des grignons d'olive enrobés par la polyaniline. La nécessité d'éliminer ce polluant par des matériaux peu coûteux nous a conduits à valoriser les déchets (grignon d'olive) et de profiter de ses propriétés d'adsorption. Les grignons d'olives sont enrobés par la polyaniline pour les rendre conductrices. Dans cette étude expérimentale, on évalue la possibilité de réaliser l'électrosorption du dichromate sur les GO enrobés par la PANI.

## IV. MATERIEL ET METHODES

### IV.1. Matière première :

#### IV.1.1. Produits chimiques utilisés :

Tableau 14. Produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Aspect	Pureté (%)	Fournisseur
Aniline	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Liquide	99,5	ProLabo
Acide Chlorhydrique	HCl	Liquide	37	Panreac Quimica
Persulfate d'ammonium	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Solide	98%	Panreac Quimica
Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Liquide	95-96%	ProLabo
n-Hexane	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Liquide	95%	Panreac Quimica
Bichromate de potassium	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Solide	99,8	ReaChim
Tétrahydrofurane (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Liquide	99,5%	BioChem
Bromure de potassium	KBr	Solide	99,9%	Panreac Quimica

#### IV.1.2. Grignons d'olive :

Les grignons d'olives utilisés dans cette étude ont été prélevés au niveau de la région de Galous de Bouira, durant la période oléicole 2011-2012. L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux. Pour éviter la dégradation, l'échantillon a été prétraité (Figure 13) puis conditionné dans des bouteilles en verre.

Les grignons d'olive formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage claire. Ensuite, ils sont épuisés par de l'hexane pour éliminer l'huile résiduelle, puis, ils sont lavés par l'eau distillée et finalement, le solide est séché à 105°C.

La matière première ainsi lavée et séchée subit un broyage grossier avec un broyeur électrique. Puis, tamiser grâce à une pile de tamis de laboratoire de différentes ouvertures de maille (100 µm à 500 µm).

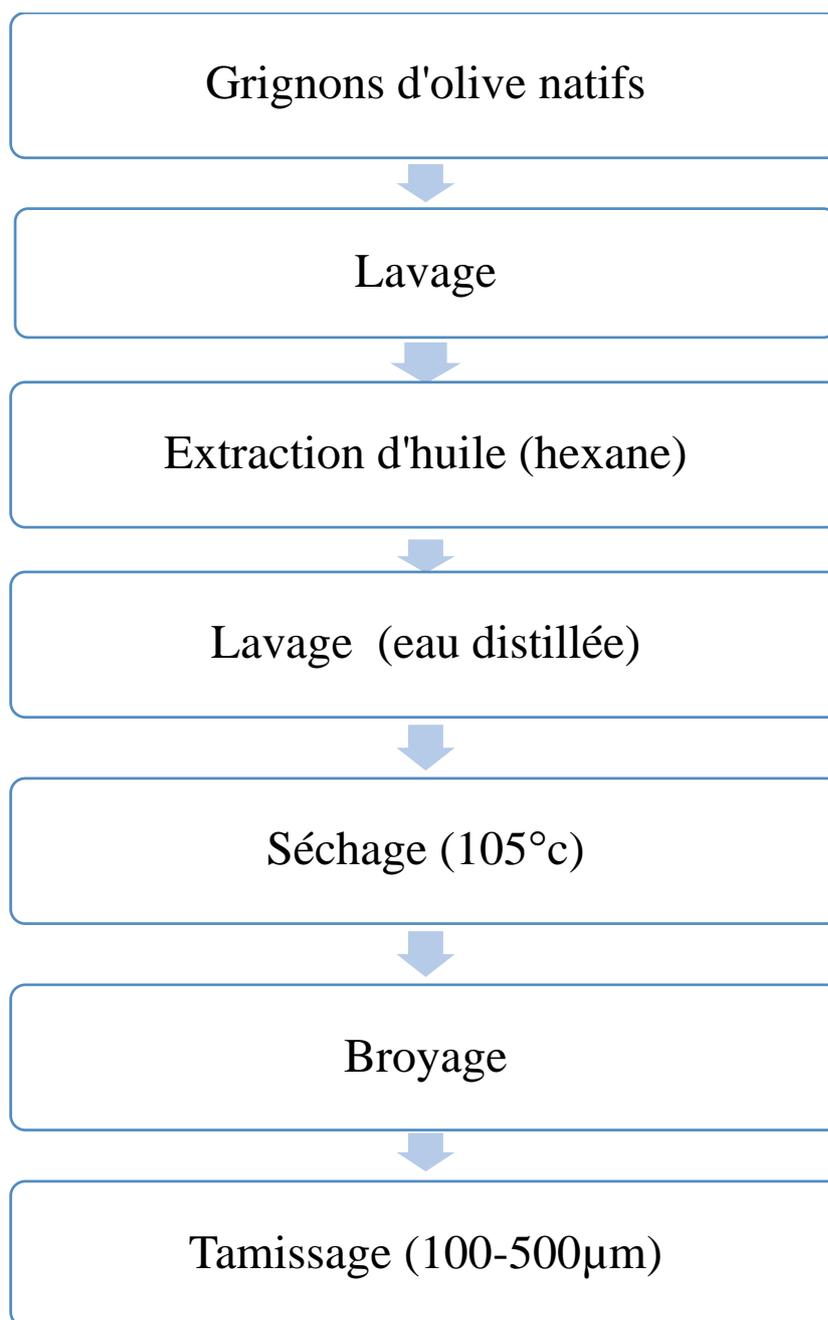


Figure 13. Étapes de préparations des grignons d'olive.

## IV.2. Synthèse de la polyaniline :

La PANI-HCl a été synthétisé par l'oxydation chimique de l'aniline par le persulfate d'ammonium dans un milieu aqueux acidifié.

Deux béchers ont été préparés, dans le premier, mettre 20 mmol d'aniline dans 50 ml d'acide chlorhydrique 2M. Dans le deuxième, dissoudre 25 mmol de persulfate d'ammonium dans 50 ml d'acide chlorhydrique 2M. Les deux solutions sont gardées sous brève agitation pendant 1 heure.

Après refroidissement des solutions à 0°C, la solution de persulfate d'ammonium est ajoutée au premier bécher goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à brome.

Après quelques minutes, on remarque l'apparition de la couleur verte dans la solution, ça indique le début de la polymérisation. Garder la solution de la PANI sous agitation pendant 20 heures afin d'assurer l'homogénéité.

Le lendemain, la PANI sera collecter dans un filtre, et laver avec trois proportions de 100 mL de HCl 0,2 M pour la bonne distribution des ions  $Cl^-$  au long de la chaîne de la PANI. Puis avec l'éthanol qui élimine les oligomères.

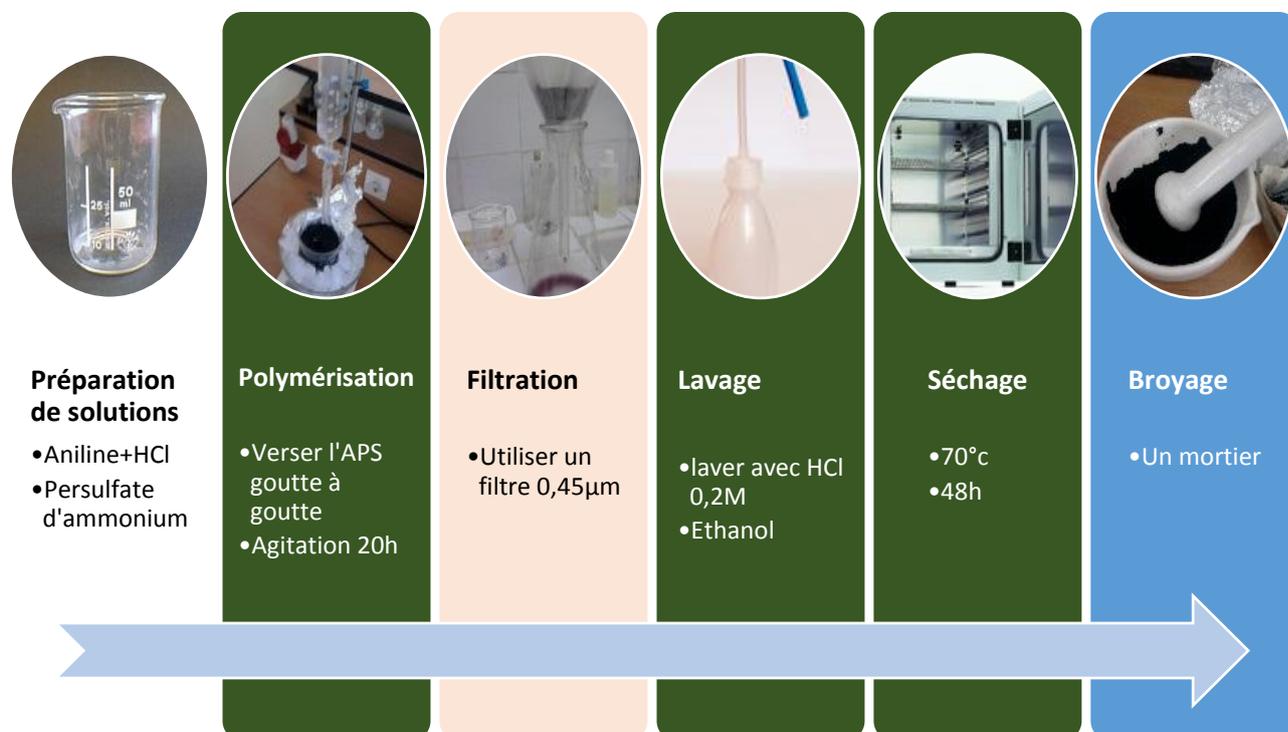


Figure 14. Processus de synthèse de polyaniline

### IV.3. Synthèse des composites conducteurs de grignon d'olive/polyaniline :

La préparation des composites conducteurs GO/PANI est faite par deux méthodes, afin de sélectionner la méthode la plus efficace en termes d'homogénéité et de conductivité de composite préparé.

#### IV.3.1. In situ polymérisation chimique :

Cette méthode consiste à synthétiser la polyaniline en présence des grignons d'olive dispersés dans une solution aqueuse, en réalisant les mêmes étapes de la synthèse de polyaniline, pour cela on garde les proportions molaires ;  $Oxydant/Aniline = 1,25$ ,  $HCl/Aniline = 10$ , et on fixe la quantité de grignon d'olive. Le protocole suivant a été réalisé (Figure 15) :

Disperser 2 g des grignons d'olive dans la solution acide d'aniline pendant 50 min, puis ajouter le persulfate d'ammonium goutte à goutte à la solution après refroidissement à  $0^{\circ}C$ , assurer l'agitation pendant 20 heures . Comme montre le Tableau 15, 6 échantillons sont préparés.

Tableau 15. Échantillons préparés par In situ polymérisation

Échantillon	Quantité d'aniline (mmol)	Quantité de HCl (mmol)	Quantité d'APS (mmol)	Quantité de GO
1	2	20	2,5	2
2	4	40	5	2
3	8	80	10	2
4	12	120	15	2
5	16	160	20	2
6	20	200	25	2



Figure 15. In situ polymérisation chimique de la PANI-HCl

### IV.3.2. Enrobage des GO par la PANI dans un milieu du THF :

Cette méthode consiste à mettre 2 g de poudre (GO + PANI), préparé précédemment avec différents rapports massiques (Tableau 16), dans 30 ml de THF. On laisse le mélange sous agitation pendant 24 h pour assurer la bonne dispersion de la poudre. Puis, on verse le mélange dans une boîte de pétri en verre pour faciliter l'évaporation du solvant. Et finalement, on sèche la poudre à 50°C.

Echantillon	PANI	GON
3	5%	95%
4	10%	90%
5	15%	85%
6	20%	80%
7	25%	75%
8	30%	70%

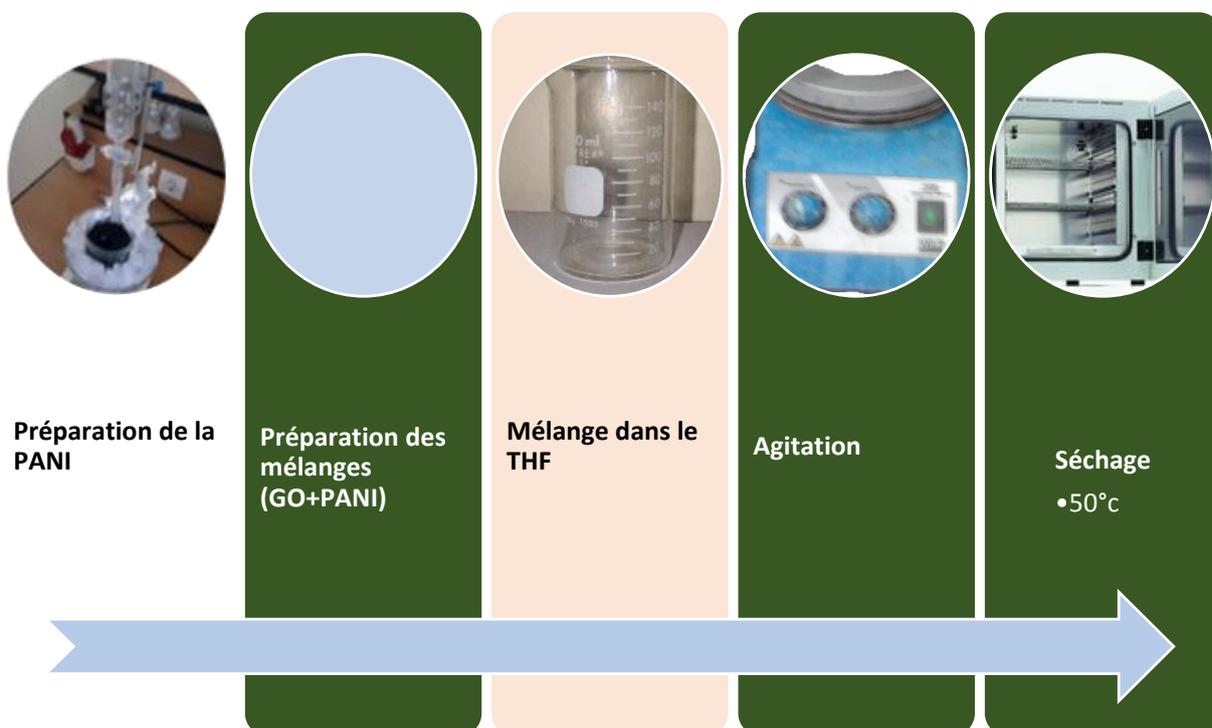


Figure 16. Enrobage des GO par la PANI dans un milieu du THF

#### IV.4. Méthodes de caractérisations :

##### IV.4.1. Caractérisation par IRTF :

Cette méthode d'analyse spectrale nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels, ainsi que les liaisons développées au cours des synthèses.

Les analyses ont été effectuées au niveau de laboratoire de l'université de Tizi-Ouzou à l'aide d'un spectromètre à transformé de fourrier de type SHIMADZU 8400 relié à un ordinateur (Figure 17), qui nous permet de tracer des spectres entre 4000 et 400 $\text{cm}^{-1}$ .



Figure 17. Spectromètre FTIR 8400 SHIMADZU

##### IV.4.2. Fluorescence X :

Pour une caractérisation quantitative de la composition chimique des grignons d'olive, une analyse par un spectromètre de fluorescence X de marque BRUKER-AXS type SRS 3400 (Figure 18), au niveau du CETIM a été faite.

L'échantillon réduit en poudre et préparé (perle Boratée) est soumis à une source de rayonnement X secondaire de fluorescence.



Figure 18. BRUKER-AXS type SRS 3400

#### IV.4.2. Caractérisation par la méthode des 4 pointes :

La conductivité électrique ( $\sigma$ ) est obtenue par la mesure avec la méthode des quatre pointes. Des échantillons sous forme de pastilles comprimées à 700 MPa de 13 mm de diamètre et d'épaisseur variant entre 0,5 et 1 mm.



Figure 19. Montage expérimental d'une mesure par les quatre pointes

#### IV.4.3. Quantification du chrome par l'absorption atomique

Nous avons utilisés pour l'analyse du chrome l'Absorption Atomique « PERKIN ELMER 2380 » (Figure 20). Le chrome a été analysé à la longueur d'onde de 357,9 nm, avec une limite de détection de 0,015 ppm. Les solutions du Chrome avec lequel nous avons effectué les expériences d'électrosorption sont obtenues à partir du chromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$ . Les différents prélèvements effectués, après les expériences d'électrosorption sont dosés par spectrométrie d'adsorption atomique (SAA) au niveau de l'ORGM de Boumerdès. On note que la solution du Chrome dosée est soluble dans l'eau dans les conditions étudiées.

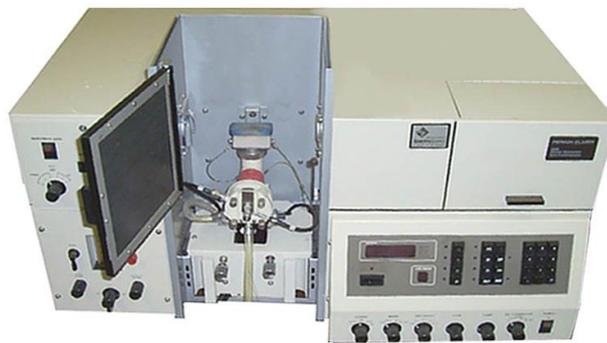


Figure 20. PERKIN ELMER 2380

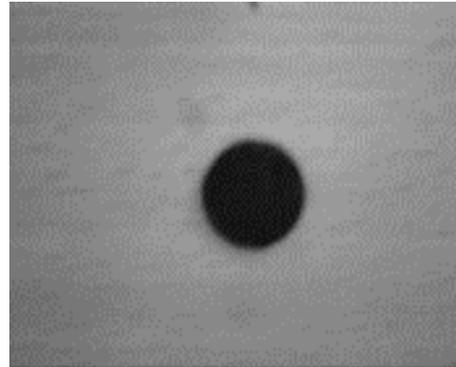
#### IV.5. Préparation de l'électrode de travail :

Après le choix du composite (méthode et rapport), L'électrode est préparée suivant une méthode simple, en profitant de la non solubilité du composite dans le milieu aqueux.

À l'aide d'une presse « ICL » (Figure 21), on applique une pression de 10 tons pour préparer des pastilles de 13 mm de diamètre et une surface de 132 mm<sup>2</sup>. Les pastilles préparées sont introduit dans un support en téflon pour former notre électrode de travail.



Presse ICL



Pastille

Figure 21. Préparation de la pastille

#### IV.6. Tests d'adsorption et d'électrosorption du chrome :

Pour tester l'efficacité de l'électrode de travail préparée, et l'effet du potentiel électrique sur la quantité du chrome récupérée ainsi que le mécanisme de fixation. Des tests d'adsorption et d'électrosorption sont réalisés.

##### IV.6.1. Montage :

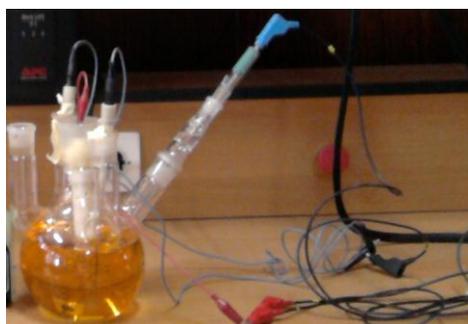
Les tests d'adsorption et d'électrosorption, sont faits dans le même montage, qui est composé de 3 compartiments (Figure 22) :

1. **Cellule électrochimique** : Elle contient 800 ml de la solution d'adsorbat, et 3 électrodes ; une électrode de travail (préparer précédemment dans IV.5), une contre électrode d'acier et une électrode de référence de Ag/AgCl. Les électrodes sont reliées avec la
2. **Potentiostat/Galvanostat « AUTOLAB »** : elle est utilisée pour contrôler le potentiel (mode potentiostat) ou l'intensité (mode galvanostat).
3. **Ordinateur** : pour traiter les résultats obtenues.



Ordinateur

Potentiostat/Galvanostat



Cellule Electrochimique

*Figure 22. Montage d'électrosorption*

**IV.6.2. Tests d'adsorption (circuit ouvert) :**

Pour garder les mêmes conditions de travail, l'adsorption est réalisée dans la même cellule électrochimique, avec ce qu'on appelle « adsorption à circuit ouvert ». On prépare le même montage électrochimique (Figure 22), puis, on applique un courant nul  $i=0A$ , et on enregistre le potentiel  $E$  en fonction du temps  $t$ . Des échantillons sont prises chaque quelques minutes pour les dosés par absorption atomique.

Les conditions opératoires des deux expériences sont :

Paramètres	Expérience1	Expérience2
pH	2,6	6
Temps	1000 s	1000 s
Concentration initiale du chrome	20 ppm	20 ppm
Volume de la solution	800 ml	800 ml
Agitation	Pas d'agitation	Pas d'agitation

**IV.6.3. Tests d'électrosorption :**

Pour réaliser les tests d'électrosorption, on utilise la chronoampérométrie, où on applique une différence du potentiel entre l'électrode de travail et le contre électrode, et on enregistre l'évolution de l'intensité de courant  $i$  en fonction du temps ( $i=f(t)$ ). Avec prise des échantillons pour le dosage par absorption atomique.

## V. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons toutes les résultats de notre travail, avec les interprétations nécessaires. Nous commençons par les caractérisations des grignons d'olive, PANI, et des composites GO/PANI puis les tests électrochimiques qui nous aident à choisir le composite pour préparer l'électrode de travail. Finalement les essais d'adsorption et d'electrosorption.

### V.1. Les caractérisations :

#### V.1.1. Les grignons d'olive :

Les grignons d'olive sont caractérisés par IRTF pour identifier les fonctions de la surface, et finalement avec la fluorescence X pour définir sa composition chimique.

##### 1. Caractérisation par IRTF

Les spectres d'analyse par IR obtenus sur les grignons d'olive montrent la présence de différentes bandes de vibrations correspondantes aux groupements  $-OH$ ,  $C-N$ ,  $C=O$ ,  $C-H$ ,  $-COOH$ ,  $N-H$ ... (Tableau 16).

D'après ces résultats et les travaux de « **E.Malkoc et al.** » [122], nous pouvons dire que les ions métalliques vont se lier aux adsorbants par des interactions avec les groupements actifs  $-OH$  ou  $N-H$  et  $-COOH$

Tableau 16. Résultats de l'analyse IR des GON

Bandes de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3425	Élongation de OH lié/ -NH [122] [93] [123]
2958 ; 2927 ; 2866	Élongation de C-H Aliphatiques [122] [93] [123]
1731	Élongation de groupe carboxylique C=O [93] [124]
1639	Élongation de ligand de C=O [123] [124]
1508	Élongation de groupes amine secondaire [122] / élongation de C=C aromatique [123]
1460	Déformation de C-H
1384	Élongation O-H / NO <sub>2</sub> /COO/ Élongation symétrique de CH <sub>3</sub> [122] [124] [123]
1272	Élongation antisymétrique de C-O-C [123]
1122	C-O des alcools primaires
1072	C-O des alcools primaires

1041	Élongation de C-O des groupes alcool des polysaccharides/C-N [93] [123] [124]
894	-C-C-

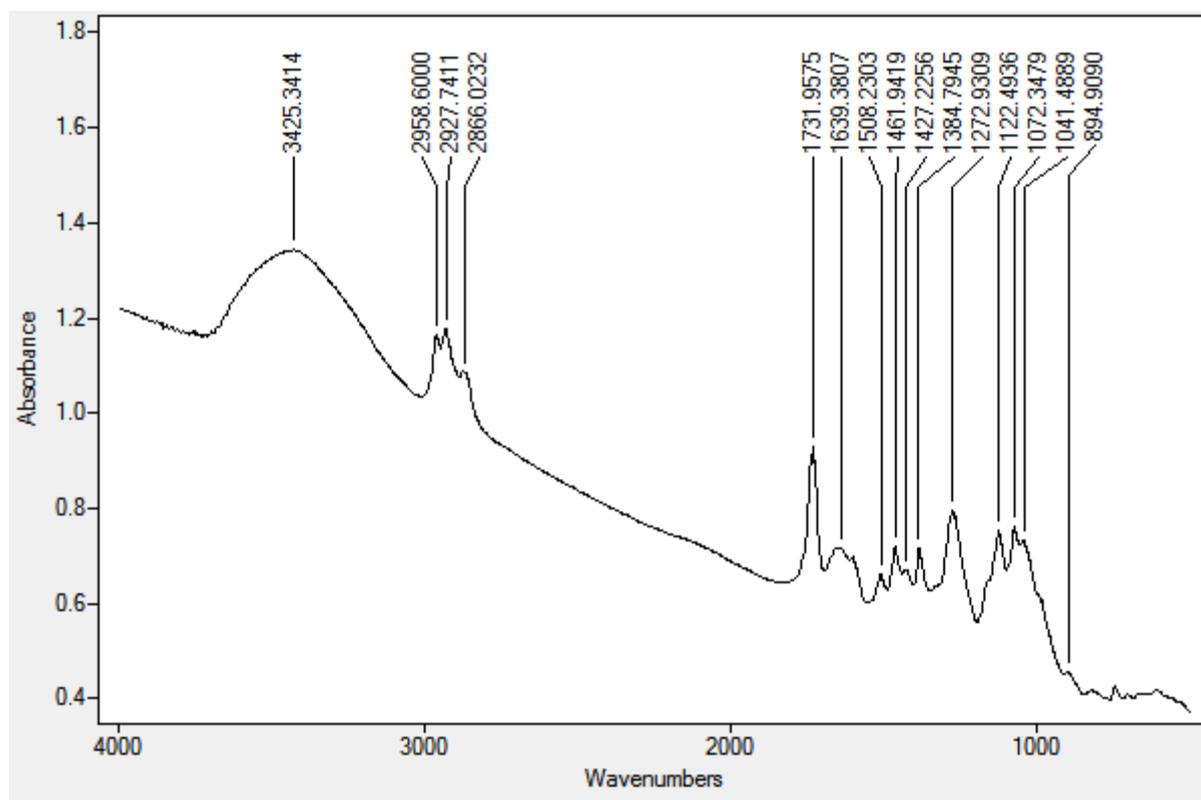


Figure 23. Spectre IR des GO

## 2. Caractérisation par fluorescence X

Les résultats obtenus montrent un PAF=98,93% très grand, et par conséquence une partie minérale très faible ; Fe, Cu, Ca, K ... les pourcentages de ces éléments et leurs formules chimiques sont illustrés dans le (Tableau 17).

Tableau 17. Résultats de l'analyse par fluorescence X des grignons d'olive

Analyste	État du calibrage	Formule du composé	Concentration (%)	Méthode de calcul
<Na>	Trace	Na <sub>2</sub> O	0,010	Fixe
<P>	Trace	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,010	Fixe
<K>	Trace	K <sub>2</sub> O	0,010	Fixe
<Fe>	Trace	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,010	Fixe
Mg	Calibré	MgO	0,053	Calculé
Al	Calibré	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,187	Calculé
Si	Calibré	SiO <sub>2</sub>	0,446	Calculé
S	Calibré	SO <sub>3</sub>	0,064	Calculé
Ca	Calibré	CaO	0,280	Calculé

## V.1.2. Polyaniline-HCl :

## 1. Caractérisation par IRTF :

Tableau 18. Bandes d'absorption IR de la PANI-HCl

Bandes de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
3448	Élongation de N-H et O-H/ Élongation asymétrique de -NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> [125]
2927	Élongation de -CH aromatique [125]
1573	Élongation de C=C aromatique des cycles quinoïde (Q) [126]
1481	Élongation de C-C aromatique des cycles Benzoïde (B) [126]
1384	C-N des amines aromatiques
1300	Flexion de -NH hors plan [125] / C-N du système (N-B-N) [127]
1245	Élongation asymétrique de C-N (B) ou élongation C-C [125]
1137	C=N du système (N=Q=N) [127] / Flexion de -CH dans le plan (cycle disubstitué 1,4) [125] [126]
879	Flexion de -CH hors plan (cycle trisubstitué 1, 2, 4) [125]
802	Flexion de -CH hors plan (cycle disubstitué 1,4) [125]

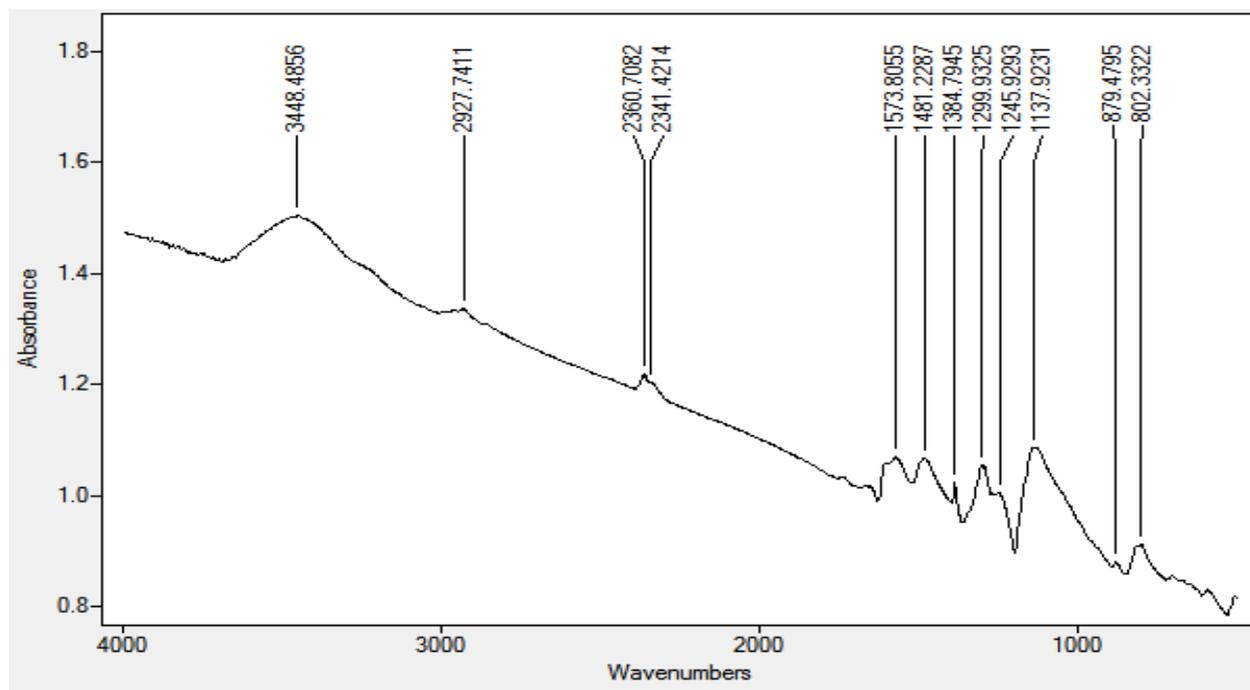


Figure 24. Spectre IR de la PANI-HCl

Les bandes intenses de près de  $1573\text{ cm}^{-1}$  et de  $1481\text{ cm}^{-1}$  liées aux vibrations des liaisons C=C des cycles quinoïde du système (N=Q=N) et des liaisons C-C des cycles benzénoïde du système (N-B-N) sont les plus importantes, elles nous permettent d'obtenir des informations qualitatives sur le degré d'oxydation de la polyaniline, et l'abondance relative des groupements Q et B dans la PANI-HCl.

$A_{1573}$  : absorbance du groupement benzénoïde 1,076

$A_{1481}$  : absorbance du groupement quinoïde 1,067

- **Abondance relative :**

$$A_{1573}/A_{1481} = 1,003$$

Cette valeur représente l'abondance relative des deux groupements dans l'échantillon, elle nous indique que l'abondance des groupements quinoïdes et des groupements benzénoïdes est équivalente.

- **Degré d'oxydation (DO) :**

Le degré d'oxydation peut être déterminé à partir du spectre IRTF [128], selon la relation suivante

$$DO = \left[ \frac{A_{N=Q=N}}{A_{N=Q=N} + A_{N-B-N}} \right] * 100$$

$$DO = \left[ \frac{A_{1573}}{A_{1573} + A_{1481}} \right] * 100$$

Le degré d'oxydation est estimé donc à 50%, c'est l'état d'oxydation de l'émeraldine.

## 2. Propriétés électriques :

Pour étudier les propriétés électriques de la PANI, nous avons utilisé la méthode des 4 pointes pour mesurer la conductivité électrique et l'effet Seebeck pour déterminer le type de conduction électrique.

### - La méthode des 4 pointes :

La résistivité volumique ( $\rho$ ) est calculée à partir de l'équation (6)

Puis on calcule la valeur de la conductivité ( $\sigma$ ) présentée sur le tableau par l'équation (7)

Échantillon	e (mm)	I ( $\mu$ A)	V (volt)	Résistivité(Ohm.cm)	conductivité (S/cm)
PANI	0,53	1,989	$1,20 \cdot 10^{-4}$	14,4851	$6,90 \cdot 10^{-2}$

La valeur de la conductivité obtenue ( $\sigma = 0.06$  S/cm) pour la polyaniline synthétisée, est proche de celle donnée dans la littérature, en tenant compte des mêmes conditions opératoires.

### - Effet Seebeck :

On a trouvé par ce test que la PANI-HCl synthétisée est de **type P**, un potentiel négatif est enregistré entre les deux pointes (chaude et froide). C'est un test simple, qui ne donne pas de nouvelles informations, mais il nous confirme le mécanisme de conductivité.

### V.1.3. Composite Grignon d'olive/polyaniline-HCl

#### 1. Composite GO/PANI (milieu THF)

##### a. Caractérisation par IRTF

D'après cette analyse IR, on remarque que les pics des spectres de la PANI et des GO dans la région 1400-1731  $\text{cm}^{-1}$  sont les plus affectés.

- Le déplacement des pics caractéristiques des fonctions carboxyles de 1731 et 1639  $\text{cm}^{-1}$  (dans les grignons d'olive) à 1737 et 1645 respectivement, ainsi que la diminution de l'intensité avec l'augmentation du % de la PANI dans le composite, indique que ces fonctions entrent dans la réaction.
- La disparition du pic des fonctions éther à 1272 dès le début, montre qu'elle se réagit complètement.
- Les fonctions alcool aussi entrent dans la réaction et déplace de 1072  $\text{cm}^{-1}$  à 1047  $\text{cm}^{-1}$ .
- Ces fonctions des grignons d'olive réagissent avec la fonction  $\text{NH}_2^+$  de la PANI caractérisée par le pic à 3448  $\text{cm}^{-1}$ , qui montre une diminution proportionnelle au % de la PANI.
- Pour les pics caractéristiques de la PANI à 1573  $\text{cm}^{-1}$  quinoïde et 1481  $\text{cm}^{-1}$  de benzoïde, au début (5% PANI), les pics sont pas distingués et de petite intensité ce qui affecte la conductivité (V.1.3 d), on remarque aussi que le degré d'oxydation ne s'affecte pas est reste toujours ~50%.

Tableau 19. Pics des fonctions réagissent

Composite	5% PANI	10% PANI	15% PANI	20% PANI	25% PANI	30% PANI
Bandes de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	1737	1739	1737	1737	1737	1737
	1645	1645	1645	1658	1658	1656
	1595	1591	1587	1587	1581	1581
	1504	1479	1485	1483	1479	1479
	1469	-	-	-	-	-
	1427	1429	1429	-	-	-
	1122	1124	1124	1124	1122	1222
	1047	1049	1047	1051	-	-

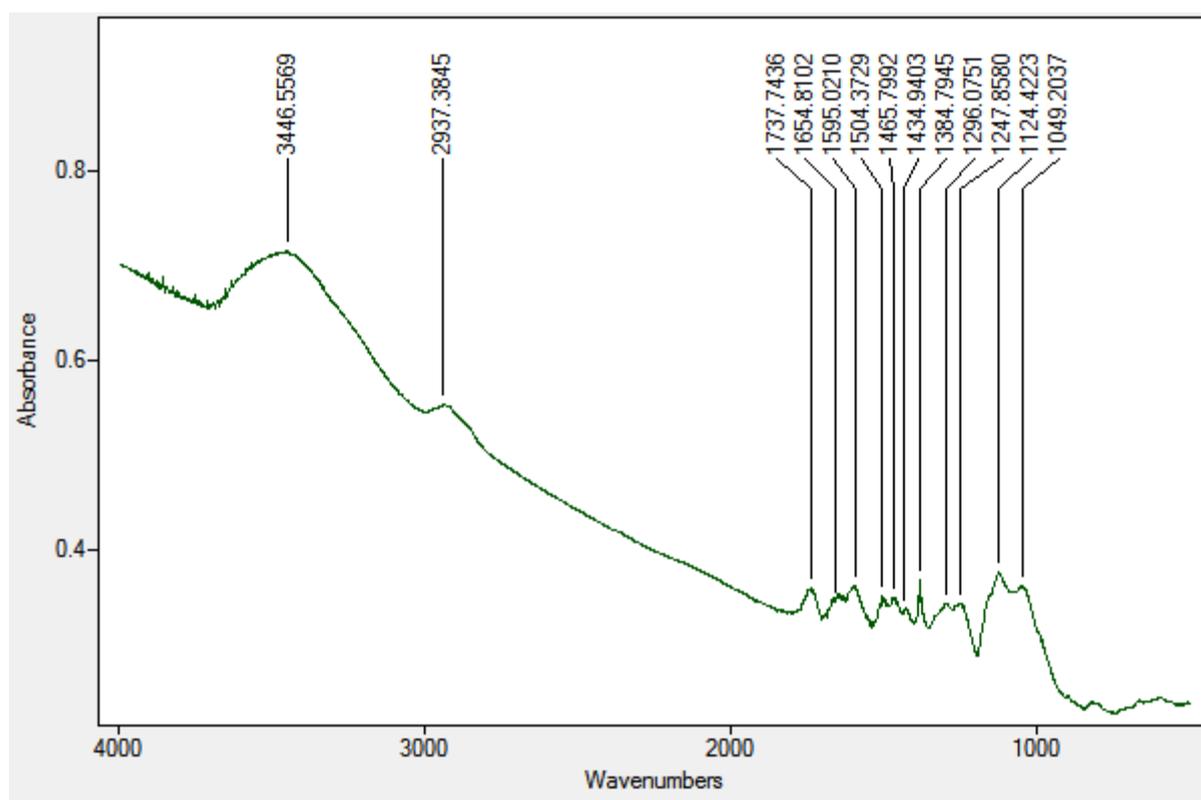


Figure 25. Spectre IR de 5% PANI

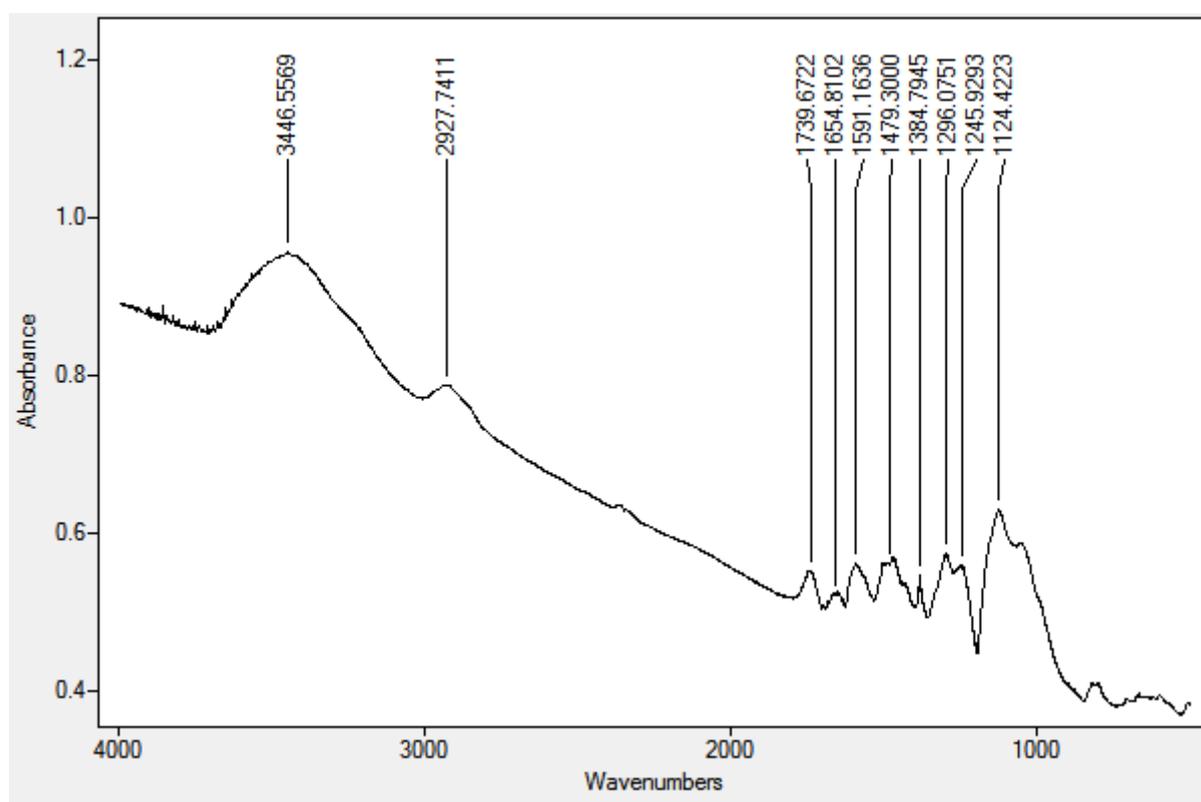


Figure 26. Spectre IR de 10% PANI

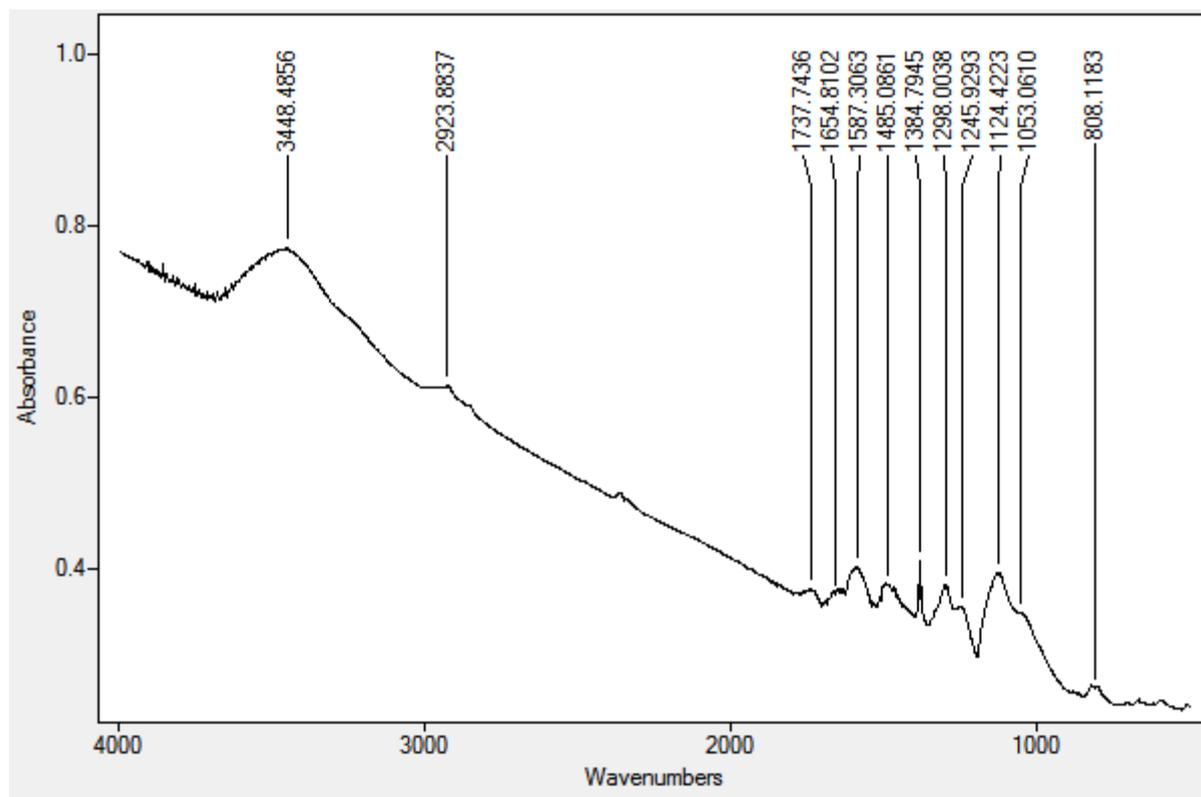


Figure 27. Spectre IR de 15% PANI

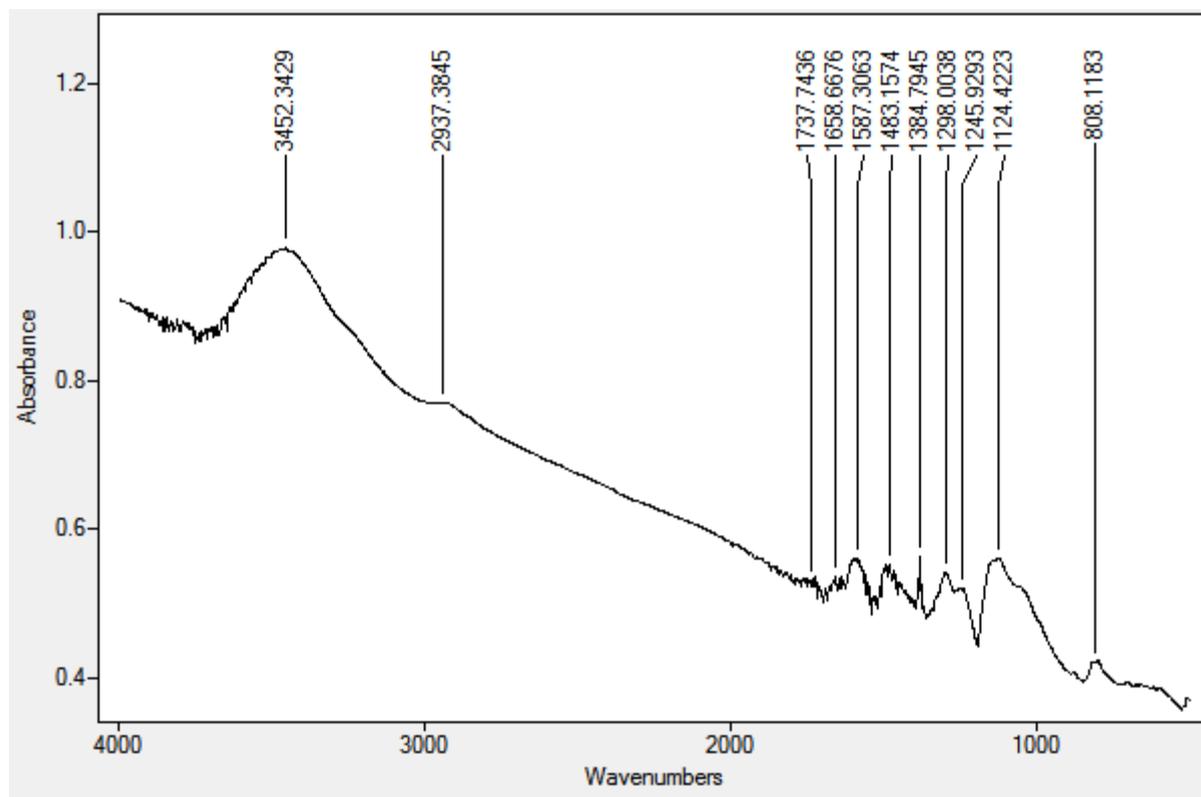


Figure 28. Spectre IR de 20% PANI

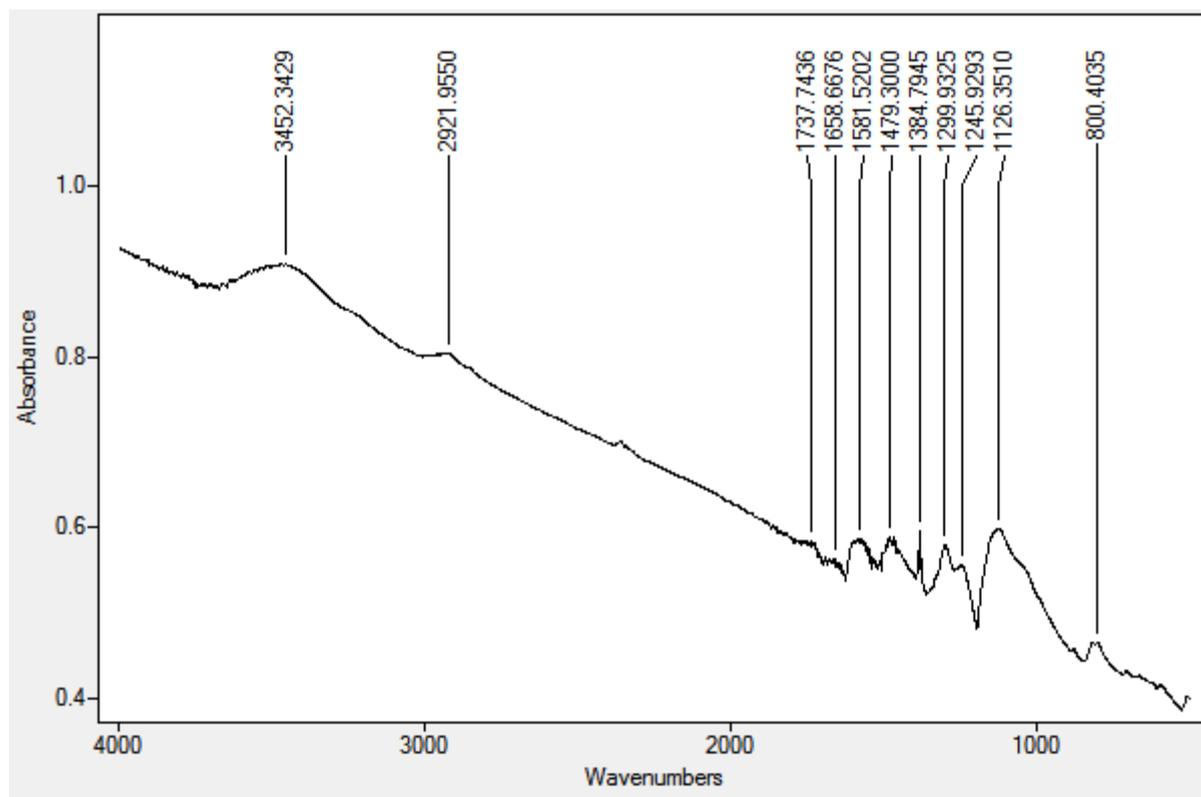


Figure 29. Spectre IR de 25% PANI

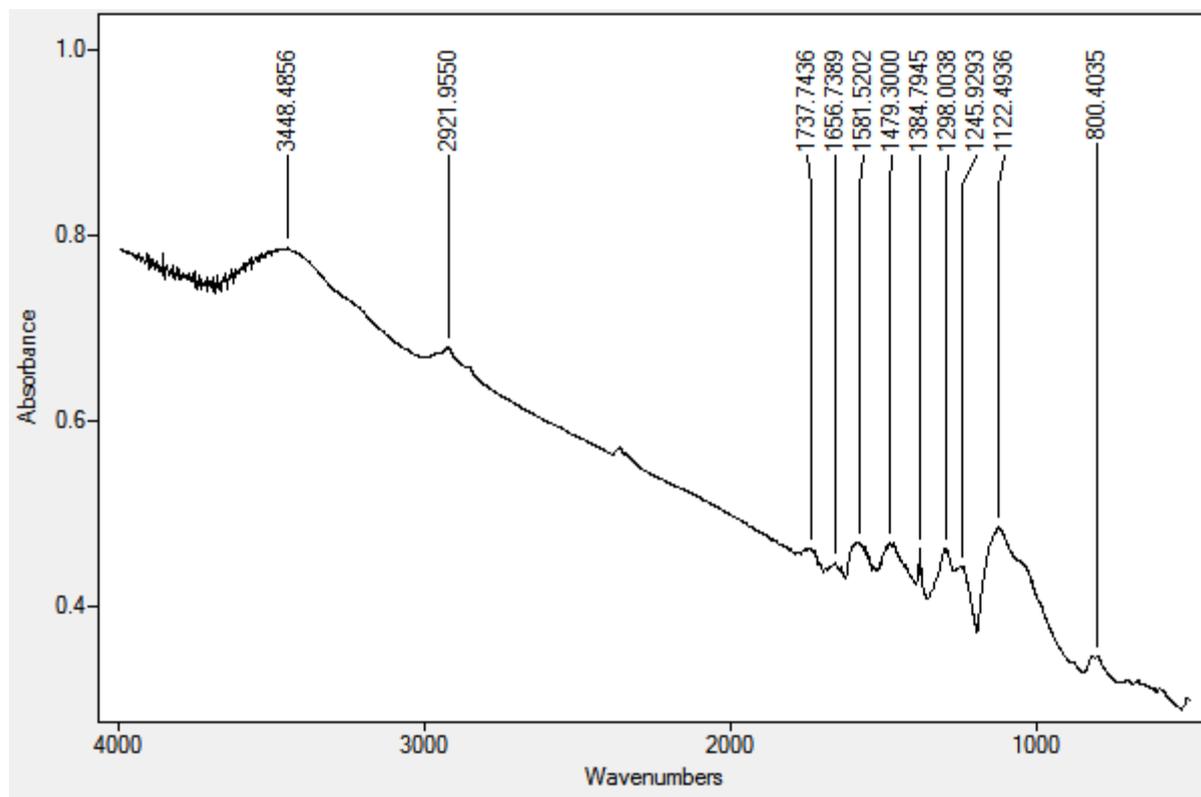


Figure 30. Spectre IR de 30% PANI

### b. Propriétés électriques

Comme dans le cas de la PANI, les échantillons préparés sont sous forme de poudre. Pour passer à l'analyse par la méthode des 4 pointes, nous avons préparé des pastilles de 13mm de diamètre et d'épaisseur entre 0,5 et 1 mm.

La résistivité volumique ( $\rho$ ) ainsi que la conductivité ( $\sigma$ ) sont calculées à partir des mêmes équations.

% PANI	$\sigma$ (S/cm)	Log $\sigma$ (S/cm)
5	$2,55.10^{-4}$	-3,59
10	$2,83.10^{-4}$	-3,54
15	$3,08.10^{-4}$	-3,51
20	$5,84.10^{-4}$	-3,23
25	$6,93.10^{-4}$	-3,15
30	$6,59.10^{-3}$	-2,18

D'après les résultats du tableau, on constate que l'insertion de la polyaniline dans les grignons d'olive dans le milieu organique « THF », lui confère un aspect conducteur, il traduit la formation du système conjugué. Les échantillons de composites à faible teneur en PANI (5% en poids du mélange) expriment déjà une conductivité de l'ordre de  $2,55.10^{-4}$  S/cm. On remarque aussi une augmentation brusque de la conductivité quand le pourcentage dépasse les 25%.

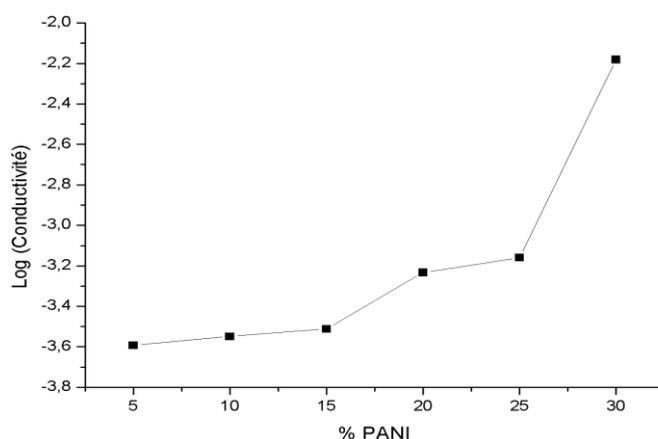


Figure 31. Évolution de la conductivité des composites préparés

## 2. Composite GON/PANI (In situ polymérisation)

### a. Caractérisation par IRTF

D'après cette analyse IR, on remarque que tous les pics caractéristiques des groupements fonctionnels soit pour la PANI ou pour les GO sont affectés.

- Les pics caractérisant des fonctions alcool ( $1122, 1072, 1041 \text{ cm}^{-1}$ ) et des fonctions éther à  $1272$  disparaîtraient dès le début, montre qu'elles sont réagi rapide et complètement.
- Les pics caractéristiques des fonctions carboxyles de  $1731$  et  $1639 \text{ cm}^{-1}$  (dans les grignons d'olive) se déplacent à  $1735$  et  $1639$  respectivement, leur intensité diminue aussi avec l'augmentation de la quantité de la PANI dans le composite, indique que ces fonctions entre dans la réaction.
- Ces fonctions des grignons d'olive réagissent avec la fonction  $\text{NH}_2^+$  de la PANI caractérisée par le pic à  $3448 \text{ cm}^{-1}$ , qui montre une diminution proportionnelle au % de la PANI.
- Pour les pics caractéristiques de la PANI à  $1573 \text{ cm}^{-1}$  quinoïde et  $1481 \text{ cm}^{-1}$  de benzoïde, au début (5% PANI), les pics sont pas distingués et de petite intensité ce qui affecte la conductivité.
- On remarque aussi que le degré d'oxydation est diminué par rapport à la PANI.

Tableau 20. Les bandes les plus importantes

Composite	4,63%	8,23%	19,18%	23,24%	28,15%	39,42%
	PANI	PANI	PANI	PANI	PANI	PANI
<b>Bandes de vibration</b>	<b>3419</b>	<b>3419</b>	<b>3441</b>	<b>3419</b>	<b>3419</b>	<b>3419</b>
<b>(<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>2924</b>	<b>2922</b>	<b>2921</b>	<b>2922</b>	<b>2924</b>	<b>2924</b>
	<b>1736</b>	<b>1736</b>	<b>1739</b>	<b>1736</b>	<b>1736</b>	<b>1736</b>
	<b>1651</b>	<b>1651</b>	-	-	-	-
	<b>1595</b>	<b>1592</b>	<b>1556</b>	<b>1595</b>	<b>1595</b>	<b>1595</b>
	<b>1507</b>	<b>1497</b>	<b>1470</b>	<b>1507</b>	<b>1507</b>	<b>1507</b>
	<b>1464</b>	<b>1464</b>	-	-	-	-
	<b>1426</b>	<b>1429</b>	-	-	-	-
	<b>1377</b>	<b>1375</b>	-	-	-	-
	<b>1032</b>	<b>1032</b>	<b>1032</b>	<b>1032</b>	<b>1032</b>	<b>1032</b>

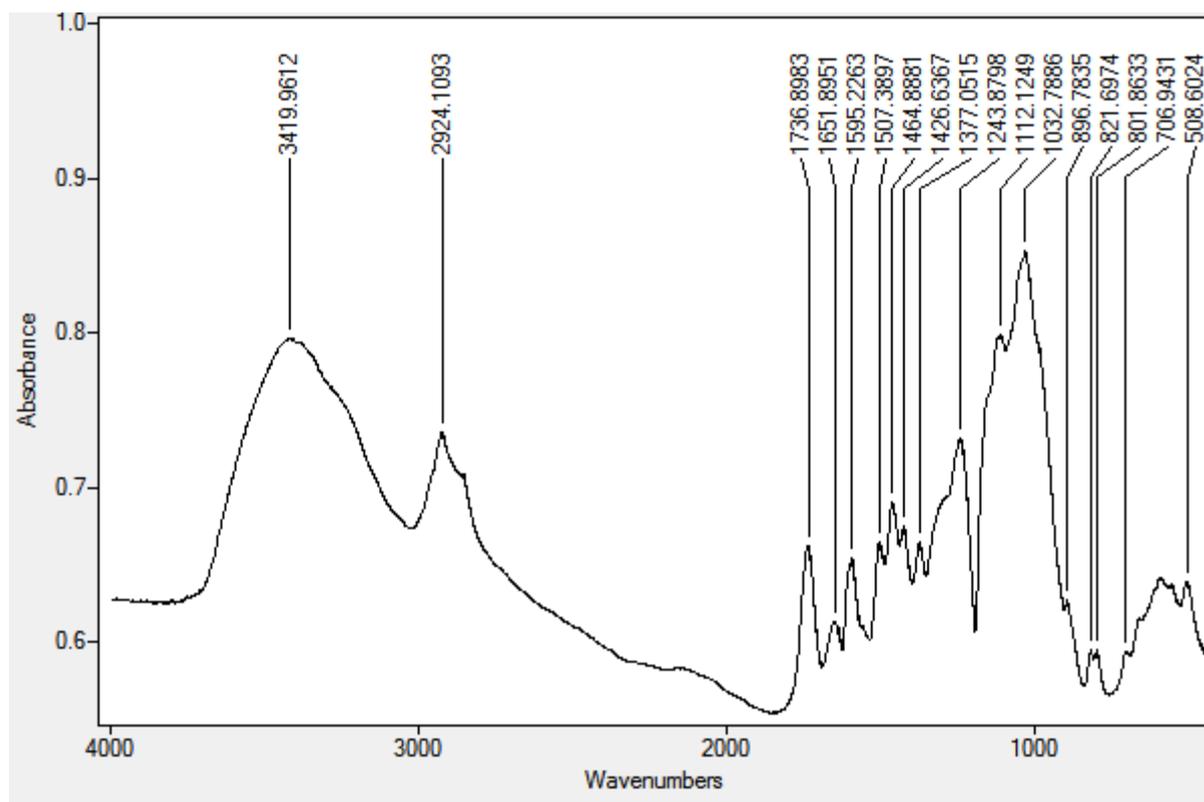


Figure 32. Spectre IR de 4,63% PANI

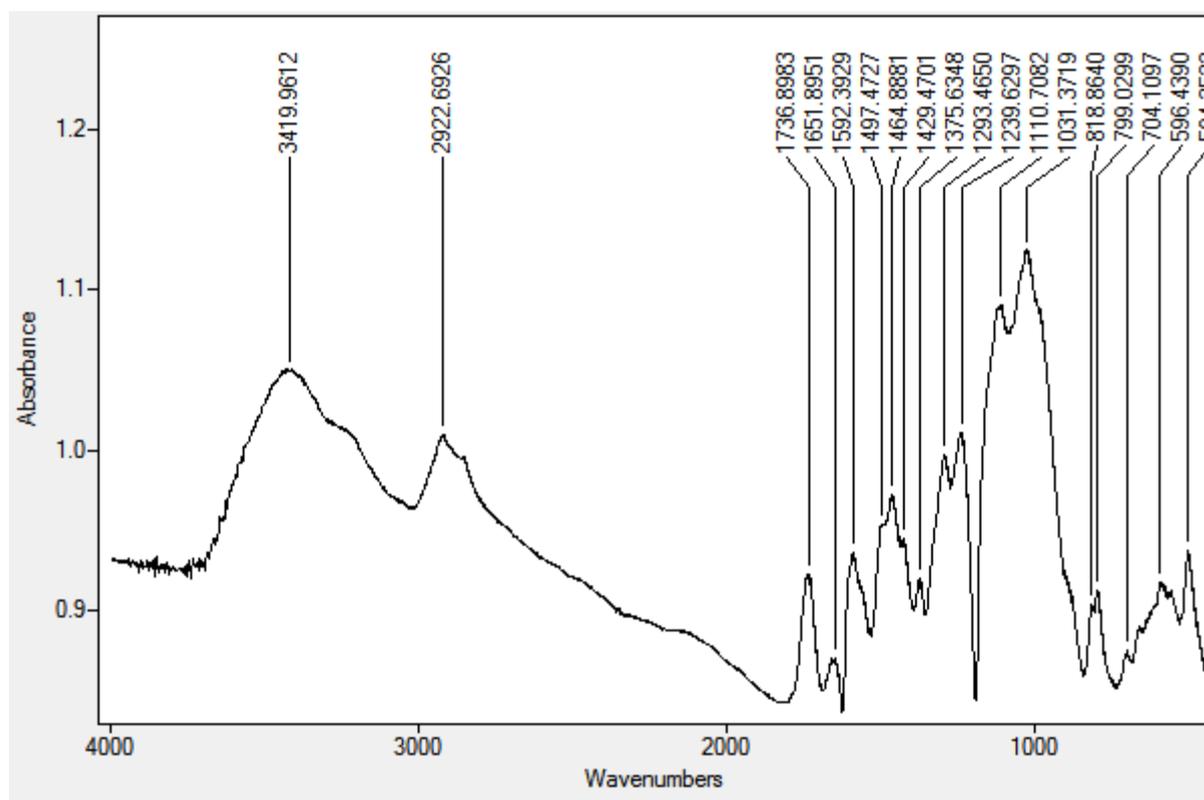


Figure 33. Spèctre IR de 8,23% PANI

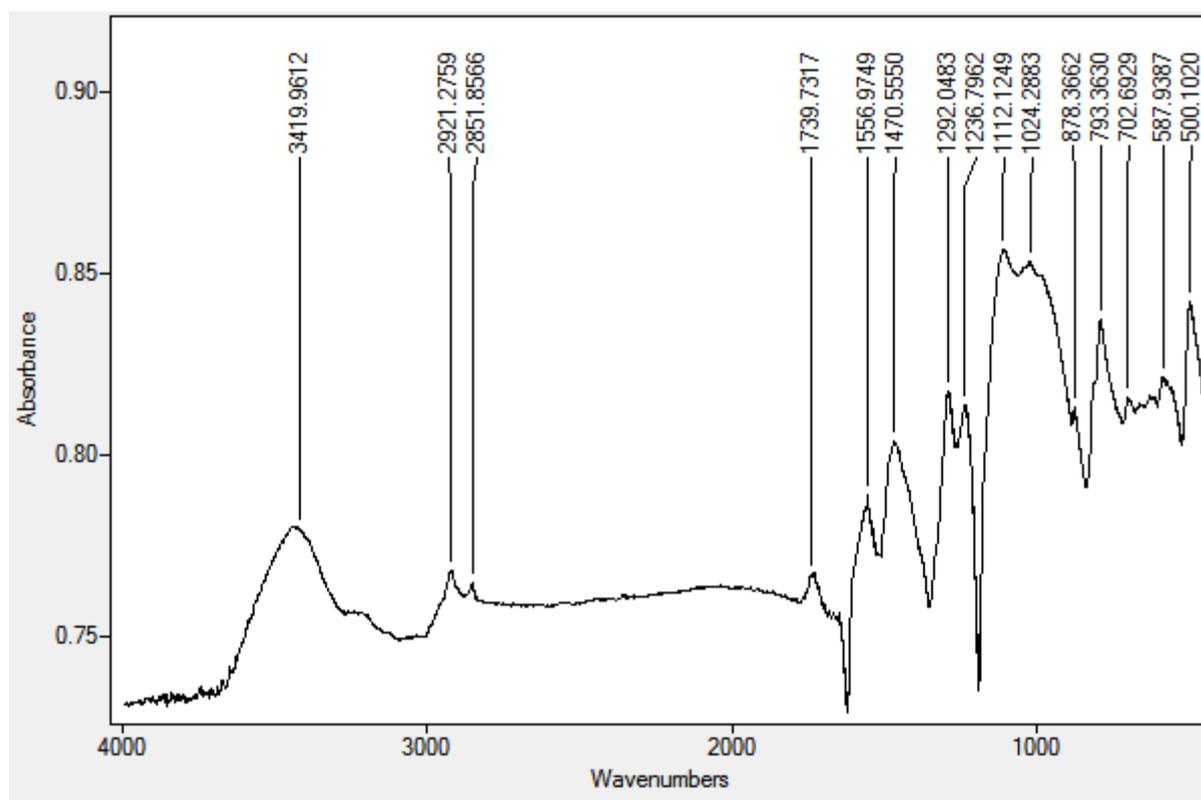


Figure 34. Spectre IR de 19,18% PANI

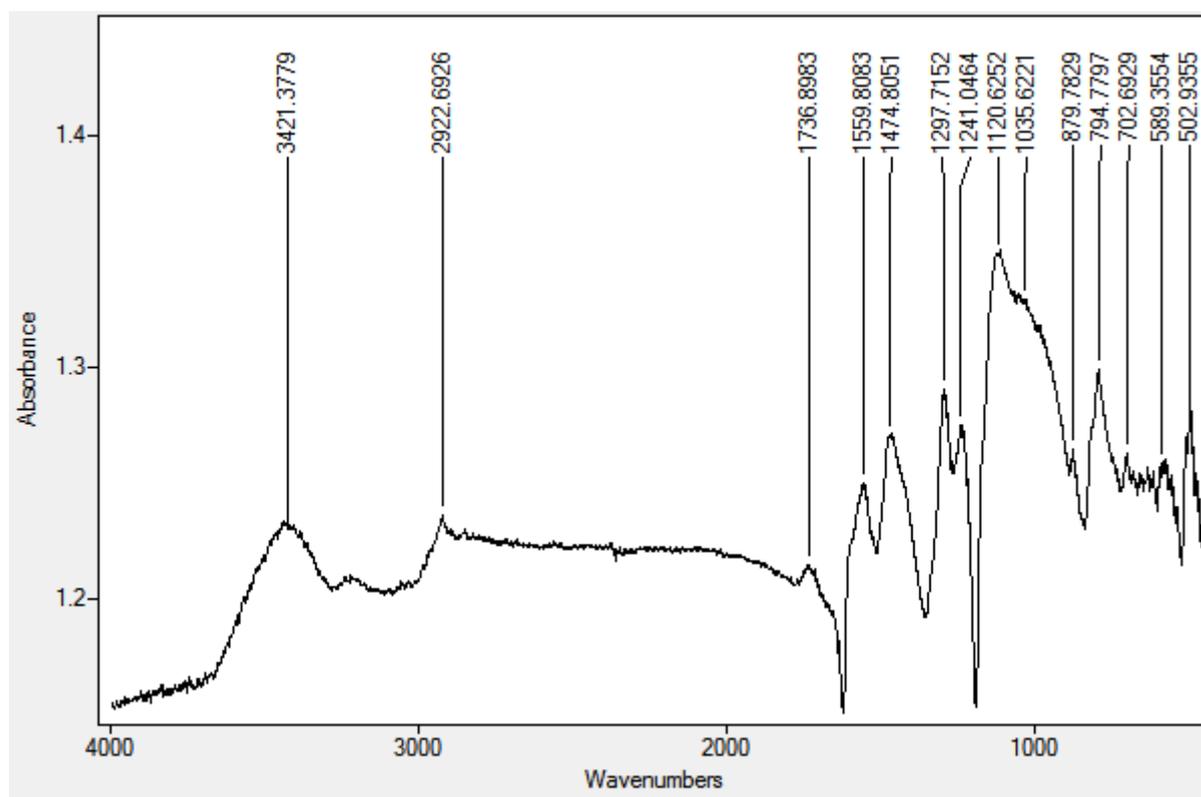


Figure 35. Spectre IR de 23,24% PANI

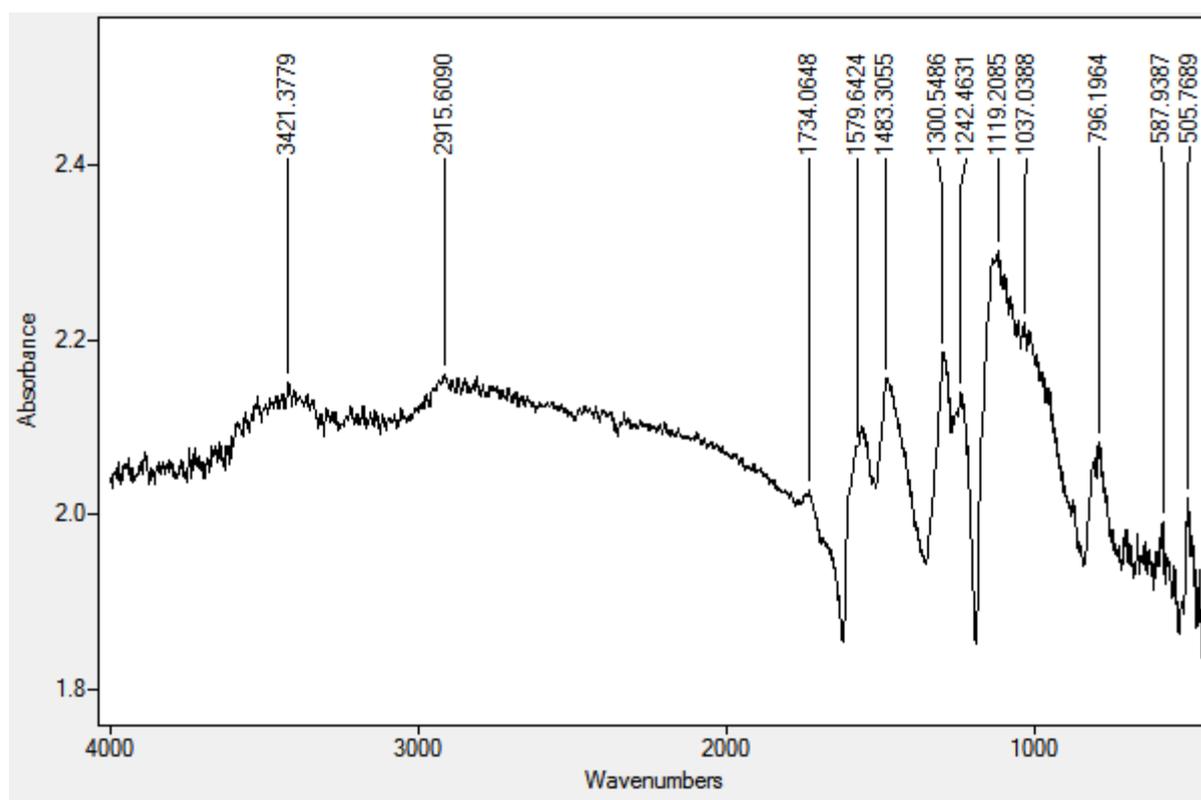


Figure 36. Spectre IR de 28,15% PANI

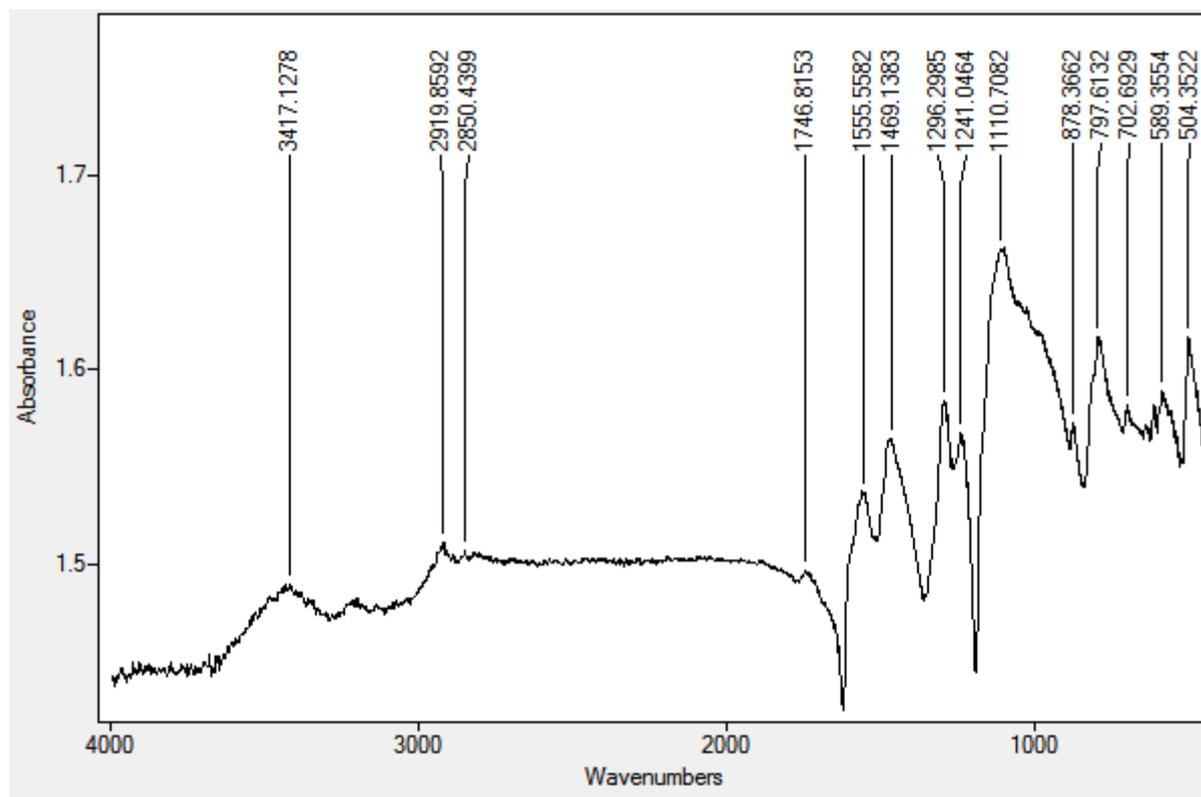


Figure 37. Spectre IR de 39,42% PANI

### b. Propriétés électriques :

Comme dans les deux cas précédentes de la PANI et des composites préparés dans le THF, les échantillons préparés sont sous forme de poudre. Après la préparation des pastilles de 13mm de diamètre, on calcule la résistivité volumique ( $\rho$ ) puis la conductivité ( $\sigma$ ) par les mêmes équations où les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

% PANI	$\sigma$ (S/cm)	$\text{Log}\sigma$ (S/cm)
4,63	$1,23 \cdot 10^{-4}$	-3,91
8,23	$1,02 \cdot 10^{-3}$	-2,99
19,18	$1,5 \cdot 10^{-3}$	-2,82
23,23	$2,13 \cdot 10^{-3}$	-2,82
28,15	$8,81 \cdot 10^{-3}$	-2,05
39,42	$3,20 \cdot 10^{-2}$	-1,49

D'après les résultats trouvés, on constate que l'insertion de la polyaniline dans les grignons d'olive par la méthode d'in-situ polymérisation, lui confère un aspect conducteur. Même à faible teneur en PANI, les composites expriment déjà une conductivité de l'ordre de  $1,23 \cdot 10^{-4}$  S/cm. On remarque aussi une augmentation moins intense que dans les composites préparé dans (V.1.3.1) de la conductivité. Le seuil de percolation des échantillons est observé sans l'intervalle [25%, 40%] en poids de PANI ; il traduit la formation du système conjugué.

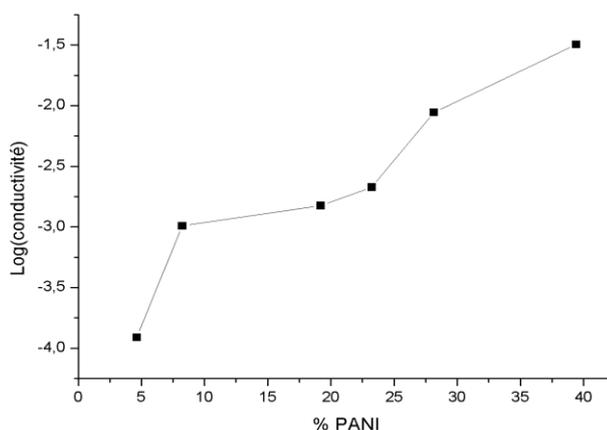


Figure 38. Évolution de la conductivité électrique des échantillons préparés par In situ polymérisation

## V.2. Conclusion (choix de composite pour préparer l'électrode de travail) :

Les composites préparés par les deux techniques (dans le THF, et par in situ polymérisation), sont des candidats pour la préparation de l'électrode de travail pour l'électrosorption à cause de leur conductivité acceptable depuis certaines valeurs (Figure 39).

Plus que la conductivité du matériau, l'électrosorption nécessite une grande surface spécifique pour la fixation des particules en question. Pour cette raison, il faut qu'on profite de la propriété hydrophobe des composites préparés en évitant l'utilisation de toute sorte de liants.

Les pastilles préparées de composite de la technique in situ polymérisation présentent un bon comportement dans les solutions aqueuses, elles peuvent s'utiliser pour plusieurs cycles sans qu'elles se cassent. Par contre, celles préparées de composite de la technique de solvant, se détruisent facilement.

Pour ces raisons ; la conductivité et la durabilité. On a choisi les composites préparés par la technique in situ polymérisation pour la préparation des électrodes de travail.

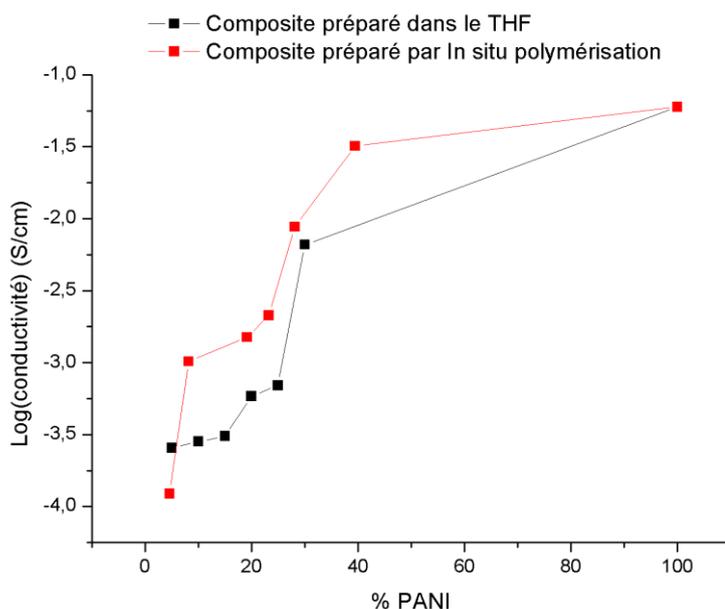


Figure 39. Comparaison de la conductivité des échantillons préparés par les deux techniques

### V.3. Essais d'adsorption et d'électrosorption :

#### V.3.1. Tests à circuit ouvert (Adsorption) :

Comme on a expliqué précédemment, les tests d'adsorption sont réalisés à circuit ouvert. On a enregistré l'évolution du potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps.

Comme le pH est le facteur le plus important dans notre cas à cause de son effet sur la surface et l'équilibre entre  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{CrO}_4^{2-}$ . De plus le dédopage de notre électrode en milieu basique ( $\text{pH} > 7$ ). On a choisi de tester l'adsorption dans deux pH acide.

D'après la Figure 40, On remarque qu'à  $\text{pH}=2,6$ , le potentiel varie rapidement et il est loin de se stabiliser, ça est à cause des changements sur la surface de l'électrode (la surface de l'électrode n'atteint pas l'équilibre). Ce qui peut interpréter par la courbe d'évolution de la concentration du chrome dans la solution en fonction du temps. L'adsorption du chrome sur la surface de l'électrode varie son état est donc son potentiel. On remarque que jusqu'aux 1000s, l'adsorption n'atteint pas l'équilibre. Par contre à  $\text{pH}=6$ , le potentiel varie légèrement et va vers l'équilibre, et c'est la même chose pour la concentration du chrome (Figure 40).

On va plus loin avec l'adsorption à  $\text{pH}=2,6$ , et on enregistre  $E=f(t)$  pour 10000s (Figure 41). Les résultats montrent que même après 10000 s l'équilibre de la double couche n'est pas achevé.

#### Interprétation :

La fixation du chrome sur la surface de l'électrode est due aux propriétés des grignons d'olive et à celles de la PANI, il y a plusieurs mécanismes proposés par la littérature :

- **Mécanisme I** [122]: la réduction directe ; les ions du Cr(VI) sont réduits (dans le milieu aqueux) en Cr(III) en contactant les groupes électron-donneurs de la surface des GO (si les groupes ont un potentiel de réduction moins que celle de Cr(VI)). Puis ils sont adsorbés par les fonctions de surface (anioniques).
- **Mécanisme II** [122]: la réduction indirect ; il passe en trois étapes :
  - a. Les espèces anionique du Cr(VI) immigrent aux sites (+) de la surface, avec possibilité de formé un complexe (à l'état hexavalent).
  - b. Le Cr(VI) se réduit en Cr(III) par les groupements électron-donneurs adjacents.
  - c. Les ions Cr(III) sont soit libérés par répulsion entre eux et les sites (+), soit complexés par les groupes adjacentes capables de faire des liaisons.

- **Mécanisme III** : Ce mécanisme dépend directement aux propriétés de la PANI. Dans ce mécanisme, la PANI joue le rôle d'échangeur d'ions (anions). La PANI à l'état dopé peut facilement échanger son dopant (dans notre cas le  $\text{Cl}^-$ ) par autres espèces anioniques dans la solution comme celles du Cr(VI), si le  $\text{pH} > 4$  le procédé de dédopage est devenu dominant.

Les trois mécanismes peuvent exister simultanément, avec un degré de dominance de l'un sur l'autre. Le mécanisme I et l'étape (a) de mécanisme II ainsi que le mécanisme III, sont favorisés à pH acide ( $\text{pH} < 4$ ).

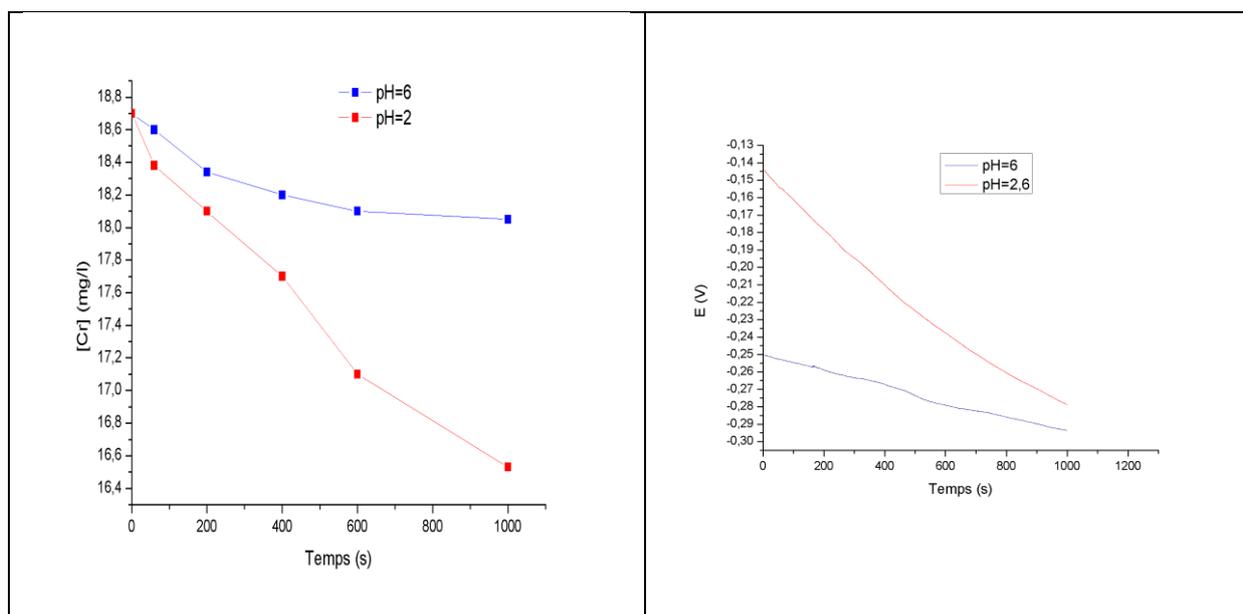


Figure 40. Variation du potentiel à circuit ouvert

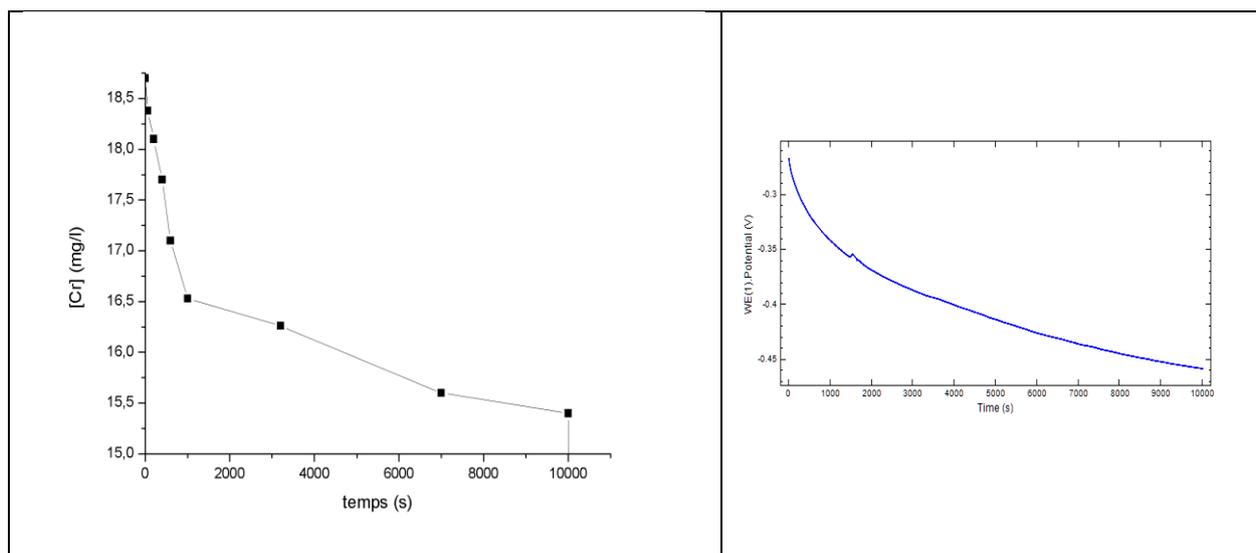


Figure 41. Adsorption à  $\text{pH}=2,6$  pendant 10000s

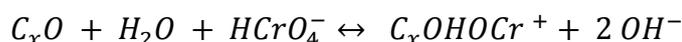
### V.3.2. Test d'électrosorption :

Les tests de l'électrosorption sont réalisés dans le même montage présenté dans (IV.6.1), au but de comprendre le mécanisme de récupération du chrome ainsi que l'effet du potentiel appliqué sur la capacité d'adsorption.

#### 1. Effet du potentiel :

L'application du potentiel positif (+0,8v, dans ce cas), favorise la récupération des anions du chrome hexavalent, qui existe dans la solution. Même à pH proche du neutre les ions du chrome sont adsorbés sur la surface de l'électrode (Figure 42).

L'adsorption est peut-être dû à l'activation des sites, par parce qu'on remarque un dégagement des bulles d'air sur la surface des électrodes. Selon le mécanisme suivant :



t.q ;  $C_xO$  est la fonction de surface.

En plus les sites positifs formés, peuvent jouer le rôle des sites adsorbants. Ce mécanisme est plus favorable dans ce cas à cause du pH du milieu (proche du neutre).

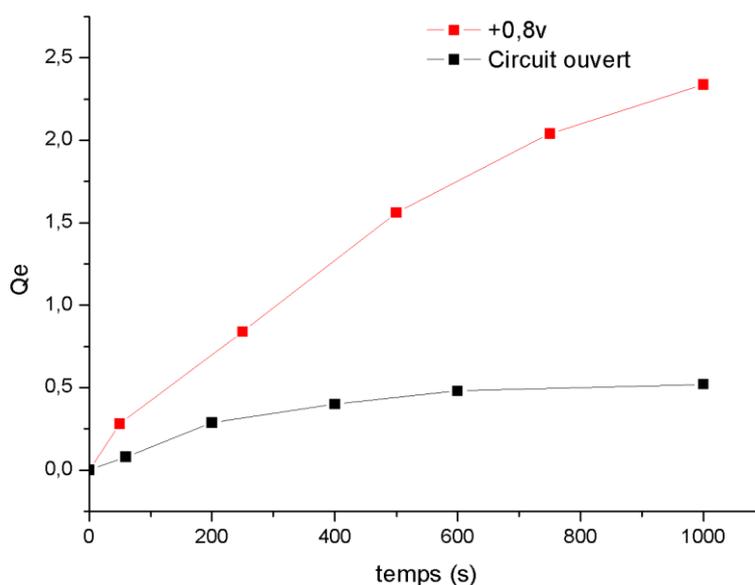


Figure 42. Effet du potentiel appliqué

#### 2. La désorption :

D'après les résultats d'OCP, on remarque que le potentiel d'abondance est négatif ce qui donne une idée sur le potentiel nécessaire pour la désorption des anions du chrome.

Pour réaliser la désorption, il faut qu'on applique un potentiel inférieur à celle de l'abondance.

L'application du potentiel (-0,8v) pendant 1000s régénère 17% de la quantité adsorbée.

### 3. Electrosorption échelonnée :

On a réalisé l'électrosorption et l'électro-désorption échelonnée, en succession, après une adsorption à longue durée (pour atteindre la saturation) :

D'après les résultats présentés dans la Figure 43, on remarque que la concentration du chrome dans la solution change avec le temps.

- 0s - 10000s : le chrome est adsorbé sur la surface de l'électrode (circuit ouvert).
- 10000s - 11200s : la concentration du chrome augmente dans la solution après l'application du potentiel négatif (-0,4v) ; une désorption.
- 11200s – 11750s : la concentration du chrome diminue dans la solution après l'application du potentiel positif (+0,4v) ; une électrosorption.
- 11750s – 12750s : On remarque qu'une petite variation quand on a appliqué un potentiel de (+0,6v).
- 12750s -12880s : la concentration augmente quand on applique un potentiel négatif (-0,4v).
- 12880s - 13230s : l'application du potentiel (-0,6v)
- 13320s – 13500s : Application du potentiel (-0,8v)

Malgré l'application du potentiel négatif, la quantité désorbée reste toujours petite, ce qui donne une prévision sur le mécanisme d'adsorption ; on peut dire que l'adsorption est due à la complexation des ions du chrome (adsorption chimique).

On remarque aussi que la quantité adsorbé en appliquant un potentiel peut être régénérée si on atteint la saturation (Figure 45).

En plus, l'application du grand potentiel négatif peut aider la désorption (12880s-13230s).

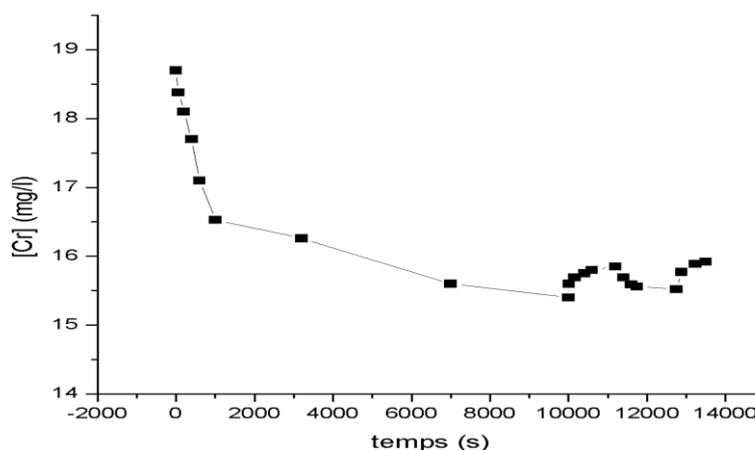


Figure 43. Electrosorption échelonné [Cr] ads=f(t)

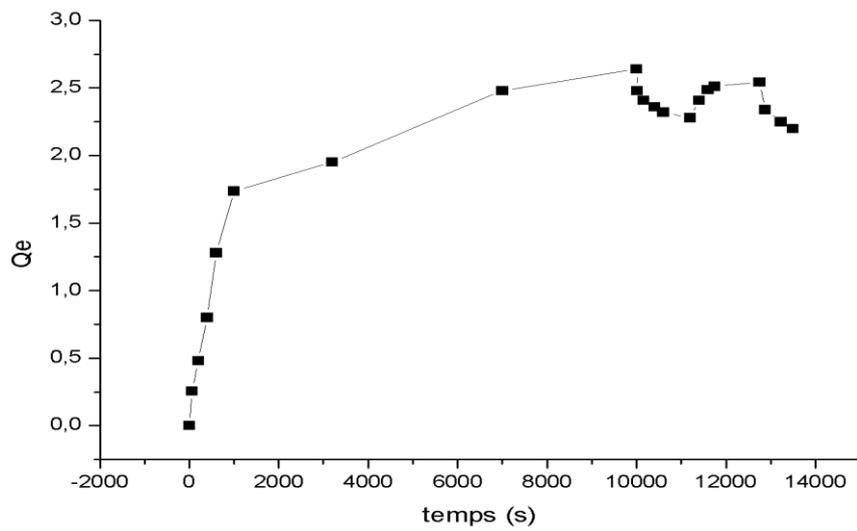


Figure 44. Electrochromie échelonnée  $Q_e=f(t)$

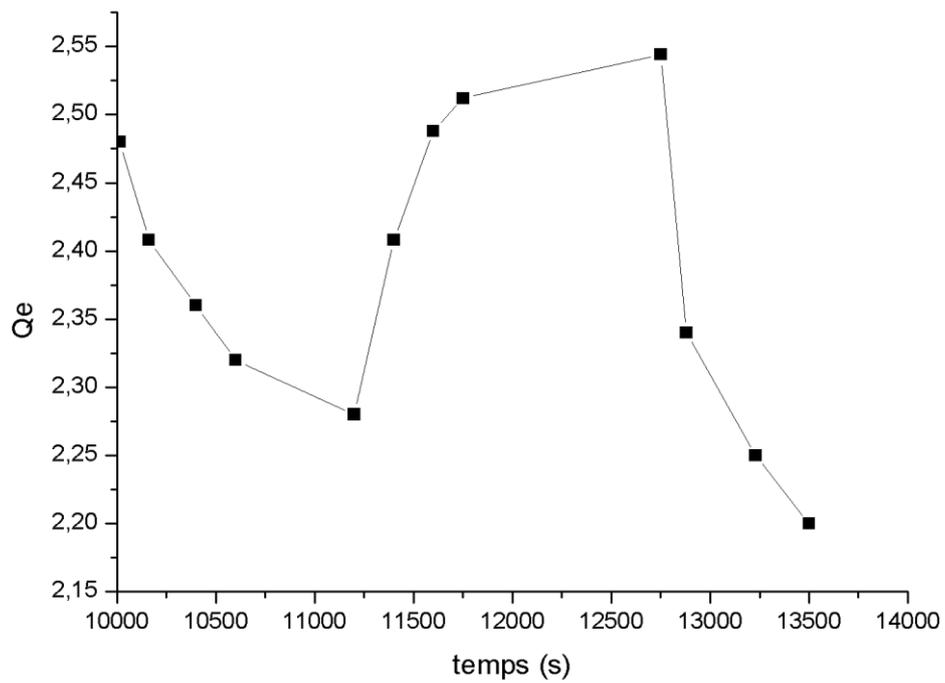


Figure 45. Electrochromie échelonnée (application du potentiel)

## CONCLUSION GENERALE :

Cette étude montre, qu'il y a plusieurs méthodes de synthèse des composites conducteurs de GO/PANI. Ces méthodes résultent à des composites de différentes propriétés (groupes fonctionnels à la surface, conductivité électrique et durabilité dans un milieu aqueux).

Les composites synthétisés par la méthode « In situ polymérisation », ont une bonne conductivité électrique et ils sont durable dans le milieu aqueux.

Depuis certains pourcentage de la PANI dans le composite formé, on peut préparer une électrode de travail sans ajouter des liants, ce que mène les GO adaptable aux techniques de traitement électrochimiques.

D'après les différentes caractérisations, les composites préparés ont différents groupements fonctionnels dans la surface, due aux GO et à la PANI.

Les tests à circuit ouvert montrent que le chrome est adsorbé sur l'électrode de travail à pH acide est neutre. Mais la capacité d'adsorption du chrome dépend du pH du milieu. Où elle est remarquable à pH 2,6. En plus quelques tests d'electrosorption ont été réalisés afin d'évaluer la possibilité d'appliquer les techniques électrochimiques pour récupérer le chrome dans une solution aqueuse. Ces tests montrent qu'il y a un effet du potentiel sur la capacité d'adsorption de notre électrode et aussi sur le temps d'adsorption.

Mais le problème est toujours dans la réversibilité de l'adsorption ; seulement environ 17% de la quantité adsorbée est régénérée (V.3.2.1). Ce qu'implique une forte possibilité que le mécanisme d'adsorption est une complexation du chrome sur la surface de l'électrode.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:**

- [1] K. M, «Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone,» *Bioresource Technology*, vol. 96, pp. 1518-1521, 2005.
- [2] IUPAC, «'HEAVY METALS' A MEANINGLESS TERM,» *Pure Appl. Chem*, vol. 74, n° 15, p. 793–807, 2002.
- [3] V. Nostrand, New Jersey: International Encyclopaedia of Chemical Science, 1964.
- [4] C. R. Grant, Grant and Hackh's Chemical Dictionary, New York: McGraw-Hill, 1987.
- [5] B. Streit, Lexikon der Okotoxikologie, Weinheim: VCH, 1994.
- [6] Webster, 3rd New International Dictionary, Chicago: Merriam, 1976.
- [7] S.B. Flexner, The Random House Dictionary of the English Language, 2, Éd., New York: Random, 1987.
- [8] C. Mathieu, Dictionary of Soil Science, 2, Éd., Rotterdam: A. A. Balkema, 1991.
- [9] T. Scott, Concise Encyclopaedia of Biochemistry, Berlin: Walter de Gruyter, 1983.
- [10] S. Parker, McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 4, Éd., New York: McGraw-Hill, 1989.
- [11] B. Davies, «Hydrobiologia,» vol. 49, p. 213, 1987.
- [12] I. Thornton, Metals in the Global Environment—Facts and Misconceptions, Ottawa: ICME, 1995.
- [13] N. Bjerrum, Bjerrum's Inorganic Chemistry, 3, Éd., London: Heinemann, 1936.
- [14] G. Porteous, The Environment: A Dictionary of the World Around Us, London: Arrow, 1976.
- [15] A. Porteous, Dictionary of Environmental Science and Technology, 2, Éd., Chichester: Wiley, 1996.
- [16] H. Bennet, Concise Chemical and Technical Dictionary, 4, Éd., London: Edward Arnold, 1986.
- [17] U.S. Environmental Protection Agency, «EPA's Terms of Environment,» DC, Washington, 2000.
- [18] G. Waites, The Cassell Dictionary of Chemistry, London: Cassell, 1998.
- [19] E. Lawrence, Longman Dictionary of Environmental, Harlow: Addison Wesley Longman, 1998.
- [20] A. Hunt, Dictionary of Chemistry, London: Fitzroy Dearborn, 1999.
- [21] D.C. Burrell, «Atomic Spectrometric Analysis of Heavy Metal Pollutants in Water,» *Ann*

- ArborScience Publishers, 1974.*
- [22] D.Luckey, «Toxicology of nonradio-active heavy metals and their salts,» *Heavy Metal Toxicity, Safety and Hormology, 1975.*
- [23] P.Margham, *Collins Dictionary of Biology, Glasgow: Collins, 1988.*
- [24] A.Phipps, «Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems,» 1981.
- [25] W. J.Lyman, «Transport and transformation processes Fundamentals of Aquatic Toxicology,» *Taylor & Francis, 1995.*
- [26] B. Walker, «Chambers Science and Technology Dictionary,» 1988.
- [27] D.BRICHON, *DICTIONARY OF METALLURGY, LONDON: NEWNES, 1985.*
- [28] J.LEWIS, *HAWLEY'S CONDENSED CHEMICAL DICTIONARY, 12 éd., NEW YORK: VAN NOSTRAND REINHOLD, 1993.*
- [29] G.Hawley, *Glossary of Chemical Terms, New York: Van Nostrand Reinhold, 1976.*
- [30] A.Jackson, *Glossary of Geology, Alexandria: American Geological Institute, 1987.*
- [31] G. Smith, *Dictionary of Waste and Water Treatment, London: Butterworths, 1981.*
- [32] E.Hodgson, *Macmillan Dictionary of Toxicology, London: Macmillan, 1988.*
- [33] K.AGARWAL, *HEAVY METAL POLLUTION, New Delhi: S.B. Nangia, 2009.*
- [34] *QUALITE DE L'EAU DE CONSOMMATION HUMAINE, 2011.*
- [35] *DEFINISSANT LES VALEURS LIMITES DES REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS, 2006.*
- [36] *LES SPECIFICATIONS DES EAUX USEES EPUREES UTILISEES A DES FINS D'IRRIGATION, 2012.*
- [37] «traitement de l'eau et de l'aire,» 1998 – 2003. [En ligne].
- [38] IETEG, *CHROMIUM VI HANDBOOK, CRC PRESS.*
- [39] B.J., *Heavy letals in soils, London: Blackis Academic and Professional, 1995.*
- [40] M. TRIFI, *Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, 2010.*
- [41] S. S.I, «Environ,» *Health Perspect, 1991.*
- [42] J.H.Williams, *Office of Official Publications for the Commission of the European Communities, 1988.*

- [43] «METALLURGIE DU CHROME». *Technique de l'ingénieur*.
- [44] C. M. Costa, «Toxicity and carcinogenicity of chromium compounds in humans,» *Critical reviews in toxicology*, vol. 36, pp. 155-163, 2006.
- [45] S.DeFlora, «Wetterhahn K.E,» *Life Chemi Reports*, pp. 169- 244, 1989.
- [46] E.Otabbong., «Soil Sci. Plant Anal,» vol. 21, pp. 687- 703, 1990.
- [47] «Bourg A.C.M,» *Wat. Res*, vol. 25, pp. 807-816, 1991.
- [48] N. T, *Environmental Health Perspectives*, vol. 40, pp. 121- 130, 1981.
- [49] L. L, *Mut. Res*, vol. 76, pp. 227-239, 1980.
- [50] T.F.Mancuso, *Heavy Metals Environment*, Toronto, 1991, pp. 343-356..
- [51] R.Adamson, «Bowden D.H. Lad. Invest,» vol. 30, pp. 35-42, 1978.
- [52] Baetjer, «Effects of chromium on incidence of lung tumors in mice and rats,» *Archives of Industrial Health*, vol. 20, p. 124–135, 1959.
- [53] B. Steffe, «Histological effects of chromate chemicals,» *Archives of Environmental Health*, vol. 11, p. 66–75, 1965.
- [54] Horitsu, «Enzymatic reduction of hexavalent chromium by hexavalent chromium-tolerant G-1,» *Agricultural and Biological Chemistry*, vol. 51, n° 19, p. 2417–2420.
- [55] The Royal Swedish Academy of Science, «The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers,» [En ligne].
- [56] K.Dinesan, vol. 38, p. 815, 1991.
- [57] S. Rao, «In Advanced Functional Molecules and Polymers,» vol. 3, p. 79, 2001.
- [58] A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, 2, Éd., New York: Marcel Dekker, 1998.
- [59] H. S. Nalwa, *Advanced Functional Molecules and Polymers*, Vols. 1 sur 4, Tokyo: Gordon and Breach, 2001.
- [60] S. MacDiarmid, *Synth. Met*, vol. 123, p. 251., 2001.
- [61] M. Bouhadid, *Conception, caractérisation et mise en oeuvre de matériaux organique conducteurs pour des application dans le domaine des capteurs chimiques*, l. d. p. e. d. p. d. l'Adour, Éd., 2008.
- [62] A. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley & Sons, 2007.
- [63] .E.Woodhead, *J. Chem. Soc.,*, vol. 97, p. 2388, 1910.

- [64] A. Logan, *J. Electroanal. Chem*, vol. 111, p. 111, 1980.
- [65] J. Heeger, *Chem. Int. Ed*, vol. 40, p. 2591, 2001.
- [66] R. Holze, «In Advanced Functional Molecules and Polymers,» p. 171, 2001.
- [67] G. Woodhead, *J. Chem. Soc*, vol. 101, p. 1117, 1912.
- [68] M. Scully, *Synth. Met*, vol. 55, n° 1183, 1993.
- [69] K. Bienkowski, *Synthetic Metals*, Vols. 1 sur 2135-136, pp. 159-160, 2003.
- [70] C. Chiang, *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 193-205, 1986.
- [71] Z. GHEBACHE, *CARACTERISATION THERMOELECTRIQUE D'UN COMPOSITE POLYMERE CONDUCTEUR (PANI/Zéolith*, 2010.
- [72] M. Genies, *Synth. Met*, vol. 36, p. 139, 1990.
- [73] D. Catedral, *Science Diliman*, p. 41–46, 2004.
- [74] S. Bhadra, «Progress in Polymer Science,» vol. 34, p. 783–810, 2009.
- [75] N. F. Cherif, *dopage de la polyaniline par l'acide lactique et etude des melanges polyaniline/poly (acide lactique)*, EMP, Éd., 2010.
- [76] R. Nabid, *Eur Polym J*, p. 69–75, 2003.
- [77] R. Nagarajan, *Macromolecules*, 2000.
- [78] E. Fayad, *Caractérisation Optiques, Morphologiques et Électriques D'oligoanilines : Application pour les Capteurs*, U. d. Nantes, Éd., 2002.
- [79] H. Rmili, *Étude, réalisation et caractérisation d'une antenne plaquée en polyaniline fonctionnant à 10 GHz*, ' d. Bordeaux, Éd., 2004.
- [80] A. Mirmohesni, *Synth. Me*, pp. 105-108, 2000.
- [81] M. Mohilner, *J. Am. Chem. Soc*, vol. 84, p. 3618, 1962.
- [82] J. Bard, *J. Electroanal. Chem*, vol. 339, p. 423., 1992.
- [83] N. Kirova, *Phys. JETP Lett*, vol. 33, p. 4, 1981.
- [84] B. Lundberg, *Synth. Met*, vol. 21, p. 143, 1987.
- [85] R. Salaneck, *Synth. Met*, vol. 18, p. 311, 1987.

- [86] R. Benrabaa, *Mémoire de Magister*, « Synthèses et élaboration du système polybutadiène Telechelique/polyaniline (PBHT/PANi) : caractérisation diélectrique », EMP, 2007.
- [87] V. d. Pauw, «A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary ShapePhil.,» 1958.
- [88] Hoang, *Réalisation et caractérisation de structure composite polyaniline-polyuréthane dans le domaine Micro-ondes modélisation et optimisation de blindage électromagnétique multicouche en utilisant un algorithme génétique*, Université bordeaux I, 2005.
- [89] A. KIRITSAKIS, «OLIVE OIL: FROM THE TREE TO THE TABLE,» *FOOD & NUTRITION PRESS*, 1998.
- [90] D. VILLEMUR, L'OLIVIER, 1976.
- [91] E.BROTHWELL, «FOOD IN ANTIQUITY,» 1969.
- [92] archives des documents de la FAO, 2004.
- [93] N.BABAKHOUYA, *Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels*, Université de Boumerdes, 2010.
- [94] A. Puda, «Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers,» *Prog. Polym. Sci*, p. 1701–1753, 2003.
- [95] P. Bobera, «Conducting polyaniline–montmorillonite composites,» *Synthetic Metals*, vol. 160, p. 2596–2604, 2010.
- [96] Z.-l. Mo, «Heterogeneous preparation of cellulose–polyaniline conductive composites with cellulose activated by acids and its electrical properties,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 75, p. 660–664, 2009.
- [97] M. A. Soto-Oviedo, «Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclay nanocomposite and EPDM rubber,» *Synthetic metals*, vol. 156, p. 1249–1255, 2006.
- [98] Y.Han, «Electrochemically enhanced adsorption of phenol on activated carbon fibers in basic aqueous solution,» *J. Colloid. Interface. Sci*, vol. 299, pp. 766-771, 2006.
- [99] H.B.Li, «Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes,» *Water Research*, vol. 42, p. 4923 – 4928, 2008.
- [100] E.Frackowiak, «Electrochemical polarization of activated carbons for the reversible sorption of lithium ions,» *Fuel*, vol. 77, pp. 571-575, 1998.
- [101] Q. L. Zou, «Using activated carbon electrode in electrosorptive deionization of brackish water,» *Desalination*, vol. 225, p. 329–340, 2008.

- [102] Y.S.Matros, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1997.
- [103] W. S.Evans, «The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 113, pp. 1314-1319, 1966.
- [104] Y.Oren, «Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment past, present and future,» *Desalination*, vol. 228, pp. 10-29, 2008.
- [105] «Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means or remediating ground water,» *Energy and Fuels*, vol. 11, pp. 337-347, 1997.
- [106] S. Park S.J., «Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption,» *Carbon*, vol. 37, pp. 1223-1226, 1999.
- [107] J. FARRELL, «Electrosorption and Reduction of Pertechnetate by Anodically Polarized Magnetite,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 1244-1249, 1999.
- [108] J. Bladergroen, «Electrosorption ceramic based membranes for water treatment,» *Separation and Purification Technology*, vol. 25, p. 347-354, 2001.
- [109] B. E.Ayranci, «Adsorption and electrosorption at high area carbon felt electrodes for waste-water purification: systems evaluation with inorganic, S-containing anion,» *J. Appl. Electrochem*, vol. 31, pp. 257-266, 2001.
- [110] B. A.Afkhami, «Investigation of Removal of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(IV), and V(V) Oxy-ions from Industrial Waste-Waters by Adsorption and Electrosorption at High-Area Carbon Cloth,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 251, 2002.
- [111] F. A.Alfarra, «Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons,» *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 1545-1553., 2002.
- [112] K. Jun-Soo, «Electrosorption and Separation of Co<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> Ions from decontaminated liquid wastes,» *Carbon Science*, vol. 3, pp. 6-12..
- [113] H. X. Chen Rong, «Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon fel electrode in dilute solution,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 290, p. 190-195, 2005.
- [114] Y.Han, «Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations,» *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 3075-3081, 2007.
- [115] F. O.Ania Conchi, «Mechanism of adsorption and electrosorption of bentazone on activated carbon cloth in aqueous solutions.,» *Water Research*, vol. 41, 2007.
- [116] O.Kitous, «Application of the electrosorption technique to remove Metribuzin pesticide.,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 161, 2009.
- [117] N. E.Bayram, «Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated

- carbon cloth,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 168, 2009.
- [118] H. X. Chen Rong, «Reversible Electrosorption of Thiocyanate Anions by Active Carbon Felt,» *Separation Science and*, vol. 44, 2009.
- [119] C. Zhao, 2013.
- [120] A.Afkhami, «The effect of acid treatment of carbon cloth on the adsorption of nitrite and nitrate ions,» *J. Hazard. Mat*, Vols. %1 sur %2144,, pp. 427-431, 2007.
- [121] B.E.Conway, «The solvation factor in specificity of ion adsorption at electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 40, pp. 1501-1512, 1995.
- [122] E. Malkoc, «Adsorption of chromium(VI) on pomace—An olive oil industry waste : Batch and column studies,» *Journal of Hazardous Materials*, p. 142–151, 2006.
- [123] G. Blázquez, «The effect of pH on the biosorption of Cr (III) and Cr (VI) with olive stone,» *Chemical Engineering Journal*, p. 473–479, 2009.
- [124] A. Hamouche, *ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'UTILISATION DES ADSORBANTS NATURELS*, Université de Boumerdes, 2013.
- [125] P. LIU, *synthetic Métaux*, pp. 148-152, 2009.
- [126] J. P.Bonnet, *Synthèse et mise en oeuvre de polyaniline conductrice à stabilité thermique améliorée*, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2004.
- [127] E.Gachard, *Synthese sous rayonnement Gamme et caracterisation d'agregat d'agent dans la zéolithe Y*, Université Bordeaux, 1996.
- [128] D.C.Trivedi, *Synthetic Metals*, pp. 309-313, 1993.
- [129] G.E.Wnek, *Synth. Met*, vol. 15, p. 213, 1986.
- [130] G.E.Schubert, «Virch. Arch. Abt. Path. Anat,» pp. 207- 220, 207- 22.
- [131] Agency for Toxic Substances and Disease, «Toxicological Profile for Chromium,» 2000.
- [132] I.Kulszewicz-Bajer, «Chemistry of Materials,» vol. 11, pp. 552-556, 1999.