

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° :



DOMAINE : Sciences de la matière

FILIERE : CHIMIE

OPTION : Chimie de l'environnement

Thèse présenté pour l'obtention
Du diplôme de DOCTORAT LMD

Par:

BELHOUL HAMOUDI

Intitulé

**Elaboration des matériaux hybrides organo-minérales;
caractérisations et application aux traitement des eaux de
Tindal**

Soutenu le : 22/11/2025

Devant le jury:

Nom & Prénom	Etablissement	Grade	Qualité
MELOUKI Azzedine	Univ. de M'sila	MCA	Président
TERCHI Smail	Univ. de M'sila	MCA	Encadreur
BENYAHIA Azzedine	Univ. de M'sila	Professeur	Examineur
DEBIH Hadi	Univ. de M'sila	Professeur	Examineur
HABILA Tahir	ENS Bousaada	MCA	Examineur

Année universitaire : 2025/2026

Abstract

This thesis focuses on the development of nanocomposites based on modified clay (vermiculite) and zinc oxide for the treatment of industrial wastewater, particularly from the textile sector. Natural vermiculite was purified, sodified, and then modified by intercalation of a surfactant (ODA) to obtain a hydrophobic organo-vermiculite (ODA-VMT). Analyses (XRF, EDS, XRD, FTIR, SEM, TGA) confirmed the successful intercalation, characterized by an increase in interlamellar spacing, enhanced hydrophobicity, and improved thermal stability.

Two nanocomposites were developed: PMMA/ODA-VMT, intended for the adsorption of an azo dye, with a high adsorption capacity reaching 148.4 mg/g, and PMMA/ZnO-NPs, used for the photodegradation of the dye under UV irradiation. ZnO nanoparticles, well dispersed in the polymer matrix, showed a wurtzite structure and a strong interaction with PMMA, enhancing the thermal stability of the material. The PMMA/ZnO nanocomposite enabled efficient degradation of the dye (up to 99% in 45 minutes with an optimal dose of 2 g/L). The two developed materials offer an efficient, stable and reusable solution for the sustainable and economical remediation of colored industrial effluents.

Key words: Vermiculite, Intercalation, Alkyl ammonium, Zinc oxide, PMMA, Nanocomposites, Adsorption, Photodegradation.

Résumé

Ce travail doctoral traite du développement de nanocomposites élaborés à partir de vermiculite modifiée et d'oxyde de zinc, appliqués à la dépollution des eaux industrielles, en particulier dans le domaine textile. La vermiculite naturelle a été purifiée, sodifiée, puis modifiée par intercalation d'un tensioactif (ODA) afin d'obtenir une organo-vermiculite hydrophobe (ODA-VMT). Les analyses (XRF, EDS, XRD, FTIR, SEM, TGA) ont confirmé l'intercalation réussie, marquée par une augmentation de l'espacement interlamellaire, une hydrophobicité accrue et une meilleure stabilité thermique.

Deux nanocomposites ont été élaborés : PMMA/ODA-VMT, conçu pour l'adsorption d'un colorant azoïque avec une capacité remarquable de 148,4 mg/g, et PMMA/ZnO-NPs, utilisé pour la photodégradation du colorant sous irradiation UV. Les nanoparticules de ZnO, bien dispersées dans la matrice polymère, ont montré une structure wurtzite et une forte interaction avec le PMMA, renforçant la stabilité thermique du matériau. Le nanocomposite PMMA/ZnO a permis une dégradation efficace du colorant (jusqu'à 99 % en 45 minutes avec une dose optimale de 2 g/L). Les deux matériaux développés offrent une solution efficace, stable et réutilisable pour la dépollution durable et économique des effluents industriels colorés.

Mots clés : Vermiculite, Intercalation, Alkyl ammonium, Oxyde de zinc, PMMA, Nanocomposites, Adsorption, Photodégradation.

يركز هذا البحث على تطوير مركبات نانوية تعتمد على الطين المعدل (الفيرميكيولايت) وأكسيد الزنك من أجل معالجة مياه الصرف الصناعية، وخصوصًا في قطاع النسيج. تم تنقية الفيرميكيولايت الطبيعي، وتبادله بالصوديوم، ثم تعديله عن طريق التداخل مع عامل سطحي (ODA) للحصول على فيرميكيولايت عضوي كاره للماء. (ODA-VMT) أكدت التحليلات (XRF، EDS، XRD، FTIR، SEM، TGA) نجاح عملية التداخل، والتي تميزت بزيادة في المسافة بين الطبقات، وزيادة في الكراهية للماء، وتحسن في الاستقرار الحراري.

تم تطوير مركبين نانويين: **PMMA/ODA-VMT** المخصص لامتزاز صبغة أزو، مع قدرة امتزاز عالية بلغت 148.4 ملغ/غ، و **PMMA/ZnO-NPs** المستخدم في التحلل الضوئي للصبغة تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية. أظهرت جسيمات ZnO النانوية، المنتشرة جيدًا في مصفوفة البوليمر، بنية وورترت وتفاعلاً قوياً مع PMMA، مما حسن الاستقرار الحراري للمادة. مكن المركب النانوي PMMA/ZnO من تحلل فعال للصبغة (حتى 99% خلال 45 دقيقة بجرعة مثلى تبلغ 2 غ/لتر). تُقدم المادتان المطورتان حلاً فعالاً، مستقرًا، وقابلًا لإعادة الاستخدام من أجل معالجة مستدامة واقتصادية للسوائل الصناعية الملونة.

الكلمات المفتاحية: فيرميكيولايت، التداخل الطبقي، الأمونيوم الألكيلي، أكسيد الزنك، بولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA)، المركبات النانوية، الامتزاز، التحلل الضوئي.

Remerciements

Nous exprimons notre vive gratitude au Dr. Terchi Smail pour la qualité de son encadrement et la pertinence de ses conseils. Nos remerciements vont également au Pr. Bahri Deghfel pour son accompagnement constant et ses orientations enrichissantes.

Nos sincères remerciements vont à Dr. Melouki Azzedine, président du jury, ainsi qu'aux membres du jury, Pr. Benyahia Azzedine, Pr. Debih Hadi et Dr. Habila Tahir, pour leur expertise et leurs remarques constructives.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre famille pour son soutien indéfectible, ainsi qu'à nos amis et collègues pour leur aide précieuse et leurs encouragements.

Dédicace

Ce travail est dédié à mes parents, à mes

frères et sœurs,

A toutes les familles Belhoul,

À mes collègues,

À Tous mes collègues de l'université

Mohammed El Bachir El Ibrahimy.



Liste des figures

Figure I.1 : Pollution de l'air.....	6
Figure I.2 : Pollution des sols	7
Figure I.3 : Pollution de l'eau.....	8
Figure I.4 : Pollution générée par les activités minières et ses conséquences.....	10
Figure I.5 : Représentation schématique de la filtration membranaire sous pression.....	16
Figure I.6 : Mécanisme de fonctionnement de la méthode de flottation	16
Figure I.7 : Diagramme schématique d'un système MED conventionnel	17
Figure I.8 Représentation schématique des processus de coagulation-floculation	18
Figure I.9 : Représentation schématique des processus d'électrocoagulation.....	18
Figure I.10 : Textile wastewater treatment by advanced oxidation process.....	19
Figure I.11 Principaux termes utilisés en adsorption.....	21
Figure I.12 Les mécanismes possibles d'adsorption.....	21
Figure I.13 : Types de pores des adsorbants	24
Figure I.14 : Représentation du mécanisme d'adsorption selon Langmuir.	27
Figure I.15 : Classification of adsorption isotherm	29
Figure I.16 : (A) Unités structurales argileuses ; tétraédriques et octaédriques. (B) Structure détaillée du MMT (minéral argileux 2:1). (C) Structure schématique de certains minéraux argileux T.O., T.O.T et T.O.T.O et leur épaisseur.....	32
Figure I.17 : Représentation schématique d'une réaction d'échange ionique.....	34
Figure I.18 : Représentation des différentes conformations des cations alkylammonium sur les galeries argileuses : Monocouche (a), Bicouche (b), Arrangement pseudotricouche (c) et structure paraffinée (d).....	34
Figure I.19 : Structure et classification des tensioactifs.....	35
Figure I.20 : Modèle de la structure de la vermiculite du Brésil.....	36
Figure I.21 : Liste des principales voies/méthodes de fabrication/production de nanocomposites pour diverses applications en temps réel dans différents secteurs.....	38
Figure I.22 : Différentes techniques de préparation de nanocomposites en argile polymère : (A) coulée en solution ; (B) mélange en fusion ; (C) polymérisation in situ.	39
Figure I.23 : Types possibles de structures nanocomposites en argile polymère.....	40
Figure I.24 : Traitement des eaux usées par des nanocomposites argile-polymère (CPN)	41
Figure I.25 : Mécanisme photocatalytique. R : réactifs en réduction, O : réactifs en oxydation.....	42
Figure I.26 : Schéma du mécanisme de l'oxydation photocatalytique en système hétérogène	43

Liste des figures

Figure I.27 : Représentation cristallographique du ZnO selon différents types de structures.	44
Figure II.1 : Processus de lavage et de séchage de l'argile brute.....	53
Figure.II.2 : Processus de broyage de l'argile brute.....	53
Figure.II.3 : Processus de tamisage de l'argile brute	54
Figure.II.4 : Variation de la conductivité avec le volume de MgSO ₄	55
Figure.II.5 : Structure chimique du polymère PMMA	56
Figure II.6 : Échantillons préparés de nanomatériaux (PMMA/Organo-vermiculites)..	57
Figure II.7 : Procédure de synthèse des ZnO-NPs et des nanocomposites ZnO-NPs/PMMA	58
Figure II. 8 : Graphiques DRX qualitatifs qui représentent (a) un matériau amorphe et (b) un matériau cristallin	60
Figure II.9 : Schéma du microscope électronique à balayage MEB avec tous ses composants	61
Figure II.10 : Un instrument MEB haute performance, avec système EDS et une chambre pour analyser et naviguer dans de grands spécimens.....	62
Figure II.11 : Instrumentation des spectrophotomètres IR à double faisceau (haut) et à faisceau unique (bas)	63
Figure II.12 : Spectromètre SHIMADZU IRSpirit QATR-S.....	63
Figure II.13 : Approche ATG (Configuration de l'appareil et Courbes).....	64
Figure II.14 : Schéma d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau. La lampe tungstène émet de la lumière visible tandis que la lampe D ₂ génère un rayonnement ultraviolet. Le rayonnement électromagnétique est dirigé vers un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde à envoyer vers l'échantillon.....	65
Figure II.15 : Représentation graphique des transitions électroniques.....	66
Figure III.1 : Résultats EDS de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.....	70
Figure III.2 : Observation morphologique pour : (a) Vmt brut et (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.....	71
Figure III.3 : Diagrammes de DRX de (a) tensioactif ODA (b) Vmt brut, (c) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (d) 0.25CEC, (e) 0.5CEC, (f) 0.75CEC, (g) 1CEC, (h) 2CEC et (i) 3CEC.....	73
Figure III.4 : (a) Vmt, (b) Na ⁺ -Vmt avec les ions Na sont désignés par des atomes violets, (c) structure du tensioactif ODA et (d) intercalation du tensioactif ODA dans l'espacement intercouche de Vmt. Les structures, molécules et couches ont été construites à l'aide du visualiseur de matériaux tel qu'implémenté dans l'environnement Materials Studio.....	73

Liste des figures

Figure III.5 : Spectres FTIR de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.	74
Figure III.6 : Résultats TG-DTG de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.....	77
Figure III.7 : (a) Variation du pourcentage de tensioactif intercalé et (b) du pourcentage de tensioactif adsorbé et intercalaire sur la vermiculite en fonction de la charge CEC.....	79
Figure III.8 : Résultats MEB d'échantillons de nanocomposites PMMA pure et PMMA/Ovmt.	81
Figure III.9 : Diagrammes XRD d'échantillons de nanocomposites PMMA pure et PMMA/Ovmt.....	83
Figure III.10 : Spectres FTIR d'échantillons de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Ovmt.....	85
Figure III.11 : (a) Courbes TGA et (b) leurs courbes DTG correspondantes de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Org-vmt	87
Figure III.12 : Résultats MEB de nanocomposites pure de PMMA, ZnO et PMMA/ZnO-NPs avec des teneurs en ZnO variables de 1%, 3%, 5% et 7%.93.....	89
Figure III.13 : (a) Diagrammes XRD d'échantillons de nanocomposites pure de ZnO, PMMA et PMMA/ZnO-NPs, (b) principaux pics caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO pour les nanocomposites PMMA/ZnO NPs avec des quantités variables de ZnO (1 à 7 %).	90
Figure III.14 : Spectres FTIR d'échantillons de PMMA pure, ZnO-NPs et de nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.	91
Figure III.15 : (a) Courbes TGA et (b) leurs courbes DTG correspondantes de nanocomposites PMMA pur et PMMA/ZnO-NPs.	94
Figure III.16 : Spectres d'absorption des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.....	95
Figure III.17 : Structure chimique du colorant azoïque anionique (Nylosan Red N-2RBL) généré à l'aide de ChemDraw.....	95
Figure III.18 : Spectrophotomètre (SHIMADZU UV- 1900 PC).	97
Figure III.19 : Spectre d'absorption UV-Vis du colorant AR.....	97
Figure III.20 : Courbe d'étalonnage du colorant AR.	98
Figure III.21 : Variation de l'adsorption du colorant AR en fonction du pH pour les nanocomposites PMMA/Org-vmt. Conditions : $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $V = 25 \text{ mL}$, $\text{Mass} = 50 \text{ mg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$	100
Figure III.22 : Cinétique d'adsorption du colorant AR sur des nanocomposites PMMA/Org-vmt 1 et 7 %. Conditions: $V = 25 \text{ mL}$, $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{Mass} = 50 \text{ mg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$	101
Figure III.23 : Influence de la concentration initiale en AR sur l'adsorption par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %). Conditions : $V = 25 \text{ ml}$, $\text{masse} = 50 \text{ mg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$	102

Liste des figures

Figure III.24 : Cinétique d'adsorption du colorant AR sur nanocomposites PMMA/Org-vmt 1 et 7% : modèle pseudo-premier ordre.....	103
Figure III.25 : Cinétique d'adsorption du colorant AR par les nanocomposites PMMA/Org-vmt 1 et 7% : modèle pseudo-second ordre	103
Figure III.26 : Cinétique d'adsorption du colorant AR par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 et 7%) ; modèle de diffusion intraparticulaire.....	104
Figure III.27 : Isothermes d'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Orgvmt (1 % et 7 %) modélisées selon Langmuir (a), Freundlich (b) et D-R (c)....	106
Figure III.28 Isotherme d'adsorption du colorant AR, Condition: $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, Masse = 50 mg, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$	107
Figure III.29 : Variation de l'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt en fonction de la température. Condition : $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, Masse = 50 mg, $\text{pH} = 4$	109
Figure III.30 : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$	109
Figure III.31 : Efficacité de réutilisation des nanocomposites pour l'élimination par adsorption du colorant AR. ($C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $V = 25 \text{ ml}$, $\text{Mass} = 50 \text{ mg}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$. $t = 2 \text{ h}$).	110
Figure III.32 : Pourcentage de dégradation du colorant AR en fonction de la dose de catalyseur. L'encart montre l'absorbance UV-vis du colorant AR.	112
Figure III.33 : Variation de l'efficacité de dégradation du colorant AR en fonction de sa concentration initiale pour (a) ZnO-NPs, (b) PMMA/ZnO-NPs 7 %, et (c) PMMA/ZnO-NPs 1 %. Les observations photocatalytiques de la solution de colorant à différentes concentrations initiales avant traitement sont présentées en (d), (e), (f) et après traitement en (g), (h), (i), respectivement.....	113
Figure III.34 : (a) Rôle du temps de contact sur l'efficacité de dégradation photocatalytique et photolytique du colorant AR, (b) Absorbance UV-vis pour la dégradation photolytique, et dégradation photocatalytique utilisant des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs avec une teneur en ZnO-NPs de (c) 1 % et (d) 7 %.....	116
Figure III.35 : Modèles cinétiques pour (a) pseudo-zéro, (b) pseudo-premier ordre, et (c) pseudo-second ordre	117
Figure III.36 : Réutilisabilité des échantillons nanocomposites pour la dégradation du colorant AR	119

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Paramètres physiques de l'eau.....	13
Tableau I.2 : Paramètres chimiques de l'eau	14
Tableau I.3 : Paramètres physico-chimiques de l'eau selon les normes de l'OMS.....	15
Tableau I.4 : Comparaison entre les adsorptions physiques et chimiques.....	22
Tableau I.5 : Facteurs influençant le processus d'adsorption et leurs effets	23
Tableau I.6 : Modèles cinétiques d'adsorption linéaires.....	26
Tableau I.7 : Modèles d'isothermes d'adsorption	28
Tableau I.8 : Distinction entre l'argile et le minéral argileux.....	30
Tableau I.9 : Les neuf principaux groupes de minéraux argileux	33
Tableau III.1 : Résultats XRF de la vermiculite brute, de la Na-vermiculite et de la Vmt-ODA.....	69
Tableau III.2 : Les principales bandes sont apparues dans les échantillons bruts de Vmt, Na-Vmt et Vmt-ODA à partir des spectres FTIR avec leurs attributions.....	75
Tableau III.3 : Résultats TG/DTG de la Vmt brut, Na-Vmt, et Vmt ODA (0,25 CEC, 0,5 CEC, 0,75 CEC, 1 CEC, 2 CEC, 3 CEC) et ODA.....	78
Tableau III.4 : Comparaison entre les quantités de tensioactif ajoutées et chargées sur la vermiculite.....	79
Tableau III.5 : Bandes principales dans les échantillons de PMMA/ZnO-NPs à partir de spectres FTIR avec leurs attributions correspondantes.....	84
Tableau III.6 : Résultats TG/DTG de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Ovmt....	87
Tableau III.7 : Les bandes principales sont apparues dans les échantillons PMMA/ZnO-NPs à partir des spectres FTIR avec leurs attributions correspondantes	92
Tableau III.8 : Résultats TG/DTG des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.....	94
Tableau III.9 : Propriétés du Nylosan Red N-2RBL.....	96
Tableau III.10 : Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant AR	98
Tableau III.11 : Résultats comparatifs de l'application des modèles cinétiques.....	104

Liste des tableaux

Tableau III.12 Constantes des isothermes d'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %)	106
Tableau III.13 : Valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° pour l'adsorption du colorant AR sur PMMA/Org-VMT	109
Tableau III.14 : Comparaison des performances photocatalytiques de différents nanocomposites polymères à base de ZnO pour la dégradation des colorants organiques	114
Tableau III.15 : Résultats de la modélisation cinétique pour la dégradation du colorant AR à l'aide de ZnO-NPs et de nanocomposites PMMA/ZnO-NPs	118

Liste des abréviations

Liste des abréviations

AR :	Colorant azoïque (Acide Rouge)
CEC :	Capacité d'échange cationique
MMNC :	Nanocomposites à matrice métallique
Na-VMT :	Vermiculite sodique
Org-VMT :	Organovermiculite
ODA :	Octadécylamine
ODA-VMT :	Organo-vermiculite (vermiculite modifiée par l'ODA)
PMMA :	Poly(méthacrylate de méthyle)
PMMA/ZnO :	Nanocomposite polyméthacrylate de méthyle et oxyde de zinc
PMMA/ODA-VMT :	Nanocomposite à matrice de polyméthacrylate de méthyle et d'organovermiculite
VMT :	Vermiculite
ZnO :	Oxyde de zinc
ZnO-NPs :	Nanoparticules d'oxyde de zinc

Sommaire

Sommaire

Abstract –Résumé-ملخص

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Table des matières

Introduction général

Chapitre I

Recherches bibliographiques

I.1. Pollution de l'environnement	6
I.1.1 Introduction.....	6
I.1.2 Les principaux types de pollution	6
I.1.2.1 Pollution de l'air	6
I.1.2.2 Pollution du sol.....	7
I.1.2.3 Pollution de l'eau	7
I.1.2.3.1 Types d'eau.....	7
I.1.2.3.2 Pollution de l'eau : définition	7
I.1.2.4 Autres formes de pollution	8
I.1.3 Catégories de pollution des eaux.....	8
I.1.3.1 Les eaux souterraines	8
I.1.3.2 Les eaux de surface	8
I.1.3.3 Les eaux marines.....	8
I.1.4 Sources de pollution des eaux.....	9
I.1.4.1 Sources domestiques	9
I.1.4.2 Sources industrielles	9
I.1.4.3 Sources agricoles	9
I.1.5 Types de polluants de l'eau	9
I.1.5.1 Polluants organiques	9
I.1.5.2 Polluants inorganiques	9

Sommaire

I.1.5.3 Polluants biologiques	9
I.1.5.4 Polluants thermiques	9
I.1.5.5 Polluants radioactifs	10
I.1.5.6 Les métaux lourds	10
I.1.5.7 Déversements de pétrole brut	10
I.1.5.8 Pluies acides	10
I.1.5.9 Colorants textiles	11
I.1.5.9.1 Classification des colorants textiles.....	11
I.1.5.9.1.1 Colorants naturels.....	11
I.1.5.9.1.2 Colorants synthétiques.....	11
I.1.5.9.1.3 Classification structurale des colorants	11
I.1.5.9.2 Toxicité des effluents textiles et leurs impacts environnementaux.....	12
I.1.6 Effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine et les écosystèmes.....	12
I.1.7 Normes et critères physico-chimiques de l'eau	13
I.1.8 Procédés de traitement.....	15
I.1.8.1 Processus physiques	15
I.1.8.1.1 Technologie membranaire	15
I.1.8.1.2 Décantation	16
I.1.8.1.3 Flotation.....	16
I.1.8.1.4 Filtration sur média	17
I.1.8.1.5 Adsorption	17
I.1.8.1.6 Technologies thermiques.....	17
I.1.8.2 Techniques chimiques	17
I.1.8.2.1 Coagulation–Floculation et Sédimentation	18
I.1.8.2.2 Processus d'électrocoagulation (EC)	18
I.1.8.2.3 Processus d'oxydation avancée (AOPs)	19
I.1.8.2.4 Électrodialyse.....	19
I.1.8.2.5 Ozonation.....	19
I.1.8.2.6 Chlorination	19
I.1.8.2.7 Fenton.....	19
I.1.8.3 Traitement biologique	20
I.1.8.3.1 Traitement aérobie	20
I.1.8.3.2 Traitement anaérobie.....	20
I.2. Adsorption	20
I.2.1 Informations générales sur l'adsorption.....	20

Sommaire

I.2.2 Types d'adsorption.....	21
I.2.2.1 Adsorption chimique.....	21
I.2.2.2 Adsorption physique.....	21
I.2.3 Relation entre adsorption et absorption.....	22
I.2.4 Paramètres affectant l'adsorption.....	23
I.2.5 Adsorbants.....	23
I.2.6 Principaux adsorbants.....	24
I.2.6.1 Adsorbants carbonés.....	24
I.2.6.2 Minéraux argileux.....	24
I.2.6.3 Adsorbants siliceux.....	24
I.2.6.4 Adsorbants polymériques.....	25
I.2.6.5 Chitosane.....	25
I.2.6.6 Zéolithes.....	25
I.2.6.7 Graphène.....	25
I.2.6.8 Alumine.....	25
I.2.6.9 Bauxite.....	25
I.2.7 Cinétiques d'adsorption.....	25
I.2.7.1 Pseudo-premier ordre.....	26
I.2.7.2 Pseudo- second ordre.....	26
I.2.7.3 Diffusion intra-particulaire.....	26
I.2.7.4 Elovich.....	26
I.2.8 Modèles d'isothermes d'adsorption.....	27
I.2.8.1 Isotherme de Langmuir.....	27
I.2.8.2 Isotherme de Freundlich.....	27
I.2.8.3 Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R).....	28
I.2.8.4 Isotherme de Temkin.....	28
I.2.9 Types d'isothermes d'adsorption.....	29
I.3. Argiles et nanomatériaux.....	30
I.3.1 Introduction.....	30
I.3.2 Définition.....	30
I.3.2.1 Argile.....	30
I.3.2.2 Minéraux argileux.....	30
I.3.3 Cristallographie des minéraux argileux.....	31
I.3.3.1 Couche tétraédrique.....	31
I.3.3.2 Couche octaédrique.....	31

Sommaire

I.3.3.3 Espace interfoliaire (interlayer space).....	31
I.3.3.4 Structure di- et trioctaédrique	31
I.3.4 Classification des minéraux argileux	31
I.3.4.1 Type 1:1 (TO)	31
I.3.4.2 Type 2:1 (TOT)	31
I.3.4.3 Type 2:1:1 (TOTO).....	31
I.3.5 Caractéristiques des minéraux argileux	33
I.3.5.1 Capacité de gonflement	33
I.3.5.2 Capacité d'échange des cations (CEC)	33
I.3.5.3 Plasticité	33
I.3.6 Argiles organiques (Organoargiles)	33
I.3.7 Types de tensioactifs	35
I.3.8 La Vermiculite	35
I.3.8.1 Origine et distribution de la vermiculite	35
I.3.8.2 Structure et propriétés physico-chimiques de la vermiculite	36
I.3.8.3 Modification de la vermiculite.....	36
I.3.8.3.1 Effet du type d'alkylammonium	37
I.3.8.4 Applications de la vermiculite	37
I.3.9 Nanocomposites : Types et Méthodes de Synthèse	37
I.3.9.1 Types de nanocomposites.....	37
I.3.9.1.1 Nanocomposites à matrice céramique	37
I.3.9.1.2 Nanocomposites à matrice métallique.....	37
I.3.9.1.3 Nanocomposites à matrice polymère	38
I.3.10 Nanocomposites argile-polymère (CPNs).....	38
I.3.11 Mise en œuvre des nanocomposites argile-polymère	39
I.3.12 Structures possibles des nanocomposites argile-polymère	40
I.3.12.1 Structure séparée en phases.	40
I.3.12.2 Structure intercalée	40
I.3.12.3 Structure exfoliée.	40
I.3.13 Avantages et applications des nanocomposites polymère-argile :.....	40
I.3.14 Photocatalyse	41
I.3.14.1 Photocatalyse : définition et mécanismes essentiels	41
I.3.14.2 Types de photocatalyse	42
I.3.14.3 Semi-conducteurs en photocatalyse :	42
I.3.14.4. Photocatalyse au ZnO	42

Sommaire

I.3.14.4.1 Classification du ZnO	43
Bibliographies.....	44

Chapitre II

Matériels et méthodes

II. Introduction.....	51
II.1. Approches expérimentales pour l'élaboration des matériaux	52
II.1.1 Matériaux utilisés	52
II.1.2 Procédé de purification de l'argile brute	53
II.1.2.1 Lavage et séchage	53
II.1.2.2 Broyage	53
II.1.2.3 Tamisage	54
II.1.3 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	54
II.1.3.1 Méthode de mesure.....	54
II.1.4 Sodification de la vermiculite	55
II.1.5 Préparation des organovermiculites	55
II.1.6 Synthèse de matériaux hybrides (nanocomposites)	56
II.1.6.1 Préparation de nanocomposites polymère/argile de type PMMA/Org-Vmt.....	56
II.1.6.2 Préparation des nanocomposites à base de polyméthacrylate de méthyle et d'oxyde de zinc (PMMA/ZnO-NPs).....	57
II.1.6.2.1 Synthèse des nanoparticules (ZnO-NPs).....	57
II.1.6.2.2 Préparation des nanocomposites PMMA/ZnO	58
II.2. Méthodes de caractérisation.....	59
II.2.1. DRX	59
II.2.1.1 Principe de la diffraction des rayons X.....	59
II.2.2 MEB.....	60
II.2.2.1 Principe du MEB	60
II.2.2.2 Principaux composants du MEB	60
II.2.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).....	61
II.2.3.1 Principe de l'EDS.....	61
II.2.4. IRTF	62
II.2.4.1 Principe du FTIR	62
II.2.4.2 Principaux composants du FTIR	62

Sommaire

II.2.5 ATG.....	64
II.2.5.1 Principe de l'ATG	64
II.2.5.2 Analyse proximale (PA) par ATG	64
II.2.6 Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	65
II.2.6.1 Principes et théorie	65
II.2.6.2 Loi de Beer-Lamber	66
Bibliographies:.....	67

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation des organo-vermiculites élaborées : résultats obtenus	68
III.1.1. Analyse morphologique et élémentaire.....	68
III.1.1.1. ANALYSE XRF	68
III.1.1.2. ANALYSE EDS.....	69
III.1.1.3. ANALYSE MEB	70
III.1.2. Analyse de phase	71
III.1.3. Analyse IRTF	73
III.1.4. Analyse thermique	75
III.1.5. Conclusion.....	79
III.2. Caractérisation des nanocomposites élaborées : résultats obtenus	80
III.2.1. Caractérisation des nanocomposites Polyméthacrylate de méthyle/Organovermiculite (PMMA/ODA-VMT)	80
III.2.1.1. ANALYSE MEB	80
III.2.1.2. ANALYSE DRX	81
III.2.1.3. ANALYSE IRTF.....	83
III.2.1.4. ANALYSE THERMIQUE	85
III.2.2. Caractérisation des nanocomposites (PMMA/ZnO-NPs)	87
III.2.2.1. Analyse morphologique	87
III.2.2.2. ANALYSE DE PHASE	89
III.2.2.3. Analyse IRTF	91
III.2.2.4. Analyse TGA/DTG.....	93
III.2.2.5. PROPRIETES OPTIQUES	94
III.3. Résultats d'application des nanocomposites PMMA/organovermiculite.....	95
III.3.1. Propriétés physico-chimiques du colorant Nylosan Red	95

Sommaire

III.3.2. Analyse UV-Vis	96
III.3.3. Traçage de la courbe d'étalonnage	97
III.3.4. Expériences d'adsorption du colorant AR sur PMMA/Org-vmt	98
III.3.5. Résultats d'adsorption du colorant	99
III.3.5.1. Influence du pH.....	99
III.3.5.2. Influence du temps de contact.....	100
III.3.5.3. Influence de la concentration du colorant.....	101
III.3.6. Études de modélisation cinétique de l'adsorption	102
III.3.6.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre.....	102
III.3.6.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre	103
III.3.6.3. Diffusion intraparticulaire.....	103
III.3.7. Isotherme d'adsorption	105
III.3.8. Isothermes d'adsorption du AR sur PMMA/Org-vmt	107
III.3.9. Étude thermodynamique de l'adsorption du colorant AR.....	107
III.3.10. Réutilisabilité de l'adsorbant nanocomposite.....	110
III.4. Résultats d'application des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.....	111
III.4.1. Photodégradation du colorant Acide rouge (AR) sous irradiation UV	111
III.4.1.1. Influence de la dose de catalyseur sur la dégradation du colorant AR.....	111
III.4.1.2. Influence de la concentration initiale en AR.....	112
III.4.1.3. Influence du temps de contact sur la dégradation	114
III.4.2. Modèles cinétiques de photocatalyse	116
III.4.3. Stabilité cyclique des photocatalyseurs ZnO-NPs et PMMA/ZnO-NPs.....	118
III.4.4. Conclusions	119
Bibliographies.....	120
<hr/>	
Conclusion générale.....	128

Introduction Générale

Introduction Générale

La pollution écologique, notamment celle des ressources en eau, résulte de l'utilisation de colorants organiques dans les industries alimentaire, cosmétique et textile [1].

L'industrie textile fait partie des principaux contamineurs de l'eau, utilisant plus de 8 000 substances chimiques et d'importants volumes d'eau lors des traitements humides des tissus. Les opérations de tranchage, blanchiment, mercerisation et teinture représentent des étapes majeures de consommation d'eau et contribuent significativement à la production d'eaux usées [2].

Cette industrie consomme environ 1,6 million de litres d'eau par jour pour la fabrication de textiles, en particulier lors des étapes de teinture et de finition, qui sont à l'origine de 17 à 20 % de la pollution des ressources en eau. Les effluents qu'elle génère contiennent près de 72 substances chimiques toxiques, dont 30 ne sont pas efficacement éliminées par les systèmes traditionnels de traitement des eaux usées. Les colorants hydrosolubles utilisés ont des effets nocifs sur les milieux aquatiques et la biodiversité. La majorité des colorants employés son [3]. Seulement 10 à 20 % des colorants, avec différents degrés de toxicité, sont éliminés en raison de leur résistance à la dégradation et au traitement par des produits chimiques organiques et inorganiques, ce qui engendre une pollution secondaire. Cela nécessite une solution durable et sans produits chimiques [1].

La sélection des techniques de traitement de l'eau dépend des caractéristiques de l'eau, des coûts du processus de traitement et de son impact environnemental [4]. De nombreuses techniques de dépollution physiques, chimiques et biologiques ont été étudiées et utilisées, notamment la coagulation-floculation [5], l'électrocoagulation [6], la sédimentation [7], l'ozonation [8], le bioréacteur aérobie [9]. Les méthodes physiques, chimiques et biologiques ont chacune leurs limites et défis, incluant une efficacité variable, des réactifs coûteux, des sous-produits nocifs, et des conditions environnementales nécessitant des temps de traitement plus longs [10], sans compter les problèmes d'élimination des boues et les méthodes complexes [11].

Parmi les différentes technologies de traitement des eaux usées, l'adsorption a attiré une attention particulière grâce à ses multiples atouts, notamment son faible coût initial, sa simplicité d'exploitation, la possibilité de régénération, réutilisation des adsorbants et son efficacité élevée.

Introduction Générale

Cette méthode est largement étudiée pour l'élimination des colorants par adsorption en surface, grâce à son efficacité et à la faible production de pollution secondaire [12].

En complément de l'adsorption, les procédés photocatalytiques sont de plus en plus étudiés pour éliminer les polluants chimiques toxiques dans les eaux. Ces procédés reposent sur l'utilisation de photocatalyseurs à base d'oxydes semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), l'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3), l'oxyde de vanadium(V) (V_2O_5) et la zircone (ZrO_2). Sous l'effet du rayonnement solaire ou ultraviolet, ces matériaux génèrent des espèces réactives de l'oxygène, notamment des radicaux hydroxyles, capables de minéraliser les contaminants organiques en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O) [13].

La nanotechnology représente également un domaine en pleine expansion dans le traitement de l'eau, grâce à l'utilisation de nanomatériaux (1–100 nm) dotés de caractéristiques physico-chimiques spécifiques, notamment une réactivité de surface accrue et un rapport surface/volume élevé, améliorant significativement l'efficacité des processus d'épuration [14].

Dans ce contexte, les nanocomposites apparaissent comme des matériaux innovants constitués d'une matrice continue (souvent polymère) et de nanoparticules dispersées, séparées par une interface bien définie. Bien qu'ils contiennent une faible proportion de nanomatériaux, ces derniers permettent d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques du composite par rapport aux matériaux traditionnels [15]. Un exemple notable est celui des nanocomposites à matrice polymère, obtenus par l'incorporation homogène de nanoparticules inorganiques dans une matrice polymérique, conférant au matériau une surface spécifique élevée et des performances nettement supérieures aux composites polymères classiques [16].

Parmi ces composants inorganiques, La vermiculite, un minéral argileux 2:1 abondant, poreux et peu coûteux, constitue un excellent adsorbant. Pour renforcer sa compatibilité avec les polymères, elle peut être modifiée par échange de cations interfoliaires avec des ions organiques comme les ions ammonium alkyle, rendant sa surface plus organophile et adaptée à la fabrication de nanocomposites efficaces [17].

Cette thèse est consacrée à la synthèse, au développement et à la caractérisation de deux types de nanomatériaux hybrides à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le premier type correspond à des nanocomposites PMMA renforcés par de la vermiculite organiquement modifiée, tandis que le second intègre des nanoparticules de ZnO dans la matrice polymère.

Introduction Générale

Ces matériaux ont été développés dans le but de traiter les eaux usées chargées en colorants textiles, notamment ceux provenant de l'usine de Tindal située à M'Sila, en combinant les procédés d'adsorption et de photocatalyse.

La thèse se compose de **trois chapitres** principaux.

Le **premier chapitre** propose une analyse globale de la problématique de la pollution environnementale, avec une attention particulière portée à la présence des colorants textiles dans les écosystèmes aquatiques, ainsi qu'à l'examen des principales méthodes de traitement des eaux polluées. Il aborde ensuite les mécanismes fondamentaux de l'adsorption, de photocatalyse et se concentre enfin sur les nanomatériaux polymères à base d'argile et d'oxydes métalliques comme solutions émergentes dans le domaine de la lutte antipollution.

Le **deuxième chapitre** présente les méthodes expérimentales mis en œuvre pour la préparation des deux nanocomposites hybrides (Org-Vmt/PMMA et ZnO/PMMA). Il décrit également les techniques de caractérisation employées (MEB, EDX, FTIR, DRX, ATG...).

Enfin, le **troisième chapitre** expose et analyse les résultats expérimentaux obtenus, en mettant l'accent sur les propriétés structurales, texturales et fonctionnelles des matériaux développés et les résultats de leur importance environnemental.

Le travail se conclut par une synthèse des résultats et ouvre des perspectives de recherches ultérieures sur le traitement des eaux usées par nanomatériaux.

Bibliographies

- [1] K. A. Sultana et al., "Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 307, p. 112931, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112931.
- [2] K. Mojsov, D. Andronikov, A. Janevski, A. Kuzelov, and S. Gaber, "The application of enzymes for the removal of dyes from textile effluents," *Advanced technologies*, vol. 5, no. 1, pp. 81–86, 2016, doi: 10.5937/savteh1601081m.
- [3] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, and R. S. Kanwar, "Biological methods for textile dye removal from wastewater: A review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 19, pp. 1836–1876, 2017, doi:

Introduction Générale

- 10.1080/10643389.2017.1393263.
- [4] M. Sillanpää and A. Bhatnagar, NOM Removal by Adsorption. Elsevier Inc., 2015. doi: 10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0.
- [5] R. M. El-taweel et al., “A review of coagulation explaining its definition, mechanism, coagulant types, and optimization models; RSM, and ANN,” *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 6, no. October 2022, p. 100358, 2023, doi: 10.1016/j.crgsc.2023.100358.
- [6] F. Ghaljaei, M. Hastings-tolsma, N. Rezaee, and D. Ph, “Jo ur na l P of,” *Pediatrics & Neonatology*, p. e39234, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e39234.
- [7] G. Huang, X. Guo, Z. Zheng, H. Xu, and Q. Qin, “The sedimentation characteristics of low-rank coal slurry with saline wastewater as a coagulant,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 184, pp. 306–314, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25372.
- [8] Q. Wu, W. T. Li, W. H. Yu, Y. Li, and A. M. Li, “Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 59, pp. 359–364, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2015.08.015.
- [9] T. N. Weerasinghe Mohottige, M. P. Ginige, A. H. Kaksonen, R. Sarukkalige, and K. Y. Cheng, “Integrating bioelectrochemical system with aerobic bioreactor for organics removal and caustic recovery from alkaline saline wastewater,” *Journal of Environmental Management*, vol. 334, no. November 2022, p. 117422, 2023, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.117422.
- [10] I. Chouaybi, E. M. Moujahid, and M. Bettach, “From waste to clean water: Effective removal of Acid Red 97 dye using green synthesized hydrocalumite from phosphogypsum and aluminum foils,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 158, no. P2, p. 111653, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111653.
- [11] C. Debamita, N. Rampal, J. P. Gautham, and P. Vairavel, “Process optimization, isotherm, kinetics, and thermodynamic studies for removal of remazol brilliant blue-r dye from contaminated water using adsorption on guava leaf powder,” *Desalination*

Introduction Générale

- and Water Treatment, vol. 185, pp. 318–343, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25395.
- [12] A. S. Umesh, Y. M. Puttaiahgowda, and S. Thottathil, “Enhanced adsorption: Reviewing the potential of reinforcing polymers and hydrogels with nanomaterials for methylene blue dye removal,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 51, no. June, p. 104670, 2024, doi: 10.1016/j.surfin.2024.104670.
- [13] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review,” *Water Research*, vol. 88, pp. 428–448, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
- [14] K. F. El-Nemr, M. A. M. Ali, S. N. Saleh, and A. W. M. El-Naggar, “Mechanical properties of gamma-irradiated styrene-butadiene rubber/acid-treated vermiculite clay/maleic anhydride nanocomposites,” *Polymer Engineering and Science*, vol. 59, no. 2, pp. 355–364, 2019, doi: 10.1002/pen.24925.
- [15] W. A. Khan, “techniques , classification and properties,” pp. 50–67.
- [16] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, and S. Thomas, *Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites*. Elsevier Ltd., 2018. doi: 10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1.
- [17] L. N. F. de Queiroga, P. K. Soares, M. G. Fonseca, and F. J. V. E. De Oliveira, “Experimental design investigation for vermiculite modification: Intercalation reaction and application for dye removal,” *Applied Clay Science*, vol. 126, pp. 113–121, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.02.031.

I.1. Pollution de l'environnement

I.1.1 Introduction

La pollution environnementale constitue un problème mondial majeur, responsable de morbidité et de mortalité, principalement dans les pays à revenu faible et intermédiaire. Les causes incluent l'industrialisation, l'urbanisation, la croissance démographique, l'exploration, l'exploitation minière et la pollution transfrontalière. Des approches écologiques et économiques sont envisagées pour lutter contre la pollution, en ciblant plus particulièrement l'air, de l'eau et des sols/terres [1].

I.1.2 Les principaux types de pollution

La pollution désigne la présence de substances nuisibles dans l'environnement, affectant l'air, le sol, l'eau et d'autres milieux et entraînant des effets néfastes majeurs sur la santé publique, les équilibres écologiques et le système climatique.

I.1.2.1 Pollution de l'air

Elle résulte de la présence de polluants chimiques toxiques dans l'atmosphère (particules fines PM₁₀ et PM_{2.5}, O₃, NO_x, CO, SO₂, plomb, etc.) et contribue au réchauffement climatique ainsi qu'à la destruction de la couche d'ozone.

Ces substances provoquent notamment l'asthme et la bronchite, ainsi que d'autres troubles respiratoires, des affections cardiovasculaires et neurologiques, de même que des effets toxiques sur le matériel génétique et les fonctions cognitives [1,2].

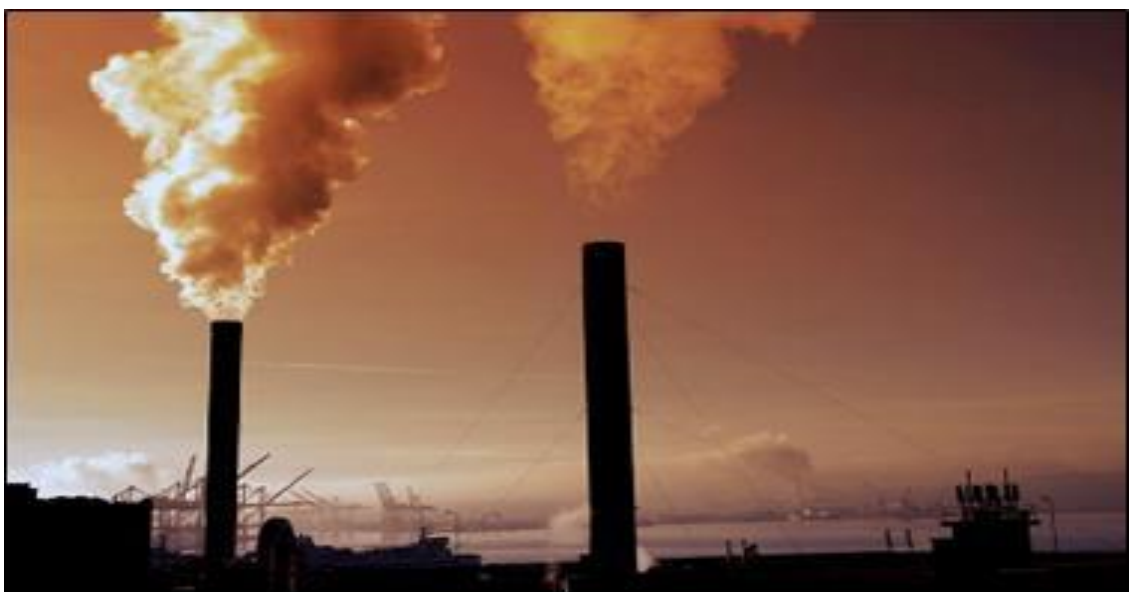


Figure I.1: Pollution de l'air [3]

I.1.2.2 Pollution du sol

La pollution du sol est causée par des déchets (solides, liquides ou gazeux), des produits chimiques agricoles (pesticides), des métaux lourds, des hydrocarbures, des dioxines et des déchets radioactifs. Elle engendre de graves répercussions sur l'environnement et la santé humaine : cancers, maladies neurologiques, rénales et cutanées. Elle affecte aussi la faune, la flore et la chaîne alimentaire, réduit les rendements agricoles et provoque une accumulation de substances toxiques. Par ailleurs, des perturbateurs endocriniens tels que le DDT et les PCB compromettent la reproduction et le développement [4].



Figure I.2 : Pollution des sols [3]

I.1.2.3 Pollution de l'eau

I.1.2.3.1 Types d'eau

L'eau naturelle se classe en deux types : de surface (lacs, rivières, réservoirs, etc.) et souterraines (contenues dans des formations rocheuses. Chacune possède ses propres caractéristiques et niveaux d'exposition aux polluants. Toutes deux peuvent servir comme sources d'eau potable [5].

I.1.2.3.2 Pollution de l'eau : définition

Elle désigne la modification de la qualité des **réserves en eau** due à l'introduction d'agents chimiques, physiques ou biologiques, réduisant leur compatibilité avec les besoins humains [3] [5].

Elle peut être d'origine naturelle (ex. : arsenic, plomb) ou anthropique (déchets industriels, agricoles et domestiques) [1][4].

Ses effets incluent des atteintes à la faune aquatique, des maladies graves chez l'homme (cancer, troubles hormonaux, etc.) [6] et la contamination de l'alimentation par l'eau d'irrigation [2].



Figure I.3 : Pollution de l'eau [3]

I.1.2.4 Autres formes de pollution

La pollution lumineuse, électromagnétique, thermique et sonore présente de graves risques pour la santé, notamment un éclairage excessif, des cycles de sommeil perturbés, une augmentation de l'obésité, de la dépression et de certaines maladies, toutes cancérigènes. La pollution sonore affecte également la santé auditive et non auditive, en particulier dans les zones urbaines [4].

I.1.3 Catégories de pollution des eaux

On distingue trois formes principales de pollution des eaux [7] :

I.1.3.1 Les eaux souterraines

Elles deviennent inadaptées à la consommation en raison de la pollution diffuse liée aux engrais chimiques et aux eaux usées, qui s'infiltrent à travers les fissures, les crevasses et les zones poreuses des aquifères

I.1.3.2 Les eaux de surface

Les lacs et les rivières sont pollués par les engrais riches en phosphore et en azote, les eaux usées domestiques ainsi que les déchets industriels.

I.1.3.3 Les eaux marines

Les océans sont pollués à 80 % par des sources terrestres, notamment les produits chimiques, les plastiques et les hydrocarbures, via les fleuves. Ils sont également affectés par les marées noires et la pollution atmosphérique par le carbone.

I.1.4 Sources de pollution des eaux

On distingue deux types de sources de pollution [3] :

- **Ponctuelles**, facilement repérables (ex. : usines, rejets industriels),
- **Diffuses**, plus dispersées et difficiles à localiser (ex. : eaux souterraines, atmosphère)

I.1.4.1 Sources domestiques : eaux usées des cuisines, salles de bains et toilettes, ainsi que fumées et CO₂ issus de la cuisson.

I.1.4.2 Sources industrielles : rejets non traités de secteurs comme l'agroalimentaire, le textile, les peintures, le papier, la pharmacie ou le plastique dans l'environnement.

I.1.4.3 Sources agricoles : émission de méthane, les déchets organiques et d'emballage, ainsi que les déjections animales, contribuant ainsi à la pollution atmosphérique et environnementale [3][8].

I.1.5 Types de polluants de l'eau

Entraînant de lourdes conséquences écologiques, la pollution de l'eau est devenue une problématique mondiale. Les principaux polluants impliqués sont les suivants :

I.1.5.1 Polluants organiques

Comprend : les huiles, les pesticides, les solvants, les produits pharmaceutiques, les PFAS, les dioxines, les colorants synthétiques, etc.

Ces polluants altèrent la qualité de l'eau, provoquent des maladies graves (cancer, leucémie) et sont souvent biodégradables [9][10].

I.1.5.2 Polluants inorganiques

Ces substances comprennent les métaux lourds, les acides, les alcalis, les fluorures, les cyanures, les colorants et les radionucléides.

Étant hautement toxique, il perturbe les écosystèmes et la santé humaine et n'est pas biodégradable [9][10].

I.1.5.3 Polluants biologiques

Ces contaminants proviennent de nombreuses sources, notamment les infections, les poussières végétales, les débris végétaux et du sol, les bactéries, les virus et les parasites, qui provoquent de graves maladies d'origine hydrique (choléra, typhoïde, polio, etc.) [9][10].

I.1.5.4 Polluants thermiques

La pollution thermique est le résultat d'activités humaines, comme le rejet d'eau froide des barrages dans les rivières chaudes.

Elle affecte les niveaux d'oxygène dissous, perturbe la vie aquatique, nuit à la reproduction, altère les chaînes alimentaires et réduit la biodiversité [9][11].

I.1.5.5 Polluants radioactifs

Les polluants radioactifs, issus des déchets nucléaires, sont traités par enfouissement, incinération ou stockage. Ils représentent un danger à long terme pour la santé humaine et les écosystèmes [11][12].

I.1.5.6 Les métaux lourds

La contamination de l'eau potable par des métaux lourds tels que le (Cr), (Cu), (Ni), (Cd), (Zn), (Pb), (Hg), (Pu) et (U), constitue une menace grave pour la santé en raison de leur présence et de leur dissolution dans les eaux agricoles sous l'effet des pesticides, affectant les reins, le cerveau, le squelette, le cœur, le système reproducteur et le système urinaire [13]

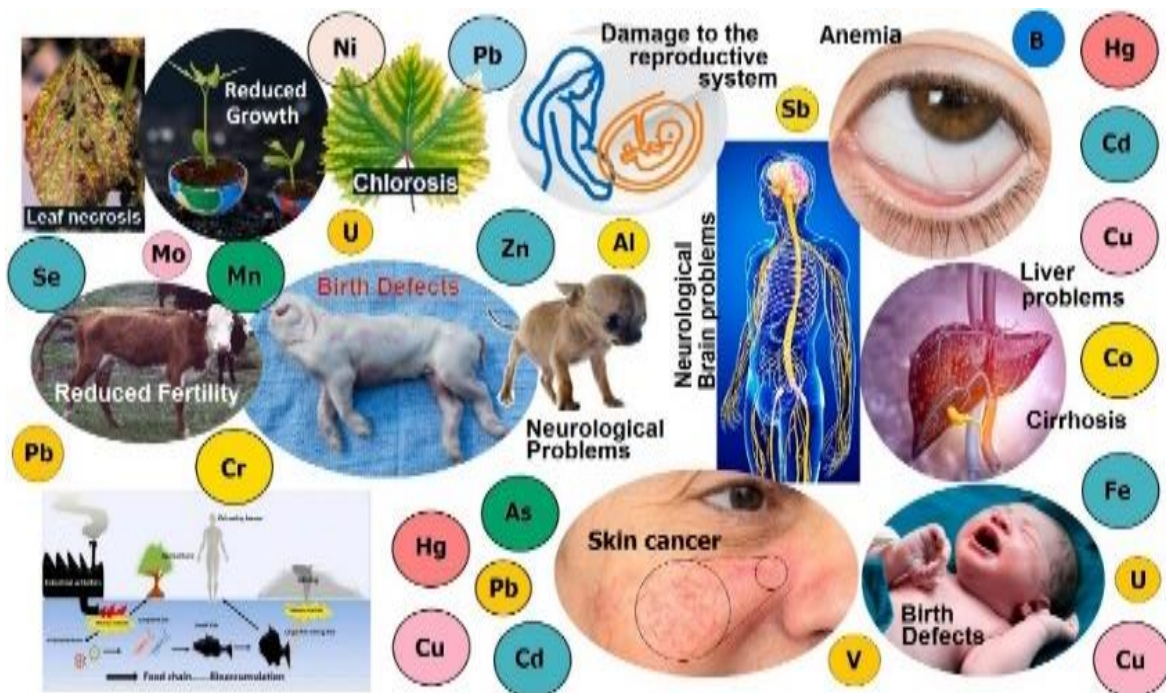


Figure I.4 : Pollution générée par les activités minières et ses conséquences [14].

I.1.5.7 Déversements de pétrole brut

Les déversements de pétrole brut proviennent d'accidents ou de fuites lors du forage et du transport. Ils ont des effets graves, comme la mort de la faune marine et la contamination des plages et des écosystèmes côtiers [12].

I.1.5.8 Pluies acides

Les pluies acides, définies comme des précipitations acides à forte concentration en ions hydrogène, endommagent la vie aquatique, les infrastructures et la végétation.

Elles sont provoquées par le rejet de dioxyde de soufre (SO₂) et d'oxydes d'azote (NO_x) dans l'atmosphère, où ces gaz réagissent avec la vapeur d'eau pour former des acides [11] [12].

I.1.5.9 Colorants textiles

Les colorants sont des composés organiques de compositions chimiques diverses qui absorbent la lumière et colorent les tissus grâce à leurs groupes chromophores et à leur solubilité dans l'eau [15].

I.1.5.9.1 Classification des colorants textiles

Les colorants, omniprésents dans notre quotidien, sont classés selon leur origine (naturelle ou synthétique) et selon leur structure chimique (auxochrome et chromophore).

I.1.5.9.1.1 Colorants naturels

Ils sont classés en teintures à mordant et à cuve.

- Les **teintures à mordant**, comme le kermès et la carmine, sont des composés insolubles dans l'eau formés par la réaction de sels métalliques avec des molécules colorantes, provenant d'insectes du genre Coccus.
- Les **teintures à cuve**, telles que la pourpre de Tyr, l'indigo et le pastel, sont initialement insolubles dans l'eau, mais deviennent solubles par un processus de réduction alcaline, affichant une affinité basée sur les énolates.

I.1.5.9.1.2 Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques, dérivés de molécules organiques ou inorganiques, sont classés en pigments organiques, colorants directs, colorants réactifs et colorants dispersés.

- Les **pigments organiques** possèdent des propriétés pigmentaires.
- Les **colorants directs** sont de nature anionique.
- Les **colorants réactifs** sont conçus pour réagir chimiquement avec les fibres.
- Les colorants dispersés, peu solubles dans l'eau, sont adaptés à la teinture des fibres hydrophobes.

I.1.5.9.1.3 Classification structurale des colorants

On classe les colorants d'après leur structure chimique, en distinguant les **chromophores**, responsables de la couleur, et les **auxochromes**, qui la modifient [16].

- Selon la nature du **chromophore**, la classification comprend :

- Les colorants azoïques
- Anthraquinoniques
- Indigo
- De type xanthènes
- À base de phtalocyanines

- À noyau nitré et nitrosé
- Dérivés du triphénylméthane
 - Selon la nature de l'**auxochrome**, la classification comprend :
 - Colorants acides (ou anioniques)
 - Basiques (ou cationiques)
 - À cuve
 - Directs
 - À mordant
 - Réactifs
 - Azoïques
 - Dispersés

Les **chromophores** comprennent principalement un groupe d'atomes qui donne une couleur distincte au colorant, tandis que les **auxochromes**, appelés amplificateurs de couleur, agissent par substitution électronique (don ou retrait d'électrons)

Les groupes fonctionnels des **chromophores** incluent :

$-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{NO}_2$, et $\text{O}=(\text{C}_6\text{H}_4)=\text{O}$ (structures quinonoïdes).

Les **auxochromes** contiennent des groupes fonctionnels tels que :

$-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ et $-\text{SO}_3\text{H}$ [15].

I.1.5.9.2 Toxicité des effluents textiles et leurs impacts environnementaux

Les effluents rejetés par les usines textiles dans les eaux usées contiennent des substances colorées, issues d'un mélange de colorants naturels et synthétiques, parmi lesquels les colorants azoïques sont les plus fréquemment utilisés.

Ces effluents présentent des niveaux élevés de couleur, de pH, de matières en suspension, de consommation d'oxygène, de métaux, de température et de sels, ce qui nuit à la qualité des sols et à la germination des cultures, rendant leur traitement crucial [17].

I.1.6 Effets de la pollution de l'eau sur la santé humaine et les écosystèmes

La détérioration de la qualité de l'eau engendre des effets considérables sur la santé des populations et l'équilibre des écosystèmes. Elle est à l'origine de nombreuses maladies (cancer, choléra, troubles neurologiques, etc.) en raison de la présence de contaminants divers. Selon l'OMS, 80 % des maladies sont liées à une eau insalubre.

Sur le plan environnemental, elle perturbe les écosystèmes aquatiques, réduit la biodiversité, provoque l'acidification des océans et appauvrit les milieux en oxygène et en lumière, menaçant la survie des espèces [18].

I.1.7 Normes et critères physico-chimiques de l'eau

L'analyse physico-chimique permet d'évaluer la qualité de l'eau et de vérifier sa conformité aux normes et usages.

Tableau I.1: Paramètres physiques de l'eau

Parameter	Description	ref
Couleur	La couleur renseigne sur la présence de matières organiques ou toxiques. Une eau claire indique l'absence d'impuretés.	[19]
Turbidité	Mesure l'opacité causée par des matières en suspension. Exprimée en NTU (>5 visible, >100 très turbide).	[19] [20]
Goût	Altéré par des contaminants. Une eau potable doit être claire, inodore et sans goût.	[19]
Température	Influence les gaz en solution et les processus chimiques des milieux minéraux	[21]
Conductivité électrique (CE)	Mesure la teneur en ions dissous. Pour une eau potable : 50 à 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$.	[21]

Tableau I.2: Paramètres chimiques de l'eau

Paramètre	Description	ref
pH	Indique l'acidité ou l'alcalinité. La plage optimale est de 7.5 à 8.5	[21]
TDS	Total des substances dissoutes. >1000 mg/L = non potable ; <500 mg/L = bonne qualité.	[22]
Dureté totale (TH)	Concentration en Ca ²⁺ et Mg ²⁺ . Douce : <60 mg/L ; Très dure : >180 mg/L.	[21]
TSS	Solides non dissous (argile, organiques). Influencent la clarté.	[22]
OD	Oxygène dissous, indicateur de l'activité biologique et de la décomposition des matières.	[19] [23]
Alcalinité	Capacité tampon, dépend des carbonates et bicarbonates. Stabilise le pH.	[23][24]
DCO	Teneur en oxygène requise pour l'oxydation chimique des composés organiques	[24] [25]
DBO ₅	Oxygène consommé en 5 jours pour la dégradation biologique de la matière organique.	[23][24] [25]
COT	Quantifie le carbone organique total. Indique la charge carbonée des contaminants.	[25]

D'autres éléments chimiques présents dans l'eau viennent compléter ces paramètres, comme indiqué dans le **tableau I.3**.

Tableau I.3 : Paramètres physico-chimiques de l'eau selon les normes de l'OMS [19].

Paramètre	Normes de l'OMS
pH	6 à 8
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	200 à 400
Solides dissous totaux (TDS) (mg/l)	500 à 1000
Température de l'eau ($^{\circ}\text{C}$)	—
Oxygène dissous (D.O) (mg/l)	>4
Chlorures (mg/l)	≤ 250
Sulfates (mg/l)	≤ 250
Nitrates (mg/l)	≤ 10
Calcium (mg/l)	≤ 100
Magnésium (mg/l)	≤ 50
Dureté totale (mg/l en CaCO_3)	100 à 500
Sodium (mg/l)	≤ 20
Potassium (mg/l)	≤ 10
Aluminium ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	< 0.1 à 0.2
Cadmium ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	< 0.003
Chrome ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	< 0.05
Cuivre ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	< 2
Manganèse ($\mu\text{g}/\text{ml}$)	< 0.5

I.1.8. Procédés de traitement

Les procédés de traitement physicochimiques visent principalement à séparer les solides du fluide. Ils sont adaptés selon le niveau de pollution des eaux usées et peuvent être utilisés en traitement primaire ou secondaire [26].

I.1.8.1 Processus physiques

I.1.8.1.1 Technologie membranaire :

Utilise des procédés de séparation tels que l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration. Ces techniques sont efficaces pour éliminer la matière organique, les bactéries, la DBO, la DCO, les TSS et les FOG [26].

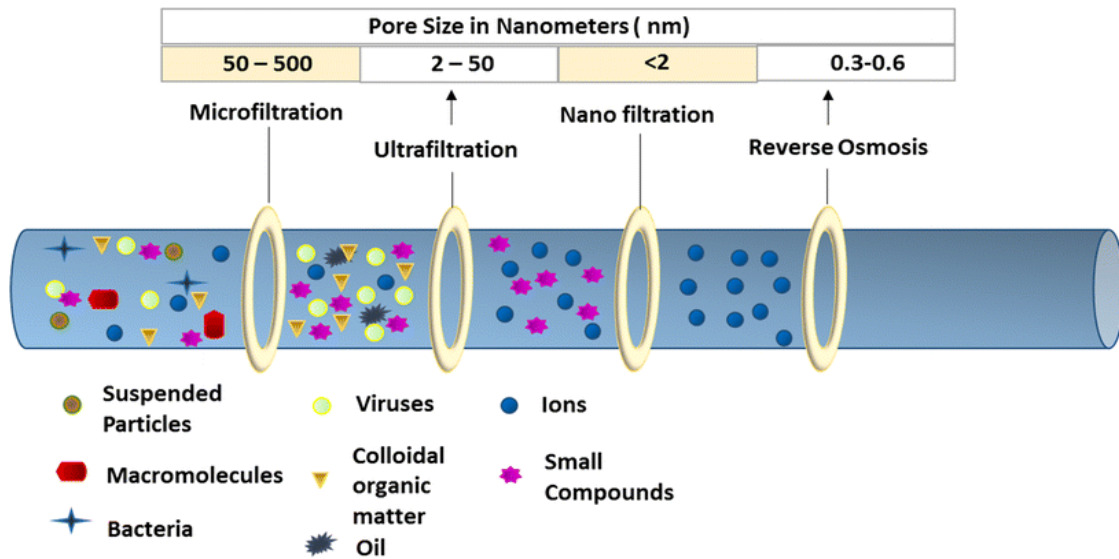


Figure I.5 : Représentation schématique de la filtration membranaire sous pression [26].

I.1.8.1.2 Décantation :

Permet la séparation des particules solides par gravité après formation de floccs. Trois types sont utilisés : classique, intensif et centrifuge [27].

I.1.8.1.3 Flotation :

Utilisée pour éliminer les huiles et particules en suspension à l’aide de bulles de gaz. Les contaminants montent à la surface sous forme de mousse, qui est ensuite retirée.

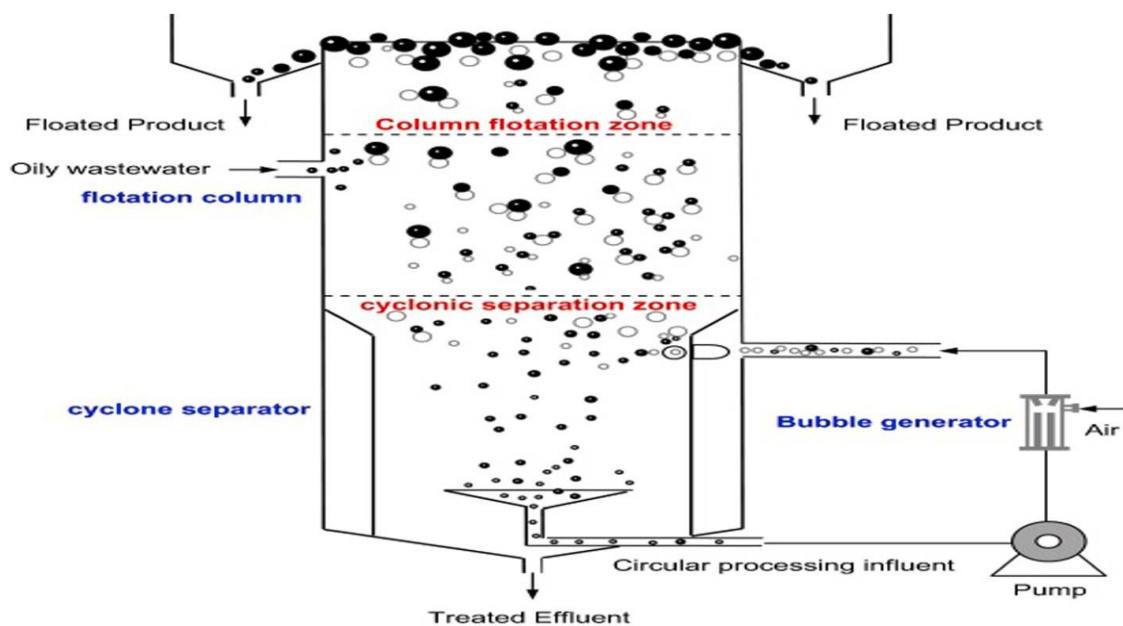


Figure I.6 : Mécanisme de fonctionnement de la méthode de flottation [28]

I.1.8.1.4 Filtration sur média :

Repose sur des matériaux filtrants comme le sable, le gravier ou l'antracite pour retirer les huiles, graisses et COT. Son efficacité est améliorée avec des coagulants [29].

I.1.8.1.5 Adsorption :

C'est un procédé où les polluants se fixent sur la surface d'un matériau solide. C'est une méthode économique, flexible et très utilisée dans le traitement des eaux [30].

I.1.8.1.6 Technologies thermiques :

Ces techniques comprennent la distillation multi-étagée (MSF), la distillation à effets multiples (MED) et à effets variables (VED), couramment employés pour le traitement de l'eau de mer ou saumâtre par dessalement [29].

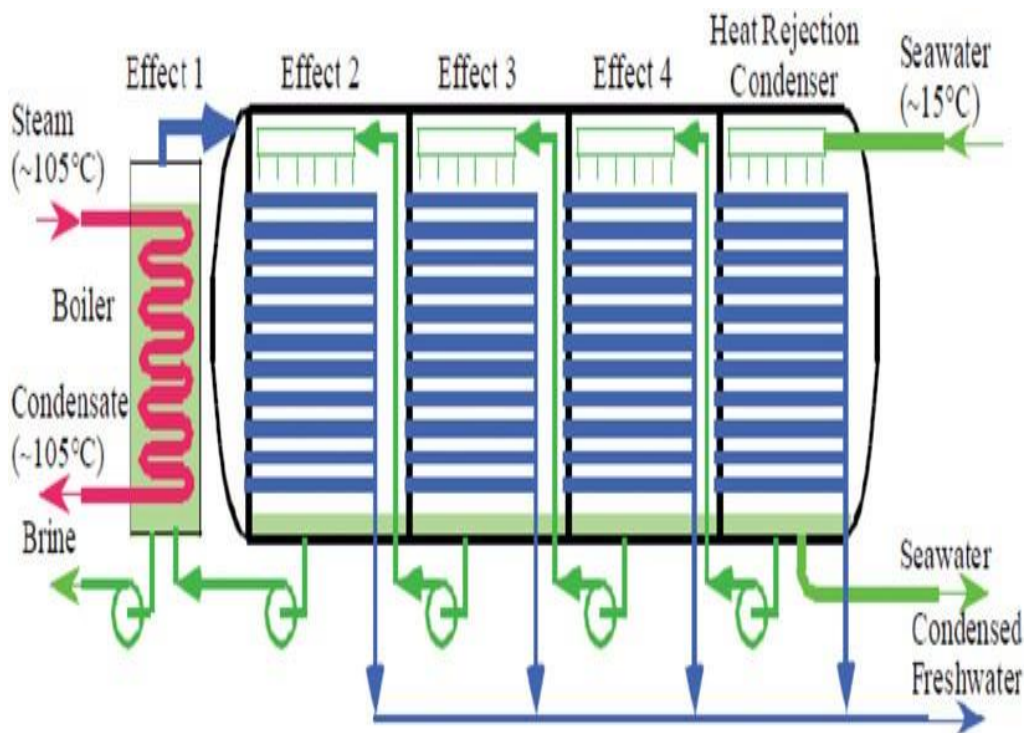


Figure I.7 : Diagramme schématisé d'un système MED conventionnel [29]

I.1.8.2 Techniques chimiques

I.1.8.2.1 Coagulation–Floculation et Sédimentation :

Neutralisation des charges électriques des particules par des coagulants (Fe, Al, Ca), formant des flocons qui se déposent ou sont éliminés par flottation/sédimentation [31].

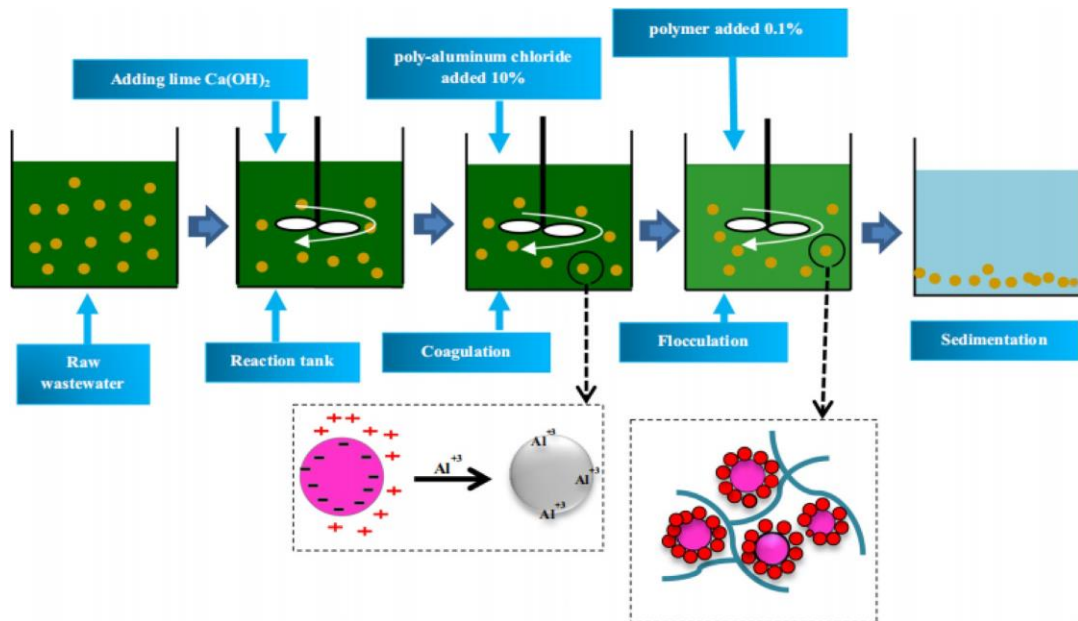


Figure I.8 : Représentation schématique des processus de coagulation-floculation [28].

I.1.8.2.2 Processus d'électrocoagulation (EC) :

Procédé sans ajout de produits chimiques utilisant des électrodes (Al,Pt, Fe...) pour générer des coagulants in situ et éliminer pathogènes, métaux lourds, matière organique [26].

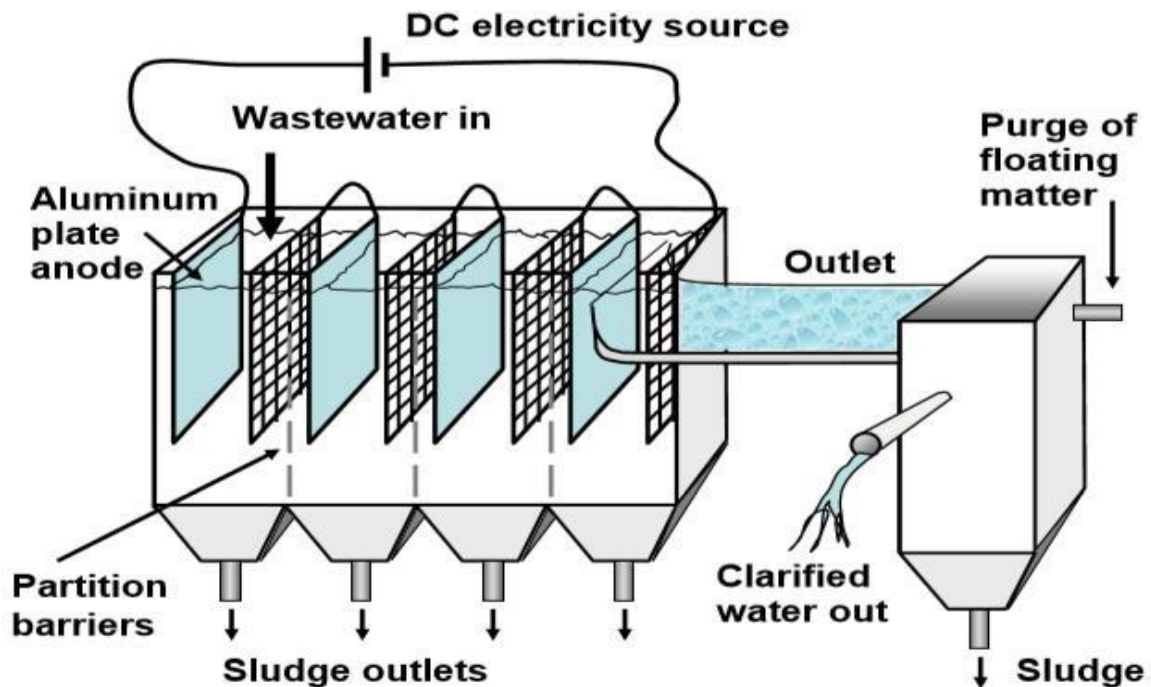


Figure I.9 : Représentation schématique des processus d'électrocoagulation [26].

I.1.8.2.3 Processus d'oxydation avancée (AOPs) :

Sont des techniques chimiques environnementales qui utilisent des radicaux forts ($\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4\bullet^-$) pour décomposer rapidement les contaminants organiques, avec peu d'espace requis [32].

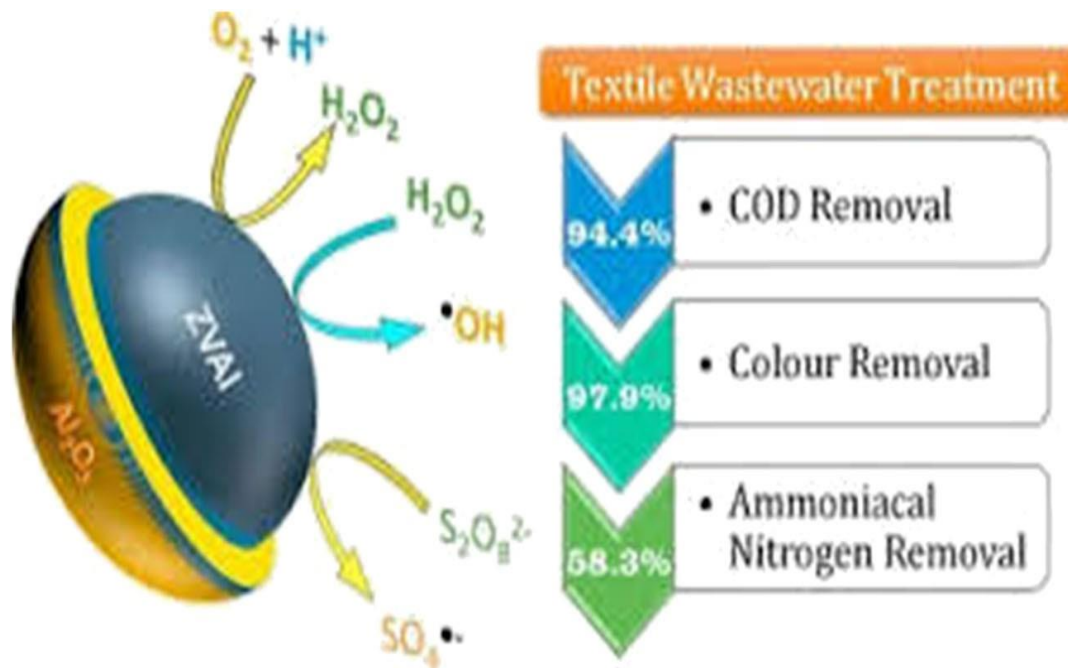


Figure I.10 : Textile wastewater treatment by advanced oxidation process [33]

I.1.8.2.4 Électrodialyse:

Utilise un champ électrique et des membranes ioniques pour séparer les ions, adaptée aux eaux à faible teneur en solides dissous (TDS) [34].

I.1.8.2.5 Ozonation :

L'ozone (O₃) est un oxydant fort utilisé pour désinfecter et décolorer l'eau ; son efficacité est accrue par combinaison avec H₂O₂, UV ou ultrasons [35].

I.1.8.2.6 Chlorination :

Méthode simple et peu coûteuse pour désinfecter l'eau, contrôler les odeurs et prévenir la prolifération bactérienne [32].

I.1.8.2.7 Fenton :

Oxydation avancée basée sur le mélange de Fe²⁺ et H₂O₂ générant des radicaux hydroxyles qui dégradent les composés organiques par réactions en chaîne [32].

I.1.8.3 Traitement biologique

Le procédé biologique appliqué au traitement des eaux usées repose sur l'action de micro-organismes chargés de décomposer la matière organique. Il se divise en deux grands types : aérobie et anaérobie [36].

I.1.8.3.1 Traitement aérobie

Utilise des micro-organismes en présence d'oxygène et sont appliqués au traitement secondaire ou tertiaire.

Cette méthode est efficace, peu coûteuse, génère peu d'odeurs, ne nécessite pas de conditions de température particulières et permet une croissance rapide de la biomasse.

I.1.8.3.2 Traitement anaérobie

La décomposition se produit en l'absence d'oxygène, produisant du biogaz ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) et des digestats solides.

Bien qu'elle soit généralement moins rapide et moins efficace que la méthode aérobie, ce procédé se distingue par ses faibles coûts d'exploitation et sa capacité à valoriser les déchets sous forme d'énergie.

I.2. Adsorption

I.2.1 Informations générales sur l'adsorption

L'adsorption est largement utilisée pour les eaux usées industrielles, dont la toxicité et la complexité limitent l'efficacité des traitements secondaires [37].

L'adsorption est le processus d'élimination de substances par accumulation à l'interface entre deux phases, telles que les interfaces liquide-liquide, liquide-solide, gaz-liquide ou gaz-solide. Elle correspond à la fixation d'atomes, d'ions ou de molécules issus d'une phase liquide, gazeuse ou dissoute à la surface d'un matériau.

L'adsorbat se fixe à la surface de l'adsorbant au cours de leur interaction.

Les adsorbants sont des matériaux qui adsorbent les polluants, tandis que les adsorbats sont les substances à adsorber.

Les systèmes d'adsorption atteignent l'équilibre entre l'adsorbant et la phase volumique tandis que la désorption est le processus inverse [38].

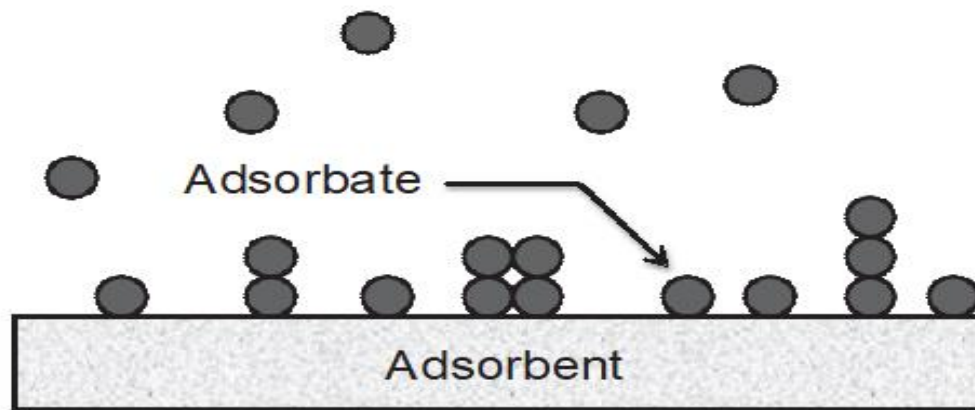


Figure I.11: Principaux termes utilisés en adsorption [39]

I.2.2 Types d'adsorption

I.2.2.1 Adsorption chimique

La chimisorption se caractérise par l'adsorption d'une seule couche de particules (molécules, atomes ou ions) à la surface de l'adsorbant, par l'établissement de liaisons chimiques de type covalent ou ionique (**Fig. I.17**).

I.2.2.2 Adsorption physique

En physisorption, une ou plusieurs couches d'atomes ou de molécules se fixent à la surface de l'adsorbant par des interactions faibles, telles que les forces électrostatiques ou les forces de Van der Waals (dispersion, dipôle-dipôle induit et dipôle-dipôle) (**Fig.I.12**)[40].

La chaleur d'adsorption est faible pour la physisorption (15–30 kJ/mol) et élevée pour la chimisorption (≥ 100 kJ/mol) [41].

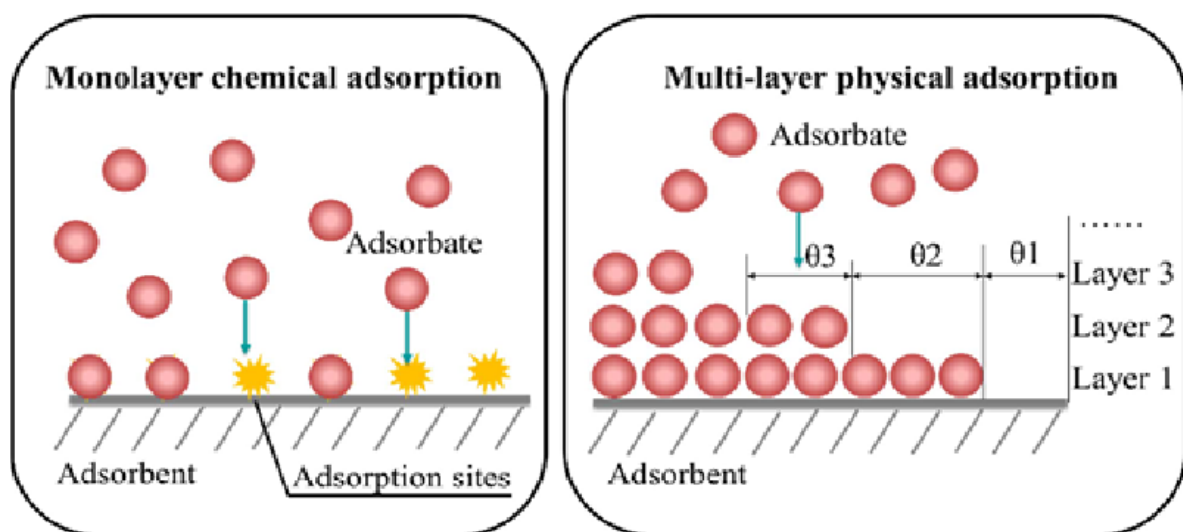


Figure I.12: Les mécanismes possibles d'adsorption [42]

Tableau I.4 : Comparaison entre les adsorptions physiques et chimiques [16][41]

Propriétés	Chimiadsorption	Physisorption
Cinétique	Très lente	Rapide et indépendante de la température
Désorption	Difficile	Facile
Énergie de liaison	≥ 100 kJ/mol	15–30 kJ/mol
Individualité des molécules	Détruite	Préservée
Température du processus	supérieure au point d'ébullition de l'adsorbat	Relativement basse par rapport au point d'ébullition de l'adsorbat
Formation	Monocouche	Multicouche et monocouche
Type de liaison	Formation de liaison chimique (liaison covalente ou ionique forte entre le substrat et le support adsorbant)	Interactions faibles: Van der Waals, London et attractions dipôle-dipôle
Types de mécanisme	Noyau rétrécissant	Diffusion
Couche d'adsorption de la région interfaciale (saturation)	Monocouche	Multicouches

I.2.3 Relation entre adsorption et absorption

Une substance est dite **absorbée** lorsqu'elle passe d'une phase massive à une autre, tandis que l'**adsorption** est un processus basé sur la surface. La formation d'un composé hydraté, par la réaction de la vapeur d'eau avec le CaCl_2 anhydre, illustre le phénomène d'absorption.

La **sorption**, qui regroupe l'adsorption et l'absorption, décrit les processus d'échange d'ions à la surface des minéraux. La **désorption** est le processus inverse, par lequel les espèces adsorbées sont libérées de la surface et transférées vers la phase massive [38][39].

I.2.4 Paramètres affectant l'adsorption

Différents paramètres affectent l'adsorption, parmi lesquels [39][40] :

Tableau I.5: Facteurs influençant le processus d'adsorption et leurs effets

Facteur	Effet sur l'adsorption
pH	Joue un rôle déterminant en modulant les propriétés de surface de l'adsorbant et l'état d'ionisation des molécules à adsorber.
Temps de contact	Influence la cinétique et le rendement du processus, jouant un rôle clé dans l'efficacité de l'adsorption.
Température	Affecte fortement l'expansion des adsorbants, la mobilité des ions et les interactions à l'interface solide-liquide.
Dose d'adsorbant	L'efficacité augmente avec la quantité d'adsorbant grâce à plus de sites actifs, mais un excès peut réduire l'efficacité globale à cause d'interférences entre sites.
Ions compétitifs	La présence d'ions coexistants réduit l'efficacité en générant une rivalité pour les sites actifs de l'adsorbant.
Surface spécifique	La granulométrie influence l'adsorption : des granules plus fins offrent une surface plus grande et davantage de sites actifs.
Concentration initiale	Un niveau initial élevé augmente la quantité d'ions ou de molécules exposés, améliorant le taux et le pourcentage d'adsorption grâce à une interaction accrue avec les sites actifs.

I.2.5 Adsorbants

Les adsorbants constituent des substances poreuses possédant d'excellentes caractéristiques mécaniques et une surface spécifique élevée, idéales pour l'élimination des polluants grâce à leur grande surface, leur porosité, leur adsorption rapide et leur capacité de régénération efficace sans perte de performance.

De nombreux adsorbants présentent des micropores (<2 nm), des mésopores (2–50 nm) et des macropores (>50 nm).

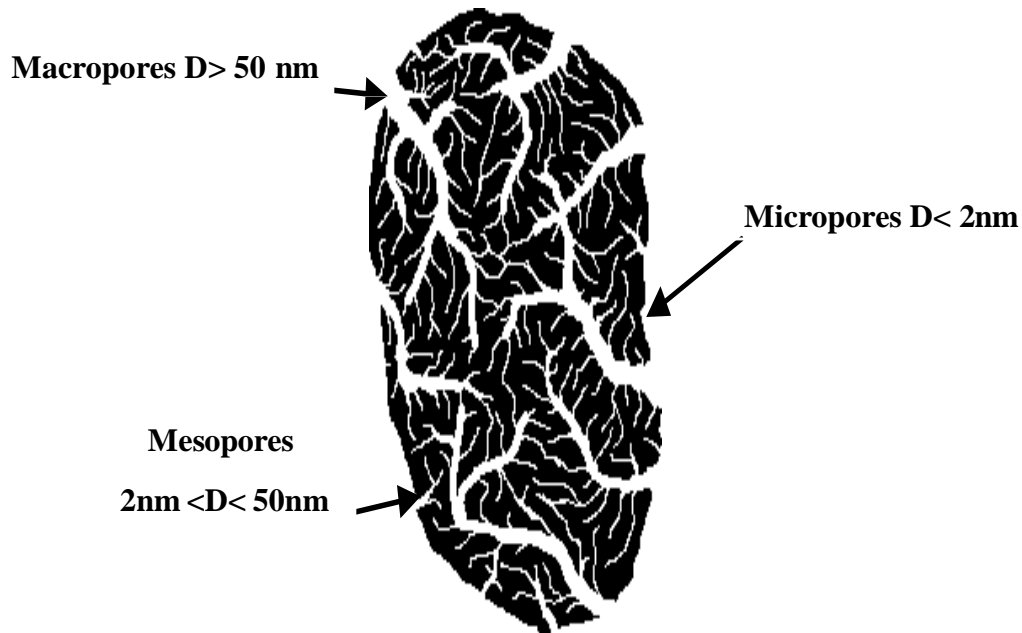


Figure I.13 : Types de pores des adsorbants [43]

I.2.6 Principaux adsorbants

De nombreux types d'adsorbants sont utilisés pour éliminer les polluants de l'eau, leur sélection reposant notamment sur la rentabilité, le respect de l'environnement, la facilité de mise à l'échelle et l'absence de conditions extrêmes ou de substances chimiques toxiques [44]:

I.2.6.1 Adsorbants carbonés

Les matériaux carbonés, tels que le charbon actif (AC) et la fibre de carbone activée (ACF), sont fréquemment utilisés pour purifier les eaux. Leurs performances varient en fonction de la spécificité de la surface, de la porosité et des groupes fonctionnels [45].

I.2.6.2 Minéraux argileux

Les minéraux argileux sont employés en remédiation environnementale pour leurs excellentes propriétés : surface chargée, bords réactifs, grande surface spécifique, et capacité d'échange ionique, favorisant l'élimination des polluants cationiques et anioniques en solution aqueuse [46].

I.2.6.3 Adsorbants siliceux

Les matériaux siliceux sont des solides présentant une porosité, une surface interne et une spécificité élevées, ce qui les rend populaires dans le traitement de l'eau en raison de leurs faibles coûts de fabrication, de leur grande pureté chimique, de leur facilité de production et de leur grande stabilité [46].

I.2.6.4 Adsorbants polymériques

Les polymères et composés polymères tels que les NMP, les polysaccharides, les EPS et les COP sont utilisés comme alternatives pour le traitement de l'eau grâce à leur facilité de régénération, leur fonctionnalité, leur rentabilité, leur disponibilité, leur efficacité et leur rapport résistance/poids élevé [47].

I.2.6.5 Chitosane

Le chitosane, un polymère naturel abondant, est très efficace pour l'adsorption des polluants grâce à ses propriétés antibactériennes, sa non-toxicité, son bas coût, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité [48].

I.2.6.6 Zéolithes

Zéolithes sont des matériaux cristallins avec moléculaires pores d'dimensions de 0.3 et 2 nm, classe comme solides microporeux, utilisées pour leurs propriétés avantageuses, telles que surface spécifique, cations échangeables, non-toxicité, flexibilité structurelle et compositionnelle [49].

I.2.6.7 Graphène

Le graphène est la forme la plus simple du carbone et le matériau le plus fin connu, constitué de feuilles planes d'un seul atome d'épaisseur, formées d'atomes de carbone sp^2 liés selon une structure cristalline en nid d'abeille, avec un espacement interplanare de 3.5 \AA et une longueur de liaison C-C de 0.142 \AA [50].

I.2.6.8 Alumine

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique possédant une surface spécifique de 200 à $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle est utilisée pour le séchage des gaz, des huiles de transformateur, des solvants organiques, ainsi que pour l'élimination du fluor, du bore et des composés fluorés dans les procédés d'alkylation [43].

I.2.6.9 Bauxite

La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle, souvent mélangée à des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables. Elle présente une surface spécifique comprise entre 25 et $250 \text{ m}^2/\text{g}$ et peut être utilisée en remplacement de l'alumine [43].

I.2.7 Cinétiques d'adsorption

L'adsorption se déroule en trois étapes : transfert de masse du soluté à la surface de l'adsorbant, diffusion intra-particulaire jusqu'aux sites actifs, et fixation du composé adsorbé. La cinétique d'adsorption, analysée via les modèles pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, intraparticulaire et d'Elovich, est cruciale pour élucider ses mécanismes [51][52].

I.2.7.1 Pseudo-premier ordre

Ce modèle suppose que l'adsorption se déroule sur des sites spécifiques de la surface de l'adsorbant, sans interaction entre les molécules adsorbées. L'énergie d'adsorption demeure constante, même après l'établissement d'une couche adsorbée.

I.2.7.2 Pseudo- second ordre

Le modèle considère que le processus d'adsorption est principalement régi par la chimisorption, impliquant un transfert d'électrons entre le soluté et l'adsorbant.

I.2.7.3 Diffusion intra-particulaire

Ce modèle décrit la diffusion contrôlée de l'adsorbat vers l'intérieur des pores de l'adsorbant, selon une relation linéaire présentée dans le **tableau I.6**.

I.2.7.4 Elovich

Ce modèle relie la chimisorption, les liaisons intermoléculaires, et la surface hétérogène de l'adsorbant.

Tableau I.6 : Modèles cinétiques d'adsorption linéaires [52].

Modèles	Forme linéaire
Pseudo premier ordre	$\ln (C_i/C_t) = k_1 \cdot t$
Pseudo second ordre	$t/q_t = 1(k_2 \cdot q_e^2) + t/q_e$
Diffusion intra-particulaire	$q_t = k_i d \cdot t^{0.5} + C$
Elovich	$q_t = (1/\alpha) \ln(\alpha\beta) + (1/\alpha)\ln(t)$

Les **paramètres cinétiques clés** incluent [52][53]:

k_1 : Constante de vitesse du modèle cinétique du modèle **pseudo-premier ordre** (min^{-1}).

k_2 : Constante cinétique du modèle **pseudo-deuxième ordre** ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$).

q_t : Capacité d'adsorption à un temps donné (mg/g).

K_{id} : Constante de **diffusion intra-particulaire** ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$).

C : Constante liée à la **résistance à la diffusion externe**.

t : Temps (min).

β : Constante de **désorption** (mg/g).

α : indicateur du **taux initial** d'adsorption (mg/g·min).

I.2.8 Modèles d'isothermes d'adsorption

Les isothermes appliqués à l'adsorption permettent d'identifier le mécanisme du processus ainsi que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, à travers des modèles mathématiques fondés sur les concentrations en solution. Les principaux modèles incluent ceux de Langmuir, Freundlich, D–R, Temkin, Henry, Redlich–Peterson, Koble–Corrigan, Jovanovic et Halsey [54].

I.2.8.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir postule que l'adsorption s'effectue en monocouche sur une surface constituée de sites actifs homogènes, chacun présentant une énergie d'interaction identique pour les molécules adsorbées. Chaque site peut accueillir une molécule, sans interaction entre les molécules adsorbées, avec une enthalpie et une énergie d'activation constantes [55].

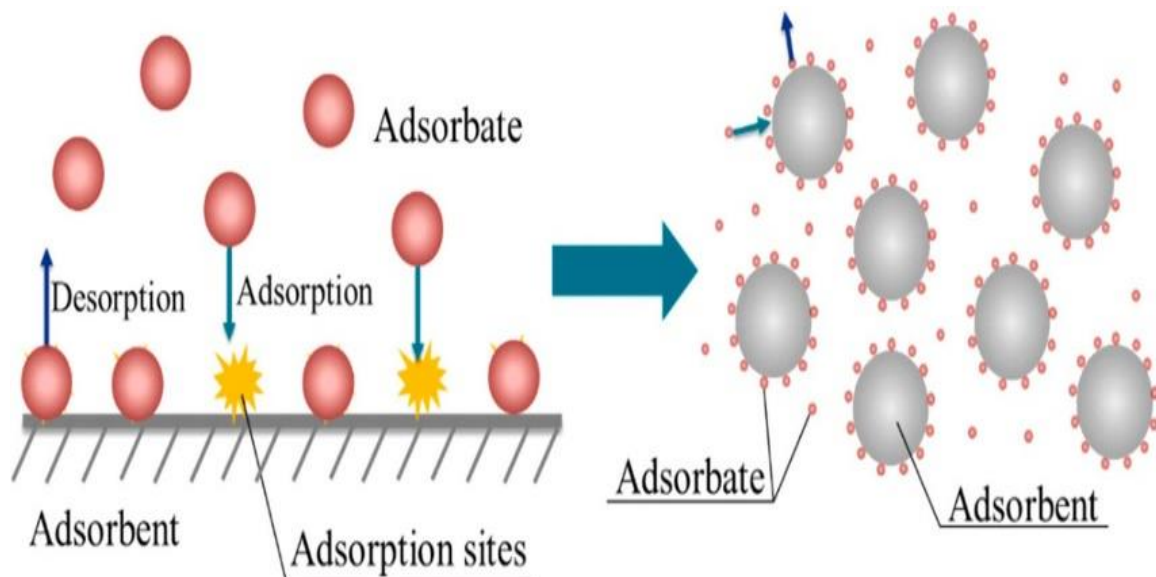


Figure I.14 : Représentation du mécanisme d'adsorption selon Langmuir [42].

I.2.8.2 Isotherme de Freundlich

La relation de Freundlich décrit une adsorption multicouche, réversible, et non idéale sur une surface hétérogène. Il suppose que les sites d'adsorption possèdent des énergies de liaison variées, ce qui se traduit par une relation de type fonction exponentielle [41][56].

I.2.8.3 Isotherme de Dubinin–Radushkevich (D–R)

L'isotherme de D–R, fondé sur une distribution gaussienne de l'énergie dans les pores, décrit le processus d'adsorption sur des surfaces solides présentant une hétérogénéité et permet d'estimer l'énergie moyenne de transfert afin de différencier la physisorption de la chimisorption [41].

I.2.8.4 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin considère que la chaleur dégagée lors de l'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de surface de l'adsorbant, en raison de l'affaiblissement progressif des interactions entre les molécules adsorbées [16].

Tableau I.7 : Modèles d'isothermes d'adsorption

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	Ref
Langmuir	$q_e = Q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$	$C_e / q_e = C_e / Q_m + 1 / (K_L Q_m)$; $R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$	[56] [55][41]
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	$\ln(q_e) = \ln(K_f) + 1/n \cdot \ln(C_e)$	[56] [55]
D-R	$q_e = (q_s) \exp(-k_{ad} \epsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) - (k_{ad} \epsilon^2) =$ $\ln Q_{DR} - \gamma \epsilon^2$ $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e); E = (-2\gamma)^{-0.5}$	[56]
Tempkin	$q_e = RT / b_T \ln(A_T C_e)$	$q_e = B_T \ln(A_T) + B_T \ln(C_e); B_T = RT / b_T$	[55][56]

Les principales notations des isothermes incluent [56] :

- C_e : concentration à l'équilibre,
- Q_m : Quantité maximale adsorbable (Langmuir),
- K_L : constante de Langmuir,
- R_L : Indice de séparation,
- C_0 : concentration initiale,
- K_f et $1/n$: constantes de Freundlich,
- Q_{DR} , γ , ϵ , E : paramètres du modèle Dubinin–Radushkevich,
- B_T , A_T , b_T : constantes de Temkin liées à l'énergie et à la chaleur d'adsorption.

I.2.9 Types d'isothermes d'adsorption

Les représentations isothermes de l'adsorption permettent de décrire le mode de fixation d'une substance sur une surface. Elles se répartissent en quatre types selon la forme de la courbe à faible concentration [57] :

- **Type S (coopératif)** : les molécules adsorbées s'attirent entre elles plus qu'elles n'interagissent avec la surface, favorisant leur regroupement.

- **Type L (Langmuir)** : l'adsorbant présente une forte attraction pour l'adsorbat ; la surface capte facilement les molécules, surtout lorsqu'elles sont peu solubles dans l'eau.

- **Type H (haute affinité)** : cas extrême du type L, l'adsorption est presque complète dès les premières gouttes ajoutées.

- **Type C (affinité constante)** : l'adsorption reste proportionnelle et stable, mais seulement à faibles concentrations.

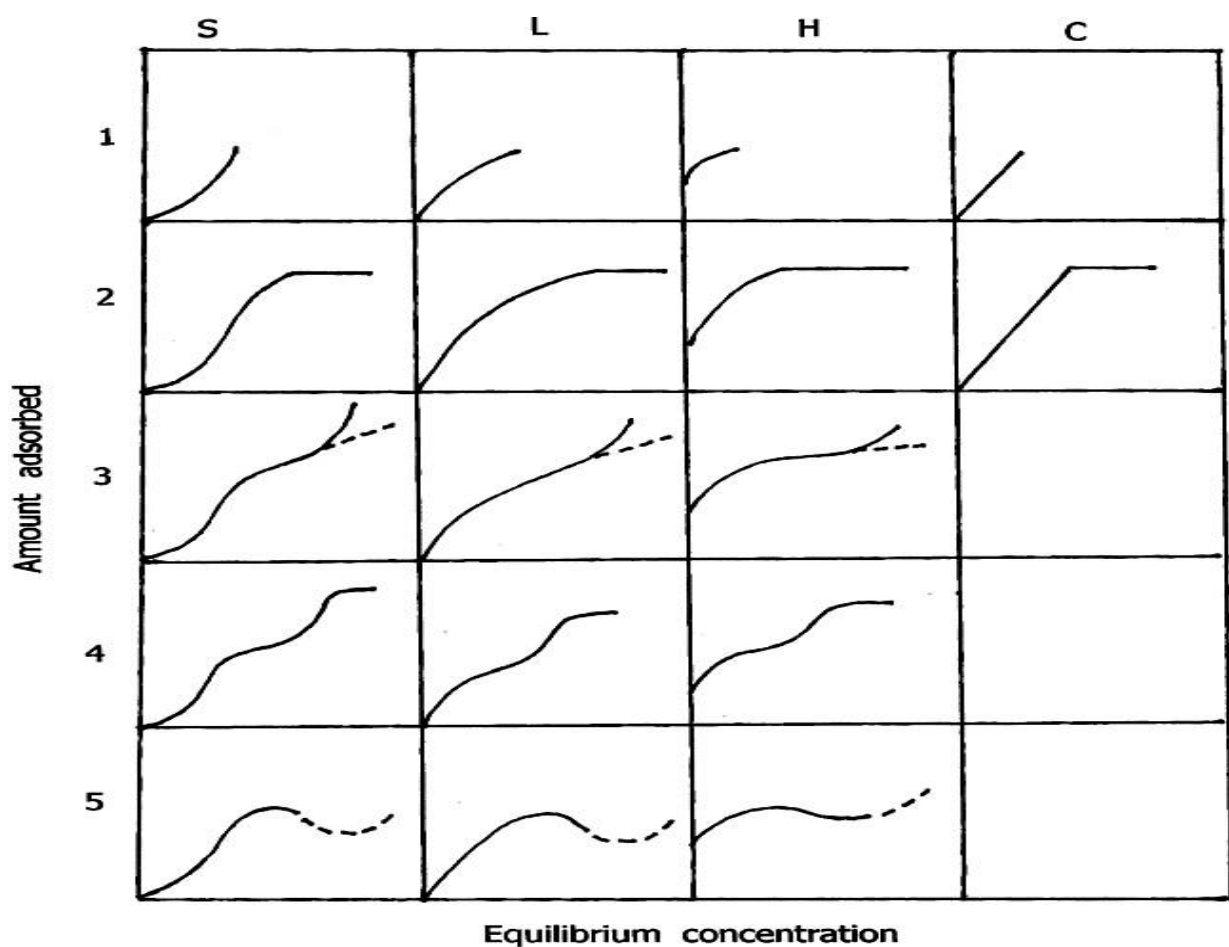


Figure I.15 : Classification of adsorption isotherm [57]

I.3. Argiles et nanomatériaux

I.3.1 Introduction

L'argile, un minéral à grains fins, est utilisé en géologie, en génie pétrolier, en génie civil, en agriculture et en physico-chimie. Sa structure cristalline unique, notamment sa grande surface spécifique, ses charges électriques superficielles élevées et sa capacité d'échange cationique, en fait une ressource précieuse dans de nombreux domaines [58].

I.3.2 Définition

I.3.2.1 Argile

Il n'existe actuellement aucune nomenclature standardisée pour les termes « argile », « argiles » et « minéraux argileux ».

Selon la Clay Minerals Society et l'AIPEA, via leurs comités de nomenclature conjoints (JNC), l'argile est une substance naturelle constituée essentiellement de minéraux à grains fins [59][60].

Ses propriétés les plus importantes sont :

- La plasticité « la capacité d'un matériau à être moulé dans n'importe quelle forme »,
- Et la capacité à durcir par séchage ou cuisson [61].

I.3.2.2 Minéraux argileux

Les minéraux argileux sont définis par l'AIPEA/CMS comme les minéraux qui confèrent à l'argile sa plasticité et sa capacité à durcir après séchage ou cuisson [61]. Il s'agit de la fraction fine des phyllosilicates hydratés présents dans les sédiments, roches et sols [59][60]. L'origine du matériau n'étant pas précisée, le minéral argileux (contrairement à l'argile) peut être synthétique [62].

Tableau I.8: Distinction entre l'argile et le minéral argileux [63]

Propriété	Argile	Minéral argileux
Origine	Naturelle	Naturel/synthétique
Granulométrie	$\leq 2-4 \mu\text{m}$	Non défini
Composition principale	Phyllosilicates	\pm non-phyllosilicates
Plasticité	Plastique	Plastique

I.3.3 Cristallographie des minéraux argileux

La structure des minéraux argileux comprend des couches superposées de tétraèdres SiO_4 et d'octaèdres métalliques (Al, Fe, Mg), formant des structures lamellaires [64].

I.3.3.1 Couche tétraédrique

Chaque tétraèdre comprend un cation Si^{4+} entouré de quatre atomes d'oxygène, organisés en réseau hexagonal bidimensionnel (**Figure I.16 (A)**).

I.3.3.2 Couche octaédrique

Elle est constituée de cations Al^{3+} , $\text{Fe}^{2/3+}$ et Mg^{2+} entourés de six cations O ou OH^- , formant un réseau octaédrique (**Figure I.16 (A)**).

I.3.3.3 Espace interfoliaire (interlayer space)

La distance entre deux feuilles parallèles consécutives est appelée l'espace interfoliaire. Elles sont soit vides (non chargées) soit remplies de différents cations (chargés), tels que Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ et Li^+ , qui forment des « ponts » entre les couches (**Figure I.16 (B)**) [64].

I.3.3.4 Structure di- et trioctaédrique

Dans les minéraux argileux, les couches octaédriques se présentent sous deux formes [65] [66]:

- Trioctaédrique : cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) remplissent tous les sites octaédriques.
- Dioctaédrique : cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}) occupent 2/3 des sites octaédriques.

I.3.4 Classification des minéraux argileux

Selon l'empilement des couches, on distingue trois grands types (**Figure I.16 (C)**) [65] [66] :

I.3.4.1 Type 1:1 (TO)

Une couche tétraédrique associée à une couche octaédrique

- Espacement : ~0.7 nm

I.3.4.2 Type 2:1 (TOT)

Deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique.

- Espacement : ~1 nm (feuilletés fermés)

I.3.4.3 Type 2:1:1 (TOTO)

Structure TOT avec une couche octaédrique supplémentaire pour compenser la charge négative.

- Espacement : ~1.4 nm

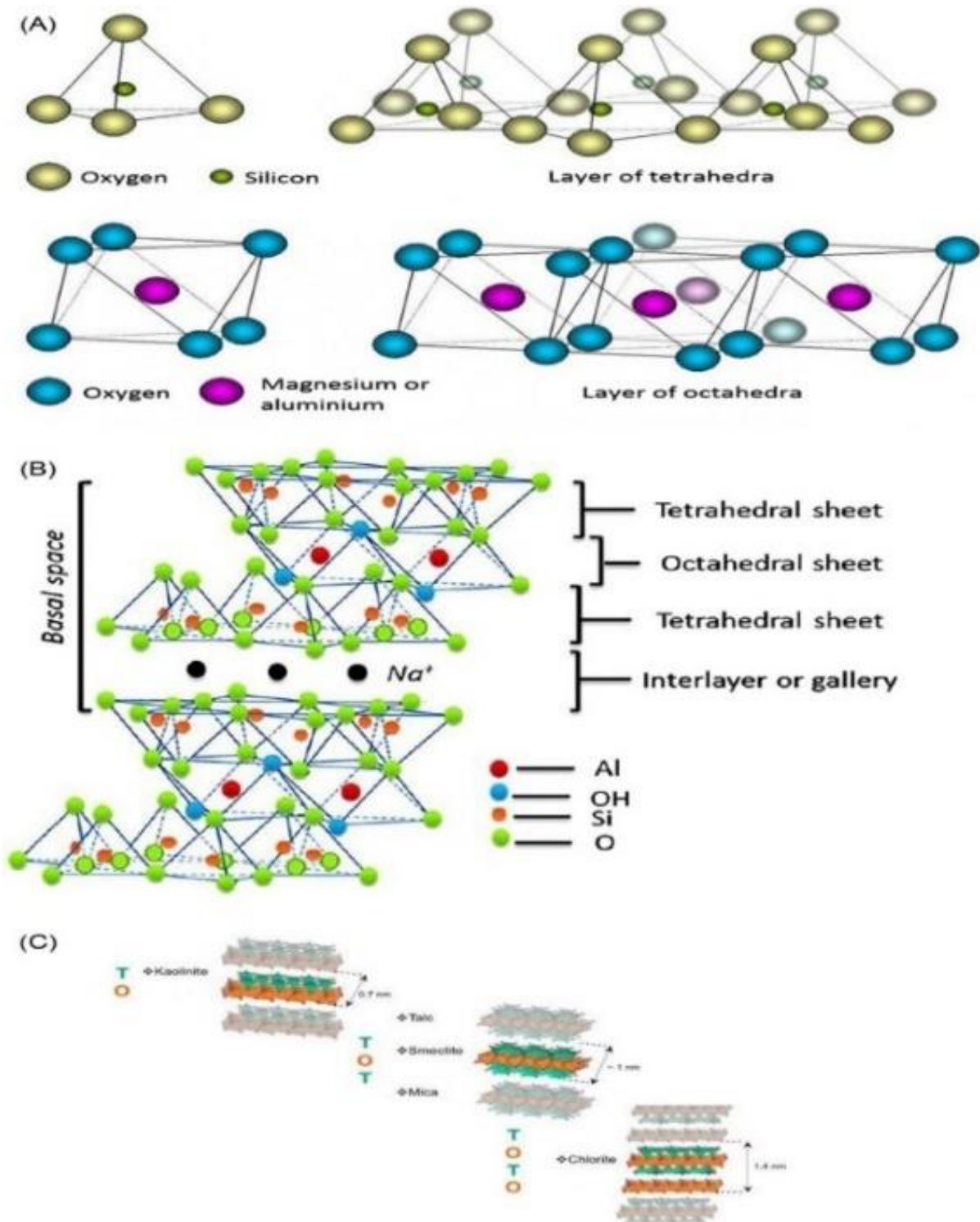


Figure I.16 (A) Unités structurales argileuses ; tétraédriques et octaédriques. (B) Structure détaillée du MMT (minéral argileux 2:1). (C) Structure schématique de certains minéraux argileux T.O., T.O.T et T.O.T.O et leur épaisseur [65].

Tableau I.9 : Les neuf principaux groupes de minéraux argileux [67]

Groupe de minéraux argileux	Associations T et O avec exemples typiques de minéraux argileux
Kaolinite et serpentine	TO — Kaolinite (en lattes) et halloysite (en nanotubes)
Pyrophyllite et talc	TOT
Smectites	TOT
Vermiculites	TOT
Micas	TOT
Chlorites	TOT
Minéraux argileux interstratifiés	Combinaisons régulières ou irrégulières de TO et TOT et/ou de TOT différents
Sépiolites et palygorskites	TOT avec une couche O discontinue – morphologie fibreuse
Allophanes et imogolites	TO à ordre à courte distance – Minéraux argileux faiblement cristallisés (amorphes aux rayons X)

I.3.5 Caractéristiques des minéraux argileux

I.3.5.1 Capacité de gonflement

C'est l'augmentation de l'espace entre les feuillets des minéraux argileux due à l'adsorption de molécules. Elle dépend du type de molécule ou d'ion absorbé, du type de cation présent et de la charge des couches [66].

I.3.5.2 Capacité d'échange des cations (CEC)

La CEC représente la charge totale de cations échangeables fixés sur les surfaces argileuses. Elle s'exprime en **cmol(+)/kg** ou **(meq/100 g)** et traduit l'aptitude de l'argile à adsorber et à libérer des nutriments [67][68].

I.3.5.3 Plasticité

La plasticité est la capacité d'un matériau argileux à être moulé sans se fissurer ni se déformer, sous l'effet d'une pression.

I.3.6 Argiles organiques (Organoargiles)

L'argile organique (OA) est une famille de matériaux hydrophobes produits par intercalation de diverses molécules organiques dans des argiles ou des minéraux argileux, largement utilisés comme adsorbants de polluants organiques et nanocomposites [69].

Le mot "intercalation" décrit le processus par lequel une molécule ou un ion invité est introduit dans un réseau hôte [70].

Elles sont préparées par échange ionique entre les cations inorganiques (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) de l'argile et des cations organiques, notamment les ammoniums quaternaires.

L'arrangement des cations organiques dans les feuillets crée un espacement interfoliaire variable, dépendant de la longueur des chaînes alkyles et du degré de charge des feuillets [69][70].

L'argile est souvent convertie en forme sodique avant modification, car le sodium a une meilleure capacité d'échange que le potassium ou le calcium [71].

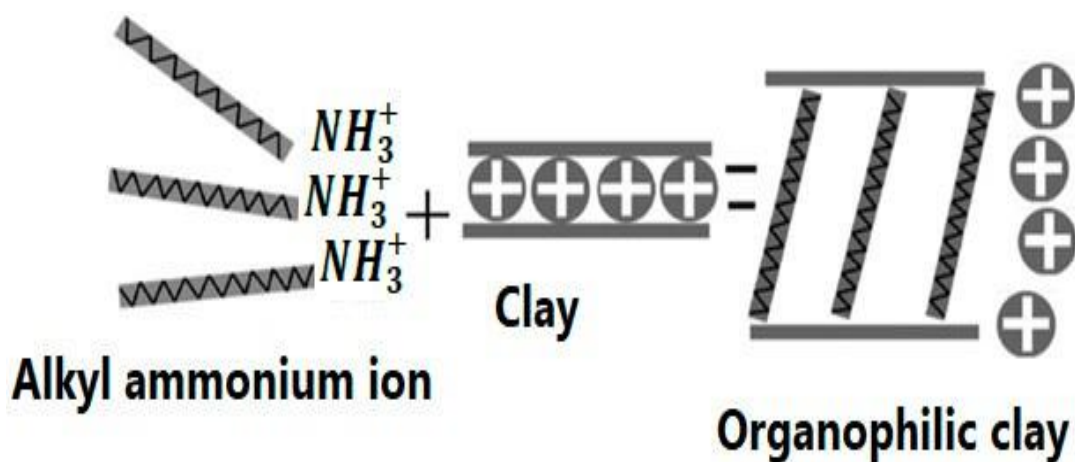


Figure I.17 Représentation schématique d'une réaction d'échange ionique [72].

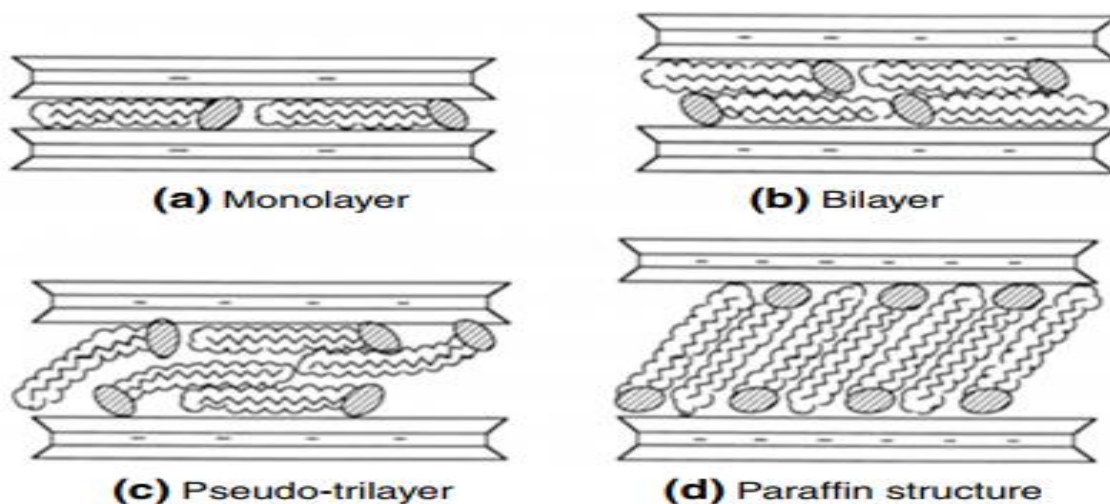


Figure I.18. Représentation des différentes conformations des cations alkylammonium sur les galeries argileuses : Monocouche (a), Bicouche (b), Arrangement pseudotricouche (c) et structure paraffinée (d) [73].

I.3.7 Types de tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés qui modifient les propriétés de surface des organoargiles et sont divisés en [60] :

- **Cationiques** : Interagissent avec les surfaces argileuses négatives pour échanger des cations, facilitant l'adsorption de polluants organiques.
- **Anioniques** : Chargés négativement, ils se dissolvent pour former des ions, et leur solubilité dépend de la présence de doubles liaisons.
- **Amphotères (ou zwitterioniques)** : Possèdent une chaîne hydrophobe et sont insensibles au pH. Leur structure dépend de facteurs physiques.
- **Non ioniques** : Ne se dissocient pas en ions, sont biodégradables, stables et peu toxiques.
- **Gémini** : Composés de deux groupes hydrophiles et deux chaînes hydrophobes, avec des propriétés améliorées.

Ils sont utilisés pour modifier les surfaces des argiles et adsorber divers polluants.

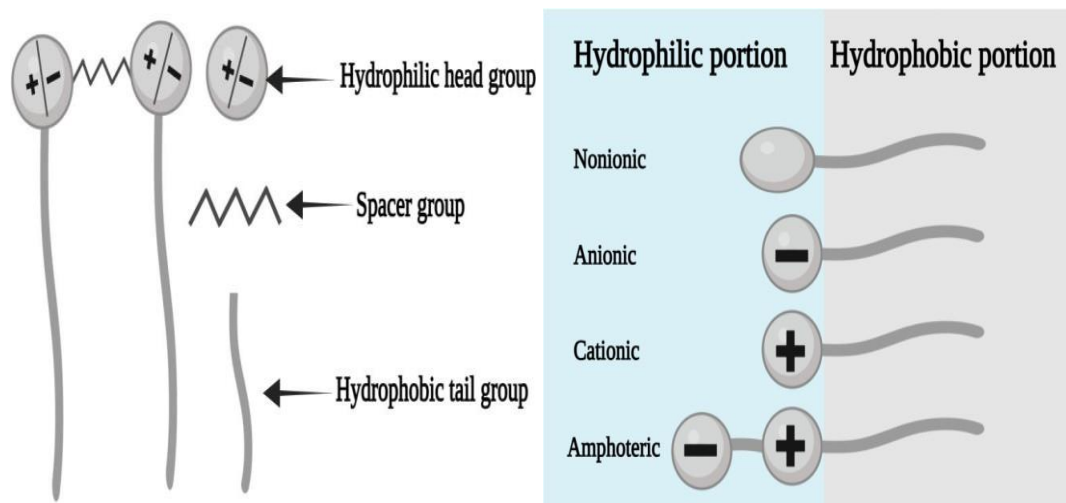


Figure I.19: Structure et classification des tensioactifs [60].

I.3.8 La Vermiculite

I.3.8.1 Origine et distribution de la vermiculite

La **vermiculite**, parfois surnommée « argile en forme de ver », appartient au groupe smectite-vermiculite. Elle a été découverte en 1824 et a été nommée ainsi en raison de sa capacité à se dilater thermiquement. La Chine concentre à elle seule environ un sixième des réserves mondiales [74].

I.3.8.2 Structure et propriétés physico-chimiques de la vermiculite

La vermiculite est un minéral argileux silicaté de type mica, à structure 2:1 trioctaédrique, formée de couches alternant cation octaédrique (Mg, Al, Fe) et cation tétraédrique (Si, Al) [74]. Elle possède une grande capacité d'échange cationique due à la substitution isomorphe et aux échanges ioniques en surface et dans l'espace interfoliaire [75].

Sa formule générale est exprimée comme suit : $X_4(Y_{2-3})O_{10}(OH)_2M \cdot nH_2O$, où :

- **X** = cations tétraédriques (Si, Al),
- **Y** = cations octaédriques (Mg, Fe, Al),
- **M** = cations échangeables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...).

La diffraction des rayons X (**d(060)**) permet de distinguer [74] :

- **Diocctaédrique** : 0.149–0.150 nm,
- **Trioctaédrique** : 0.151–0.153 nm.

Sa composition chimique typique inclut :

SiO_2 (37–42 %), Al_2O_3 (9–17 %), Fe_2O_3 (5–18 %), MgO (11–23 %), H_2O (5–11 %), avec des traces possibles de **Li**, **Ti**, **Cr** et **Ni** [76].

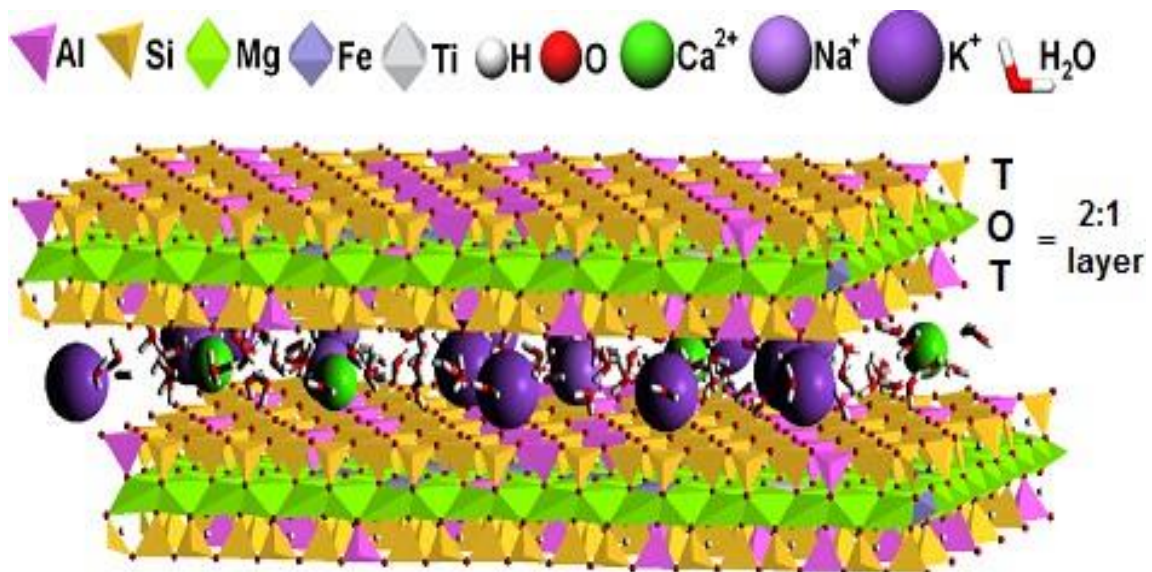


Figure I.20: Modèle de la structure de la vermiculite du Brésil [76].

I.3.8.3 Modification de la vermiculite

La vermiculite est une argile poreuse aux propriétés intéressantes, mais sa forme sodique (Na-Vmt) est peu efficace pour adsorber les polluants organiques en raison de son caractère hydrophile et de son faible espacement interfoliaire. Pour améliorer ses capacités adsorbantes,

elle peut être modifiée par l'ajout de tensioactifs, permettent de rendre le matériau hydrophobe et d'élargir l'espace entre les couches, facilitant ainsi l'intercalation ou l'exfoliation [77].

I.3.8.3.1 Effet du type d'alkylammonium

La structure de l'alkylammonium (chaîne, tête, groupes) influence l'adsorption. Au-delà de huit carbones, l'adsorption dépasse la CEC, et certains tensioactifs sont piégés dans l'argile, limitant leur désorption [58].

I.3.8.4 Applications de la vermiculite

La vermiculite, grâce à ses propriétés uniques telles que sa structure bidimensionnelle, sa porosité, sa stabilité thermique et son caractère écologique, est largement utilisée dans divers secteurs industriels. Elle constitue un nanomatériau naturel largement exploité dans les matériaux fonctionnels, avec des applications variées en médecine, en énergie, en agriculture et dans la mise au point d'agents antimicrobiens, témoignant des progrès accomplis dans ces domaines [74].

I.3.9 Nanocomposites : Types et Méthodes de Synthèse

Les **nanocomposites** désignent des matériaux composés d'une **matrice** intégrant un **renfort** à l'échelle **nanométrique**. Leur élaboration, complexe, requiert une grande précision.

Grâce à leur **structure anisotrope** et à une **faible teneur en nanofillers**, ils offrent de **meilleures performances** que les composites classiques dans plusieurs domaines (thermique, mécanique, chimique, optique, magnétique, électrique), tout en étant **plus légers** [78].

I.3.9.1 Types de nanocomposites

Les nanocomposites sont classés en **trois catégories**, selon les **matériaux de renfort** et la **matrice** utilisée pour leur élaboration [78]:

I.3.9.1.1 Nanocomposites à matrice céramique

Les nanocomposites céramiques sont obtenus par l'association de composants dissipateurs d'énergie tels que des aiguilles (whiskers), plaquettes, fibres ou particules dans une matrice céramique.

I.3.9.1.2 Nanocomposites à matrice métallique

Les MMNC sont constitués d'une matrice métallique ductile renforcée de nanoparticules. Ils allient la résistance, la ténacité et l'élasticité des métaux aux propriétés des céramiques ductiles, ce qui les destine particulièrement aux applications en flexion, en compression et à haute température.

I.3.9.1.3 Nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites à matrice polymère, formés par l'ajout de nanoparticules inorganiques dans un polymère, présentent des performances supérieures aux composites classiques grâce à une dispersion homogène et une grande surface d'interface.

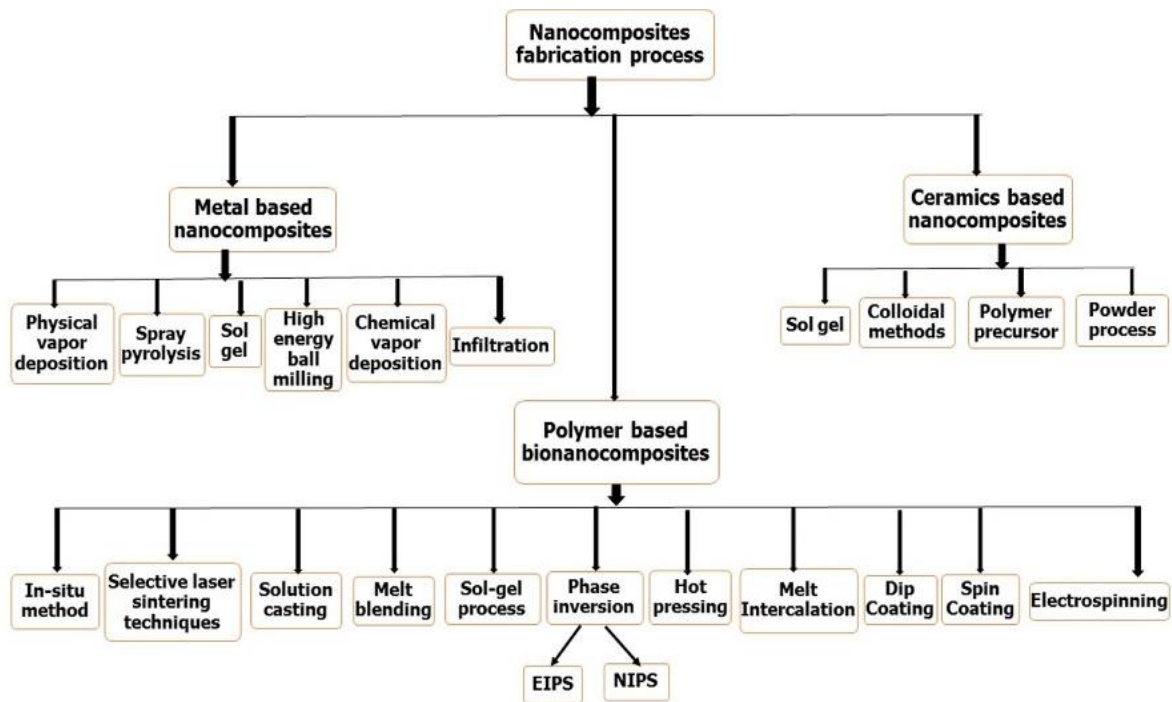


Figure I.21: Liste des principales voies/méthodes de fabrication/production de nanocomposites pour diverses applications en temps réel dans différents secteurs [79].

I.3.10 Nanocomposites argile-polymère (CPNs)

Les performances des polymères sont significativement améliorées lorsqu'on y incorpore des nanoparticules d'argile inorganiques en très faible quantité (généralement < 5 %).

Ces matériaux, à l'échelle nano ou microscopique, sont appelés nanocomposites argile-polymère (CPNs), sont synthétisés avec divers polymères comme le PVC, le polyuréthane, l'époxy, le polypropylène, le chitosane, le polyester ou le polystyrène [80].

I.3.11 Mise en œuvre des nanocomposites argile-polymère

Trois principales méthodes sont utilisées [72]:

1. **Mélange en solution** : dissolution du polymère et dispersion de l'argile dans un solvant commun, suivi d'un mélange homogène, puis évaporation du solvant.
2. **Mélange à l'état fondu** : incorporation directe de l'argile dans le polymère fondu, favorisant la compatibilité sans solvant.

3. **Polymérisation in situ** : gonflement de l'argile dans le monomère, dispersion dans les feuillets, puis polymérisation pour former le composite.

Ces méthodes visent à assurer une bonne dispersion de l'argile et une interaction optimale avec la matrice polymère.

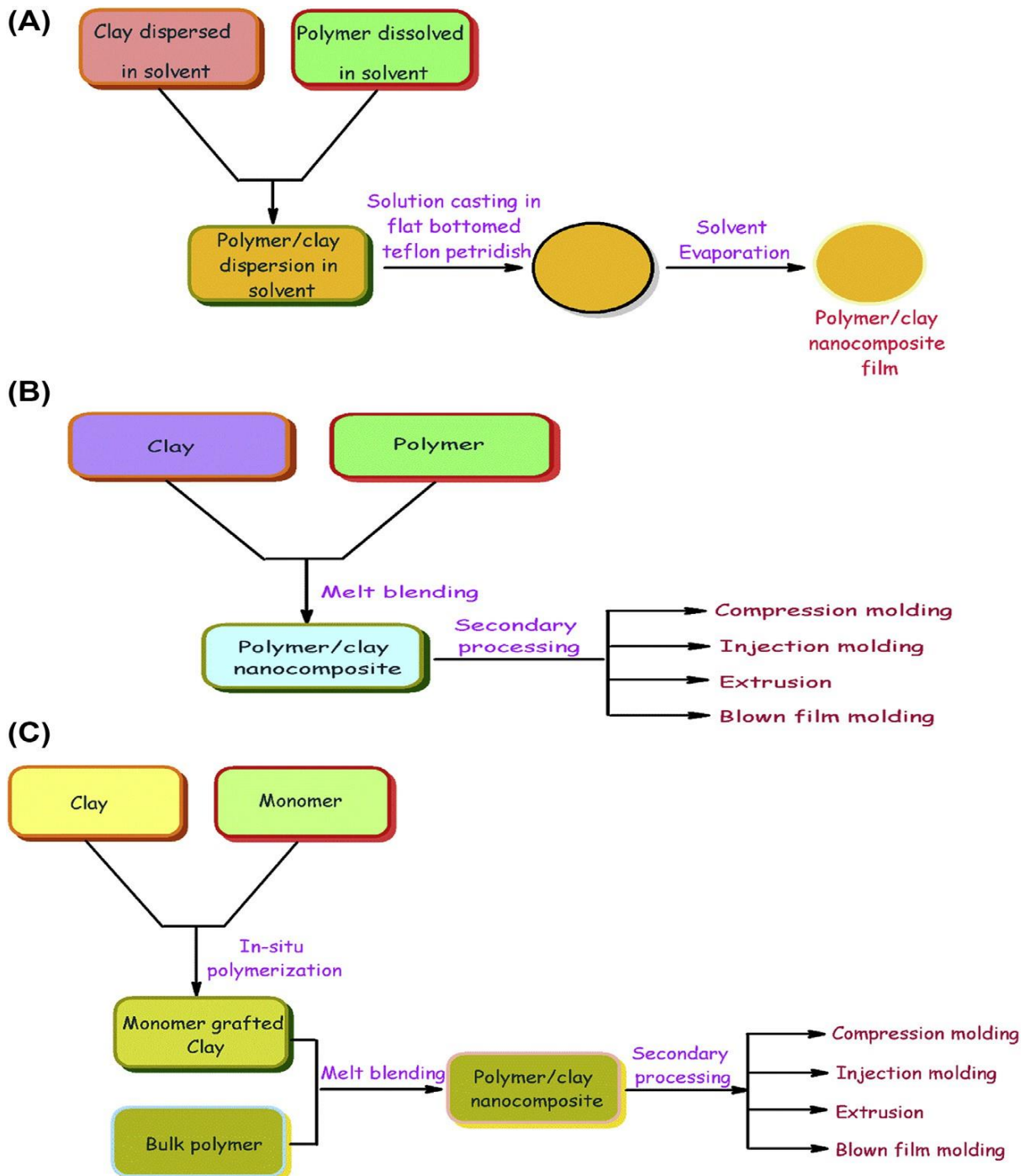


Figure I.22 : Différentes techniques de préparation de nanocomposites en argile polymère : (A) coulée en solution ; (B) mélange en fusion ; (C) polymérisation in situ [59].

I.3.12 Structures possibles des nanocomposites argile-polymère

Trois structures sont possibles selon le degré de dispersion de l'argile [59] :

I.3.12.1 Structure séparée en phases : Une liaison faible se forme entre le polymère et l'argile, rendant l'intercalation impossible.

I.3.12.2 Structure intercalée : insertion partielle des chaînes polymériques entre les feuillets d'argile, avec espacement accru.

I.3.12.3 Structure exfoliée : dispersion complète et uniforme des feuillets dans la matrice, offrant les meilleures propriétés, mais difficile à obtenir.

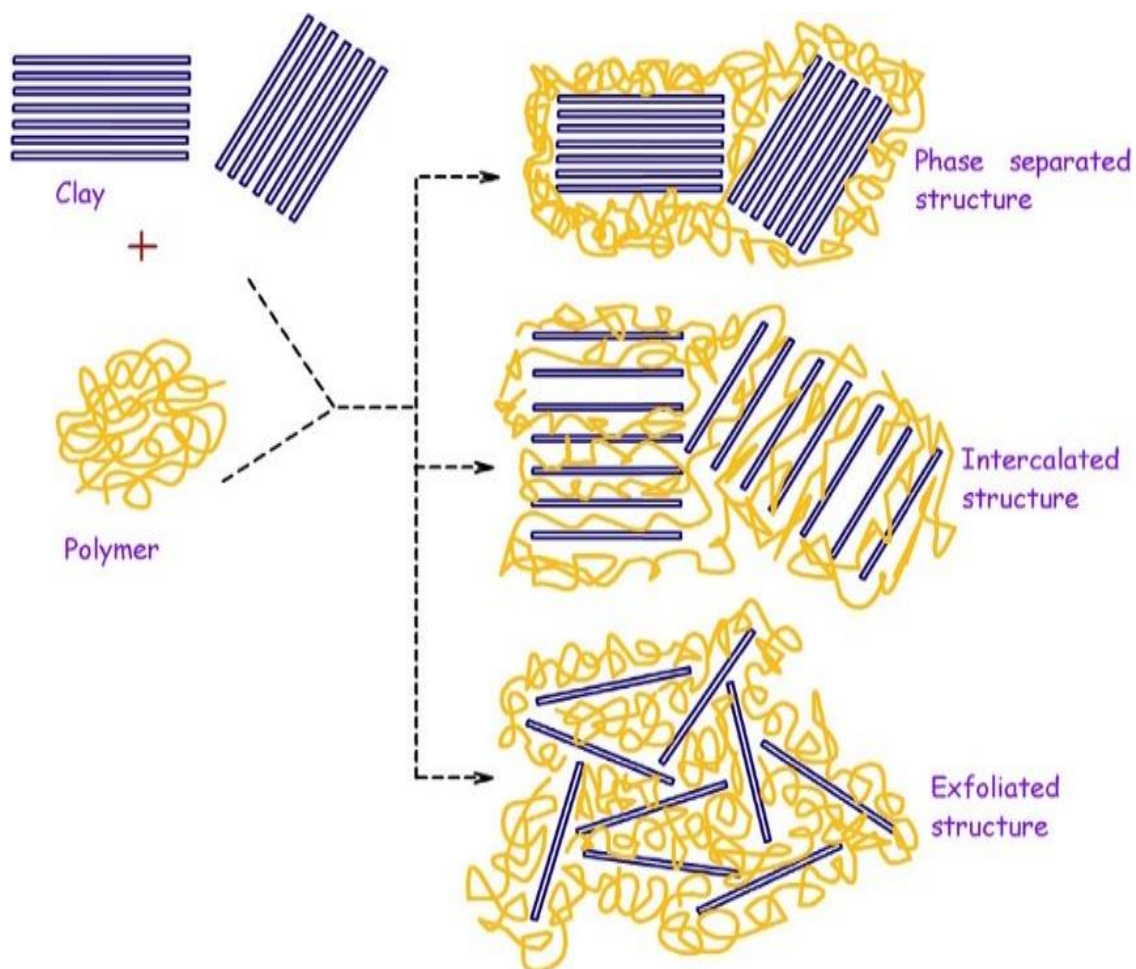


Figure I.23: Types possibles de structures nanocomposites en argile polymère [59].

I.3.13 Avantages et applications des nanocomposites polymère-argile :

Les nanocomposites polymère-argile offrent d'excellentes performances avec une faible teneur en charge, combinant légèreté, transparence, résistance mécanique, stabilité thermique

et chimique, propriétés barrières et ignifuges. Ils sont adaptés à l’emballage, l’automobile, les membranes et les revêtements.

Dans le domaine environnemental, ils sont efficaces pour éliminer divers polluants (bactéries, métaux, pesticides, colorants) des eaux usées, avec un fort potentiel de réutilisation pour un impact économique et écologique réduit [76].

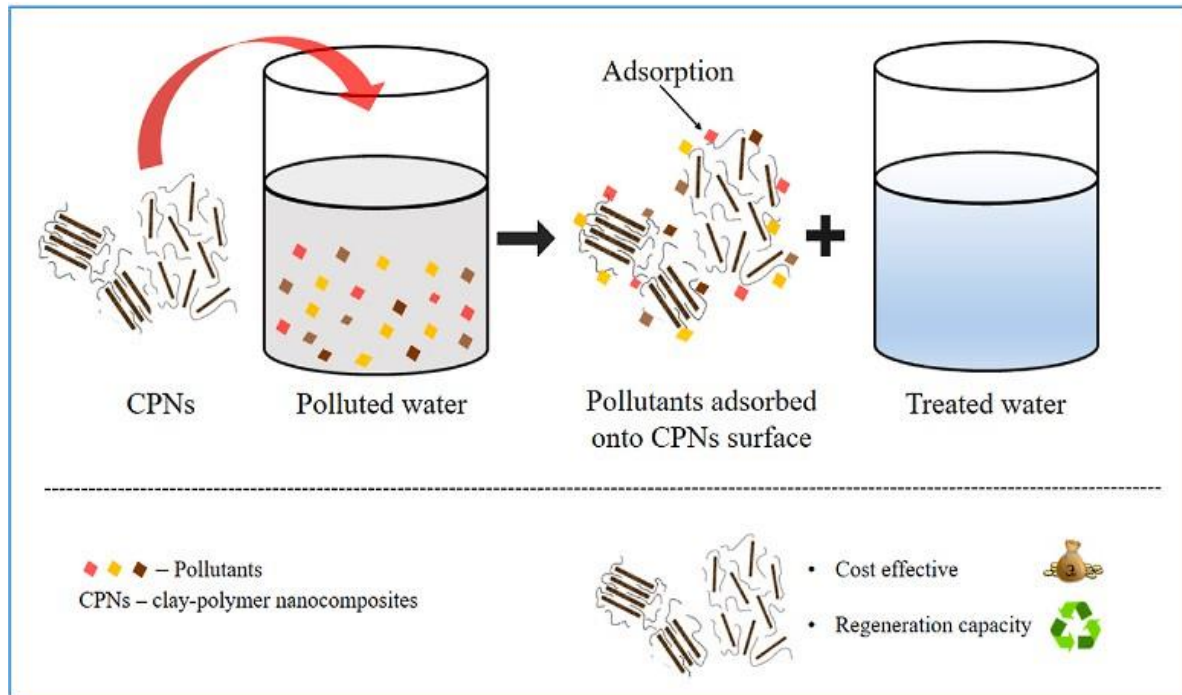


Figure I.24: Traitement des eaux usées par des nanocomposites argile-polymère (CPN) [80].

I.3.14 Photocatalyse

I.3.14.1 Photocatalyse : définition et mécanismes essentiels

La photocatalyse consiste en un processus chimique activé sous l’effet de la lumière en présence d’un photocatalyseur, qui n’est pas consommé [81].

Elle se déroule en cinq étapes (schématisées à la **Figure I.25**) [82] :

1. Absorption photonique induisant la création de paires électron-trou;
2. Séparation de ces charges excitées ;
3. Migration des électrons et des trous vers la surface du photocatalyseur ;
4. Réassociation des électrons et des trous ;
5. Utilisation de ces charges à la surface pour les réactions d’oxydoréduction.

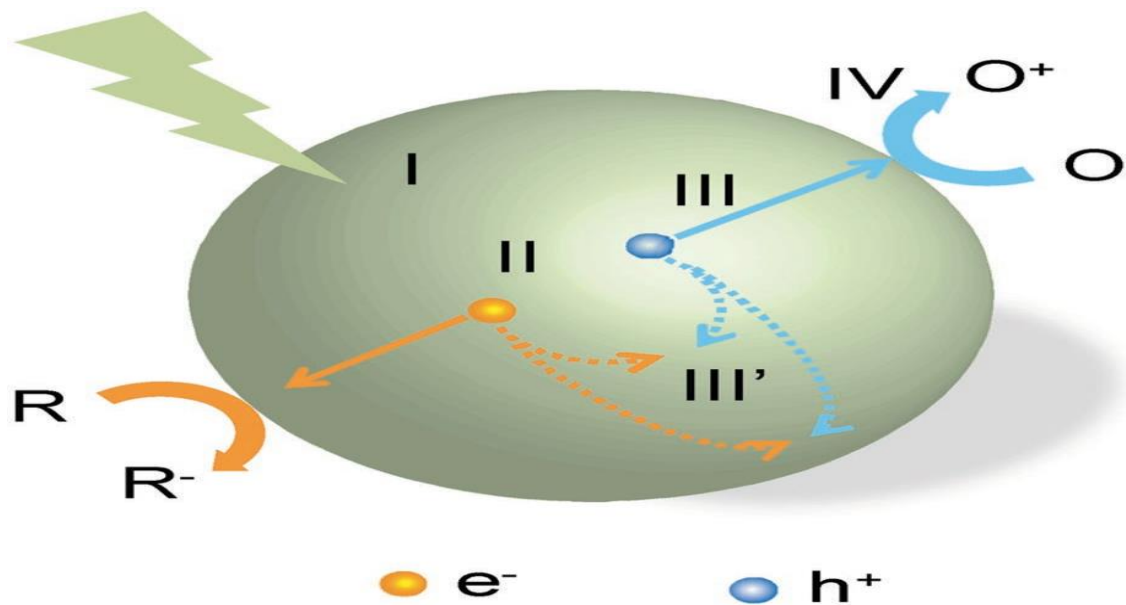


Figure I.25 : Mécanisme photocatalytique. **R** : réactifs en réduction, **O** : réactifs en oxydation [82].

I.3.14.2 Types de photocatalyse

La photocatalyse se divise en deux types :

- **Photocatalyse homogène** : le photocatalyseur est dans la même phase que les réactifs (souvent en solution). Elle utilise des oxydants comme H_2O_2 et O_3 pour générer des radicaux libres dans des procédés tels que photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) ou UV/ H_2O_2 .

- **Photocatalyse hétérogène** : le photocatalyseur (souvent un semi-conducteur comme TiO_2 ou ZnO) est dans une phase différente. Il absorbe la lumière pour générer des espèces réactives, efficaces dans l'oxydation, la détoxification de l'eau ou l'élimination des polluants [81].

I.3.14.3 Semi-conducteurs en photocatalyse :

Les semi-conducteurs (ex. : TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 et ZnS) possèdent deux niveaux d'énergie distincts : la bande de valence et la bande de conduction. Sous lumière, ils génèrent des paires électron-trou. Ces charges peuvent réagir avec des molécules environnantes pour former des espèces oxydantes puissantes (radicaux hydroxyles, superoxydes), capables d'induire des réactions d'oxydoréduction utiles à la dégradation des polluants [83].

I.3.14.4. Photocatalyse au ZnO :

Le ZnO, semi-conducteur à large gap énergétique (3,37 eV), efficace sous irradiation UV, combine des propriétés photocatalytiques et antibactériennes avec un coût de fabrication relativement bas. Son mécanisme photocatalytique suit cinq étapes [84]:

1. Transfert des polluants organiques vers la surface du ZnO
2. Fixation (adsorption) des polluants à la surface du photocatalyseur
3. Oxydoréductions dans la phase adsorbée
4. Libération (désorption) des produits réactionnels
5. Élimination des composés formés hors de la zone d'interface.

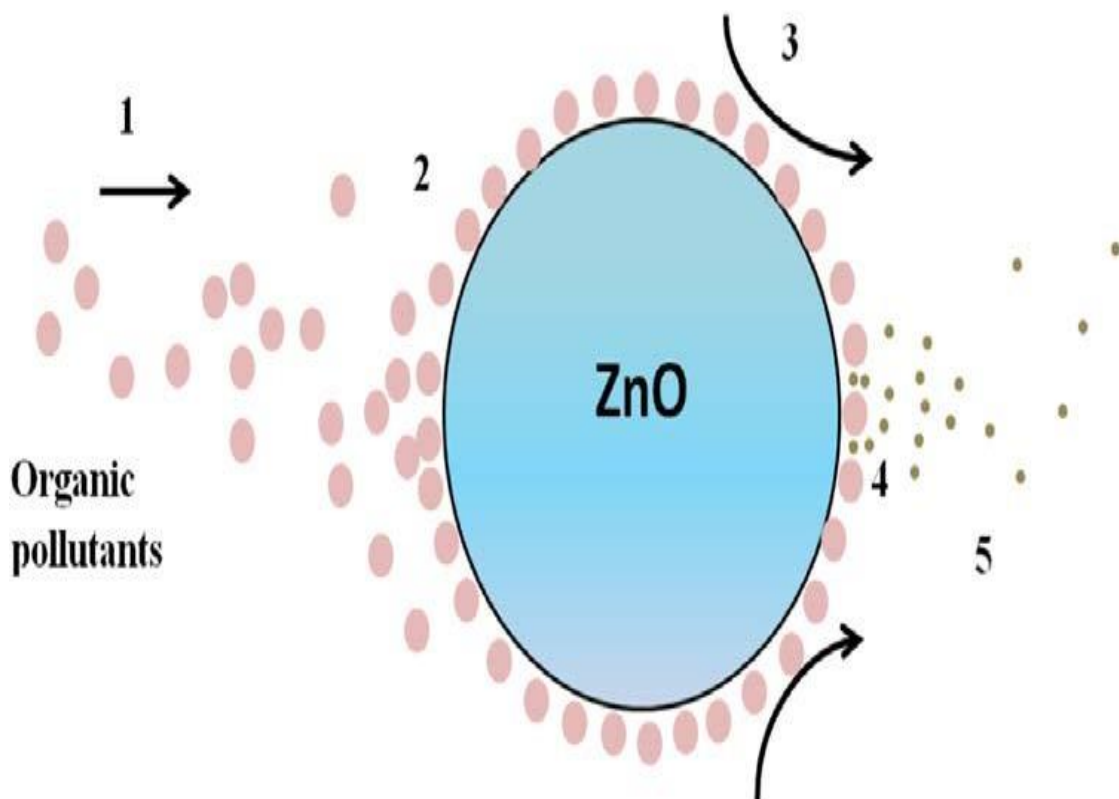


Figure I.26 : Schéma du mécanisme de l'oxydation photocatalytique en système hétérogène [84].

I.3.14.4.1 Classification du ZnO :

Le ZnO existe sous trois formes cristallines principales influençant son activité photocatalytique :

- Wurtzite hexagonale (la plus stable et courante),
- Blende de zinc cubique,
- Halite (type sel gemme).

Cette classification permet d'optimiser l'efficacité et la récupération du photocatalyseur après traitement.

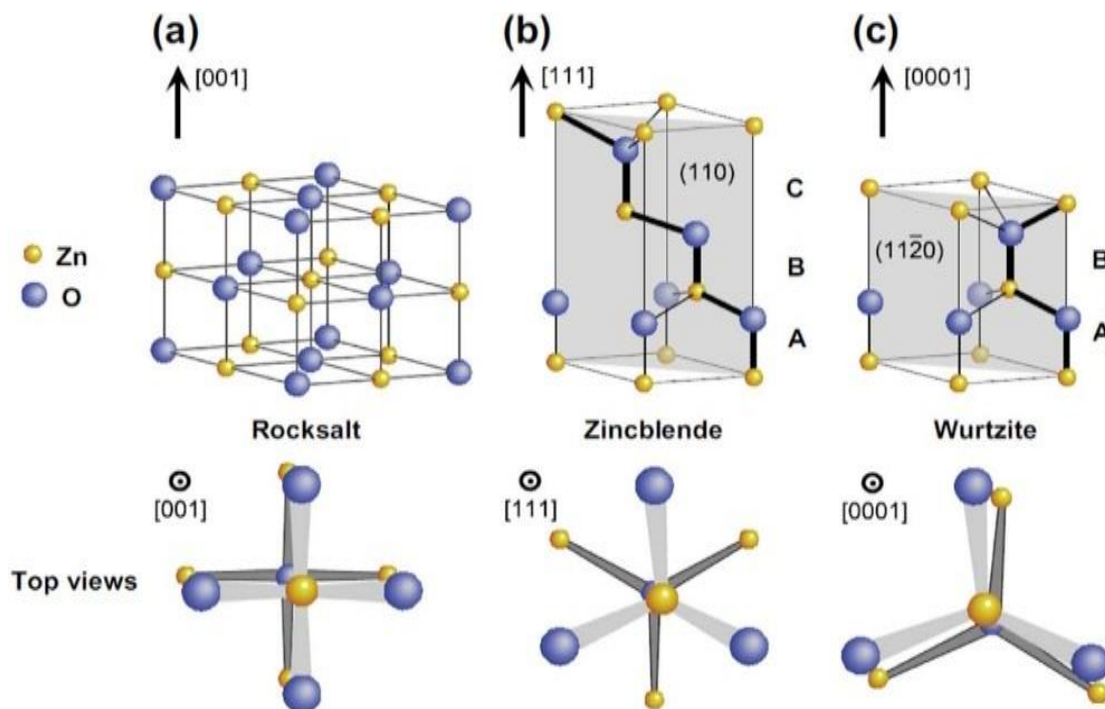


Figure I.27: Représentation cristallographique du ZnO selon différents types de structures [84].

Bibliographies

- [1] P. O. Ukaogo, U. Ewuzie, and C. V. Onwuka, *Environmental pollution: Causes, effects, and the remedies*. INC, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-819001-2.00021-8.
- [2] K. Javan, A. Altaee, S. BaniHashemi, M. Darestani, J. Zhou, and G. Pignatta, “A review of interconnected challenges in the water–energy–food nexus: Urban pollution perspective towards sustainable development,” *Science of the Total Environment*, vol. 912, no. December 2023, p. 169319, 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.169319.
- [3] C. Editor and U. Pradesh, “Emerging Trends in Agriculture Sciences (Volume - 4),” *Emerging Trends in Agriculture Sciences (Volume - 4)*, 2021, doi: 10.22271/int.book.81.
- [4] G. Di Gennaro, R. Papadopoli, F. Licata, and C. G. A. Nobile, *The environmental pollution's influence on public health: general principles and case studies*. INC, 2022. doi: 10.1016/B978-0-12-824103-5.00008-5.
- [5] L. Schweitzer and J. Noblet, “Water Contamination and Pollution,” *Green Chemistry: An Inclusive Approach*, pp. 261–290, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-809270-5.00011-X.

- [6] M. B. Tahir, T. Nawaz, G. Nabi, M. Sagir, M. I. Khan, and N. Malik, "Role of nanophotocatalysts for the treatment of hazardous organic and inorganic pollutants in wastewater," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 102, no. 2, pp. 491–515, 2022, doi: 10.1080/03067319.2020.1723570.
- [7] K. R. Bhattarai and M. Bhasin, "Water Pollution is the Main Problem for Human Health," *Journal of Algebraic Statistics*, vol. 13, no. 2, pp. 2812–2817, 2022, [Online]. Available: <https://publishoa.com>
- [8] S. Naidoo and A. O. Olaniran, "Treated wastewater effluent as a source of microbial pollution of surface water resources," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 11, no. 1, pp. 249–270, 2013, doi: 10.3390/ijerph110100249.
- [9] R. Sharma, P. R. Agrawal, R. Kumar, G. Gupta, and Ittishree, *Current scenario of heavy metal contamination in water*. INC, 2021. doi: 10.1016/B978-0-12-824058-8.00010-4.
- [10] V. Balaram, L. Copia, U. S. Kumar, J. Miller, and S. Chidambaram, "Pollution of water resources and application of ICP-MS techniques for monitoring and management—A comprehensive review," *Geosystems and Geoenvironment*, vol. 2, no. 4, p. 100210, 2023, doi: 10.1016/j.geogeo.2023.100210.
- [11] R. M. Singh and a. Gupta, "Water Pollution-Sources , Effects and Control Water Pollution-Sources , Effects and Control," *Research gate*, vol. 5, no. 3, pp. 1–17, 2017.
- [12] J. G. Speight, *Sources of water pollution*. 2020. doi: 10.1016/b978-0-12-803810-9.00005-x.
- [13] F. W. Owa, "Water Pollution: Sources, Effects, Control and Management," *International Letters of Natural Sciences*, vol. 8, pp. 1–6, 2014, doi: 10.56431/p-gk4d9j.
- [14] M. Moghimi Dehkordi, Z. Pournuroz Nodeh, K. Soleimani Dehkordi, H. salmanvandi, R. Rasouli Khorjistan, and M. Ghaffarzadeh, "Soil, air, and water pollution from mining and industrial activities: Sources of pollution, environmental impacts, and prevention and control methods," *Results in Engineering*, vol. 23, no. June, p. 102729, 2024, doi: 10.1016/j.rineng.2024.102729.
- [15] S. Benkhaya, S. M' rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [16] M. Benjelloun, Y. Miyah, G. Akdemir Evrendilek, F. Zerrouq, and S. Lairini, "Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 4, p. 103031, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2021.103031.
- [17] D. A. Yaseen and M. Scholz, *Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review*, vol. 16, no. 2. Springer Berlin Heidelberg, 2019. doi: 10.1007/s13762-018-2130-z.
- [18] A. A. Mitiku, "Water Pollution: Causes and Prevention," no. October, 2020.
- [19] C. A. Buckner *et al.*, "We are IntechOpen , the world ' s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %," *Intech*, vol. 11, no. tourism, p. 13, 2016, [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/advanced->

- biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics
- [20] Rodier, “Analyse_De_Leau_9Edition.Pdf.” 2009.
- [21] M. S. Islam, *Hydrogeochemical evaluation and groundwater quality*, no. November. 2023. doi: 10.1007/978-3-031-44304-6.
- [22] M. Drahansky *et al.*, “We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %,” *Intech*, vol. i, no. tourism, p. 13, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/57353>.
- [23] R. M. Abu Shmeis, *Water Chemistry and Microbiology*, 1st ed., vol. 81. Elsevier B.V., 2018. doi: 10.1016/bs.coac.2018.02.001.
- [24] P. N. Deshmukh, D. V Patil, and R. N. Sawant, “Physico-chemical parameters for testing of water - A review,” *International Journal of Environmental Sciences*, vol. 3, no. 3, pp. 1194–1207, 2012, [Online]. Available: <http://www.ipublishing.co.in/ijesarticles/twelve/articles/volthree/EIJES31120.pdf>
- [25] J. A. Aguilar-Torrejón, P. Balderas-Hernández, G. Roa-Morales, C. E. Barrera-Díaz, I. Rodríguez-Torres, and T. Torres-Blancas, “Relationship, importance, and development of analytical techniques: COD, BOD, and, TOC in water—An overview through time,” *SN Applied Sciences*, vol. 5, no. 4, 2023, doi: 10.1007/s42452-023-05318-7.
- [26] M. A. Musa and S. Idrus, “Physical and biological treatment technologies of slaughterhouse wastewater: A review,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 9, pp. 1–20, 2021, doi: 10.3390/su13094656.
- [27] M. É. S. de Souza, T. L. R. Carvajal, and J. C. Leite, “The Process of Managment for the Treatment and Reuse of Water through Decantation,” *Business Management Dynamics*, vol. 6, no. 1, pp. 9–23, 2016, [Online]. Available: <https://search.proquest.com/docview/2134035347?accountid=17242>
- [28] K. T. Amakiri, A. R. Canon, M. Molinari, and A. Angelis-Dimakis, “Review of oilfield produced water treatment technologies,” *Chemosphere*, vol. 298, no. November 2021, p. 134064, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.134064.
- [29] E. T. Igunnu and G. Z. Chen, “Produced water treatment technologies
.....
.....,” no. July 2012, pp. 157–177, 2014, doi: 10.1093/ijlct/cts049.
- [30] A. Bhatnagar and M. Sillanpää, “Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 157, no. 2–3, pp. 277–296, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.01.007.
- [31] S. O. Akinnawo, “Eutrophication: Causes, consequences, physical, chemical and biological techniques for mitigation strategies,” *Environmental Challenges*, vol. 12, no. March, 2023, doi: 10.1016/j.envc.2023.100733.
- [32] I. A. Saleh, N. Zouari, and M. A. Al-Ghouti, “Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches,” *Environmental Technology and Innovation*, vol. 19, p. 101026, 2020, doi: 10.1016/j.eti.2020.101026.
- [33] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, “A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method,”

- Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12395-x.
- [34] R. Soni, S. Bhardwaj, and D. P. Shukla, *Various water-treatment technologies for inorganic contaminants: current status and future aspects*. INC, 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-818965-8.00014-7.
- [35] A. Rodríguez *et al.*, “Ozone-based technologies in water and wastewater treatment,” *Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5: Water Pollution*, vol. 5 S2, no. February, pp. 127–175, 2008, doi: 10.1007/698_5_103.
- [36] S. O. Akinnawo, P. O. Ayadi, and M. T. Oluwalope, “Chemical coagulation and biological techniques for wastewater treatment,” *Ovidius University Annals of Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 14–21, 2023, doi: 10.2478/auoc-2023-0003.
- [37] O. A. Adeleke *et al.*, *Principles and Mechanism of Adsorption for the Effective Treatment of Palm Oil Mill Effluent for Water Reuse*. Elsevier Inc., 2019. doi: 10.1016/B978-0-12-813902-8.00001-0.
- [38] M. Sillanpää and A. Bhatnagar, *NOM Removal by Adsorption*. Elsevier Inc., 2015. doi: 10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0.
- [39] S. Jafari and M. Sillanpää, *Adsorption of dyes onto modified titanium dioxide*. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-819216-0.00002-3.
- [40] N. M. L. Nohara, M. C. Ariza-Tarazona, E. R. Triboni, E. L. Nohara, J. F. Villarreal-Chiu, and E. I. Cedillo-González, “Are you drowned in microplastic pollution? A brief insight on the current knowledge for early career researchers developing novel remediation strategies,” *Science of the Total Environment*, vol. 918, no. October 2023, 2024, doi: 10.1016/j.scitotenv.2024.170382.
- [41] T. R. Sahoo and B. Prelot, *Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology*. Elsevier Inc., 2020. doi: 10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4.
- [42] J. Wang and X. Guo, “Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method,” *Chemosphere*, vol. 258, p. 127279, 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [43] M. H. El-Naas and M. A. Alhaija, “Modelling of adsorption processes,” *Mathematical Modelling*, no. January 2013, pp. 579–600, 2013.
- [44] D. A. Gkika *et al.*, “The impact of raw materials cost on the adsorption process,” *Interface Science and Technology*, vol. 30, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814178-6.00001-7.
- [45] C. Duan, T. Ma, J. Wang, and Y. Zhou, “Removal of heavy metals from aqueous solution using carbon-based adsorbents: A review,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 37, no. 130, p. 101339, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101339.
- [46] D. Ewis and B. H. Hameed, “A review on microwave-assisted synthesis of adsorbents and its application in the removal of water pollutants,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 41, no. March, p. 102006, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102006.
- [47] P. A. Alaba *et al.*, “Insight into wastewater decontamination using polymeric adsorbents,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 2, pp. 1651–

- 1672, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.02.019.
- [48] A. Kausar *et al.*, “Accepted Manuscript,” 2018.
- [49] E. Koohsaryan and M. Anbia, “Nanosized and hierarchical zeolites: A short review,” *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, no. 4, pp. 447–467, 2016, doi: 10.1016/S1872-2067(15)61038-5.
- [50] S. S. Shams, R. Zhang, and J. Zhu, “Graphene synthesis: A Review,” *Materials Science- Poland*, vol. 33, no. 3, pp. 566–578, 2015, doi: 10.1515/msp-2015-0079.
- [51] R. Kecili and C. M. Hussain, *Mechanism of adsorption on nanomaterials*. Elsevier Inc., 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-812792-6.00004-2.
- [52] R. Mrosso, A. C. Mecha, and J. Kiplagat, “Performance evaluation of calcined eggshell waste (Sorbent) for biogas upgrading: Adsorption isotherms, adsorption kinetics, and fixed bed studies,” *Environmental Challenges*, vol. 16, no. May, p. 100961, 2024, doi: 10.1016/j.envc.2024.100961.
- [53] L. S. Mustapha, S. O. Kolade, S. O. Durosinmi, I. S. Tan, S. Y. Lau, and K. S. Obayomi, “Anthill clay activated *Ocimum gratissimum* extract for effective adsorption of methylene blue and chromium (VI) ion from wastewater: Insights into the adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanisms,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 67, no. August, p. 106286, 2024, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.106286.
- [54] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, “Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics,” *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, pp. 101–118, 2020, doi: 10.1016/b978-0-12-821959-1.00005-2.
- [55] O. Długosz and M. Banach, “Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 258, no. 2017, pp. 295–309, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.041.
- [56] C. Fu, X. Zhu, X. Dong, P. Zhao, and Z. Wang, “Study of adsorption property and mechanism of lead(II) and cadmium(II) onto sulfhydryl modified attapulgite,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 2, p. 102960, 2021, doi: 10.1016/j.arabjc.2020.102960.
- [57] M. B. and T. L. Meryem BOUTALAKA, Youness MOUKHLISS, Yassine KOUBI, El Alaouy Moulay Ahfid, Salma ELBAHI1, Hamid MAGHAT, “RHAZES : Green and Applied Chemistry Adsorption Types : Short Review,” vol. 13, no. September, pp. 43–51, 2021, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/356218164_2D-QSAD_study_of_the_antitumor_activity_of_naphthoquinone_derivatives_against_cancer_cell_line_T47D_breast_ductal_carcinoma
- [58] K. Jlassi, I. Krupa, and M. M. Chehimi, “Overview: Clay Preparation, Properties, Modification,” in *Clay-Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2017, pp. 1–28. doi: 10.1016/B978-0-323-46153-5.00001-X.
- [59] R. Babu Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenthii, S. Thomas, and T. O. Varghese, *An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2017. doi: 10.1016/B978-0-323-46153-5.00002-1.
- [60] L. Perelomov *et al.*, “Organoclays Based on Bentonite and Various Types of

- Surfactants as Heavy Metal Remedians,” *Sustainability (Switzerland)* , vol. 16, no. 11, 2024, doi: 10.3390/su16114804.
- [61] J. M. Moreno-Maroto and J. Alonso-Azcárate, “What is clay? A new definition of ‘clay’ based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems,” *Applied Clay Science*, vol. 161, pp. 57–63, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.04.011.
- [62] F. Bergaya and G. Lagaly, *General introduction: Clays, clay minerals, and clay science*, 2nd ed., vol. 5. Elsevier Ltd., 2013. doi: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00001-8.
- [63] C. Nomicisio *et al.*, “Natural and Synthetic Clay Minerals in the Pharmaceutical and Biomedical Fields,” *Pharmaceutics*, vol. 15, no. 5, 2023, doi: 10.3390/pharmaceutics15051368.
- [64] M. El-habacha *et al.*, “General overview to understand the adsorption mechanism of textile dyes and heavy metals on the surface of different clay materials,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 16, no. 11, p. 105248, 2023, doi: 10.1016/j.arabjc.2023.105248.
- [65] S. Arabmofrad, M. Bagheri, H. Rajabi, and S. M. Jafari, “Nanoadsorbents and nanoporous materials for the food industry,” in *Handbook of Food Nanotechnology*, Elsevier, 2020, pp. 107–159. doi: 10.1016/b978-0-12-815866-1.00004-2.
- [66] G. D. Yuan, B. K. G. Theng, G. J. Churchman, and W. P. Gates, “Clays and Clay Minerals for Pollution Control,” in *Developments in Clay Science*, vol. 5, no. C, 2013, pp. 587–644. doi: 10.1016/B978-0-08-098259-5.00021-4.
- [67] R. A. Schoonheydt, C. T. Johnston, and F. Bergaya, “Clay minerals and their surfaces,” *Developments in Clay Science*, vol. 9, pp. 1–21, 2018, doi: 10.1016/B978-0-08-102432-4.00001-9.
- [68] S. Murugesan and T. Scheibel, “Copolymer/Clay Nanocomposites for Biomedical Applications,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 17, 2020, doi: 10.1002/adfm.201908101.
- [69] H. P. He and J. Zhu, *Analysis of Organoclays and Organic Adsorption by Clay Minerals*, vol. 8. 2017. doi: 10.1016/B978-0-08-100355-8.00010-2.
- [70] M. Jaber and J. Miehé-Brendlé, “Organoclays: Preparation, Properties and Applications,” *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*, pp. 31–49, 2008, doi: 10.1016/B978-0-444-53189-6.00002-0.
- [71] A. Mohammed *et al.*, “We are IntechOpen , the world ’ s leading publisher of Open Access books Built by scientists , for scientists TOP 1 %,” *Intech*, vol. 8, no. 1, p. 13, 2017, [Online]. Available: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&profile=ehost&scope=site&authType=crawler&jrnl=09768610&AN=90260586&h=Ynw60aND7J9a2IeI1kIv6av51DBqQjiJ3fzj20loXKJ+iaQZeSGVoqlfatOP/9Ls9ryc+CXcRjUQyKtaGQfYVw==&crl=c%0Ahttps://www.intechopen.com/books/adva>
- [72] D. E. Abulyazied and A. Ene, “An investigative study on the progress of nanoclay-reinforced polymers: Preparation, properties, and applications: A review,” *Polymers*, vol. 13, no. 24, 2021, doi: 10.3390/polym13244401.

- [73] A. Melouki, S. Terchi, D. Ouali, and A. Bounab, "Preparation of new copolymer (polystyrene / TMSPM grafted on DDA - fractionated algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerization : structural study , thermal stability and hydrophobicity area," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s10973-021-10935-8.
- [74] A. Wang and W. Wang, "Vermiculite nanomaterials: Structure, properties, and potential applications," in *Nanomaterials from Clay Minerals: A New Approach to Green Functional Materials*, Elsevier, 2019, pp. 415–484. doi: 10.1016/B978-0-12-814533-3.00009-0.
- [75] H. Long, P. Wu, L. Yang, Z. Huang, N. Zhu, and Z. Hu, "Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 428, pp. 295–301, 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.05.001.
- [76] M. Valkov and G. Simha, "Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use," *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*, 2012, doi: 10.5772/51237.
- [77] X. Jin, F. Ding, Q. Zhao, T. Shen, S. Mao, and M. Gao, "Organo-vermiculites modified by zwitterionic gemini surfactants as efficient adsorbents for Congo red," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, no. 5, p. 108442, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108442.
- [78] W. A. Khan, "techniques , classification and properties," pp. 50–67.
- [79] M. M. Rahman, "Waste biomass derived chitosan-natural clay based bionanocomposites fabrication and their potential application on wastewater purification by continuous adsorption: A critical review," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 48, no. November 2023, pp. 214–236, 2024, doi: 10.1016/j.sajce.2024.02.006.
- [80] M. Hnamte and A. K. Pulikkal, "Clay-polymer nanocomposites for water and wastewater treatment: A comprehensive review," *Chemosphere*, vol. 307, no. P2, p. 135869, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135869.
- [81] Inamuddin, I. M. Ahamed, and E. Lichtfouse, *Water Pollution and Remediation: Photocatalysis*, vol. 57, no. January. 2021. doi: 10.1007/978-3-030-54723-3.
- [82] S. Zhu and D. Wang, "Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 23, pp. 1–24, 2017, doi: 10.1002/aenm.201700841.
- [83] U. G. Akpan and B. H. Hameed, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, no. 2–3, pp. 520–529, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.039.
- [84] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, no. July 2016, pp. 536–551, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.08.020.

II. Introduction

Ce deuxième chapitre est dédié à la description des protocoles appliqués et des méthodes de caractérisation utilisées au cours de la présente étude. Il est structuré en quatre sections principales :

1. Purification et traitement initial de l'argile

L'objectif de cette phase est de purifier l'argile naturelle en éliminant ses impuretés minérales et organiques

2. Méthodes de synthèse de l'argile sodique et de son organomodifié

L'argile traitée est transformée en argile sodique par échange cationique avec du NaCl, puis modifiée par intercalation de sels d'ammonium quaternaires pour obtenir une argile organophile.

3. Élaboration des matériaux hybrides (nanocomposites)

Deux types de nanocomposites ont été synthétisés :

- Des nanocomposites à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'argile organomodifiée ;
- Des nanocomposites formés de PMMA incorporant des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-NPs).

4. Analyse et caractérisation

Plusieurs méthodes analytiques ont été mobilisées pour évaluer les propriétés des matériaux élaborés :

- **Diffraction des rayons X (DRX)** : utilisée pour mesurer la distance interlamellaire d_{001} et caractériser la configuration structurale du matériau (intercalée, exfoliée ou conventionnelle). Elle permet également de distinguer les phases amorphes et cristallines.
- **Fluorescence des rayons X (FRX)** : employée pour analyser la teneur en éléments des échantillons.
- **Microscopie électronique à balayage (MEB)** : complémentaire à la DRX, cette technique permet d'observer la morphologie des nanocomposites et la répartition des nanoparticules dans la matrice polymère.
- **Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)** : couplée au MEB, elle permet d'identifier les éléments chimiques présents dans les échantillons.

- **Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)** : employée pour identifier les groupements ammonium alkylés et observer les changements dans les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, notamment C=O.
- **Analyse thermogravimétrique (ATG)** : permet d'évaluer le le comportement thermique des matériaux, notamment la dégradation de l'argile organique et des nanocomposites PMMA/Org-vmt et PMMA/ZnO.
- **Spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)** : permet de quantifier et de suivre la concentration d'analytes dans les solutions, notamment lors des expériences d'adsorption ou de dégradation.

II.1. Approches expérimentales pour l'élaboration des matériaux

II.1.1. Matériaux utilisés

La vermiculite, utilisée comme support adsorbant, provenait de la société CMMP (Paris, France). Elle est dotée d'une CEC de 128 mmol/100 g, ce qui en fait un matériau favorable aux modifications chimiques et aux applications d'adsorption.

L'octadécylamine (ODA), de formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$ et présentant un point de fusion compris entre 55 et 57 °C, a été achetée auprès de Sigma-Aldrich. Elle a été utilisée comme agent modificateur pour rendre l'argile organophile.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), acquis chez Fisher Scientific, possède une densité de 1,20 g/cm³, une Tg de 105 °C et un indice de réfraction de 1,49 [1]. **La Figure II.5** illustre sa structure chimique.

Par ailleurs, les réactifs suivants ont également été obtenus auprès de Fisher Scientific : Acétate de zinc, forme dihydratée [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], Chloroforme, Hydroxyde de sodium (NaOH), Chlorure de sodium (NaCl), Chlorure de baryum (BaCl_2), Nitrate d'argent (AgNO_3).

Le colorant azoïque AR (Nylosan Red N-2RBL), utilisé comme polluant modèle, a été fourni par Varian. Sa masse molaire est de 587,97 g·mol⁻¹ et sa solubilité est de 80 g·L⁻¹ [2].

Enfin, une lampe UV (modèle VL-6.C, équipée d'un tube de 6 W à 254 nm, 230 V, 50/60 Hz, puissance totale 12 W) fabriquée en France a été utilisée pour les expériences de dégradation photocatalytique du colorant AR, notamment pour la génération de radicaux hydroxyles.

II.1.2 Procédé de purification de l'argile brute

L'argile brute a subi plusieurs lavages à l'eau distillée, suivis d'un séchage à 70 °C durant 72 h. Un broyeur à billes planétaire Retsch GmbH-Allee1-542781 Haan, Allemagne, Type PM 100 a été utilisé pour broyer la vermiculite avant le tamisage. Chaque broyage a été effectué en utilisant un échantillon de 10 g pendant 2h (30 min de broyage avec 10 min de repos) dans une chambre de broyage en carbure de wolfram de 100 cm³ avec 5 billes de broyage (11 g), (2 cm de diamètre), avec un taux de rotation réglé à 320 tr/min. L'argile a été tamisée à une granulométrie inférieure à 90 µm. L'échantillon obtenu, désigné Vmt brut, a été caractérisé par XRF, XRD, FTIR, MEB, EDX et ATG

II.1.2.1 Lavage et séchage

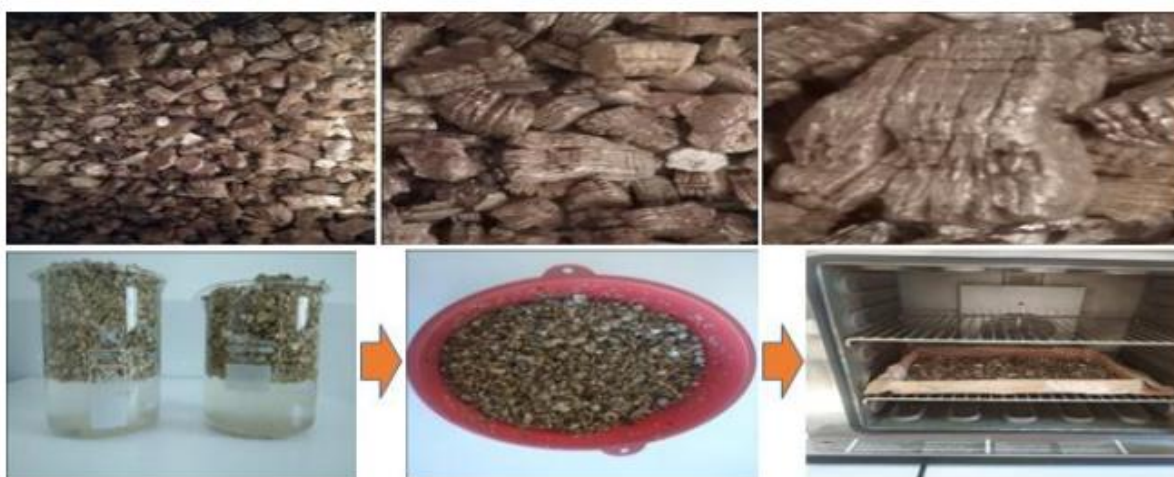


Figure II.1 Processus de lavage et de séchage de l'argile brute

II.1.2.2 Broyage

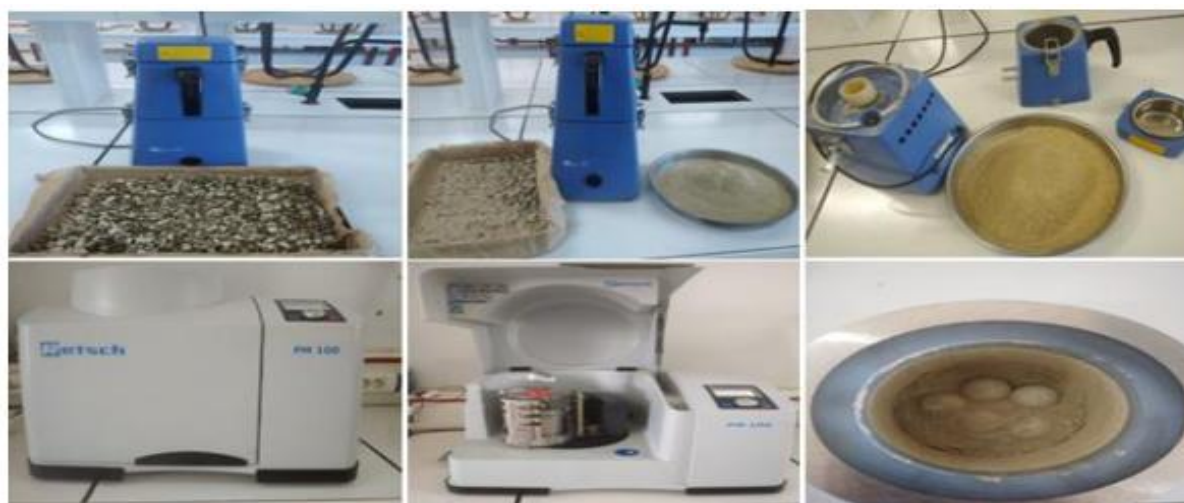


Figure II.2 Processus de broyage de l'argile brute

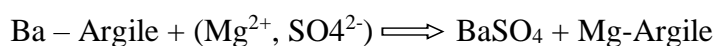
II.1.2.3 Tamisage



Figure II.3 Processus de tamisage de l'argile brute

II.1.3 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile, exprimée en centimoles/kg ou meq/100 g, est déterminée en échangeant les cations de l'argile avec des ions Ba^{2+} à l'aide d'une solution de chlorure de baryum. Après lavage, le baryum fixé est déplacé par un sel de magnésium, et le point équivalent est déterminé par conductivité électrique



II.1.3.1 Méthode de mesure

1 g de vermiculite est introduit dans 100 mL d'eau distillée, agité pendant 2 h, puis centrifugé. La suspension reçoit ensuite 150 mL de solution molaire de BaCl_2 , le pH étant ajusté à 7,3. L'opération est répétée deux fois pour assurer un échange complet de baryum.

La suspension est lavée jusqu'au test négatif au nitrate d'argent, séchée à 60 °C pendant 24 h et broyée finement.

0,5 g d'argile traitée est mise en suspension dans 50 mL d'eau distillée et agitée durant 4 h. Un titrage de conductivité classique est ensuite réalisé à l'aide d'une solution de sulfate de magnésium 0,02 M, en ajoutant 1 mL de titrant à chaque étape et en attendant que la conductivité se stabilise avant l'ajout suivant

Le point d'équivalence est déterminé par l'intersection des tangentes tracées sur les portions linéaires de la courbe de titrage [3]. La CEC est ensuite calculée à l'aide de la relation

suivante :

$$\text{CEC} = 2C * \left(\frac{V}{m}\right) * 100$$

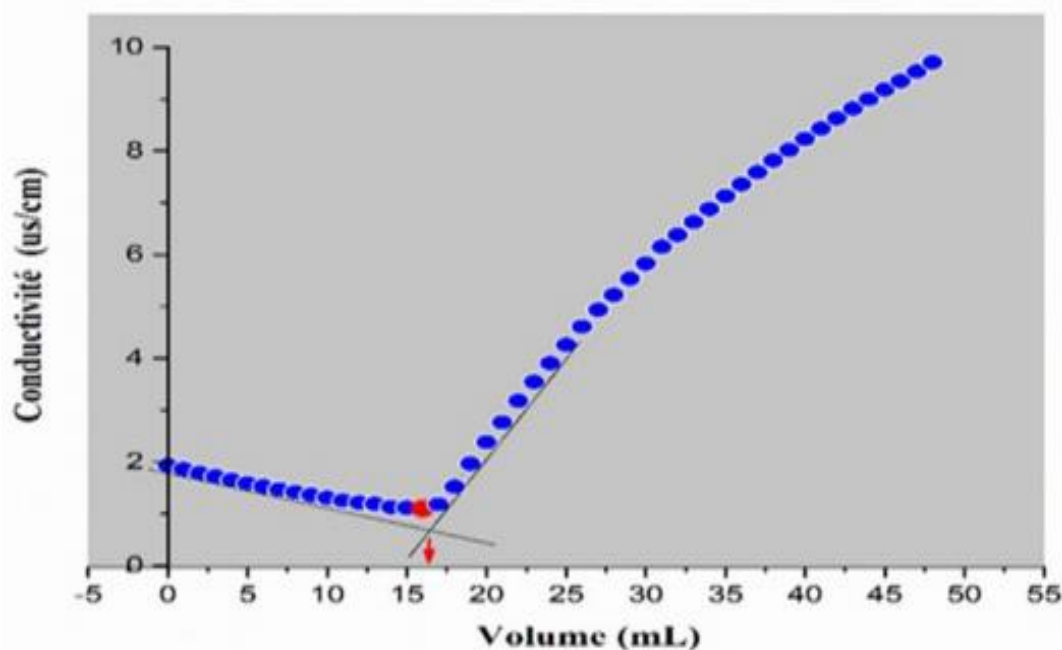


Figure II.4 : Variation de la conductivité avec le volume de MgSO_4

Le point d'équivalence est à 16 mL ($139,1 \mu\text{S/cm}$). La CEC de la vermiculite est estimée à $128 \text{ meq}/100 \text{ g}$.

II.1.4 Sodification de la vermiculite

L'échantillon de vermiculite purifiée (50 g) a été immergé dans une solution de NaCl $0,128 \text{ M}$ et chauffé à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ sous agitation pendant 8 heures. La suspension a ensuite été centrifugée à 4000 tr/min pendant 20 minutes, jusqu'à obtention d'une solution exempte d'ions chlorure, ce qui a été vérifié par un test au AgNO_3 $0,1 \text{ M}$, confirmé par l'absence de précipité blanc. Après séchage sous vide à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures, le précipité a été broyé, tamisé à $90 \mu\text{m}$, puis la vermiculite sodique (Na-Vmt) ainsi obtenue a été analysée.

II.1.5 Préparation des organovermiculites

Les Org-Vmts ont été préparées par échange cationique entre la vermiculite sodique (Na-Vmt) et l'octadécylamine (ODA) dans une solution aqueuse. Le procédé a consisté à disperser 7g de Na-Vmt dans 100 mL d'eau distillée chaude (80°C) sous agitation pendant une heure (mélange A). Séparément, l'ODA a été lentement dissoute dans 250 mL d'un mélange d'eau distillée et d' HCl (36 %), sous agitation à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 3 heures (mélange B). Les quantités d'ODA ont été ajustées à 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0 et 3.0 CEC de Vmt. Les mélanges A et B ont été réunis, puis maintenus sous agitation à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durant 5 heures, avant d'être laissés au repos pour 24 heures. Les organo-vermiculites ont ensuite été lavées des anions chlorure avec de l'eau

distillée à 80°C en utilisant des tests au AgNO₃. Les précipités ont été centrifugés (4000 tr/min, 20 min), puis séchés dans un four à 80 °C pendant 24 heures afin d'obtenir les vermiculites modifiées (Vmt-ODA).

II.1.6 Synthèse de matériaux hybrides (nanocomposites)

II.1.6.1 Préparation de nanocomposites polymère/argile de type PMMA/Org-Vmt

Les nanocomposites à base de polyméthacrylate de méthyle et d'organo-vermiculite (PMMA/Org-Vmt) ont été préparés à l'aide de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de chloroforme comme solvant, et d'organo-vermiculite modifiée à 2 CEC.

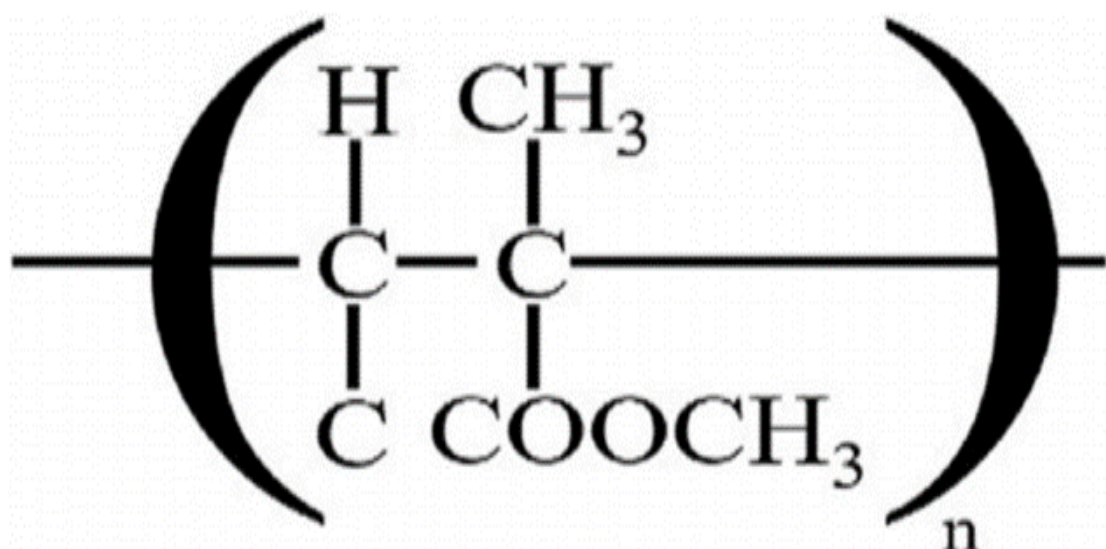


Figure II.5. Structure chimique du polymère PMMA [1]

Dans un premier temps, des solutions de PMMA ont été obtenues en dissolvant respectivement 3.96 g ; 3.88 g ; 3.80 g et 3.72 g de granulés de PMMA dans 25 mL de chloroforme, sous agitation pendant une heure à 25 °C. Parallèlement, des suspensions d'organo-vermiculite ont été préparées en dissolvant 0.04 g ; 0.12 g ; 0.20 g et 0.28 g de matériau dans 25 mL de chloroforme, dans les mêmes conditions opératoires.

Les solutions de PMMA ont ensuite été progressivement ajoutées aux suspensions d'organo-vermiculite, puis le mélange a été agité pendant 3h à 40 °C afin de favoriser l'évaporation du solvant. Ce procédé a permis l'obtention de nanocomposites PMMA/Org-Vmt contenant respectivement 1 %, 3 %, 5 % et 7 % en masse d'organo-vermiculite. Les nanomatériaux synthétisés ont fait l'objet d'analyses par MEB, DRX, FTIR et ATG

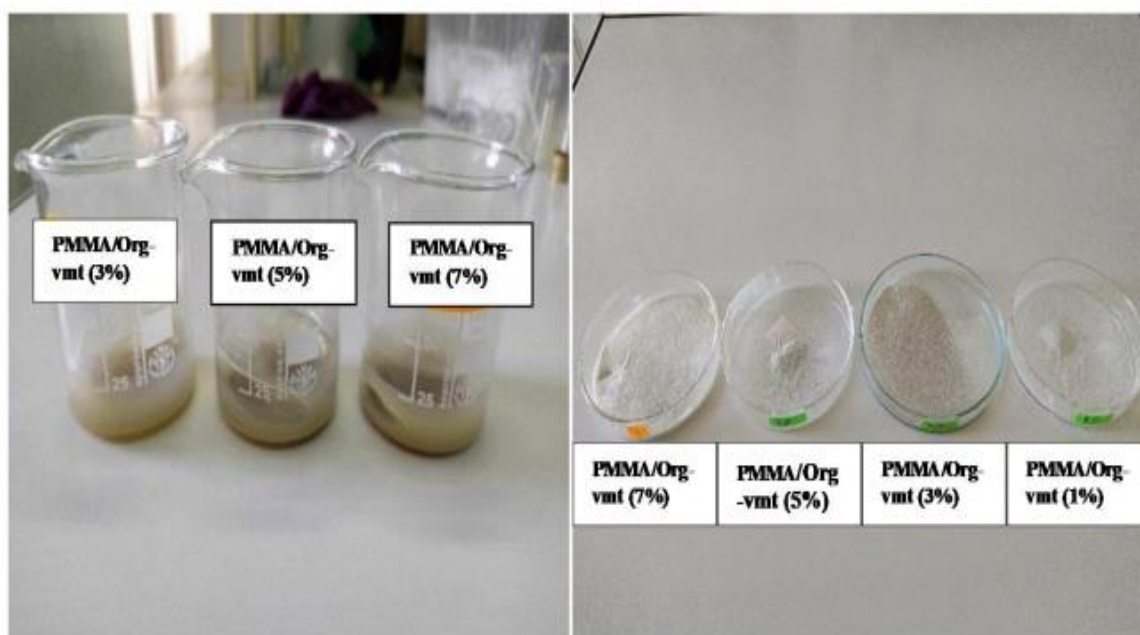


Figure II.6. Échantillons préparés de nanomatériaux (PMMA/Organo-vermiculites)

II.1.6.2 Préparation des nanocomposites à base de polyméthacrylate de méthyle et d'oxyde de zinc (PMMA/ZnO-NPs)

II.1.6.2.1 Synthèse des nanoparticules (ZnO-NPs)

Les ZnO-NPs ont été synthétisées à partir d'une solution 0,46 M d'acétate de zinc dihydraté $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, préparée par dissolution dans 150 mL d'eau distillée maintenue entre 50 et 55 °C sous agitation pendant 2 heures. Le pH de la solution a été ajusté progressivement de 5,7 à 9,0 à l'aide de 70 mL d'une solution de NaOH à 2 M. Un précipité blanc laiteux est apparu au cours de l'agitation, indiquant la formation d'une suspension homogène de ZnO. Le précipité a été centrifugé (4000 tr/min, 20 min) puis séché à 110 °C pendant 15 heures. Il a ensuite été calciné à 450 °C durant 2.5 heures, avec une vitesse de chauffe de 15 °C/min.

Le produit final a été lavé à plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des ions résiduels, confirmée par l'absence de précipité lors du test au nitrate d'argent (AgNO_3), puis centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 minutes à chaque étape. Le solide a été soumis à un séchage à 80 °C pendant 24 heures, broyé manuellement dans un mortier, puis tamisé pour obtenir une poudre de ZnO-NPs de taille inférieure à 90 μm . La caractérisation des nanoparticules obtenues a été réalisée par (MEB), (DRX), (FTIR) et (ATG).

II.1.6.2.2 Préparation des nanocomposites PMMA/ZnO

Les nanocomposites de PMMA/ZnO ont été préparés en utilisant du chloroforme comme solvant.

Tout d'abord, des solutions de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ont été préparées en dissolvant respectivement 3.96 g, 3.88 g, 3.80 g et 3.72 g de granulés de PMMA dans 25 mL de chloroforme, agité pendant une heure à 25 °C. Parallèlement, des suspensions de ZnO ont été préparées en dispersant respectivement 0.04 g, 0.12 g, 0.20 g et 0.28 g de ZnO-NPs dans 25 mL de chloroforme, sous les mêmes conditions d'agitation.

Les solutions de PMMA ont été incorporées aux suspensions de ZnO et agitées trois heures à 40 °C, assurant l'évaporation du solvant et l'obtention homogène des nanocomposites. Les composites préparés contenaient respectivement 1, 3, 5 et 7 % en masse de ZnO et ont été caractérisés par MEB, DRX, FTIR et ATG.

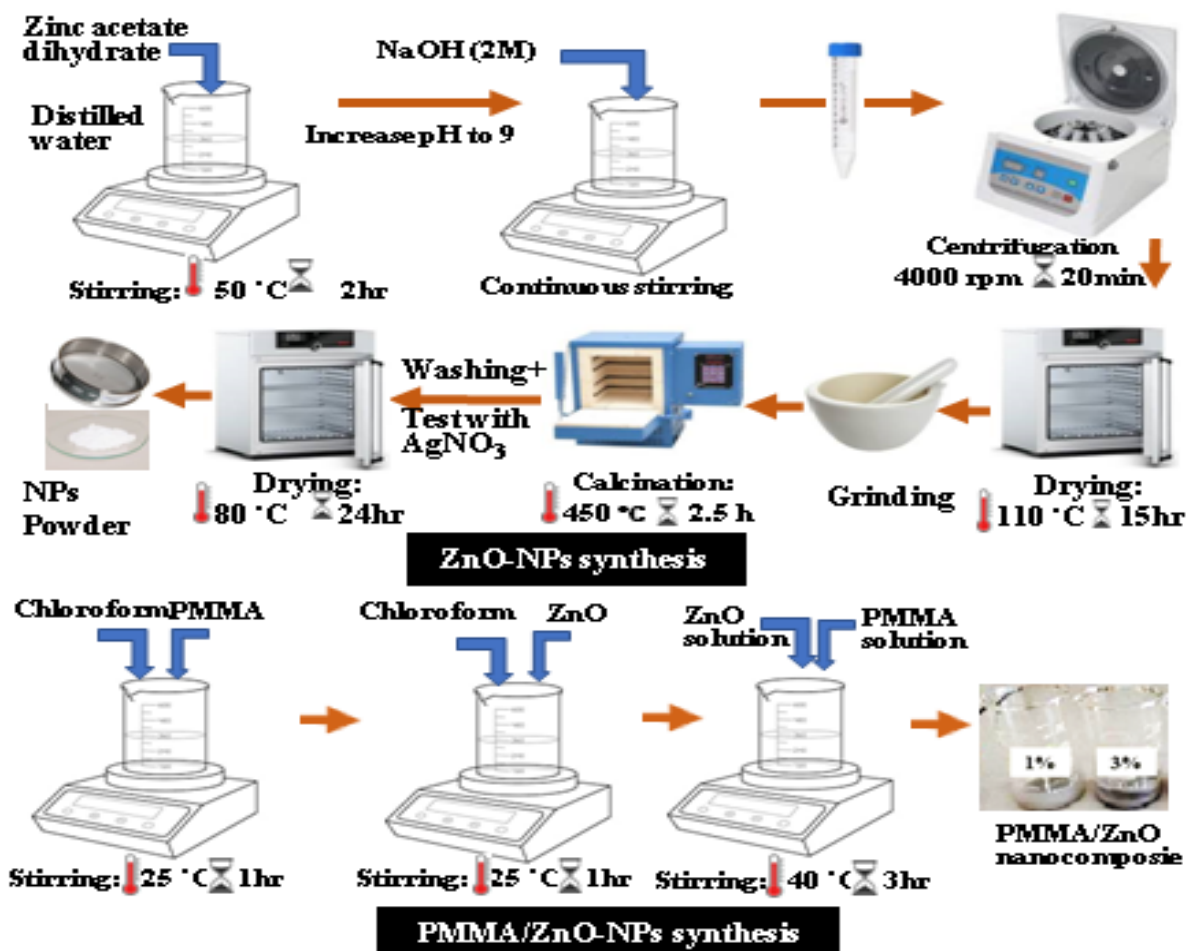


Figure II.7 : Procédure de synthèse des ZnO-NPs et des nanocomposites ZnO-NPs/PMMA.

II.2. Méthodes de caractérisation

Les échantillons synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques : DRX (diffractomètre X'Pert PRO MPD), FTIR (spectromètre SHIMADZU IRSpirit QATR-S), UV-Vis (spectrophotomètre UV-2401 PC, Shimadzu, Japon), MEB (microscope Quattro ESEM) et ATG (SDT Q600 TATGA, flux d'azote 10 mL/min, 10 °C/min, 25–800 °C).

II.2.1. DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode répandue pour l'étude des nanostructures des nanocomposites polymère/argile.

Elle permet de déterminer l'espacement intercouche (d) entre les feuillets d'argile à partir de la loi de Bragg ($n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$). Le déplacement des pics vers de plus petits angles 2θ reflète une augmentation de la distance interlamellaire des silicates [4].

II.2.1.1 Diffraction X : Principe

L'interaction des rayons X avec un matériau solide entraîne leur diffusion par les électrons périphériques des atomes. Ces ondes dispersées entrent en collision les unes avec les autres. Selon la direction et le type d'interaction des ondes, l'interférence peut être constructive ou destructive. L'interférence constructive des rayons X dispersés est connue sous le nom de diffraction, car la structure atomique des solides est organisée de manière ordonnée (périodique).

La diffraction et la périodicité sont étroitement liées ; des angles de diffraction plus élevés sont le résultat d'une périodicité plus courte, et inversement.

Les graphiques DRX révèlent un pic moyen maximum dans les matériaux amorphes, tandis que les matériaux cristallins montrent des pics distincts dus à l'arrangement périodique des atomes, estimant les effets du traitement sur la cristallinité [5].

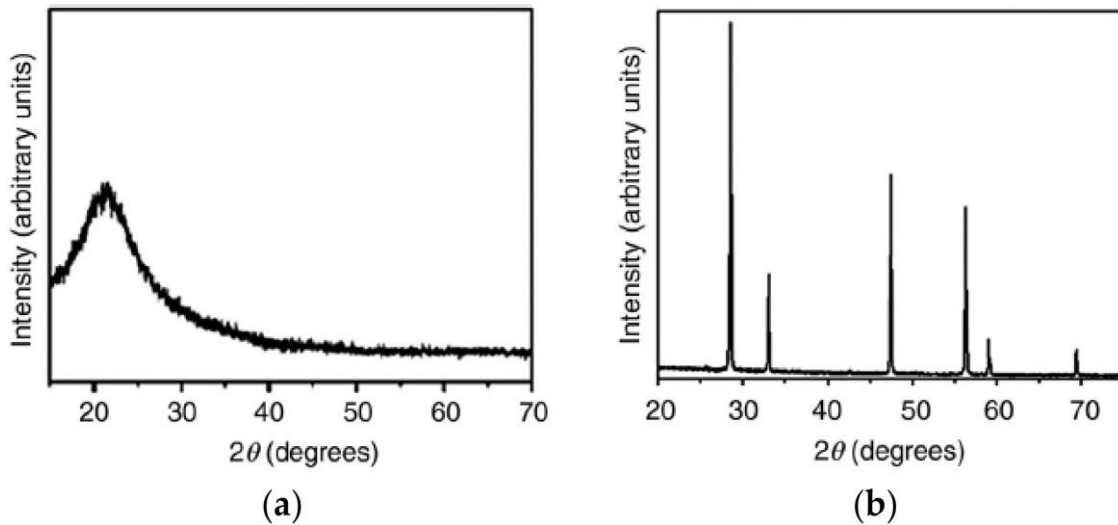


Figure II.8 Graphiques DRX qualitatifs qui représentent (a) un matériau amorphe et (b) un matériau cristallin [5].

II.2.2 MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un outil permettant d'analyser la morphologie de surface des matériaux à l'échelle microscopique, par l'interaction avec un faisceau d'électrons de haute énergie. Les signaux émis (électrons secondaires, rétrodiffusés et rayons X) fournissent des informations sur la topographie, la morphologie de surface, la composition chimique et la structure cristallographique de l'échantillon [6].

II.2.2.1 Principe du MEB

Un faisceau d'électrons, émis par un canon, est affiné et orienté vers l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Ce faisceau scanne la surface de l'échantillon suivant un motif défini par le générateur de balayage, dont le niveau de grossissement détermine la zone analysée. L'interaction entre le faisceau et le matériau génère divers signaux (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X), qui sont détectés puis convertis en image. Ces images permettent d'obtenir des informations précises sur les propriétés morphologiques, la nature chimique, la structure cristalline ainsi que l'orientation des phases constituant l'échantillon [6].

II.2.2.2 Principaux composants du MEB

La machine MEB se compose des composants suivants [7] :

- a. Une source pour générer des électrons de haute énergie, appelée canon à électrons.
- b. Colonne vers le bas pour le déplacement des électrons à travers deux ou plusieurs lentilles électromagnétiques.

- c. Système de déviation composé de bobines de balayage.
- d. Détecteur d'électrons pour les électrons rétrodiffusés et secondaires.
- e. Une chambre pour l'échantillon.
- f. Un système informatique composé d'un écran de visualisation pour afficher les images scannées et d'un clavier pour contrôler le faisceau d'électrons.

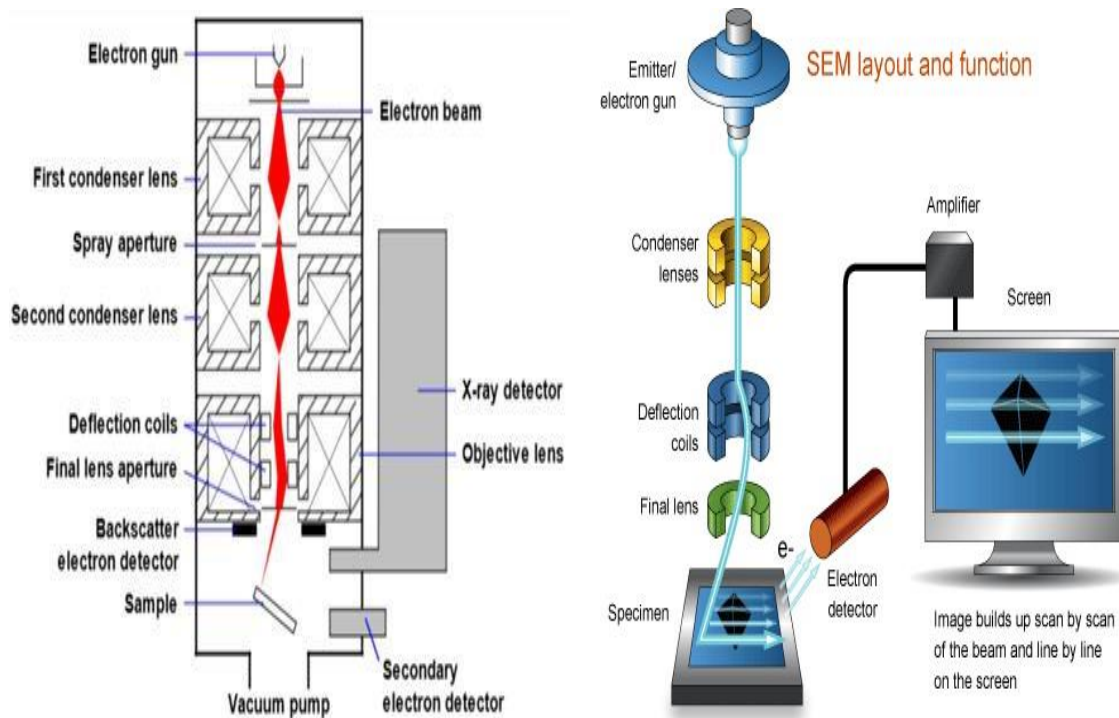


Figure II.9 Schéma du microscope électronique à balayage MEB avec tous ses composants [7].

II.2.3 Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS)

Les rayons X sont des photons hautement énergétiques résultant des transitions électroniques dans les atomes d'un solide ciblé par un faisceau d'électrons accélérés incidents.

II.2.3.1 Principe de l'EDS

La spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) repose sur l'émission de rayons X caractéristiques, générés suite à l'excitation des atomes par un faisceau d'électrons incident. L'éjection d'un électron de la couche K est suivie d'une transition électronique, produisant un rayonnement X spécifique à l'élément.

Ces signaux permettent une analyse chimique qualitative et quantitative des éléments présents dans l'échantillon. L'efficacité de l'analyse dépend du volume d'interaction, de l'énergie des rayons X, du poids atomique de l'échantillon, ainsi que des conditions de

préparation de l'échantillon (planéité, polissage, faible épaisseur). Couplée au MEB, l'EDS est une technique essentielle pour la caractérisation microstructurale des matériaux [7].

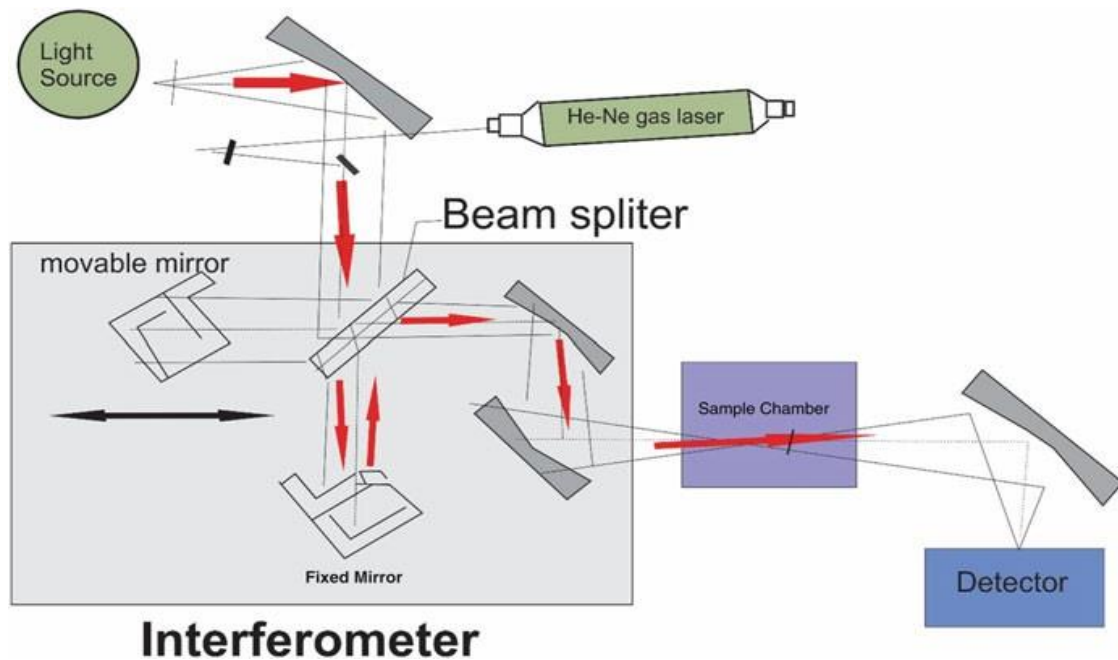


Figure II.10 Un instrument MEB haute performance, avec système EDS et une chambre pour analyser et naviguer dans de grands spécimens [7].

II.2.4. IRTF

II.2.4.1 Principe du IRTF

L'analyse IRTF est basée sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec les molécules, provoquant des transitions vers des états vibratoires excités (étirement, flexion, torsion, etc.).

Chaque groupe fonctionnel présente des bandes d'absorption caractéristiques à des nombres d'onde bien définis, permettant ainsi d'identifier la nature chimique des liaisons au sein de la molécule, agissant comme une empreinte spectroscopique [8].

II.2.4.2 Principaux composants du IRTF

Le spectromètre IRTF comprend une source de rayonnement infrarouge (IR), un interféromètre, un compartiment échantillon, un détecteur et un système de traitement des données. La source de lumière génère un rayonnement qui frappe l'échantillon en passant par l'interféromètre et atteint le détecteur. Ensuite, le signal est amplifié et converti en signal numérique (interférogramme) par l'amplificateur et le convertisseur analogique-numérique, respectivement. Finalement, l'interférogramme est traduit en spectre à travers l'algorithme de transformée de Fourier rapide [9].



Figure II.11 Instrumentation des spectrophotomètres IR à double faisceau (haut) et à faisceau unique (bas) [9].

Les analyses spectroscopiques infrarouges à transformée de Fourier (FTIR) ont été effectuées dans la gamme spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} , au moyen d'un spectromètre SHIMADZU IRSpirit QATR-S. Cette technique a permis de mettre en évidence les fonctions chimiques caractéristiques des échantillons analysés.



Figure II.12 Spectromètre SHIMADZU IRSpirit QATR-S.

II.2.5 ATG

II.2.5.1 Principe de l'ATG

La méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG) est un moyen d'analyser le changement de poids (wt%) du matériau en fonction du temps (min) ou de la température (C°) à l'aide d'un analyseur TG. Le changement de poids du matériau pendant le procédé thermochimique à l'aide d'une TG est enregistré dans un ordinateur personnel sous forme d'une série complexe de données. En conséquence, trois types de courbures (thermogrammes) sont obtenus à partir de la méthode ATG, y compris le profil thermique, les courbes TG et thermogravimétrique différentielle (DTG). Un profil thermique est le profil de température utilisé pendant l'opération TG [10].

II.2.5.2 Analyse proximale (PA) par ATG

L'analyse TGA en champ proche consiste à chauffer un échantillon (5 à 20 mg) dans une atmosphère inerte et oxydante de la température ambiante à environ 950 °C. Cette analyse permet la mesure quantitative séquentielle de l'humidité (évaporation < 110 °C), des composés volatils (110 à 600 °C), de la combustion du carbone fixe (au-dessus de 600 °C) et des cendres (après combustion). Chaque étape correspond à une perte de masse identifiable sur les courbes TGA et DTG [10].

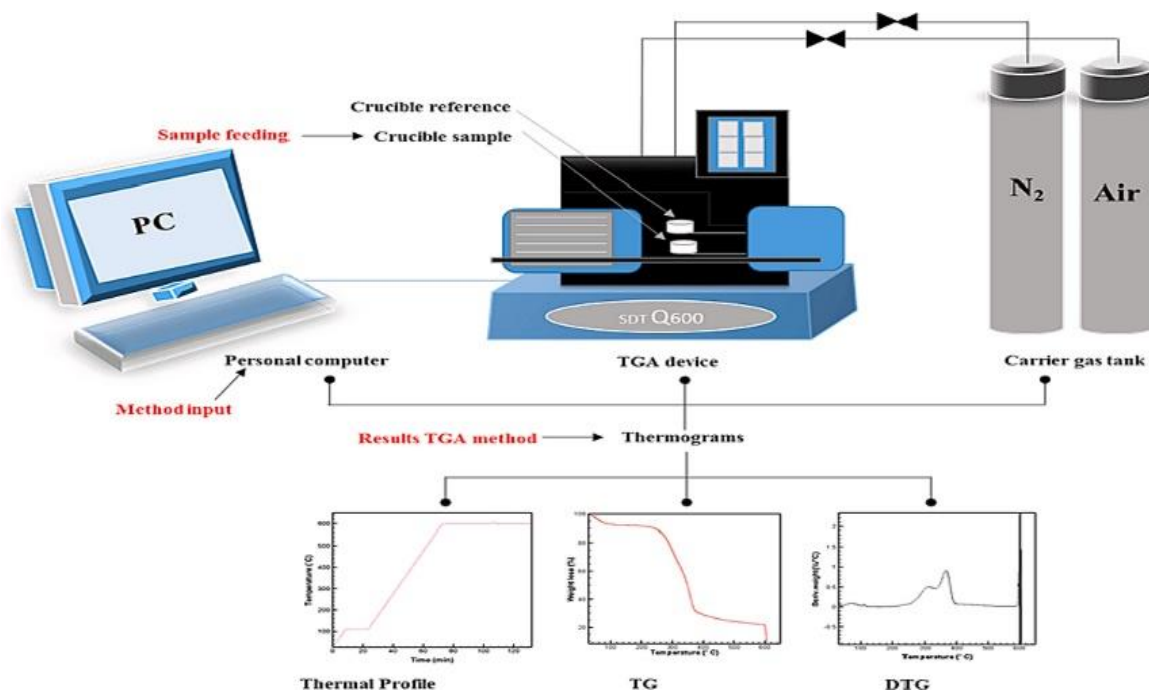


Figure II.13 Approche ATG (Configuration de l'appareil et Courbes) [10]

II.2.6 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectroscopie UV-Vis est une méthode analytique fondée sur l'absorption de la lumière par les molécules lors de transitions électroniques. Elle couvre deux régions du spectre : l'ultraviolet (10–380 nm) et le visible (380–750 nm). Deux types de groupements interviennent : les **chromophores**, qui absorbent le rayonnement et confèrent la couleur, et les **auxochromes**, qui modifient cette absorption sans absorber eux-mêmes. Cette technique permet notamment d'étudier l'excitation des électrons périphériques [11][12].

II.2.6.1 Principes et théorie

Le rayonnement ultraviolet et visible interagit avec la matière principalement par **transmission, réflexion, absorption** et **émission**. Lors de l'absorption, une **excitation électronique** se produit si l'énergie du rayonnement est égale à l'écart entre deux états électroniques d'énergie différente, selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \rightarrow h\nu = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda$$

Où E_1 et E_2 représentent respectivement les énergies des états initial et final, h est la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ J·s), c la vitesse de la lumière dans le vide ($2,99 \times 10^8$ m/s), ν la fréquence, et λ la longueur d'onde.

Cette excitation permet la transition d'un électron depuis son état le plus stable vers un état excité, souvent en direction d'une orbitale antiliante. Les transitions électroniques impliquent typiquement des orbitales liantes σ ou π , ou des orbitales non liantes n [11].

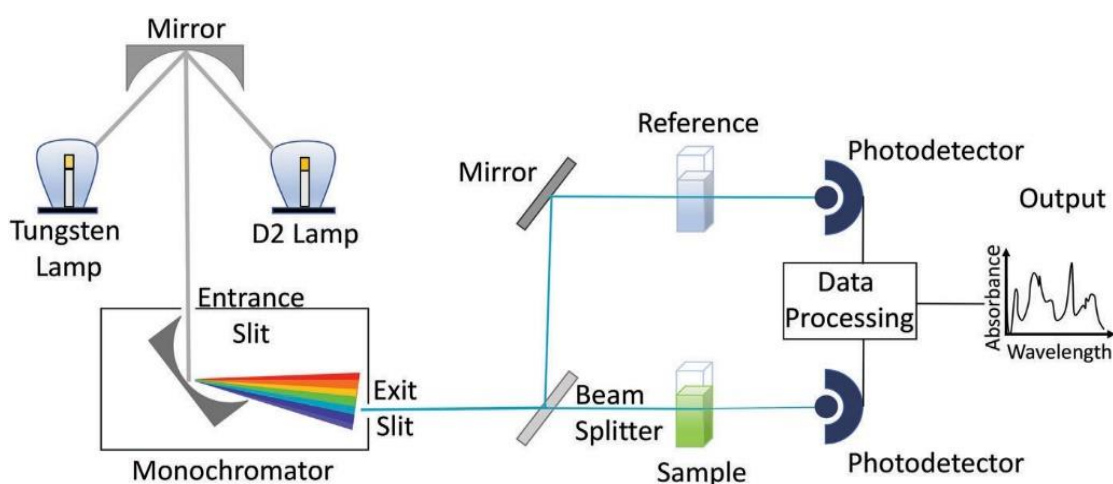


Figure II. 14 Schéma d'un spectrophotomètre UV-Vis à double faisceau. La lampe tungstène émet de la lumière visible tandis que la lampe D₂ génère un rayonnement ultraviolet. Le rayonnement électromagnétique est dirigé vers un monochromateur qui sélectionne les longueurs d'onde à envoyer vers l'échantillon [12].

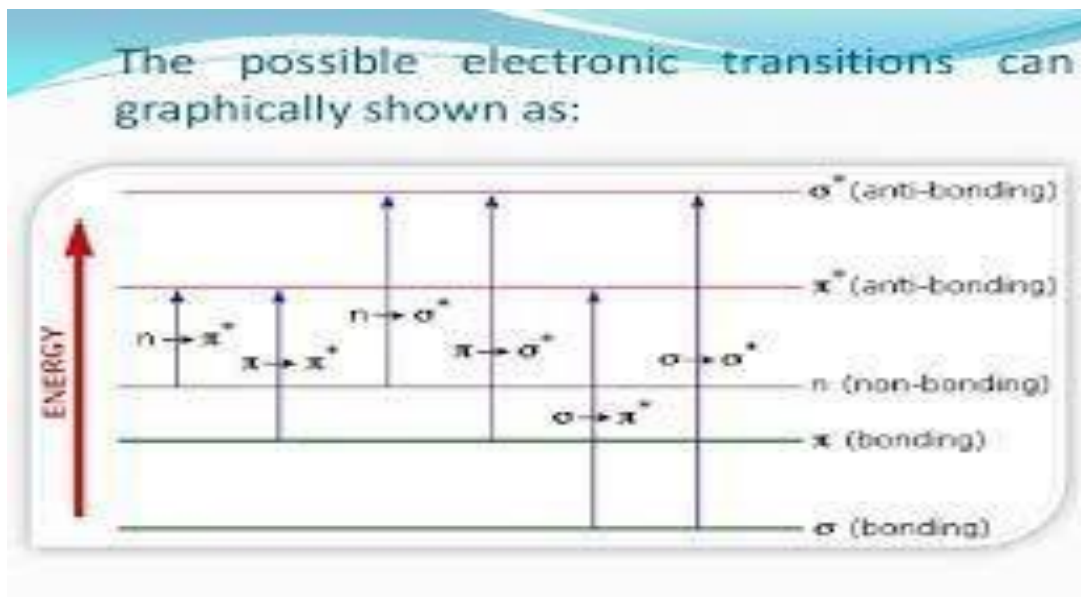


Figure II.15 Représentation graphique des transitions électroniques [11]

II.2.6.2 Loi de Beer-Lamber

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance (A) est proportionnelle à la concentration (c), à la largeur de la cuve (d) et au coefficient d'extinction molaire (ϵ), d'après la relation suivante

$$A = \epsilon \cdot d \cdot c = -\log(T) = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

où T correspond au rapport entre l'intensité transmise (I) et l'intensité incidente (I_0).

Cette loi est valable pour des milieux homogènes, transparents et dilués. Son application rigoureuse en spectroscopie repose sur plusieurs conditions expérimentales [13]:

- Utilisation d'une lumière monochromatique ;
- Répartition uniforme des molécules dans la solution ;
- Faisceau lumineux traversant entièrement l'échantillon ;
- Absence de réactions photochimiques et de diffusion de la lumière ;
- Mesures précises des intensités I_0 et I ;
- Faibles concentrations pour éviter les déviations non linéaires ;
- Solution non fluorescente et non hétérogène.

Bibliographies:

- [1] E. O. Echeweozo, M. Kirkbınar, S. Alomairy, and M. S. Al-buriahi, "Journal of Radiation Research and Applied Sciences Gamma radiation and charged particle shielding properties of Polymethyl methacrylate- Bi 2 O 3 composite for medical shielding applications : Synthesis and simulation study," Journal of Radiation Research

- and Applied Sciences, vol. 18, no. 1, p. 101247, 2025, doi: 10.1016/j.jrras.2024.101247.
- [2] R. R. De Chimie, S. Terchi, N. Ladjal, and K. Bachari, “ADSORPTION PERFORMANCE OF ANIONIC TEXTILE DYE (NYLOSAN RED N-2RBL) ONTO RAW , SODIC AND FRACTIONATED SODIC INORGANIC CLAY MATERIAL,” 2020, doi: 10.33224/rrch.2020.65.10.02.
- [3] E. Sup et al., “Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites,” THESE de DOCTORAT, pp. 2020–2021, 2021.
- [4] M. Connolly et al., “Novel polylactic acid (PLA)-organoclay nanocomposite bio-packaging for the cosmetic industry; migration studies and in vitro assessment of the dermal toxicity of migration extracts,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 168, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108938.
- [5] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2, 2022, doi: 10.3390/min12020205.
- [6] S. K. Sharma, D. S. Verma, L. U. Khan, S. Kumar, and S. B. Khan, *Handbook of Materials Characterization*, no. February. 2018. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2.
- [7] A. Mohammed and A. Abdullah, “Scanning Electron Microscopy (SEM): A review,” *Proceedings of 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics - HERVEX*, pp. 77–85, 2018.
- [8] Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway, and X. Tao, “Applications of micro-fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the geological sciences—A Review,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, no. 12, pp. 30223–30250, 2015, doi: 10.3390/ijms161226227.
- [9] S. A. Khan, S. B. Khan, L. U. Khan, and A. Farooq, “Fourier Transform Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization,” 2018.
- [10] R. Aniza, W. H. Chen, E. E. Kwon, Q. V. Bach, and A. T. Hoang, “Lignocellulosic biofuel properties and reactivity analyzed by thermogravimetric analysis (TGA) toward zero carbon scheme: A critical review,” *Energy Conversion and Management: X*, vol. 22, no. January, p. 100538, 2024, doi: 10.1016/j.ecmx.2024.100538.
- [11] G. Verma and M. Mishra, “Development and Optimization Of UV-Vis Spectroscopy - A Review,” *World Journal of Pharmaceutical Research*, vol. 7, no. 11, pp. 1170–1180, 2018, doi: 10.20959/wjpr201811-12333.
- [12] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis,” *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [13] W. Măntele and E. Deniz, “UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 173, pp. 965–968, 2017, doi: 10.1016/j.saa.2016.09.037.

Ce troisième chapitre a pour objectifs principaux :

1. Caractérisation des matériaux élaborés

Ce chapitre regroupe les principaux résultats de caractérisation des matériaux préparés, à savoir : l'argile brute, l'argile sodique, l'argile organique, les nanocomposites à base de polymère et d'argile organophile (PMMA/ODA-VMT), l'oxyde de zinc (ZnO) et le nanocomposite PMMA/ZnO.

2. Évaluation des performances dans le traitement des eaux usées

Cette partie porte sur l'évaluation de l'efficacité des nanocomposites dans le traitement des eaux usées, en particulier celles issues de l'industrie textile de Tindal, à M'Sila.

Le complexe Tindal, officiellement dénommé **S.P.A. Toiles Industrielles Algériennes "Tindal"**, est implanté dans la zone industrielle de M'Sila. Il est spécialisé dans la filature, le tissage et le finissage textile, incluant des opérations telles que le blanchiment, la teinture et l'impression.

L'évaluation des performances est réalisée selon deux approches complémentaires :

- L'adsorption du colorant en solution aqueuse à l'aide du nanocomposite PMMA/organovermiculite.
- La photodégradation du même colorant par le nanocomposite PMMA/ZnO.

III.1. Caractérisation des organo-vermiculites élaborées : résultats obtenus

III.1.1. Analyse morphologique et élémentaire

III.1.1.1. Analyse FRX

Dans un premier temps, la composition chimique (en pourcentage massique) de la vermiculite brute (Vmt), de la vermiculite sodique (Vmt-Na) et des organo-vermiculites (Org-Vmt) avec différentes charges en ODA a été analysée par fluorescence des rayons X (FRX).

L'analyse a révélé que les cations interfoliaires sont principalement constitués d'ions potassium, calcium et titane, tandis que les éléments du squelette (silicium, magnésium, aluminium et fer) représentent 81.91 % (voir **Tableau III.1**). L'analyse comparative de l'argile brute et de la vermiculite sodique après le traitement de sodification a montré une diminution des teneurs en Mg, Ca et Co, ce qui indique un remplacement de ces cations par des ions Na⁺ via un échange cationique [1].

Inversement, l'analyse EDS met en évidence une augmentation de la teneur en sodium.

La comparaison entre la vermiculite sodique et la Vmt-ODA a révélé la disparition du sodium ainsi qu'une diminution de l'ensemble des composants minéraux (SiO₂, Al₂O₃, MgO,

K₂O, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, Rb₂O, CoO, MnO), accompagnée d'une augmentation notable de la perte au feu à mesure que la charge en CEC augmente. Cette diminution des composants minéraux dans la Vmt-ODA est attribuée au processus de modification, au cours duquel les cations sodium sont remplacés par les cations du sel d'ODA [2].

Tableau III.1: Résultats FRX de la vermiculite brute, de la Na-vermiculite et de la Vmt-ODA.

Rapport massique (%)	Vmt brut	Na – Vmt	Vmt / ODA 0.25CEC	Vmt / ODA 0.5CEC	Vmt / ODA 0.75CEC	Vmt / ODA 1CEC	Vmt / ODA 2CEC	Vmt / ODA 3CEC
SiO ₂	36.14	36.84	35.20	32.25	30.02	28.71	24.57	21.27
MgO	26.64	26.59	22.96	20.21	18.84	17.96	14.48	11.91
Al ₂ O ₃	9.64	9.68	9.48	8.62	7.97	7.57	6.24	5.27
Fe ₂ O ₃	9.49	9.92	9.27	7.78	7.44	7.22	5.58	4.97
K ₂ O	6.00	6.09	5.04	4.32	3.63	3.11	2.40	2.82
TiO ₂	1.14	1.20	1.09	0.93	0.90	0.74	0.71	0.65
Cl	0.06	0.87	0.89	1.45	1.49	1.86	1.77	4.81
CaO	0.28	0.26	0.16	0.06	0.06	0.04	0.03	0.04
Rb ₂ O	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.04	0.04
CoO	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01
MnO	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Perte au feu	10.00	8.00	15.58	24.01	29.41	32.5	44.10	47.98
∑	99.57	99.63	99.84	99.76	99.90	99.81	99.95	99.79

III.1.1.2. Analyse EDS

L'analyse EDS a permis d'identifier les éléments chimiques des échantillons et d'évaluer leur abondance relative. La teneur en sodium a augmenté de 1,63 % dans l'échantillon de Na-vermiculite par rapport à celui de la vermiculite brute. (**Figure III.2**), indiquant une incorporation efficace du sodium dans la structure de la vermiculite [3]. En comparant la Na-vermiculite à la Vmt-ODA, le sodium est absent et la teneur en carbone augmente de 15.59 %

pour 0.25 CEC à 60.69 % pour 3 CEC. De plus, une diminution des proportions minérales est observée (**Figure III.1**), ce qui indique que les cations Na^+ ont été remplacés par les cations de l'ODA lors de la modification. Cette insertion réussie du tensioactif dans la structure de la vermiculite est également confirmée par les résultats de l'analyse FRX.

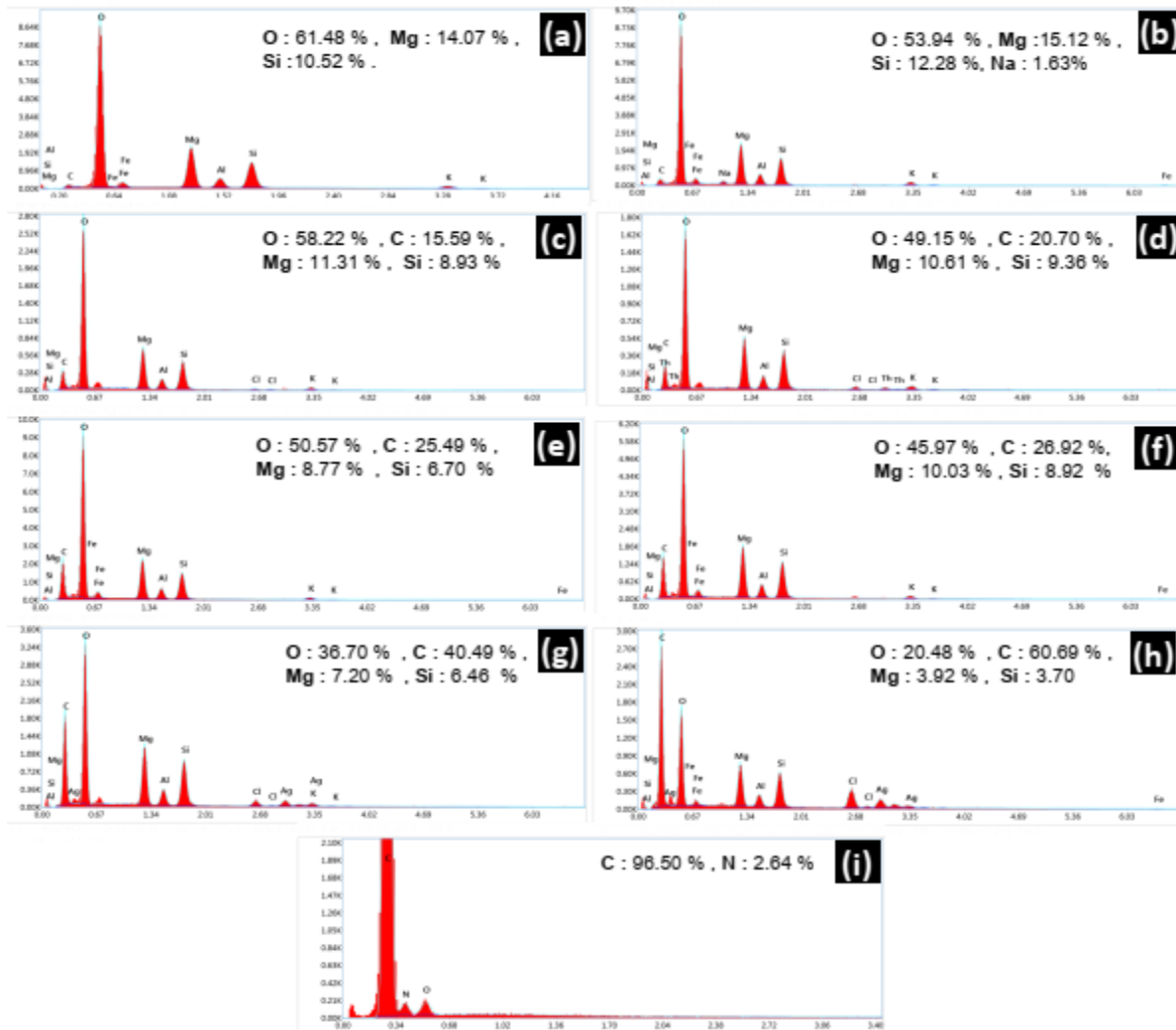


Figure III.1 : Résultats EDS de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA

III.1.1.3. Analyse MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été mise en œuvre pour étudier la morphologie et les textures de surface des particules avant et après l'organomodification. La morphologie de la Vmt brute (**Figure III.2a**) révèle une structure silicatée en couches uniformes avec une surface relativement lisse, ainsi que des fragments et des flocons [5]. Dans la Na-Vmt (**Figure III.2b**), les ions sodium remplacent d'autres cations (Mg^{2+} , Ca^{2+}) dans

l'intercalaire de la Vmt brute, tout en maintenant une structure lamellaire, comme le confirment les résultats de la fluorescence X et de la spectroscopie EDS (**Figure III.1a-h**). La Na-Vmt présente une surface lisse recouverte de petits fragments, typique d'une structure en couches d'argile. En revanche, les ODA-Vmt (**Figure III.2c-h**) présentent une surface plus rugueuse, plus irrégulière, et une structure plus lâche et plus stratifiée comparée à celle de la Na-Vmt, ce qui indique une intercalation réussie des tensioactifs dans la couche de Na-Vmt.

De plus, la couleur plus foncée de l'argile suggère une augmentation de l'épaisseur, mettant en évidence des variations d'épaisseur de l'argile après modification [6].

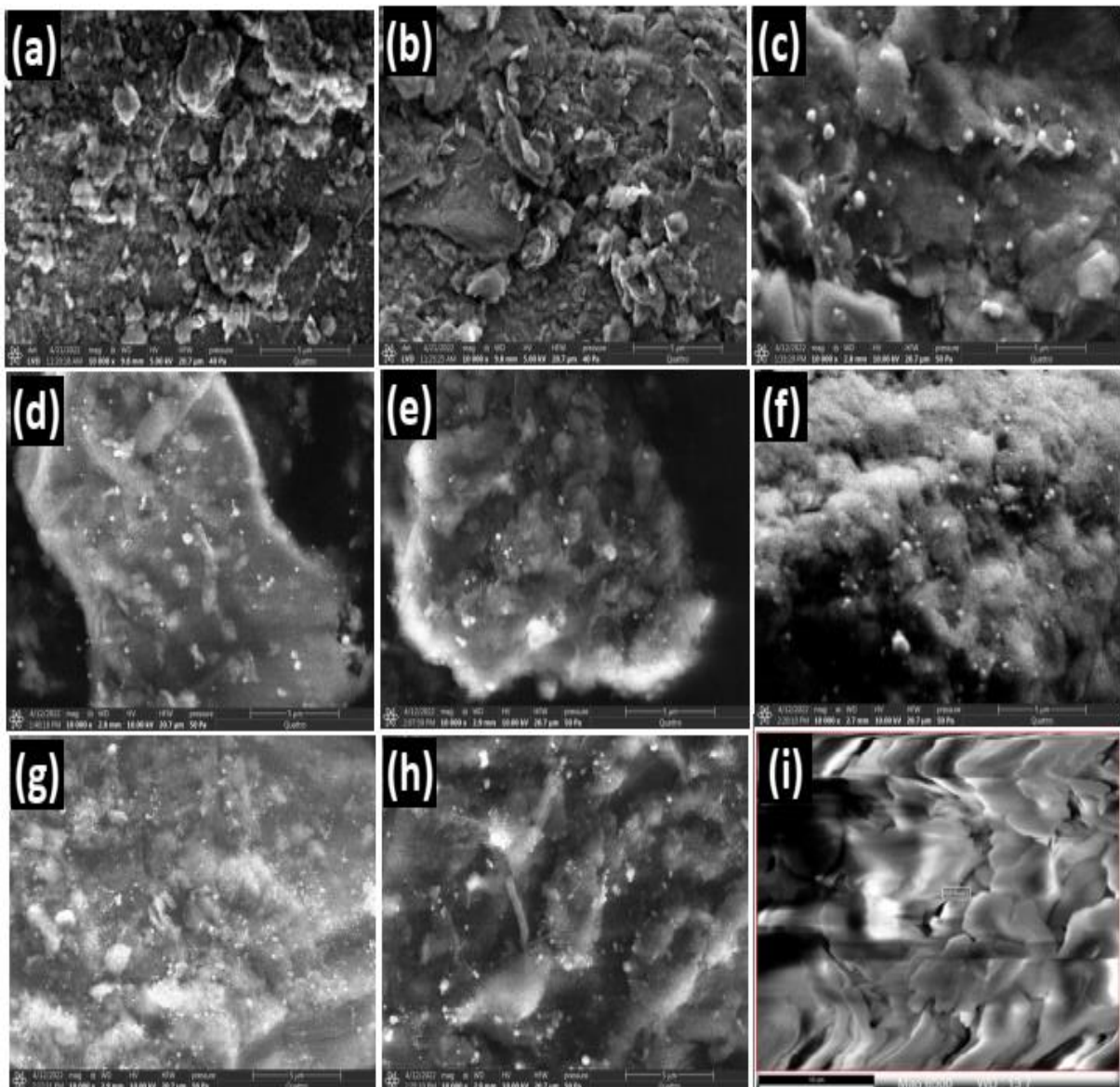


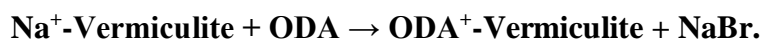
Figure III.2 : Observation morphologique pour : (a) Vmt brut et (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.

III.1.2. Analyse de phase

Les spectres de rayons X pour le tensioactif ODA, la Vmt brute, la Na-Vmt et la Vmt-ODA sont présentés dans la (**Figure III.3**). L'espace basal a été déterminé en utilisant l'équation de Bragg. Le pic pour la Vmt brute à $2\theta = 7.49^\circ$ indique un espacement basal de $d_{002} = 11.78 \text{ \AA}$. En revanche, la Na-Vmt présente un espacement basal plus faible de $d_{002} = 11.01 \text{ \AA}$ à 8.02° , ce qui indique que les cations Na^+ ont remplacé les cations K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , confirmant ainsi l'intercalation des Na^+ dans l'intercalaire de la Vmt [7].

Après modification avec l'ODA, des changements significatifs sont observés par rapport à la Vmt non modifiée. À des concentrations faibles d'ODA ($\leq 1 \text{ CEC}$), aucune réflexion discernable provenant du sel d'ODA n'apparaît dans les échantillons Vmt-ODA, ce qui suggère l'absence de mélange physique entre la vermiculite et le tensioactif. L'intensité du pic de réflexion de la Vmt (11.01 \AA) diminue jusqu'à disparaître dans la Vmt-ODA (1 CEC), indiquant une modification efficace par intercalation.

Les diffractogrammes DRX de la Vmt-ODA (2 CEC et 3 CEC) présentent des réflexions distinctes à 35 \AA et entre $17.56\text{--}18.19 \text{ \AA}$. L'intercalation des cations ODA^+ dans l'espace interlamellaire est confirmée par le déplacement des pics 002 de la Na-Vmt vers des angles 2θ plus faibles après les opérations d'échange ionique [9]. La réaction peut être représentée comme suit :



L'espacement basal (d_{002}) de l'organo-vermiculite augmente jusqu'à un maximum de 35 \AA pour la Vmt-ODA (2 CEC) et se stabilise pour la Vmt-ODA (3 CEC), indiquant une saturation en ODA à une concentration de 2 CEC. Les cations alkylammonium sont connus pour s'intercaler sous forme de monocouche, bicouche, pseudo-tricouche ou en structures de type paraffine entre les feuillets de vermiculite[11], sont régulièrement distribués dans l'espace interlamellaire. Cela est mis en évidence par le pic de forte intensité dans le diffractogramme DRX de l'Org-Vmt à $2\theta = 2.52^\circ$ ($d = 35 \text{ \AA}$). En soustrayant l'épaisseur des feuillets de Vmt ($\sim 9.6 \text{ \AA}$) de l'espacement basal, on obtient une distance interlamellaire de 25.36 \AA , ce qui indique que les cations ODA^+ ont formé une configuration en bicouche de type paraffine inclinée dans l'espace interlamellaire ($>22 \text{ \AA}$) [13].

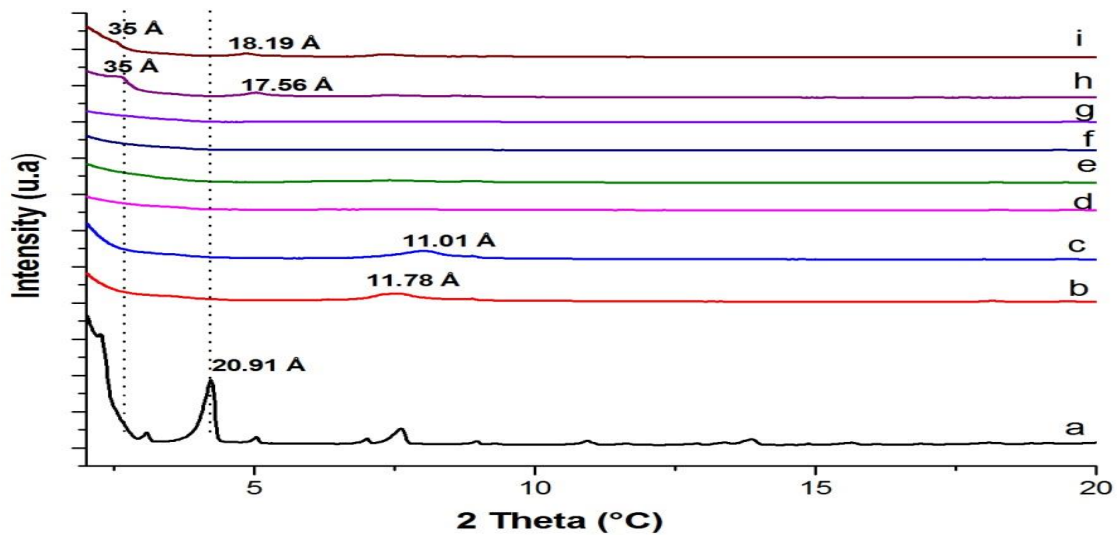


Figure III.3: Diagrammes de DRX de (a) tensioactif ODA (b) Vmt brut, (c) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (d) 0.25CEC, (e) 0.5CEC, (f) 0.75CEC, (g) 1CEC, (h) 2CEC et (i) 3CEC

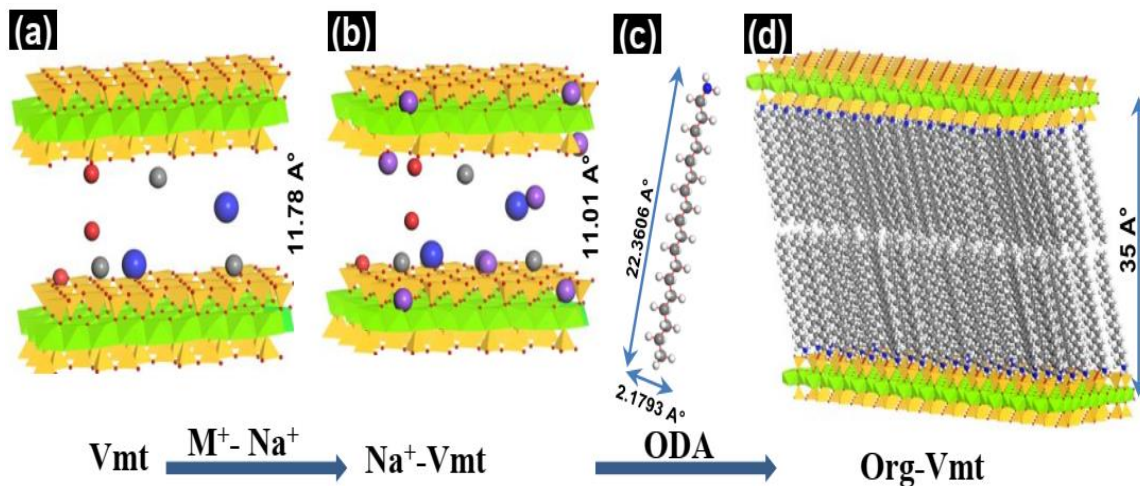


Figure III.4: (a) Vmt, (b) Na^+ -Vmt avec les ions Na sont désignés par des atomes violets, (c) structure du tensioactif ODA et (d) intercalation du tensioactif ODA dans l'espace intercouche de Vmt. Les structures, molécules et couches ont été construites à l'aide du visualiseur de matériaux tel qu'implémenté dans l'environnement Materials Studio.

III.1.3. Analyse IRTF

La **Figure III.5** illustre les spectres IRTF des échantillons de vermiculite (Vmt brute, Vmt-Na et Vmt-ODA) dans les plages spectrales diagnostiques de la vermiculite comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . La présence de groupes hydroxyles dans la vermiculite est mise en évidence par la bande à 3668 cm^{-1} [9]. Les bandes principales apparaissant dans les spectres IRTF des

échantillons de Vmt brute, Vmt-Na et Vmt-ODA, ainsi que leurs attributions, sont présentées dans le (Tableau III.2). L'intercalation des cations Na^+ entraîne une augmentation de l'intensité des bandes OH dans les spectres de la Vmt-Na, ce qui confère à la surface un caractère plus hydrophile[2]. Cette morphologie correspond aux bandes distinctives de la Na-Vmt qui apparaissent en présence d'eau adsorbée [5]. Pour la Vmt-ODA, l'interaction entre la Na-Vmt et les cations du tensioactif a entraîné l'apparition de deux pics à 2850 cm^{-1} (vibration d'élongation symétrique) et 2919 cm^{-1} (vibration d'élongation antisymétrique) correspondant aux groupes CH_2 de la chaîne alkyle [15]. Ces bandes ont été confirmées par des vibrations de flexion situées dans la plage de 1330 à 1423 cm^{-1} , attribuées aux groupes CH_2 [16].

L'élimination des cations hydratés interlamellaires lors de l'échange ionique avec les groupes alkylammonium a entraîné une baisse de l'intensité des bandes OH à 3420 cm^{-1} et 1647 cm^{-1} , ce qui indique une surface plus hydrophobe par rapport à la Na-Vmt [9][15]. L'accroissement de la concentration en tensioactif a intensifié les pics associés aux chaînes alkyles. L'ODA présente un pic caractéristique du groupe NH_2 à 3332 cm^{-1} (élongation), avec la liaison N-H vibrant à 1470 cm^{-1} [17], ainsi qu'une vibration d'élongation C-N à 1507 cm^{-1} [18]. Des teneurs accrues en tensioactif ont induit un décalage de la bande Si-O, passant de 941 cm^{-1} à 979 cm^{-1} , indiquant la liaison des molécules de tensioactif ODA avec les molécules Si-O par des liaisons hydrogène faibles, ce qui confirme une interaction efficace entre le tensioactif et les feuillets d'argile.

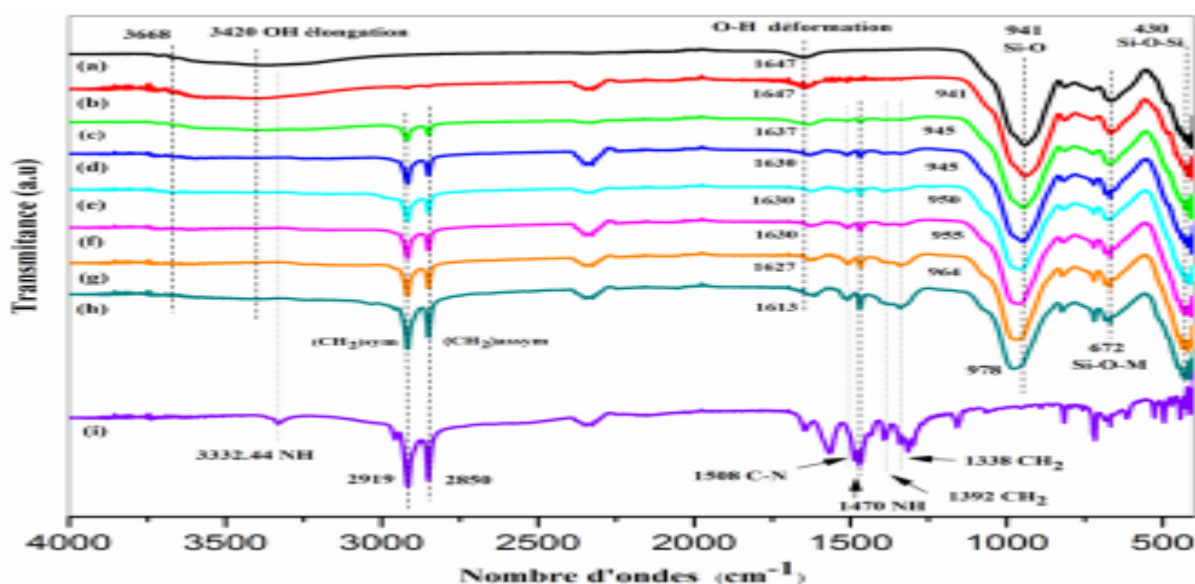


Figure III.5 : Spectres IRTF de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA.

Tableau III.2: Les principales bandes sont apparues dans les échantillons bruts de Vmt, Na-Vmt et Vmt-ODA à partir des spectres IRTF avec leurs attributions.

ν (cm ⁻¹)	Assignment
431	Déformation Si–O–Si
672	Déformation Si–O–M (M = Al, Fe, Mg)
941	Élongation Si–O
1508	CN
1472	NH
1647	Déformation O–H de l'eau interlamellaire
1338-1392	Déformation C–H
2850	Élongation antisymétrique du CH ₂
2919	Élongation symétrique du CH ₂
3332	Élongation N–H
3420	Élongation O–H de l'eau interlamellaire
3668	Groupement hydroxyle

III.1.4. Analyse thermique

L'analyse ATG évalue la stabilité thermique des composites de vermiculite (vermiculite brute, Na-Vmt et Vmt-ODA) à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. **La figure III.6** montre l'évolution de la perte de masse en fonction de la température et met en évidence trois étapes caractéristiques de décomposition de la vermiculite modifiée :

Étape 1, de 26 °C à 200 °C : cette phase correspond à l'élimination des molécules d'eau, qu'elles soient dissociées ou adsorbées dans les intercalaires des particules [20]. Pour la Vmt brute, la perte de masse est de 5.76 %, avec de pic DTG à 75 °C et 180 °C, indiquant l'élimination de l'eau adsorbée en surface et de l'eau intercalée associée aux cations intercalaires (**Figure III.6-a**) [21].

La Na-Vmt présente une perte de masse légèrement plus élevée en raison des cations Na⁺ plus hydratés, confirmant l'homoionisation de la vermiculite par les cations Na⁺ (**Tableau III.3**, **Figure III.6a-h**). Dans cette plage de température, la perte de masse de la Vmt-ODA diminue à mesure que la teneur en tensioactif augmente, ce qui suggère une hydrophobicité renforcée de la surface de la Na-Vmt après modification par le tensioactif [22].

Étape 2, de 200 °C à 500 °C : correspond à la décomposition du tensioactif [24]. La courbe TG de l'échantillon ODA montre une perte de masse importante (98 %) lorsque la température est inférieure à 300 °C, avec un maximum à 240 °C. **Tableau 3** résume les valeurs de perte de masse indiquées par les pics DTG à différentes températures. Lors de cette étape, la Vmt-ODA se décompose en trois phases : les molécules adsorbées en surface se décomposent vers 220 °C, les molécules intercalées dans l'intercalaire vers 300 °C, et les molécules intercalées profondément se décomposent à des températures supérieures à 400 °C [25].

À des niveaux de chargement en tensioactif de 1 CEC ou moins, la perte de masse liée au tensioactif intercalé est élevée (0.25 CEC : 85 %, 0.5 CEC : 78 %, 0.75 CEC : 74 %, 1 CEC : 69 %), ce qui indique que l'intercalation est le principal mécanisme d'interaction entre l'argile et le tensioactif.

Pour un chargement en ODA supérieur à 1 CEC, la perte de masse liée au tensioactif intercalé diminue (2 CEC : 50 %, 3 CEC : 25 %) (**Figure III.7-a**), tandis que la perte de masse associée aux tensioactifs adsorbés en surface et dans l'intercalaire augmente. L'organo-vermiculite contenant de fortes quantités de tensioactif (par exemple, 3 CEC) présente un contact faible avec la surface de la vermiculite en raison de l'orientation des chaînes alkyles et des interactions de type van der Waals (**Figure III.7-b**) [27]. La perte de masse de la Vmt-ODA entre 200 °C et 500 °C indique la quantité de tensioactif présente dans les échantillons, qui peut être comparée à la quantité ajoutée lors de la préparation (**Tableau 4**). En dessous de 1,0 CEC, les quantités de tensioactif chargées correspondent étroitement à celles ajoutées, mais elles diminuent au-delà de 1.0 CEC, la charge maximale étant atteinte à des concentrations supérieures à 2 CEC.

Étape 3, de 500 °C à 800 °C : correspond à la dihydroxylation des unités OH dans la vermiculite ainsi qu'à la combustion du carbone organique et des substances oxygénées inorganiques à des températures supérieures à 700 °C pour l'organo-vermiculite (OVmt) (**Figure III.6a-h**) [24].

Le Tableau III.3 récapitule les pertes de masse associées aux pics DTG à différentes températures. Lorsque la charge en tensioactif ODA est ≤ 1 CEC, la perte de masse augmente en raison d'une combustion accrue du carbone avec les substances oxygénées inorganiques. En revanche, pour une charge en tensioactif ODA ≥ 1 CEC, la perte de masse diminue car le tensioactif adsorbé à la surface externe de la vermiculite se décompose à des températures plus basses.

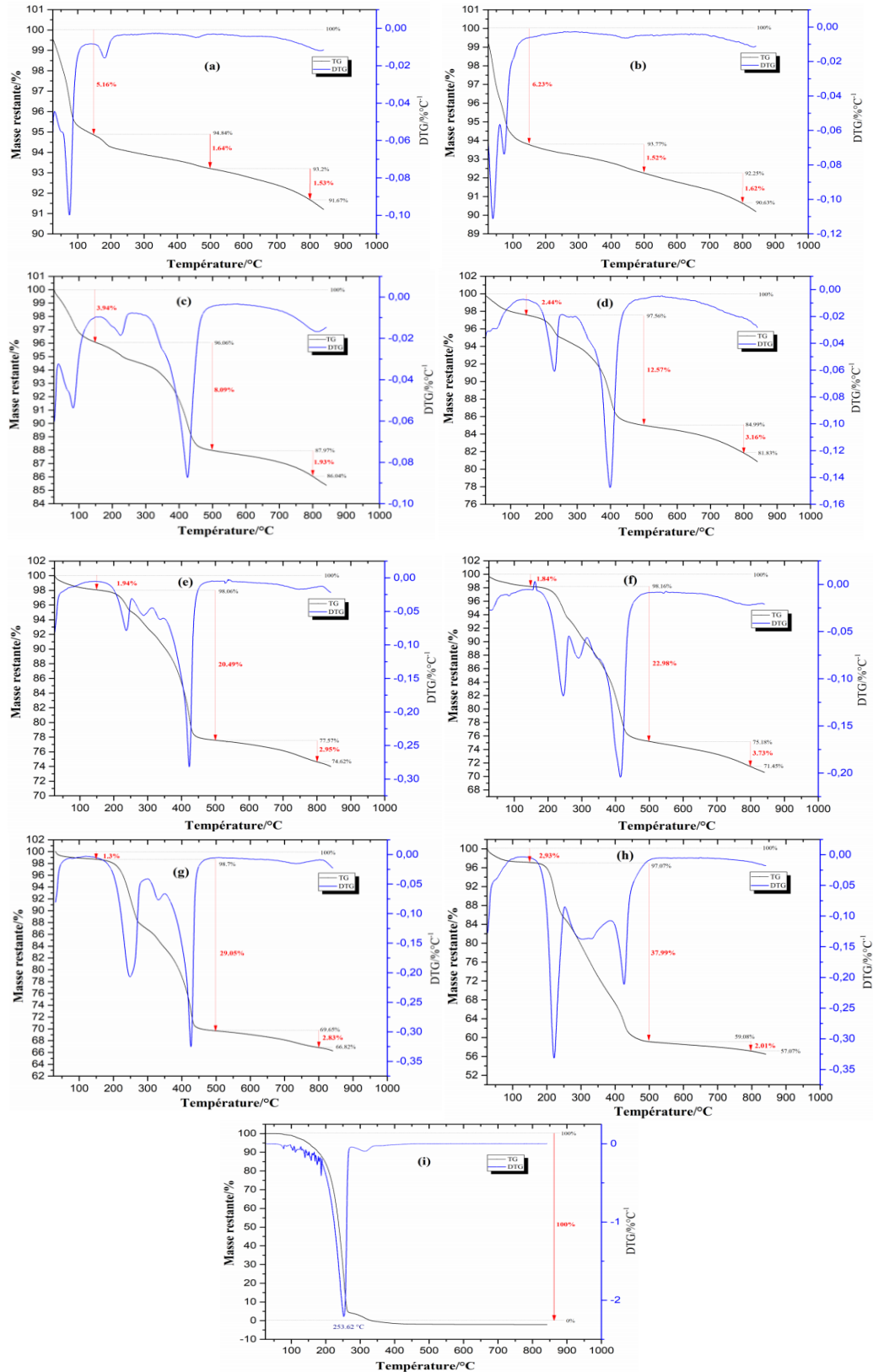


Figure III.6 : Résultats TG-DTG de (a) Vmt brut, (b) Na-Vmt ; Vmt à différentes quantités de tensioactif ODA : (c) 0.25CEC, (d) 0.5CEC, (e) 0.75CEC, (f) 1CEC, (g) 2CEC, (h) 3CEC, et (i) ODA

Tableau III.3 : Résultats ATG/DTG de la Vmt brut, Na-Vmt, et Vmt ODA (0.25 CEC, 0.5 CEC, 0.75 CEC, 1 CEC, 2 CEC, 3 CEC) et ODA

	Etape 1 Ambiante- 200 °C		Etape 2 200°C- 500°C		Etape 3 500°C- 800°C		
	Perte de masse %	T max (°C)	Perte de masse %	T max (°C)	Perte de masse %	T max (°C)	
Vmt brut	5.16	75	1.64	1.02	182	1.53	698
				0.62	456		
Vmt Sodique	6.23	39	1.52		449	1.62	690
		74					
Vmt/ODA (0.25 CEC)	3.94	83	8.09	1.37	225	1.93	712
				6.72	425		
Vmt/ODA (0.5 CEC)	2.44	63	12.57	2.69	232	3.16	718
				9.88	399		
Vmt/ODA (0.75 CEC)	1.94	80	20.49	3.06	237	2.95	730
				2.78	289		
				1.84	338		
				12.81	423		
Vmt/ODA (1 CEC)	1.84	84	22.98	4.84	245	3.73	730
				3.64	291		
				14.5	415		
Vmt/ODA (2 CEC)	1.3	79	29.05	11.93	249	2.9	732
				3.2	332		
				13.92	426		
Vmt/ODA (3 CEC)	2.93	53	37.99	12.93	222	2.01	735
				16.4	315		
				9.62	426		
ODA	Ambiante- 300 °C			--			--
	Perte de masse % 98	T max (°C) 230					

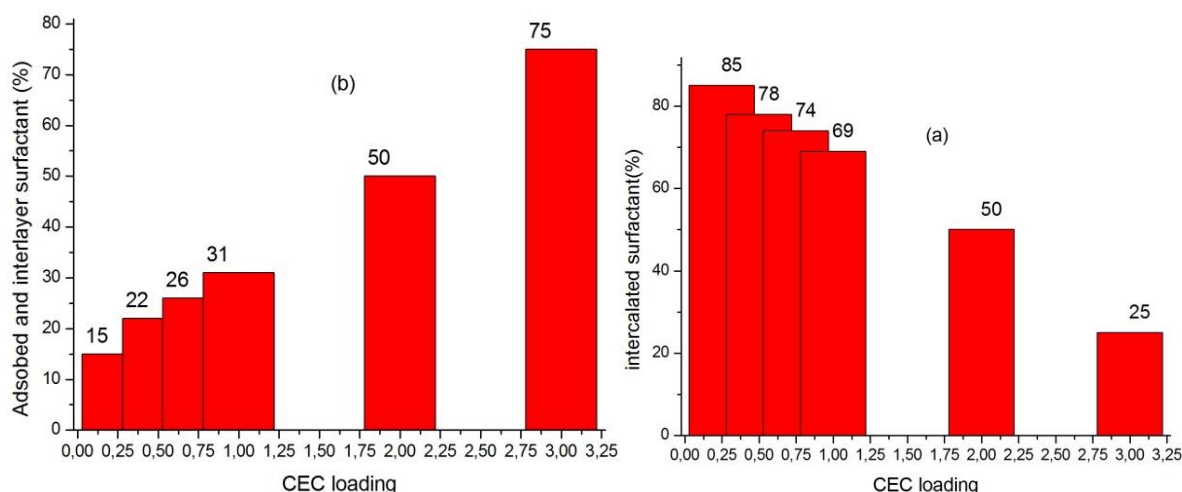


Figure III.7: (a) Variation du pourcentage de tensioactif intercalé et (b) du pourcentage de tensioactif adsorbé et intercalaire sur la vermiculite en fonction de la charge CEC.

Tableau III.4: comparaison entre les quantités de tensioactif ajoutées et chargées sur la vermiculite

Échantillons	Quantité de tensioactif ajouté (CEC)	Quantité de tensioactif chargé (CEC)
0.25 CEC	0.25	0.25
0.5 CEC	0.5	0.44
0.75 CEC	0.75	0.70
1 CEC	1	0.81
2 CEC	2	1.1
3 CEC	3	1.2

III.1.5. Conclusion

Cette étude démontre la synthèse réussie d'organo-vermiculite (Vmt-ODA) avec différentes charges en tensioactif, visant à augmenter l'espacement basal et l'hydrophobicité pour des applications dans l'adsorption de polluants et les nanocomposites polymère/organo-argile.

Les principaux résultats sont les suivants :

i. Purification, modification et composition chimique : La vermiculite brute a été purifiée, sodifiée, puis intercalée avec des sels d'octadécylammonium (ODA). Les analyses par FRX et EDS ont confirmé l'échange cationique réussi et l'intercalation du tensioactif, conduisant à une surface hydrophobe.

ii. Espacement interlamellaire, liaison chimique et morphologie de surface : L'analyse DRX a révélé une augmentation de l'espacement interlamellaire avec l'augmentation de la charge en ODA, indiquant une intercalation réussie et la formation d'une configuration en bicouche de type paraffine. La spectroscopie FTIR a montré l'apparition de pics caractéristiques correspondant aux vibrations des chaînes alkyles ainsi qu'une diminution de l'intensité des groupes hydroxyles, confirmant une hydrophobicité accrue. L'analyse MEB a mis en évidence des textures plus rugueuses dans les échantillons d'organo-vermiculite comparés à la vermiculite brute, confirmant davantage l'intercalation du tensioactif.

iii. Stabilité thermique : L'analyse TGA montre que l'augmentation de la charge en ODA réduit la perte de masse liée à l'eau et favorise la décomposition du tensioactif. Cela indique des degrés plus élevés d'intercalation à faibles concentrations de tensioactif et une adsorption renforcée du tensioactif à des concentrations plus élevées.

III.2. Caractérisation des nanocomposites élaborées : résultats obtenus

III.2.1. Caractérisation des nanocomposites Polyméthacrylate de méthyle/Organovermiculite (PMMA/ODA-VMT)

III.2.1.1. Analyse MEB

La **Figure III.8** présente des images MEB du polymère PMMA pur ainsi que des nanocomposites PMMA/Org-vmt contenant différentes proportions d'organo-argile (1-7 %). Le polymère PMMA pur montre une surface lisse et très visqueuse [28].

Selon les résultats de MEB, l'ajout d'organoclay modifie la morphologie des cellules [40], ce qui conduit à une surface plus rugueuse [30] et l'apparition de plusieurs cavités [31]. La surface plus rugueuse suggère que la fissure progresse de manière plus sinueuse, ce qui rend sa propagation plus difficile. L'ajout d'argile améliore également la ténacité ainsi que la surface de fracture [30]. Cela est évident à partir de la bonne dispersion des particules d'Org-VMT au sein de la matrice de PMMA pour tous les échantillons, où la taille des particules augmente avec la quantité croissante d'organo-argile [32]. Ce qui indique une amélioration significative de l'interaction et du contact interfacial entre la matrice de PMMA et les feuillets d'Org-vmt, due à la modification de la vermiculite (VMT) par l'octadécylammonium (ODA)[33].

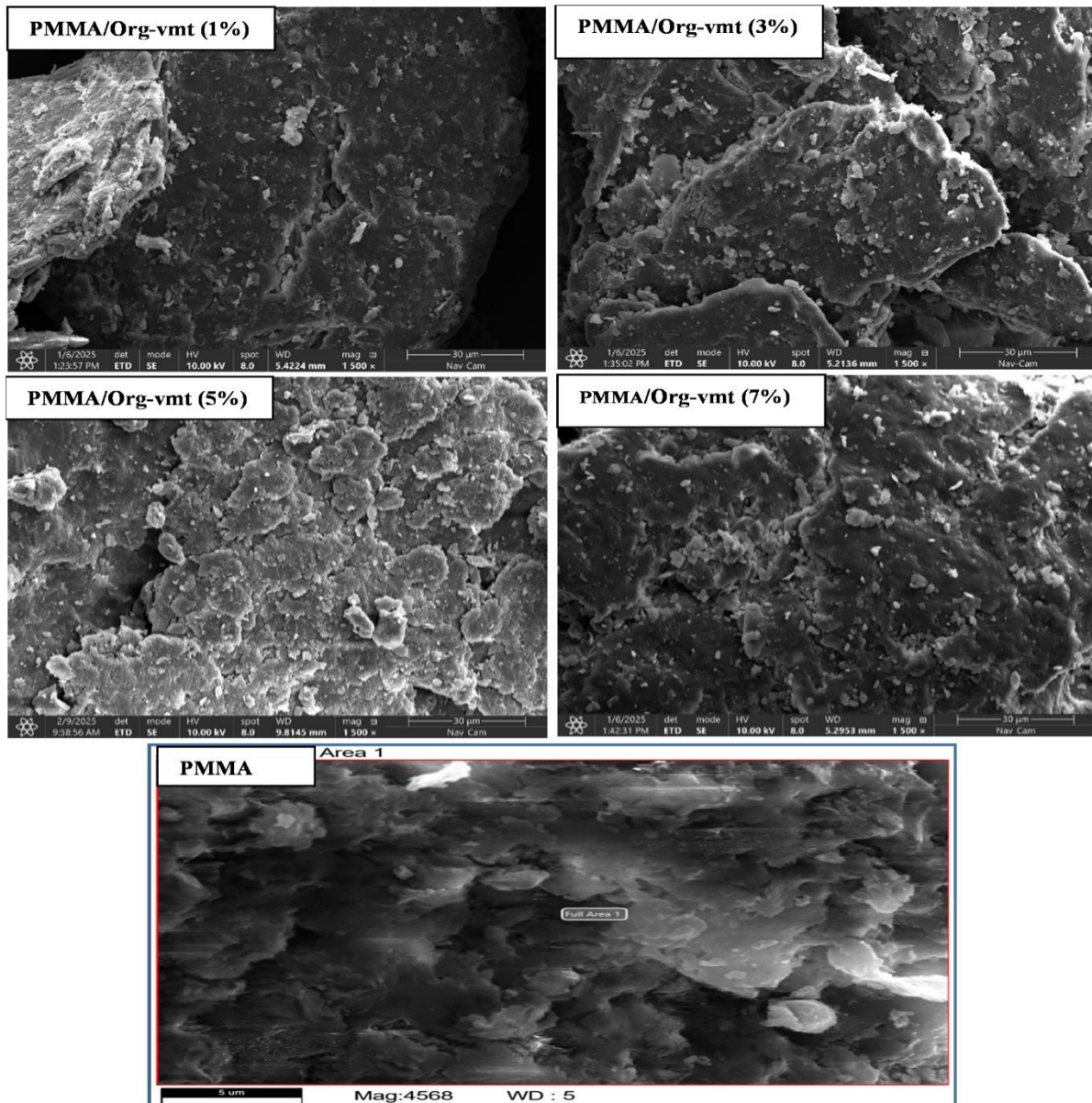


Figure III.8 : Résultats MEB d'échantillons de nanocomposites PMMA pure et PMMA/Org-vmt.

III.2.1.2. Analyse DRX

La diffraction des rayons X est une technique largement utilisée pour caractériser la morphologie des nanocomposites, en raison de sa facilité d'utilisation. Selon la loi de Bragg, la relation s'exprime comme suit : $2d \sin \theta = n\lambda$ [34]. En utilisant cette relation, l'effet de la teneur en Org-vmt (1–7 %) sur la chaîne polymère de PMMA a été étudié pour les nanocomposites produits, comme illustré dans la **Figure III.9**. La nature amorphe du polymère PMMA a été confirmée par le large pic à $2\theta = 13.39^\circ$ dans le diffractogramme du PMMA pur, lequel est attribué au groupe ester [28].

L'intensité, la position et la forme des pics de diffraction fournissent des indications sur l'espacement interlamellaire entre les feuillets de silicate dispersés, il est possible de distinguer les nanocomposites polymère–argile selon trois structures : séparée en phases, intercalée et exfoliée [34].

Dans les mélanges polymère–argile organique séparés en phases, la structure du silicate reste inchangée, ce qui signifie que les propriétés de réflexion basale des argiles organiques ne sont pas modifiées.

En revanche, par rapport à l'espacement interlamellaire de l'argile modifiée utilisée, la structure intercalée du silicate en couches dans le polymère entraîne une augmentation de cet espacement, déplaçant ainsi le pic de diffraction vers un angle plus faible. L'augmentation de l'espacement interlamellaire indique que le polymère a élargi les couches et pénétré l'espace entre elles, tout en maintenant la structure stratifiée répétée.

À l'inverse, les structures exfoliées présentent une séparation significative des couches, rompant l'empilement régulier de celles-ci [34]. L'échantillon peut contenir un mélange de structures intercalées et exfoliées, la dispersion de l'argile étant influencée par le type d'argile, le modificateur, le polymère utilisé ainsi que les conditions de traitement. Les nanocomposites exfoliés sont généralement observés avec une teneur en argile inférieure à 3 %, tandis que les structures intercalées apparaissent avec des teneurs plus élevées [30].

Les résultats DRX des nanocomposites PMMA/Organo-vermiculite montrent une évolution des angles 2θ en fonction de la quantité d'argile. Une augmentation progressive de 2θ de 13.38° (PMMA pur) à 13.65° , 13.73° et 14.50° pour des teneurs de 1 %, 3 % et 7 % indique une diminution de l'espacement interlamellaire, due à la désintercalation du modificateur organique (ODA) [35]. En revanche, à 5 %, une diminution de 2θ à 12.77° traduit une augmentation de l'espacement basal, signe d'une intercalation efficace du PMMA entre les feuillets d'argile, suggérant la formation d'une structure nanostructurée intercalée.

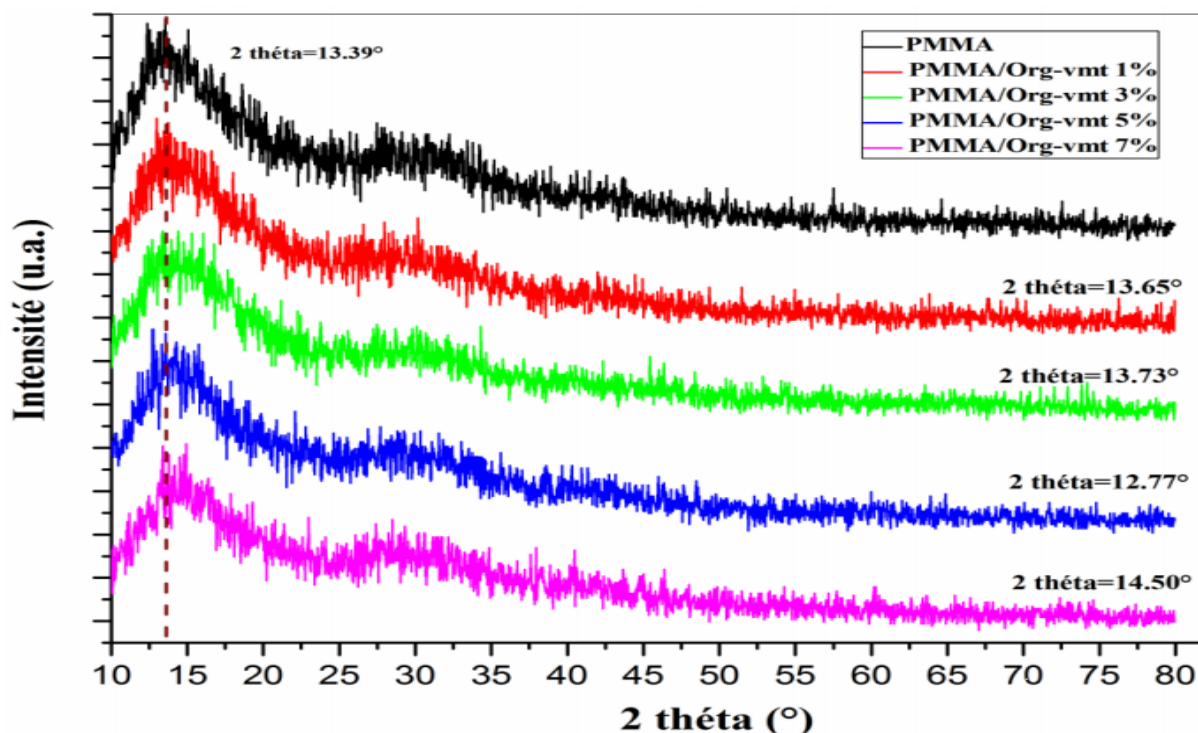


Figure III.9 : Diagrammes XRD d'échantillons de nanocomposites PMMA pure et PMMA/Org-vmt.

III.2.1.3. Analyse IRTF

La Figure III.10 présente les spectres FTIR du PMMA pur ainsi que des nanocomposites PMMA/Org-VMT contenant entre 1 et 7 % d'organo-argile. Ces composés présentent des liaisons caractéristiques, répertoriées dans le **Tableau III.5** [36]. Les pics caractéristiques du PMMA pur peuvent être observés aux nombres d'onde suivants : 752, 987, 1141, 1190, 1238, 1387, 1436, 1722, 2951, et 2995 cm^{-1} [37]. La bande située entre 1120 et 1010 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison C–O–C du PMMA [38]. Le pic caractéristique du PMMA, associé au groupe carbonyle (C=O), est représenté par la bande à 1721.37 cm^{-1} [29]. Ce pic a été décalé à 1723.32 cm^{-1} en raison de l'incorporation de l'organo-argile dans la matrice de PMMA.

Le motif de vibration de déformation des molécules d'eau faiblement liées et hydratées est attribué à la bande d'absorption située à 1612 cm^{-1} [39]. Les vibrations d'élongation (stretching) et de flexion (bending) du Si–O ont été attribuées respectivement aux bandes à 987 cm^{-1} et entre 420 et 450 cm^{-1} [40]. La déformation de M–O–Si (avec M = Fe, Al, Mg) a également été attribuée aux bandes à 752 cm^{-1} et 683 cm^{-1} , tandis que la vibration de déformation Si–O–Si a été associée à la bande intense à 460 cm^{-1} [40].

Tableau III.5: Bandes principales dans les échantillons de PMMA/ZnO-NPs à partir de spectres FTIR avec leurs attributions correspondantes.

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Assignation
2995	Élongation du groupe CH ₂ dans le PMMA
2951	Élongation des liaisons C–H dans le PMMA
1721	Élongation C=O du groupe ester
1436	Déformation asymétrique O–CH ₃ (PMMA)
1387	Mode de torsion du groupement CH ₂ dans le PMMA
1238	Élongation C–O
1190	Élongation du groupement O–CH ₃ dans le PMMA
1141	Vibration C–O–C du groupement méthoxy du PMMA
987	Élongation Si–O
841	Élongation C–O–C
752	Liaison CH ₂
752,683	M-O-Si (MFe, Al, Mg)
460	Déformation Si–O–Si
420	Déformation Si-O

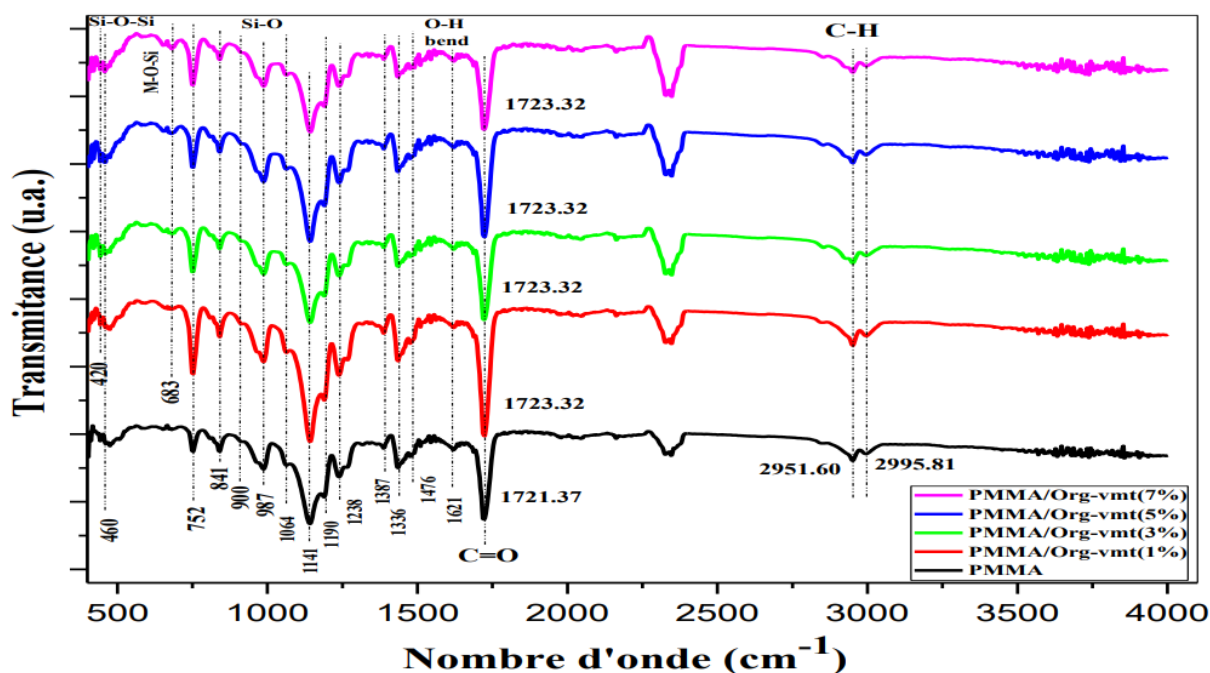


Figure III.10 : Spectres FTIR d'échantillons de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Ovmt.

III.2.1.4. Analyse thermique

La figure III.11 présente les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) du PMMA pur et des nanocomposites PMMA/Org-Vmt (1, 3, 5 et 7 %) obtenus à une vitesse de chauffage de 10 °C/min. Elle montre deux étapes principales de décomposition du PMMA pur en atmosphère d'azote. La première étape, entre 150 et 300 °C, qui peut être divisée en deux phases, correspond à la dégradation des liaisons faibles tête-à-tête (rupture de la liaison H-H) et des impuretés à 181 °C avec une perte de masse de 1.35 %, suivie par la décomposition des extrémités de la chaîne polymère (groupe terminal vinylidène) autour de 270 °C avec une perte de masse de 0.36 %. La décomposition de la chaîne de PMMA dans cette première étape se termine vers 290 °C. La deuxième étape, entre 300 et 450 °C, est due à la rupture aléatoire des chaînes polymères à 389 °C, accompagnée d'une perte de masse de 97.42 % [33].

Les nanocomposites PMMA/Org-VMT présentent une stabilité thermique supérieure à celle du PMMA pur. La dégradation des nanocomposites PMMA/Org-vmt en fonction de la température a été réalisée en analysant les températures T_5 , T_{10} et T_{50} , correspondant respectivement aux pertes de masse de 5 %, 10 % et 50 %. Comme indiqué dans le **Tableau III.6**, en comparant les températures T_5 et T_{10} des nanocomposites à celles du polymère pur, l'augmentation de la charge en argile minérale à 1 %, 3 %, 5 % et 7 % a entraîné une baisse de la température T_5 des nanocomposites, passant de 344 °C pour le polymère à 304 °C, 224 °C,

305 °C et 233 °C respectivement. De même, la température T_{10} des nanocomposites a diminué de 357 °C pour le polymère à 340 °C, 246 °C, 351 °C et 233 °C respectivement.

Cela s'explique par la faible masse moléculaire du polymère après traitement par fusion, qui est proportionnelle de manière inverse à l'accroissement de la quantité de minéraux argileux. Ces derniers favorisent la dégradation thermique de la matrice PMMA ainsi que la présence d'une quantité excessive de surfactant non lié [42], qui se décompose thermiquement autour de 200 °C (entre 100 et 220 °C) par un processus de décomposition de Hofmann [43]. Cela est confirmé par les valeurs DTG des nanocomposites (1, 3, 5 et 7 %) à 149 °C, 165 °C, 156 °C et 164 °C, respectivement. Lorsqu'on a choisi la température T_{50} pour la comparaison, une légère augmentation des températures de décomposition thermique des nanocomposites a été observée : 389 °C pour 3 % et 5 %, et 388 °C pour 7 %, contre 387 °C pour le PMMA pur, à l'exception de 1 % qui a diminué à 385 °C. Concernant T_{max} , une amélioration notable de la stabilité thermique a été notée, atteignant +5 °C pour le PMMA/Org-vmt (7 %). Cette amélioration thermique s'explique par une dispersion homogène des nanocouches de vermiculite dans la matrice ainsi qu'une interface solide entre l'argile organophile et la matrice. La première améliore les propriétés barrières (notamment contre l'oxygène) en réduisant la perméabilité et en isolant thermiquement les produits volatils de décomposition, tandis que la seconde favorise l'amélioration thermique en limitant la mobilité des chaînes de PMMA et en empêchant l'action des radicaux libres à l'interface entre le PMMA et l'organo-argile dans les structures intercalées ou exfoliées [44]. Inversement, la faible surface d'interface et la teneur en composés volatils résultant de l'agglomération de l'argile organique pourraient expliquer la diminution de la stabilité thermique observée à une charge de 1 % en organoclay [44]. La stabilité thermique du composite est fortement influencée par les interactions matrice/charge, du niveau de dispersion des particules dans la matrice, la méthode de préparation du composite [45], ainsi que par le type de modificateur d'argile utilisé [34].

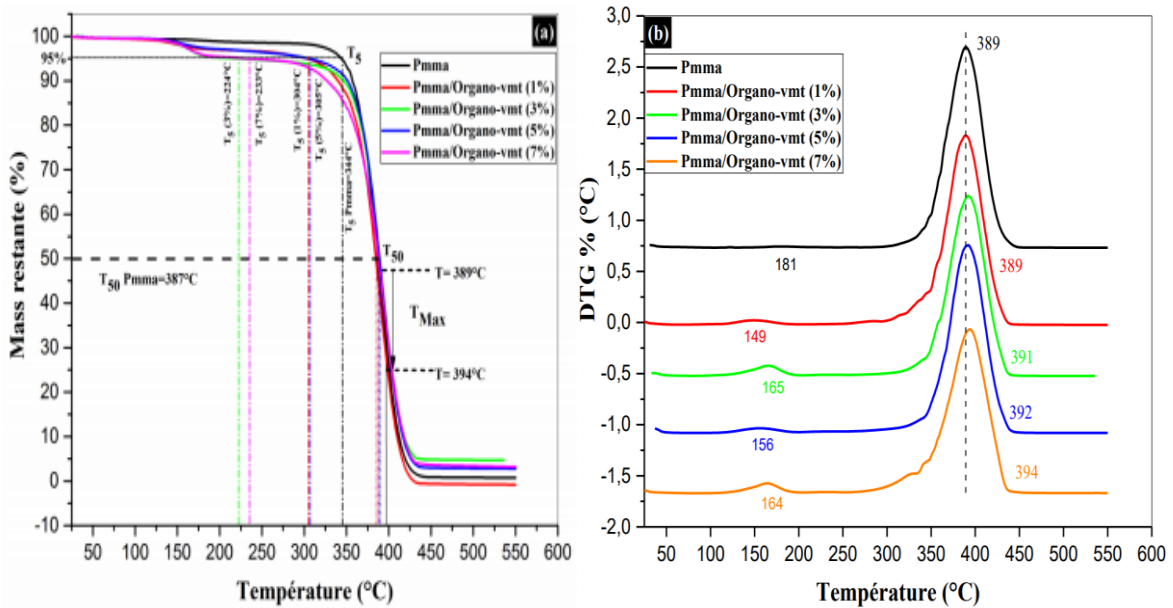


Figure III.11 : (a) Courbes ATG et (b) leurs courbes DTG correspondantes de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Org-vmt.

Tableau III.6: Résultats TG/DTG de nanocomposites pure de PMMA et PMMA/Org-vmt

Échantillon	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T _{max} (°C)	Résidu à 550°C %
PMMA pur	344	357	368	387	389	0.75
PMMA/Organo-vmt (1%)	304	340	362	385	389	0
PMMA/Organo-vmt (3%)	224	346	367	389	391	4.70
PMMA/Organo-vmt (5%)	305	351	368	389	392	2.79
PMMA/Organo-vmt (7%)	233	327	359	388	394	3.22

III.2.2. Caractérisation des nanocomposites (PMMA/ZnO-NPs)

III.2.2.1. Analyse morphologique

La Figure III.12 présente les images obtenues par MEB du ZnO pur (ZnO-NPs) et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs avec différentes teneurs en ZnO (1 à 7 %). Les images MEB confirment la bonne dispersion et l'incorporation des nanoparticules de ZnO au sein de la matrice polymérique de PMMA, avec une taille moyenne estimée des particules d'environ 97 nm (logiciel ImageJ [46]). Les nanoparticules semblent bien dispersées, malgré une certaine agglomération, ce qui indique que le nanocomposite conserve ses caractéristiques à l'échelle nanométrique. La surface du polymère PMMA apparaît lisse et très visqueuse [28]. La couche

de ZnO semble être constituée de petits granulés [47], qui s'accumulent en grande quantité du fait de l'énergie de surface élevée des nanoparticules [48]. Ces dernières présentent une distribution de taille étroite et peuvent adopter diverses morphologies : cubique ou hexagonale [49], en forme de bâtonnet [37], ou en fuseau avec des particules sphériques déformées [50]. L'incorporation des ZnO-NPs au sein de la matrice polymérique de PMMA modifie la morphologie de surface des produits obtenus. Les ZnO-NPs sont uniformément dispersées dans la matrice polymérique. Avec l'accroissement de la fraction de ZnO, la taille des particules tend à croître [28][51], ce qui favorise une bonne dispersion [48]. Par ailleurs, l'agglomération des ZnO-NPs au sein de la matrice polymérique résulte de l'intensification des interactions entre particules, due à l'augmentation de la charge en ZnO [49]. L'ajout de ZnO-NPs augmente également l'hydrophilicité des particules, les rendant plus poreuses et conférant à la surface un aspect légèrement lisse [29].

Deux facteurs principaux expliquent l'agglomération des particules de ZnO: (1) la forte concentration de particules dans un volume restreint de la matrice polymère ; (2) la formation de liaisons Zn–O–Zn entre les particules. Cela est clairement visible sur les images microscopiques (**Figure III.12**) des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs avec des teneurs en ZnO de 1 %, 3 % et 5 % [49]. Lorsque la teneur en ZnO-NPs augmente de 1 à 5 %, la surface du nanocomposite devient plus rugueuse, avec une accumulation de petites particules visibles sous forme de taches blanches de ZnO en surface. Cette accumulation témoigne de l'adhésion entre les ZnO-NPs et la matrice polymérique de PMMA, ainsi que d'un certain degré de séparation au sein du système polymère[51].

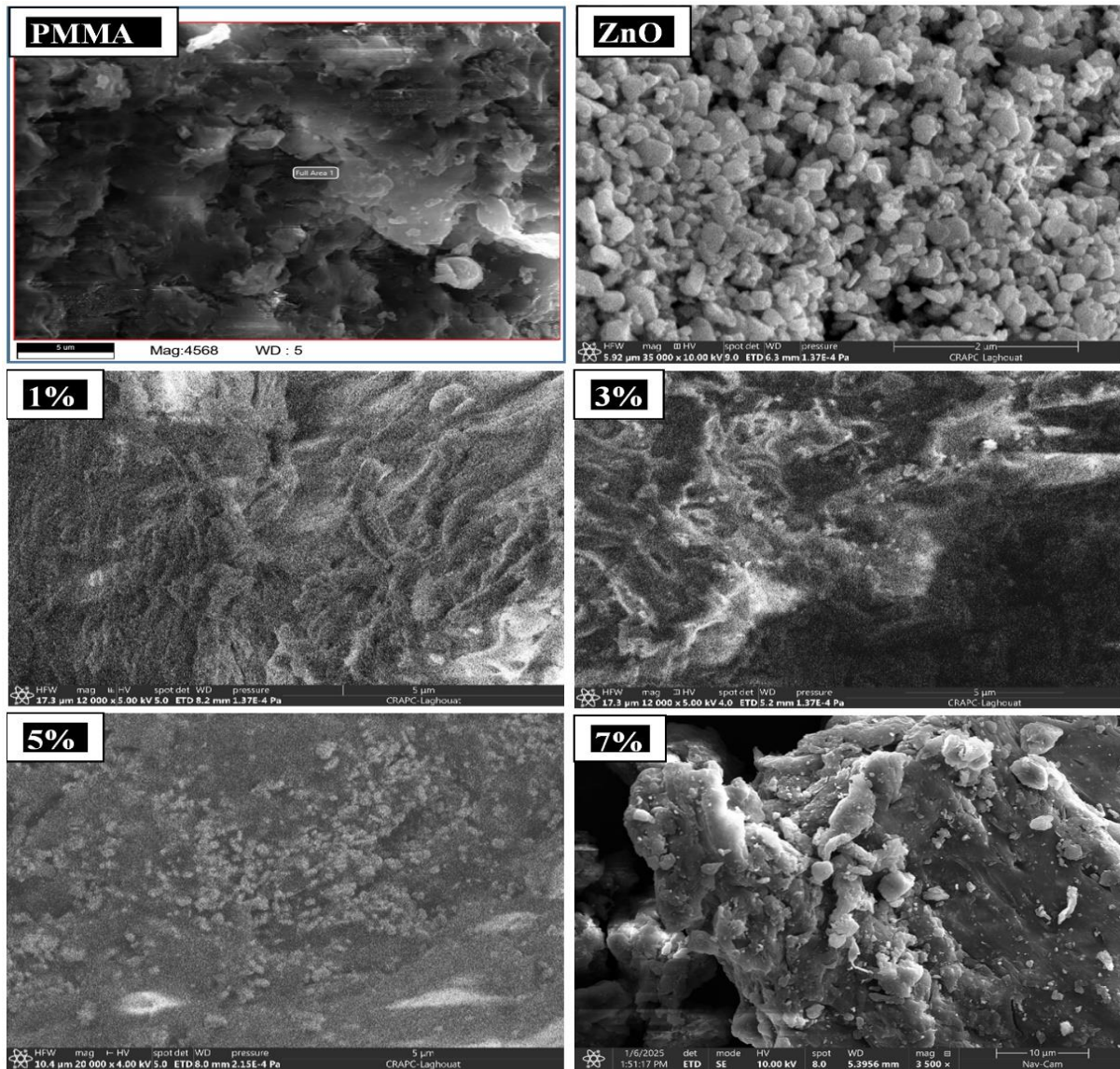


Figure III.12 : Résultats MEB de nanocomposites pure de PMMA, ZnO et PMMA/ZnO-NPs avec des teneurs en ZnO variables de 1%, 3%, 5% et 7%.

III.2.2.2. Analyse de phase

La **Figure III.13** montre les spectres DRX du ZnO pur (ZnO-NPs), du PMMA pur ainsi que des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs (1–7 % de ZnO). La structure amorphe du PMMA est révélée par un large pic de diffraction observé à $2\theta = 13,38^\circ$, attribué à la présence d'un groupe ester encombrant fixé sur la chaîne polymérique [52]. À mesure que la fraction de ZnO croît dans la matrice de PMMA, les pics caractéristiques du ZnO deviennent plus intenses [36]. En revanche, le large pic amorphe du nanocomposite devient moins intense, en raison de son interaction avec les nanoparticules de ZnO. Cette interaction réduit les contacts intermoléculaires et diminue le degré de cristallinité dans la région amorphe [53]. Le motif

DRX indique que les ZnO-NPs adoptent une structure hexagonale correspondant au type wurtzite, la plupart des pics de diffraction correspondant aux données JCPDS 36-1451[54]. Comme le montre la **Figure III.14(a)**, une série de pics de diffraction caractéristiques des plans cristallins du ZnO sont observés aux indices (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (205), correspondant respectivement aux valeurs de 2θ de 28.66° , 31.03° , 31.80° , 32.68° , 34.45° , 36.28° , 42.74° , 47.57° , 50.75° , 56.62° , 60.69° , 62.89° , 66.40° , 67.98° , 69.11° , 72.60° et 76.98° [36][55]. L'ajout de ZnO au PMMA ne modifie ni ne crée de nouveaux pics de diffraction, ni n'élimine les pics caractéristiques du PMMA. La **Figure III.13(b)** présente les pics caractéristiques principaux de la structure wurtzite du ZnO dans les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs, avec des teneurs croissantes en ZnO (1 à 7 %). Plus la proportion de ZnO dans la matrice est élevée, plus les pics deviennent intenses. Cette augmentation est attribuée à la formation de structures à phase séparée dans le composite PMMA rempli de ZnO-NPs, en raison de l'interaction forte entre les groupes C=O de la matrice polymérique et les ions Zn^{2+} [38,39][36].

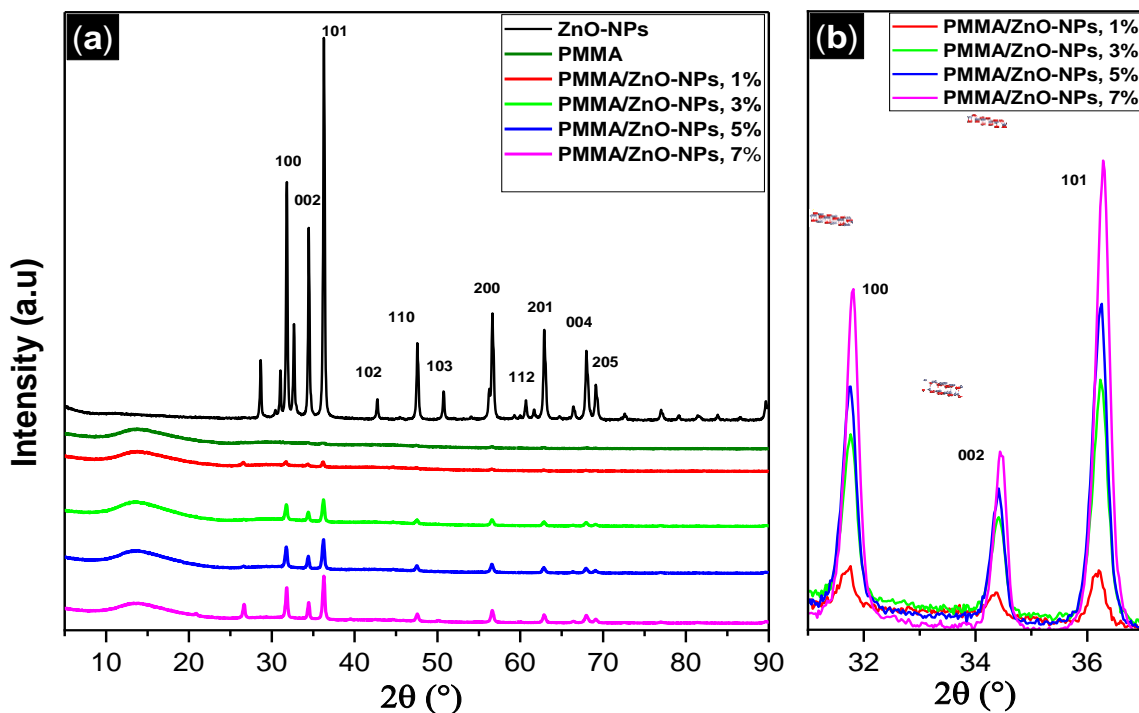


Figure III.13: (a) Diagrammes XRD d'échantillons de nanocomposites pure de ZnO, PMMA et PMMA/ZnO-NPs, (b) principaux pics caractéristiques de la structure wurtzite de ZnO pour les nanocomposites PMMA/ZnO NPs avec des quantités variables de ZnO (1 à 7 %).

III.2.2.3. Analyse IRTF

La **Figure III.14** présente les spectres IRTF du PMMA pur, des nanoparticules de ZnO (ZnO-NPs) et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs. Le **Tableau III.7** répertorie les liaisons caractéristiques identifiées pour ces composés [41]. Les pics caractéristiques du PMMA pur apparaissent aux nombres d'onde 474, 752, 987, 1141, 1190, 1238, 1387, 1436, 1722, 2951 et 2995 cm^{-1} [37]. Le pic observé dans la région 1120–1010 cm^{-1} est assigné à l'élongation de la liaison C–O–C du PMMA [38]. La bande à 1722 cm^{-1} représente le pic caractéristique du PMMA, associé au groupe carbonyle (C=O) [57]. Suite à la préparation des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs, la bande d'élongation du groupe C=O a été déplacée de 1722 cm^{-1} à 1725 cm^{-1} , ce qui indique l'incorporation du ZnO dans la matrice de PMMA. La présence des ZnO-NPs est confirmée par des pics caractéristiques situés à 474, 460 et 444 cm^{-1} [43], qui correspondent aux vibrations d'étirement des liaisons Zn–O. Ces pics se renforcent avec l'accroissement de la teneur en ZnO [57].

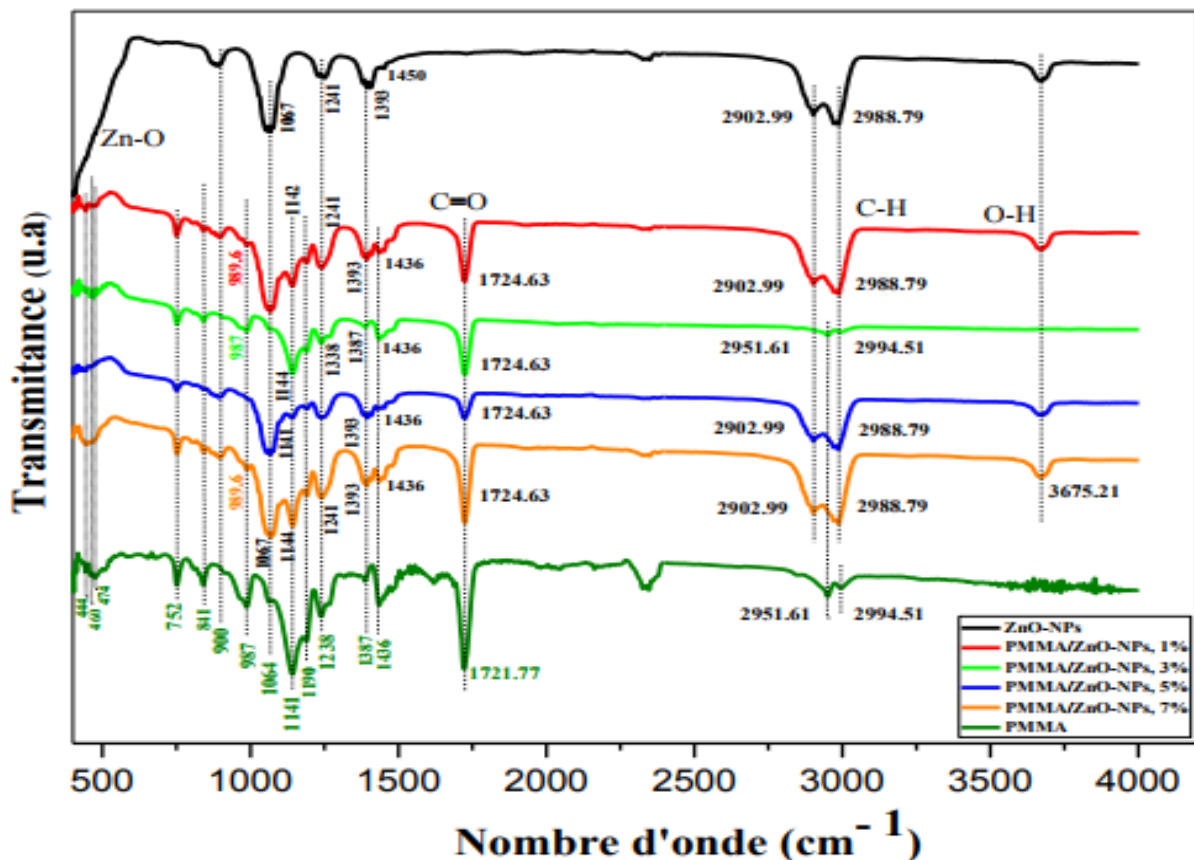


Figure III.14 : Spectres FTIR d'échantillons de PMMA pure, ZnO-NPs et de nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.

De plus, des liaisons C–H sp^2 sont observées à 2951 et 2995 cm^{-1} , dont l'intensité augmente en raison de l'interaction entre les ZnO-NPs et la matrice de PMMA [57]. Les spectres IRTF du PMMA et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs confirment la présence de toutes les liaisons caractéristiques, indiquant que l'ajout de ZnO n'affecte pas la structure chimique du polymère [38]. Le large pic situé entre 3200 et 3700 cm^{-1} , précisément à 3675 cm^{-1} , est attribuable aux vibration d'élongation des groupes hydroxyles (OH) présents à la surface des ZnO-NPs, probablement causées par l'eau résiduelle et d'hydroxyde de sodium utilisé lors de la synthèse [49]. La disparition du pic de vibration des groupes OH à une concentration de 3 % de ZnO est probablement due à une dispersion optimale des nanoparticules et à des interactions fortes entre le ZnO et le PMMA, entraînant une passivation complète des groupes hydroxyles. À d'autres concentrations, soit un enrobage insuffisant (1 %), soit une agglomération des nanoparticules (5 %, 7 %) permet aux groupes hydroxyles de rester détectables [58].

Tableau III.7 : Les bandes principales sont apparues dans les échantillons PMMA/ZnO-NPs à partir des spectres FTIR avec leurs attributions correspondantes.

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Assignment
2995	Mode d'élongation du groupe CH_2 dans le PMMA
2951	Mode d'élongation de la liaison C–H dans le PMMA
1722	Vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O) de l'ester
1436	Mode de déformation asymétrique O– CH_3 dans le PMMA
1387	Mode de torsion du groupe CH_2 dans le PMMA
1238	Vibration d'élongation C–O
1190	Mode d'élongation du groupe O– CH_3 dans le PMMA
1141	Vibration C–O–C du groupe méthoxy du PMMA
987	Vibration d'élongation C–C du PMMA
841	Vibration d'élongation C–O–C
752	Vibration de la liaison CH_2
444, 460	Pics caractéristiques du ZnO
474	Liaison Zn–O dans le ZnO

III.2.2.4. Analyse ATG/DTG

L'analyse thermogravimétrique du PMMA pur et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs, réalisée à une vitesse de chauffage de 10 °C/min, est présentée dans la **figure III.15**. La dégradation thermique des nanocomposites se produit en trois étapes [59], impliquant la rupture des liaisons H-H à 181 °C avec une perte de masse de 1.35 %, la décomposition du groupe terminal vinylidène, et la rupture aléatoire de la chaîne principale du polymère à 389 °C avec une perte de masse de 97.42 % [56]. La stabilité thermique du PMMA s'améliore avec l'incorporation de ZnO-NPs à des teneurs en charge de 1, 3, 5 et 7 % en poids de ZnO. Trois étapes de décomposition sont observées avec l'ajout de ZnO. La première étape de décomposition se situe dans l'intervalle de 100 à 230 °C [59], avec des pertes de masse de 3.78 %, 5.14 %, 3.36 % et 5 %, représentées par des pics DTG à 143 °C, 176 °C, 154 °C et 183 °C, respectivement (**Tableau III.8**). Cela correspond à l'évaporation du solvant résiduel et probablement à l'étape de dépolymérisation initiée aux liaisons faibles de type tête-à-tête, formées par la combinaison des extrémités de chaîne vinylidène issues d'une dismutation [60]. La deuxième étape de décomposition se produit dans la plage de 230 à 300 °C, avec des pertes de masse de 2.66 %, 3.67 %, 2.48 % et 5.45 %, correspondant à la décomposition du groupement terminal vinyl [60][59]. La troisième étape principale de décomposition se produit dans la plage de 300 à 450 °C [59], avec des pertes de masse de 90.81 %, 87.79 %, 85.94 % et 76.82 %, représentées par les pics DTG à 393 °C, 393 °C, 394 °C et 401 °C, respectivement (**Tableau III.8**). Selon le pic de la dérivée thermogravimétrique (DTG) (**Figure III.15b**), la décomposition est initiée par la rupture aléatoire de la chaîne principale du polymère, due au transfert de radicaux vers les extrémités de chaîne insaturées [60]. La principale rupture aléatoire des chaînes passe de 389 °C pour le PMMA pur à 401 °C pour le nanocomposite contenant 7 % en poids de ZnO, ce qui est attribué à la capacité des nanoparticules à limiter la formation de produits volatils de dégradation. Deux mécanismes expliquent cette amélioration : le premier, l'encombrement stérique qui gêne le mouvement des chaînes polymères, réduisant ainsi les interactions favorisant la rupture des chaînes avec les groupements environnants et la contrainte thermique sur l'ossature du polymère [56]. Le deuxième, La localisation de charges à la surface des nanoparticules de ZnO (charge induite par le dipôle carbonyle), qui pourrait favoriser la rupture de liaisons et déstabiliser les unités polymères, y compris lors de la décomposition des groupements vinylidène. Ces deux mécanismes perturbent donc à la fois l'environnement chimique et physique du polymère [56][59].

Tableau III.8: Résultats TG/DTG des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.

Échantillon	Étape 1	100-230°C	Étape 2	Étape 3	300-450°C	Résidu %
	Perte de masse %	DTG	Perte de masse %	Perte de masse %	DTG	
PMMA pur	1.35	180	0.36	97.42	389	0.87
PMMA/ZnO (1%)	3.78	143	2.66	90.81	393	2.75
PMMA/ZnO (3%)	5.14	176	3.67	87.79	393	3.4
PMMA/ZnO (5%)	3.36	154	2.48	85.94	394	8.22
PMMA/ZnO (7%)	5	183	5.45	76.82	401	12.73

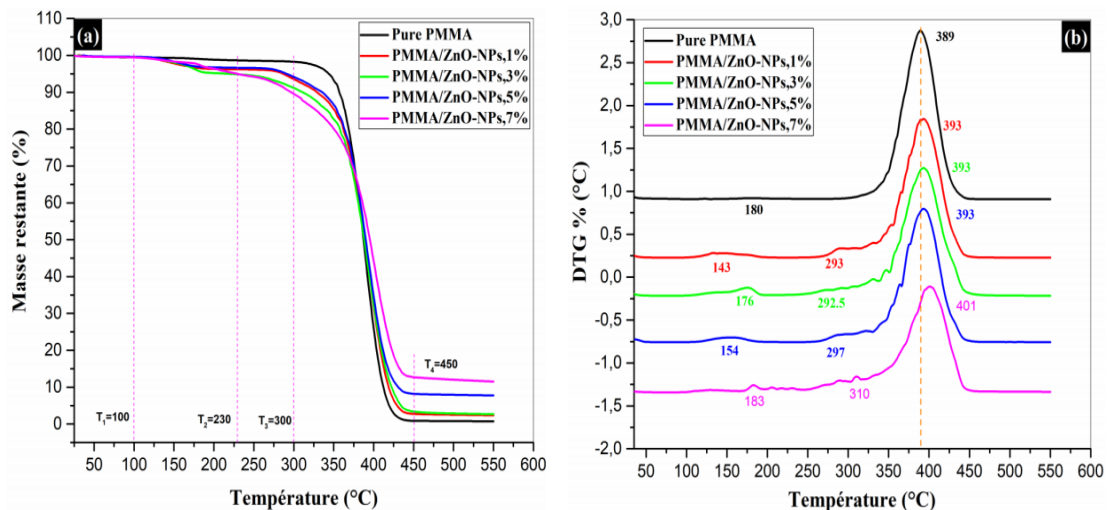


Figure III.15 : (a) Courbes ATG et (b) leurs courbes DTG correspondantes de nanocomposites PMMA pur et PMMA/ZnO-NPs.

III.2.2.5. Propriétés optiques

La spectroscopie UV-Vis (190–1100 nm) révèle que l'incorporation de nanoparticules de ZnO au sein de la matrice de PMMA modifie de manière significative les propriétés optiques du composite (Figure III.16). Le ZnO, possédant un gap direct d'environ 3.37 eV, absorbe fortement dans la région UV, ce qui le rend particulièrement adapté à la photocatalyse [61]. Le PMMA, quant à lui, étant hautement transparent, réduit l'absorbance globale lorsqu'il est utilisé comme matrice. Parmi les composites étudiés, le nanocomposite ZnO-NPs/PMMA à 3 % présente une absorption lumineuse optimale, suggérant une bonne dispersion des nanoparticules

avec un minimum d'agrégation. Cette dispersion homogène améliore l'absorption dans l'UV et favorise une séparation efficace des charges, augmentant ainsi l'activité photocatalytique.

En revanche, des teneurs plus élevées en ZnO (5 % et 7 %) tendent à provoquer une agglomération des nanoparticules, ce qui diminue la surface active disponible et réduit l'efficacité photocatalytique [62].

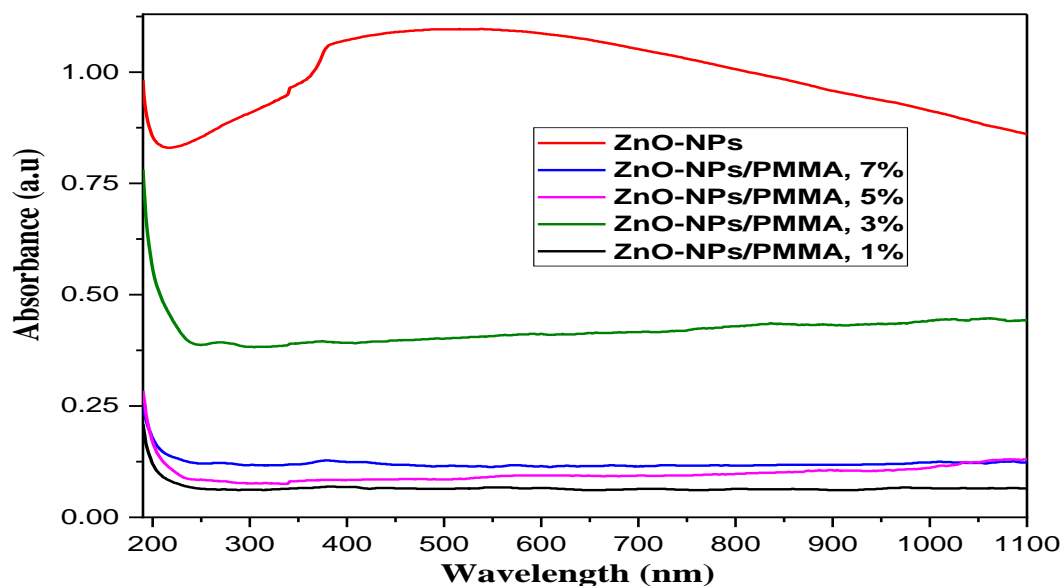


Figure III.16 : Spectres d'absorption des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.

III.3. Résultats d'application des nanocomposites PMMA/organovermiculite

III.3.1. Propriétés physico-chimiques du colorant Nylosan Red

Le Nylosan Red N-2RBL est un colorant azoïque acide de nature anionique, couramment utilisé dans l'industrie textile. Il présente une toxicité élevée, une masse molaire de $587.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une solubilité importante dans l'eau ($80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). La Figure III.17 illustre sa structure chimique, tandis que le Tableau III.8 en résume les principales propriétés [7].

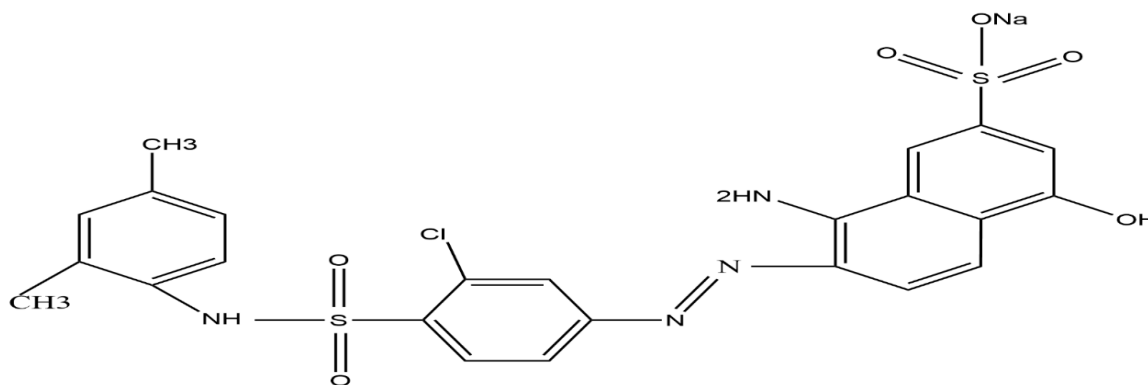


Figure III.17 : Structure chimique du colorant azoïque anionique (Nylosan Red N-2RBL) généré à l'aide de ChemDraw.

Tableau III.9 : Propriétés du Nylosan Red N-2RBL.

Caractéristiques [63]	
Nom	6-amino-5-[[4-chloro-3-[[[(2,4-diméthylphényl)amino]sulfonyl]phényl]azo]-4-hydroxynaphtalène-2-sulfonate de sodium
Numéro CAS	71873-39-7
Indice de couleur : C.I	Acide Rouge 336
Formule moléculaire	C ₂₄ H ₂₁ ClN ₄ O ₆ N ₂ Na
Masse moléculaire	587.97 g/mol
Taille moléculaire (Å³)^a	14.7 × 13.1 × 6.6
Longueur d'onde maximale λ (max)	500 nm
DL₅₀ (souris)	5000 mg/Kg
CL₅₀	90 mg/g
Solubilité dans H₂O	80 g/L at 90°C

III.3.2. Analyse UV-Vis

L'absorption UV-Visible du colorant Nylosan Red a été enregistrée au moyen d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1900 PC. L'analyse, réalisée dans la gamme 190–800 nm pour une solution à 5 mg·L⁻¹, a permis de déterminer une absorption maximale à 501 nm, traduisant le pic caractéristique principal du colorant (**Figure III.19**).



Figure III.18 : Spectrophotomètre (SHIMADZU UV- 1900 PC).

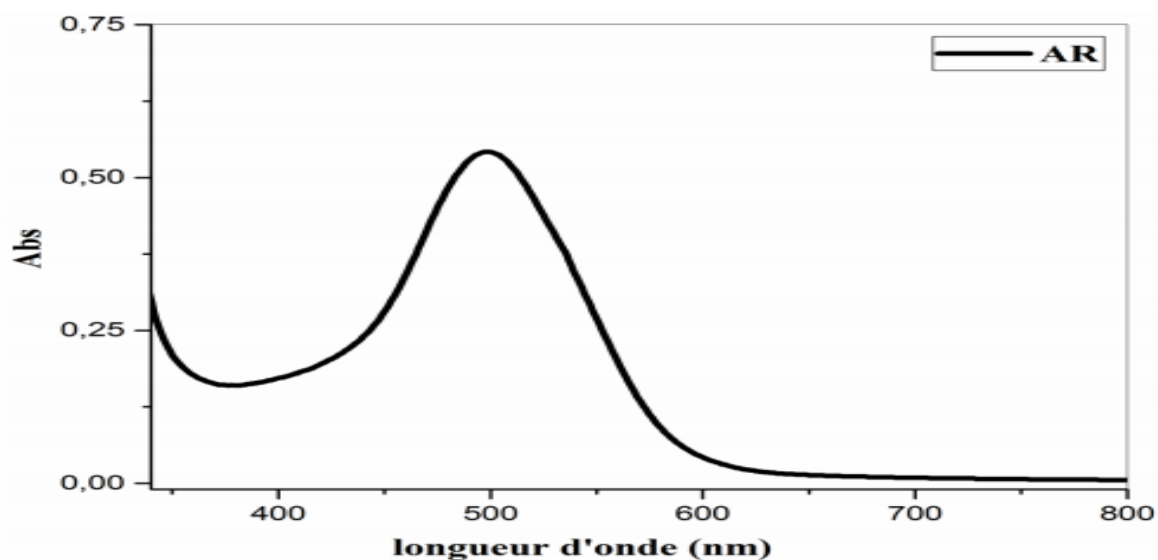


Figure III.19 : Spectre d'absorption UV-Vis du colorant AR.

III.3.3. Traçage de la courbe d'étalonnage

L'absorbance des solutions du colorant AR a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1900PC. Pour cela, une solution mère de Nylosan Red a été préparée à une concentration de $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, puis des solutions diluées ont été élaborées dans des flacons de 25 mL avant de procéder à la mesure de leur absorbance.

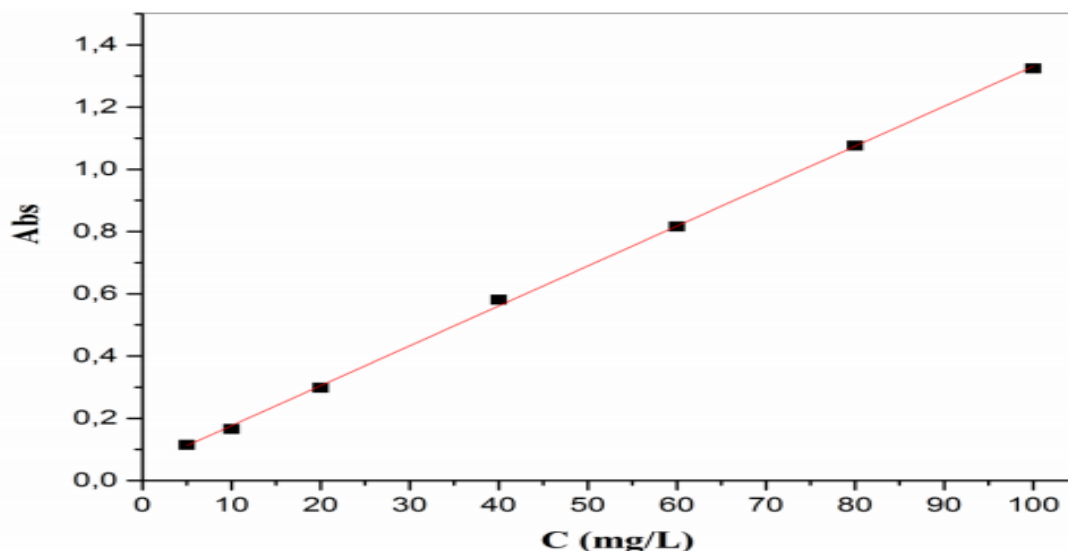


Figure III.20 : Courbe d'étalonnage du colorant AR.

Tableau III.10 : Évolution de l'absorbance en fonction de la concentration du colorant AR

C (mg.L ⁻¹)	5	10	20	40	60	80	100
Abs	0.115	0.166	0.298	0.581	0.816	1.076	1.324

La courbe est une droite qui passe par l'origine, montrant une très bonne correspondance entre l'absorbance et la concentration ($R^2 = 0,999$). L'équation obtenue est : $Abs = 0,01282 C + 0,04804$.

III.3.4. Expériences d'adsorption du colorant AR sur PMMA/Org-vmt

Dans cette étude, l'adsorption du colorant azoïque (AR) sur des échantillons de nanocomposites (PMMA/Org-vmt), à différents teneurs massiques (1 % et 7 %), a été examinée en fonction de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, le pH, la concentration du colorant et la température. L'étude cinétique a été réalisée à 23 °C à l'aide de solutions de colorant AR (25 mL, 100 mg·L⁻¹). Chaque solution a été mise en contact avec 50 mg de nanocomposite dans des flacons hermétiquement fermés, puis soumise à une agitation de 300 tr·min⁻¹. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée à différents temps de contact, allant de 3 à 360 minutes.

Pour les tests de pH, 50 mg de nanocomposite ont été introduits dans 25 mL de solution de colorant AR (100 mg·L⁻¹) dans des flacons hermétiquement fermés et agités (300 tr·min⁻¹) pendant 2 heures à 23 °C. Le pH des solutions a été ajusté entre 2 et 12 à l'aide d'un pH-mètre, en ajoutant des solutions de HCl (0.1 M) ou de NaOH (0.1 M).

Concernant l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant, une adsorption à l'équilibre a été réalisée dans des flacons fermés contenant 50 mg de nanocomposite et 25 mL de solution colorante d'AR dont les concentrations variaient entre 10 à 500 mg·L⁻¹, pendant 2 heures à 23 °C. Les tests thermodynamiques d'adsorption ont été effectués dans des flacons fermés pendant 2 heures, à différentes températures (25, 35, 45 et 55 °C), en utilisant 50 mg de nanocomposite introduits dans 25 mL d'une solution aqueuse de colorant AR (100 mg·L⁻¹).

Les concentrations d'équilibre du colorant (q_e) ont été mesurées à 501 nm avec un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1900 PC. Après étalonnage, ayant donné un coefficient de corrélation élevé ($R^2 = 0.999$), l'équation (1) a été utilisée pour calculer les concentrations d'équilibre du colorant.

$$C_e = \left(\frac{ABS - 0.04804}{0.01282} \right) \quad (1)$$

La quantité de colorant AR adsorbée à l'équilibre (q_e) a été calculée à partir de la différence entre les concentrations initiale et d'équilibre, selon l'équation suivante [64]:

$$q_e = (C_i - C_e) * \frac{V}{m} \quad (2)$$

La quantité q_e représente le colorant AR adsorbé (mg·g⁻¹). C_i et C_e correspondent respectivement aux concentrations initiale et à l'équilibre du colorant (mg·L⁻¹), m est la masse de nanocomposite utilisée (g) et V désigne le volume de la solution de colorant, fixé à 25 mL.

L'efficacité d'adsorption du colorant azoïque est calculée selon l'équation suivante [33]:

$$R(\%) = \left(\frac{C_i - C_e}{C_i} \right) * 100 \quad (3)$$

III.3.5. Résultats d'adsorption du colorant

III.3.5.1. Influence du pH

Le pH de la solution est crucial pour l'adsorption et la suppression des molécules colorantes. L'influence des nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %) sur l'adsorption du colorant AR a été examinée pour des pH compris entre 2 et 12, en ajustant la solution avec NaOH et HCl (0,1 M). Comme le montre la **Figure III.21**, l'adsorption du colorant AR varie significativement en fonction du pH. La meilleure efficacité d'élimination a été observée à des valeurs de pH inférieures ou égales à 7, avec un maximum à pH = 2. Les quantités adsorbées (q_e) atteignent 44.20 et 43.77 mg·g⁻¹ pour les nanocomposites PMMA/Org-vmt à 1 % et 7 %, respectivement. Cette efficacité diminue lorsque le pH est supérieur ou égal à 7.

À faible pH, la concentration élevée en ions H⁺ entraîne la protonation des sites actifs de l'adsorbant, ce qui renforce les interactions électrostatiques entre les molécules d'AR fortement chargées négativement et les sites protonés positivement de l'adsorbant.

Ce phénomène favorise l'adsorption des colorants anioniques.

En revanche, à pH élevé, la surface de l'adsorbant se déprotone sous l'effet de la forte concentration en ions OH^- , ce qui rend la surface globalement négative. Cela génère une répulsion électrostatique entre la surface de l'adsorbant et les molécules de colorant AR, négativement chargées, réduisant ainsi l'efficacité de l'élimination du colorant [65].

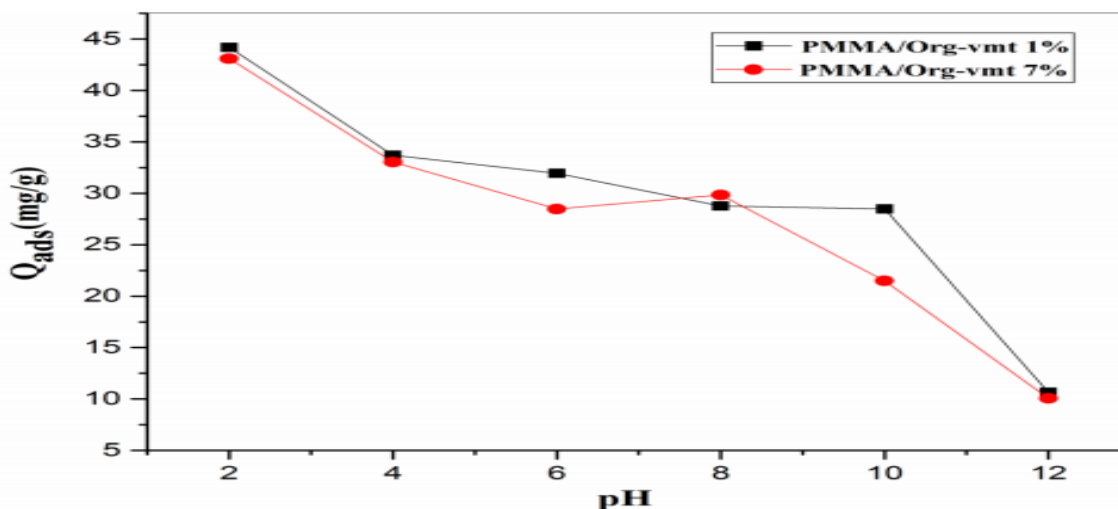


Figure III.21: Variation de l'adsorption du colorant AR en fonction du pH pour les nanocomposites PMMA/Org-vmt. Conditions : $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $V = 25 \text{ mL}$, $\text{Mass} = 50 \text{ mg}$, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.5.2. Influence du temps de contact

L'efficacité d'élimination d'un adsorbant dépend fortement de la durée de contact. L'influence de la durée de contact sur l'efficacité d'adsorption du colorant par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %) a été étudiée en faisant varier la durée de contact (5, 10, 15, 20, 30, 60, 180 et 360 minutes), tout en maintenant constants les autres paramètres expérimentaux.

La **Figure III.22** illustre les résultats, montrant qu'au départ, la capacité d'élimination du colorant par les adsorbants a été rapide, puis a progressivement augmenté. Les 30 premières minutes ont montré la plus forte vitesse d'adsorption du colorant. L'efficacité d'élimination s'est stabilisée après environ 60 minutes, atteignant 28.51 et $32.76 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les nanocomposites PMMA/Org-vmt à 1 % et 7 %, respectivement, indiquant l'atteinte de l'équilibre [66]. Cette montée rapide de l'efficacité d'adsorption au début est due à la présence abondante de sites actifs sur la surface des adsorbants, augmentant l'affinité pour les molécules de colorant AR [65]. Le mécanisme d'adsorption du colorant AR comprend deux phases

successives : un transfert rapide des molécules d'AR vers la surface externe de l'adsorbant, puis une diffusion plus lente à l'intérieur des agrégats du nanomatériau PMMA/Org-vmt [66]. Après 60 minutes, aucune augmentation supplémentaire de la quantité de colorant AR éliminée n'a été observée, ce qui suggère que tous les sites actifs de surface étaient saturés en molécules de colorant [65].

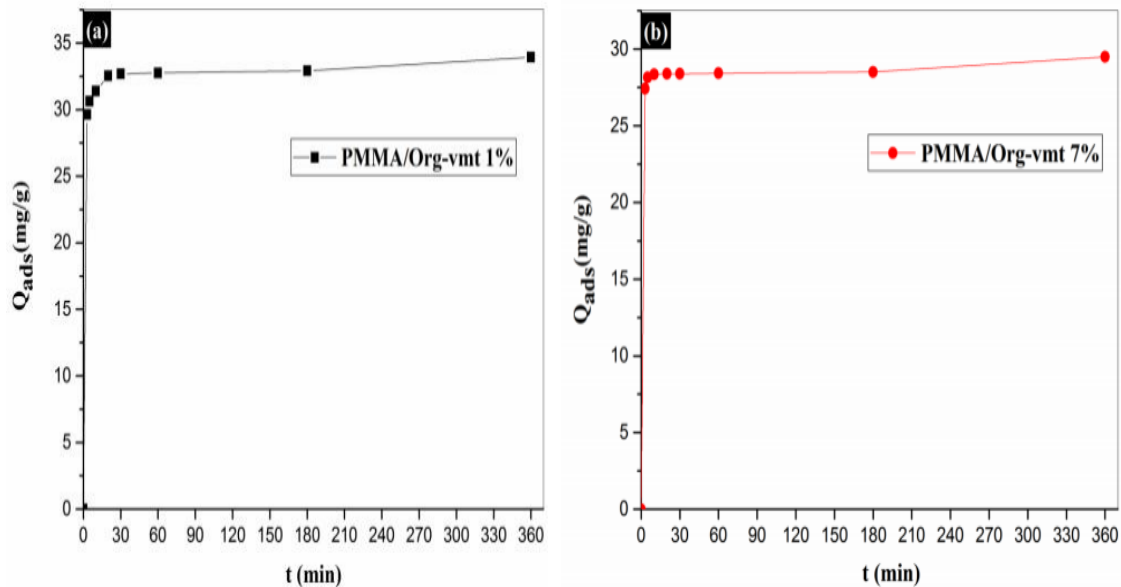


Figure III.22 : Cinétique d'adsorption du colorant AR sur des nanocomposites PMMA/Org-vmt 1 et 7 %. Conditions : $V=25\text{mL}$, $C_0=100\text{ mg/L}$, $\text{Mass} = 50\text{ mg}$, $T=23^\circ\text{C}$, $\text{pH}= 4$.

III.3.5.3. Influence de la concentration du colorant

Plusieurs solutions de colorant (10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400 et $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) ont été utilisées pour étudier l'influence de la concentration sur l'efficacité d'élimination. Comme le montre la **Figure III.23**, la quantité de colorant AR adsorbée augmente avec la concentration initiale, passant de $3,87$ à $135,3\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le nanocomposite à 1 % et de $4,88$ à $148,4\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour celui à 7 %, lorsque la concentration varie de 10 à $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cette augmentation de la capacité d'adsorption s'explique par la disponibilité accrue de sites actifs à la surface de l'adsorbant, permettant une interaction électrostatique entre les groupes amine du nanocomposite PMMA/Org-vmt et les groupes sulfonate du colorant acide rouge. En raison du phénomène d'ionisation, les groupes amine et sulfonate acquièrent respectivement des charges positives et négatives, Ce qui facilite l'adsorption des molécules d'AR à la surface du nanocomposite.

À partir d'une concentration de $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, la capacité d'adsorption se stabilise (saturation) et reste inchangée jusqu'à $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Cela indique que tous les sites actifs de l'adsorbant sont saturés et ne peuvent plus fixer de nouvelles molécules de colorant [65].

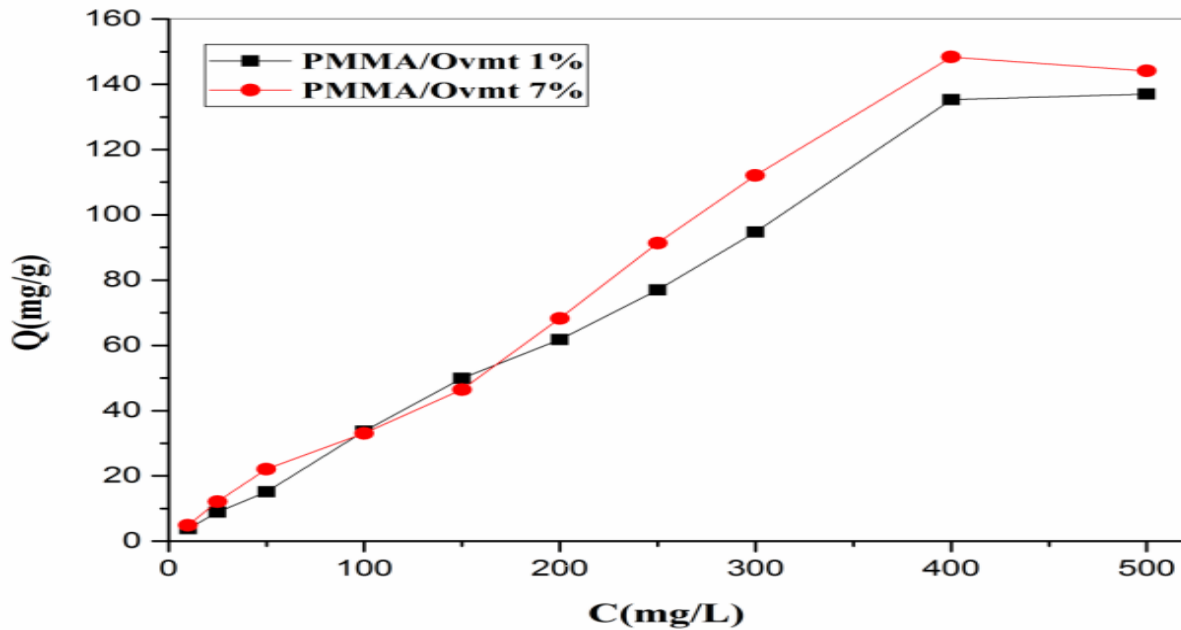


Figure III.23: Influence de la concentration initiale en AR sur l'adsorption par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %). Conditions : $V = 25 \text{ ml}$, masse = 50 mg, $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4$.

III.3.6. Études de modélisation cinétique de l'adsorption

Trois modèles ont été employés pour étudier la cinétique d'adsorption : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire

III.3.6.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre

L'équation correspondante est donnée ci-après [64]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (4)$$

Où :

q_t et q_e correspondent respectivement aux quantités de colorant adsorbées à l'instant t et à l'équilibre (en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), t est le temps de contact (en minutes) et k_1 est la constante cinétique du modèle pseudo-premier ordre (en min^{-1})

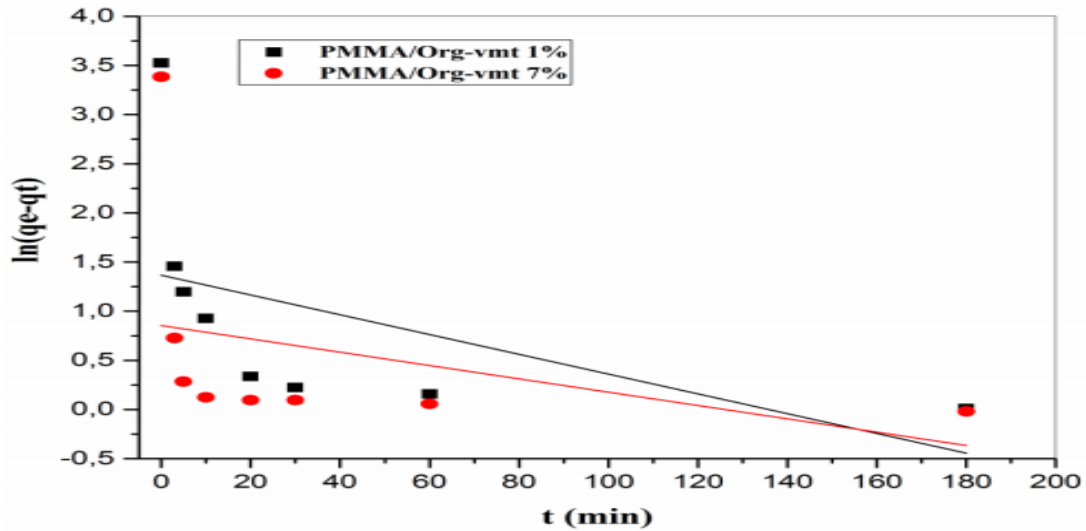


Figure III.24 : Cinétique d'adsorption du colorant AR sur nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 et 7%) ; modèle pseudo-premier ordre.

III.3.6.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre

Ce modèle est décrit par l'équation suivante [67]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{5}$$

k_2 désigne la constante cinétique de ce modèle, (en $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

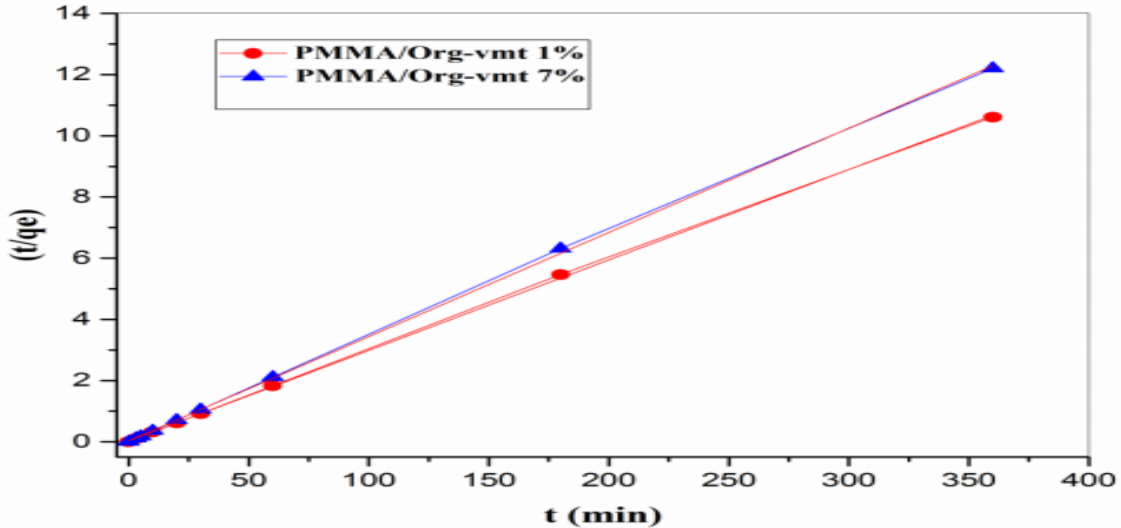


Figure III.25 : Cinétique d'adsorption du colorant AR par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 et 7 %) ; modèle pseudo-second ordre.

III.3.6.3. Diffusion intraparticulaire

Voici l'équation du modèle de diffusion intra-particulaire [67]:

$$q_t = K_d \cdot t^{0.5} + C \tag{6}$$

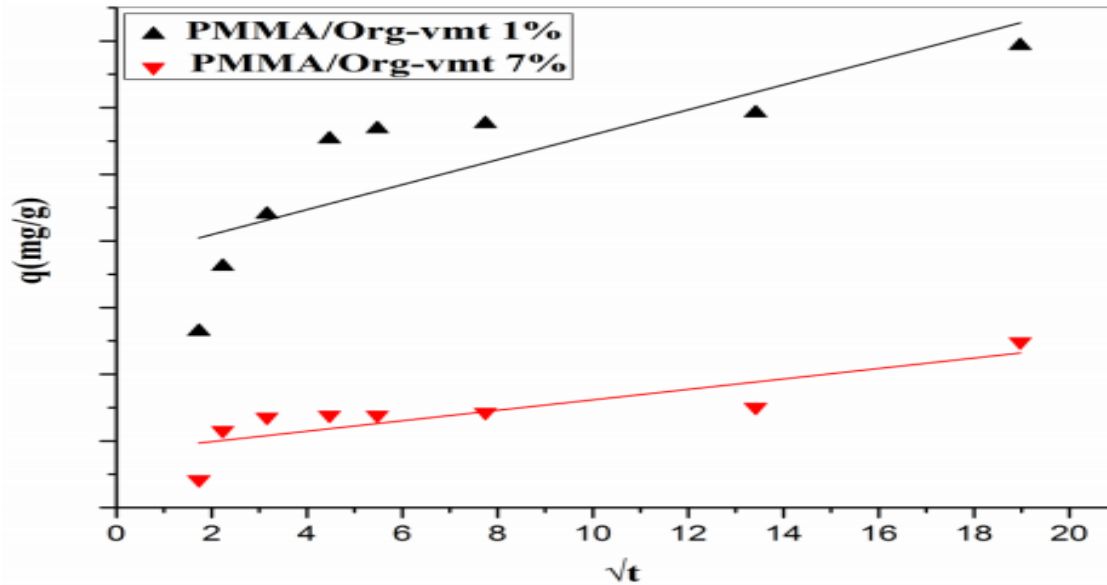


Figure III.26 : Cinétique d'adsorption du colorant AR par les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 et 7%) ; modèle de diffusion intraparticulaire.

Tableau III.11 : Résultats comparatifs de l'application des modèles cinétiques

Modèle	pseudo-premier ordre			
constantes cinétiques	K_1 / min^{-1}	$q_e (\text{Thé}) / \text{mg.g}^{-1}$	$q_e (\text{exp}) / \text{mg.g}^{-1}$	R^2
PMMA/Org-vmt 1%	0.010	3.69	33.93	0.156
PMMA/Org-vmt 7%	0.007	2.31	29.49	-0.019
Modèle	Pseudo second-ordre			
constantes cinétiques	$K_2 / \text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$q_e (\text{Thé}) / \text{mg.g}^{-1}$	$q_e (\text{exp}) / \text{mg.g}^{-1}$	R^2
PMMA/ Org-vmt 1%	0.028	33.82	33.93	0.999
PMMA/ Org-vmt 7%	0.037	29.41	29.49	0.999
Modèle	Intraparticulaire			
constantes cinétiques	$K_{\text{diff}} / \text{mg.g}^{-1}t^{0.5}$	$C / \text{mg.g}^{-1}$	$q_e (\text{exp}) / \text{mg.g}^{-1}$	R^2
PMMA/ Org-vmt 1%	0.18	30.72	33.93	0.605
PMMA/ Org-vmt 7%	0.07	27.83	29.49	0.668

Différents modèles ont été utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption (**Tableau III.11**), parmi lesquels le modèle du pseudo-second ordre s'est révélé le plus pertinent, avec un excellent ajustement aux données expérimentales ($R^2 = 0.9991$). Ce modèle décrit efficacement

le processus d'adsorption sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt, comme le montre la bonne concordance entre les capacités d'adsorption expérimentales (33.93 mg·g⁻¹ à 1 % et 29.49 mg·g⁻¹ à 7 %) et les valeurs théoriques correspondantes (33.82 mg·g⁻¹ et 29.41 mg·g⁻¹).

III.3.7. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption à l'équilibre a été étudié à partir de la relation entre les quantités adsorbées et les concentrations en solution, en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich [33].

L'isotherme **de Langmuir** postule que l'adsorption se déroule en monocouche sur une surface homogène, et il est formulé par l'équation (1) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Kq_m}\right) + \left(\frac{1}{q_m}\right) * C_e \quad (1)$$

q_e (mg·g⁻¹) représente la quantité de colorant AR adsorbée par gramme d'adsorbant, C_e (mg·L⁻¹) correspond à la concentration résiduelle du colorant AR en solution à l'équilibre, K est une constante associée à l'énergie ou à l'enthalpie nette du processus, tandis que q_m (mg·g⁻¹) désigne la capacité maximale d'adsorption, correspondant à une couverture complète en monocouche

L'isotherme **de Freundlich**, utilisée pour caractériser les études d'adsorption sur des surfaces d'adsorbants hétérogènes, est donnée par l'équation (2) :

$$\text{Log}q_e = \text{Log}k_f + \left(\frac{1}{n}\right)\text{Log}C_e \quad (2)$$

K_f et n représentent des constantes liées respectivement à la capacité et à l'intensité d'adsorption. Leur détermination repose sur l'exploitation de la pente et de l'ordonnée à l'origine obtenues à partir du tracé de $\text{Log} q_e$ en fonction de $\text{Log} C_e$.

Le **modèle de Dubinin-Radushkevich**, plus général, ne suppose pas de potentiel de sorption constant. Il permet d'estimer la capacité q_m et l'énergie d'adsorption via la constante β (mol·J⁻¹) et le potentiel de Polanyi ε , donnés par l'équation (3) :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3),$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

Les valeurs de B et q_m sont extraites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 .

Ces équations permettent de mieux comprendre la nature des interactions adsorbant/adsorbat à l'équilibre.

Parmi les trois modèles, l'isotherme de Freundlich s'est avérée la mieux adaptée aux données expérimentales du colorant azoïque AR. Cela est illustré par les coefficients de détermination élevés ($R^2 = 0.995$ pour le nanocomposite à 1 % et $R^2 = 0.91$ pour celui à 7 %), présentés dans la **Figure III.27a** et le **Tableau III.12**.

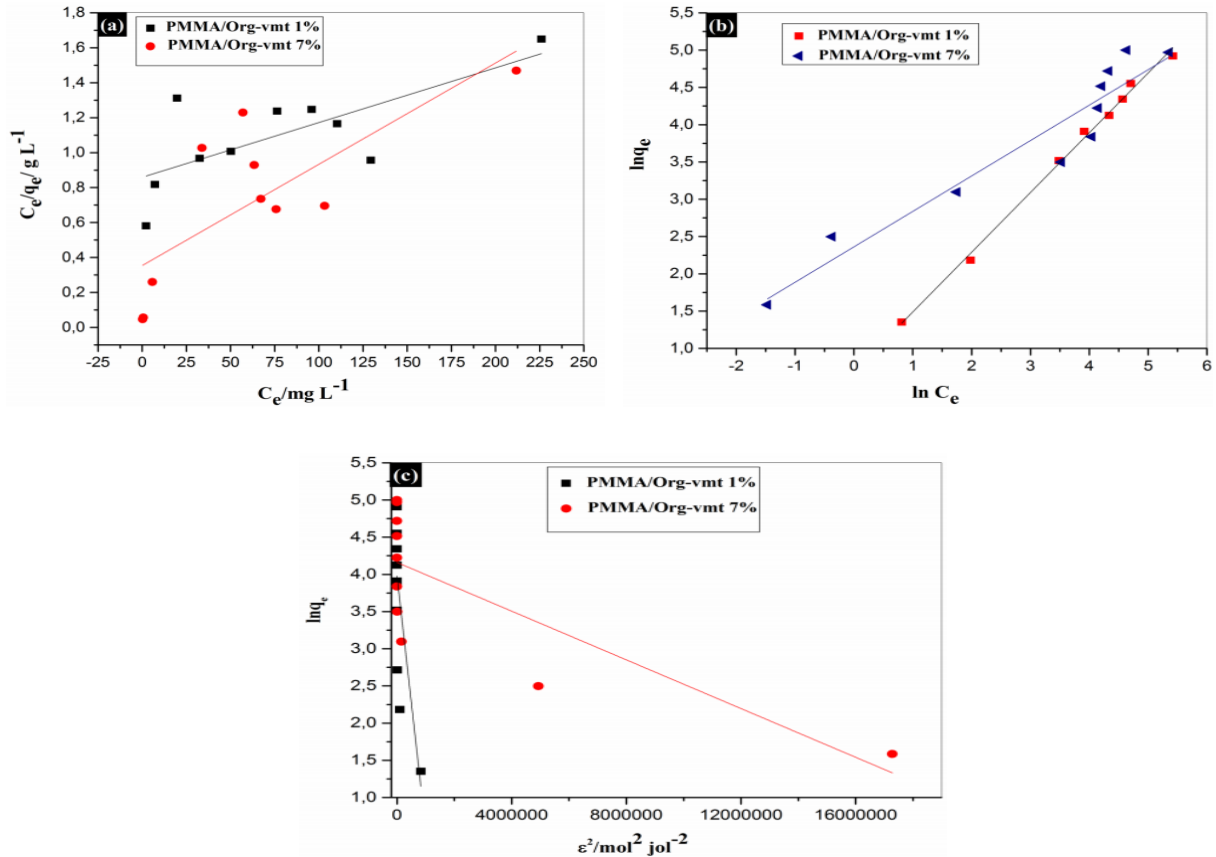


Figure III.27 : Isothermes d'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %) modélisées selon Langmuir (a), Freundlich (b) et D–R (c).

Tableau III.12: Constantes des isothermes d'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt (1 % et 7 %)

	Langmuir			Freundlich			Dubinin–Radushkevich		
	$q_m/\text{mg.g}^{-1}$	$K_L/\text{L.mg}^{-1}$	R^2	K_f	n	R^2	$q_m/\text{mg.g}^{-1}$	$B \cdot 10^{-5}/\text{mol.J}^{-1}$	R^2
1%	333.33	0.003	0.474	1.86	1.24	0.995	10.83	3.4	0.480
7%	200	0.014	0.531	6.41	2.1	0.910	11.30	1.63	0.588

III.3.8. Isothermes d'adsorption du AR sur PMMA/Org-vmt

L'adsorption du colorant azoïque AR sur les nanocomposites PMMA/Org-Vmt (à 1 % et 7 %) a été réalisée en traçant la quantité adsorbée en phase solide (q , $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la concentration résiduelle en phase liquide à l'équilibre (C_e , $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Les isothermes obtenues sont représentées dans la **Figure III.28**.

D'après la forme de la courbe, notamment sa partie inférieure correspondant aux faibles concentrations en solution (solution diluée), l'isotherme obtenue est de type S. Ce type d'isotherme indique un phénomène d'adsorption coopérative.

L'adsorption coopérative survient lorsque les molécules adsorbées interagissent plus fortement entre elles qu'avec l'adsorbant. Dans ce cas, les molécules de colorant AR ont tendance à s'agréger à la surface de l'adsorbant sous l'effet de leurs interactions mutuelles renforcées, favorisant une adsorption progressive en groupe plutôt qu'isolée [68].

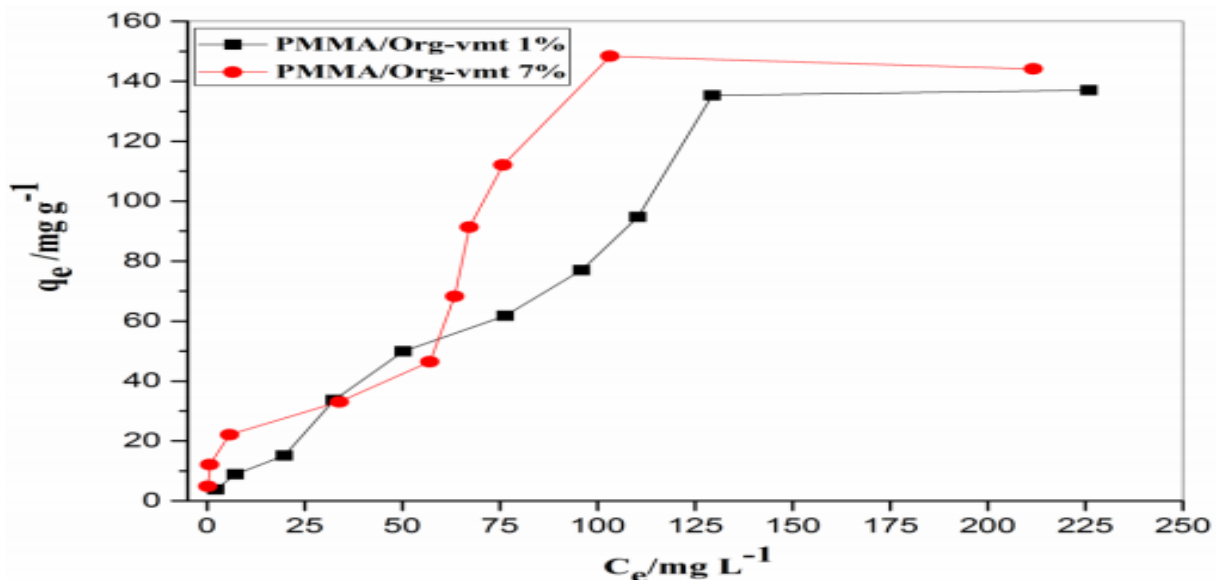


Figure III.28 : Isotherme d'adsorption du colorant AR. Condition :

Masse = 50 mg, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4$.

III.3.9. Étude thermodynamique de l'adsorption du colorant AR

L'analyse thermodynamique est un outil fondamental pour élucider le processus d'adsorption du colorant sur les adsorbants. L'évaluation des variations d'enthalpie (ΔH°), d'entropie (ΔS°) et d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) permet de caractériser les interactions entre l'adsorbant et le colorant, selon la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d = -RT \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right)$$

Où T désigne la température de la suspension adsorbant–adsorbant (kelvins), R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (ΔG°) et K_d représente la constante de distribution.

ΔG° dépend de ΔH° et ΔS° selon la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ$$

Les deux équations précédentes aboutissent à l'équation de van 't Hoff :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

Les paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° ont été extraits des courbes $\ln(K_d)$ tracées en fonction de l'inverse de la température ($1/T$), où la pente correspond à $-\Delta H^\circ/R$ et l'ordonnée à l'origine à $\Delta S^\circ/R$ (**Figure III.30**) [69].

Quatre températures distinctes de 298 K, 308 K, 318 K et 328 K ont été testées, révélant que l'efficacité d'élimination du colorant AR par les nanocomposites PMMA/Org-vmt décroît lorsque la température augmente (**Figure III.29**).

Les valeurs positives de ΔG° à toutes les températures montrent que l'adsorption du colorant AR sur PMMA/Org-vmt à 7 % est non spontanée dans les conditions expérimentales. De plus, l'augmentation de ΔG° avec la température confirme que la chaleur freine le processus, rendant l'adsorption de moins en moins favorable à mesure que la température s'élève.

La valeur négative de ΔH° confirme que le caractère exothermique, ce qui explique pourquoi l'adsorption devient moins efficace à haute température (**Figure III.29**), car l'ajout d'énergie thermique tend à perturber les interactions adsorbant–adsorbant.

ΔS° négatif indique que l'adsorption s'accompagne d'une réduction du désordre. Cela signifie que les molécules de colorant, en se fixant sur la surface du nanocomposite, adoptent une organisation plus ordonnée que lorsqu'elles sont libres en solution. Ce comportement est typique d'une adsorption physique, souvent réversible et dominée par les interactions de type Van der Waals [69].

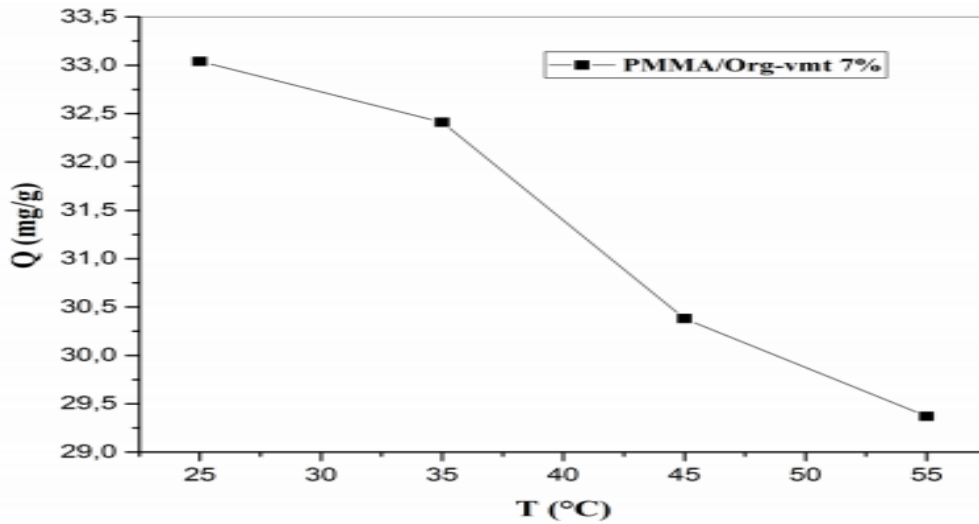


Figure III.29: Variation de l'adsorption du colorant AR sur les nanocomposites PMMA/Org-vmt en fonction de la température. Condition : $C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, Masse = 50 mg, pH = 4.

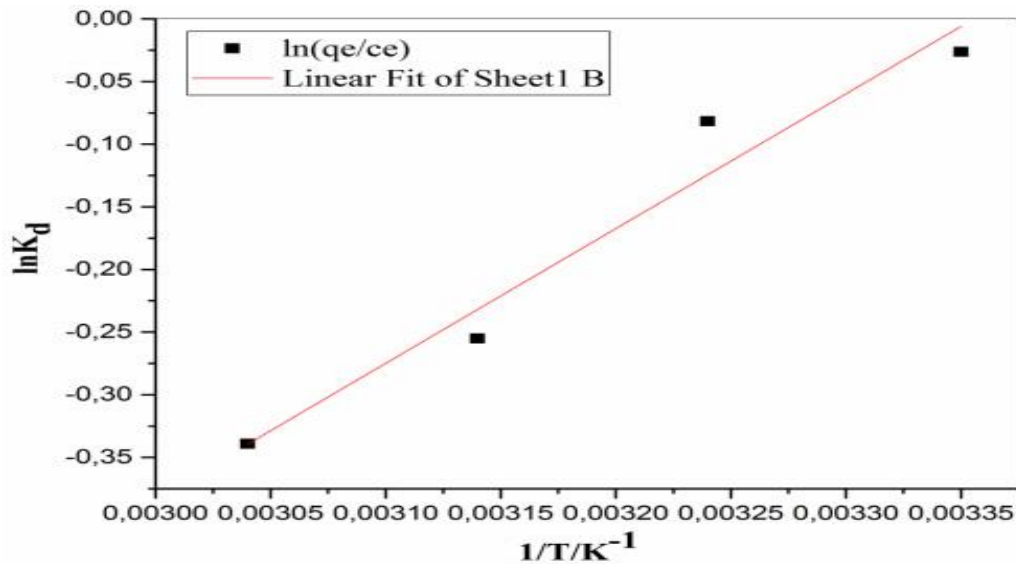


Figure III.30 : Variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$.

Tableau III.13 : Valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° pour l'adsorption du colorant AR sur PMMA/Org-VMT

T/ K		$\Delta G^\circ / \text{J mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{J mol K}^{-1}$
298		65.17	-8.94	-29.95
308		209.42		
318	676.40			
328	927.62			

III.3.10. Réutilisabilité de l'adsorbant nanocomposite

Cinq cycles d'adsorption du colorant azoïque ont été réalisés pour évaluer la stabilité cyclique du nanocomposite PMMA/Org-vmt à 7 %, avec 50 mg de catalyseur, à pH 4, 23 °C, volume de 25 mL, concentration initiale de AR de 100 mg·L⁻¹ et temps de contact de 120 min (**Figure III.31**). Après chaque cycle, les échantillons ont été lavés avec un mélange d'éthanol et d'eau distillée, filtrés, recueillis, puis séchés au four pendant 8h heures à 80 °C. Les résultats de l'étude indiquent que la capacité d'adsorption du nanocomposite est restée quasiment constante durant les trois premiers cycles, avec des taux d'adsorption estimés à 33.04 % pour le premier cycle, 32.37 % pour le deuxième, et 31,36 % pour le troisième cycle, respectivement. Après le troisième cycle, la capacité d'adsorption a chuté de 31.36 % à 16.93 % au quatrième cycle, puis à 14.63 % au cinquième cycle. Cette baisse de la capacité d'adsorption résulte du relargage des molécules d'AR depuis la surface du PMMA/Org-vmt au cours de l'adsorption, ce qui a réduit l'accessibilité aux sites d'adsorption. À mesure que le nombre de cycles d'adsorption et de désorption augmente, l'efficacité, la stabilité et la performance de l'adsorbant diminuent [70].

Malgré une baisse d'efficacité au-delà du troisième cycle, les résultats confirment que le nanocomposite PMMA/Org-VMT présente une bonne stabilité cyclique, et peut être considéré comme un matériau adsorbant réutilisable, robuste et prometteur pour le traitement des polluants aqueux.

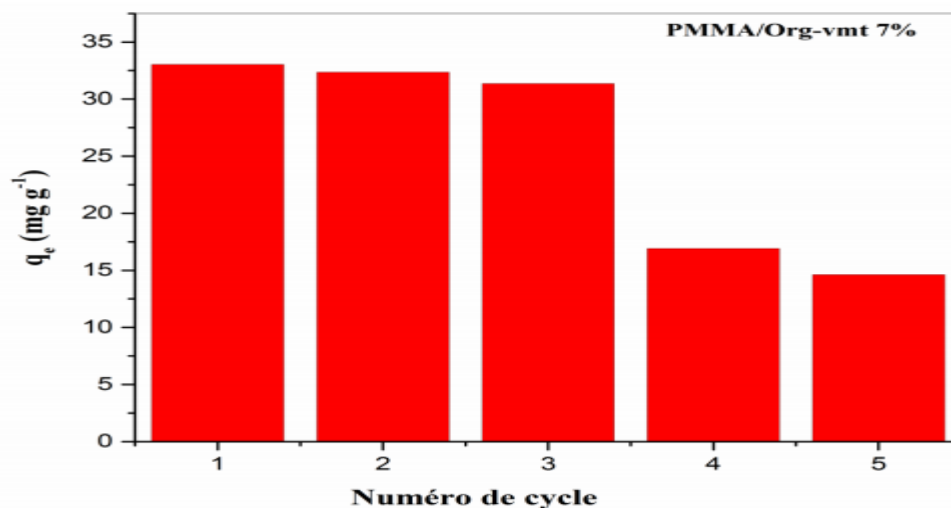


Figure III.31 : Efficacité de réutilisation des nanocomposites pour l'élimination par adsorption du colorant AR. ($C_0 = 100 \text{ mgL}^{-1}$, $V = 25 \text{ mL}$, $\text{Mass} = 50 \text{ mg}$, $T = 25 \text{ °C}$, $\text{pH} = 4$, $t = 2 \text{ h}$)

III.4. Résultats d'application des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs

III.4.1. Photodégradation du colorant Acide rouge (AR) sous irradiation UV

La performance de photodégradation des nanoparticules de ZnO (ZnO-NPs) et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs a été évaluée en dégradant le colorant Acide rouge (AR) dans l'eau sous irradiation UV.

Le pourcentage de dégradation du colorant AR a été calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ de Dégradation} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\% = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} 100\% \quad , \text{ où:}$$

- C_0 et C_t : concentrations du colorant aux instants initial et t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
- A_0 et A_t : absorbances initiale et à temps (t) mesurées par spectrophotométrie UV-Vis.

Les performances de photodégradation ont été étudiées en examinant l'influence de différents paramètres expérimentaux :

- La dose de catalyseur,
- La concentration initiale du colorant AR,
- Le temps d'irradiation (ou temps de contact),
- La capacité de recyclage et de réutilisation des matériaux photocatalytiques.

III.4.1.1. Influence de la dose de catalyseur sur la dégradation du colorant AR

L'influence de la dose de catalyseur sur la dégradation du colorant AR a été évalué pour des quantités comprises entre 0,4 et 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, à pH 7, température 22 °C, $C_0=20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, temps de contact 2 h et volume de 25 mL.

La Figure III.32 illustre une augmentation notable du taux de dégradation du colorant AR en fonction de la dose de catalyseur, puis se stabilise avant de diminuer lentement comme suit :

- **ZnO-NPs purs :**

Le taux de dégradation s'accroît avec l'augmentation de la dose, atteignant un **maximum de 80.55 %** à **2.8 g/L**, puis diminue légèrement.

- **Nanocomposites PMMA/ZnO-NPs :**

Pour **1 %** de **ZnO**, il atteint **50.5 %** à **2 g/L**, puis diminue à **47 %** à 4 g/L.

Pour **7 %** de **ZnO**, le taux atteint **52.45 %** à **2 g/L**, puis diminue à **51.3 %** à 4 g/L.

Ces résultats indiquent que la **dose optimale** est de **2.8 g/L** pour les ZnO-NPs purs, et de **2 g/L** pour les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs à 1 % et 7 %.

L'efficacité de dégradation du colorant AR augmente avec la dose de catalyseur jusqu'à une valeur optimale (2.8 g/L pour ZnO-NPs, 2 g/L pour les PMMA/ZnO-NPs à 1 % et

7 %), au-delà de laquelle elle diminue légèrement. Cette baisse résulte d'une turbidité accrue, limitant à la fois l'accès des UV et la production des radicaux actifs impliqués dans la photodégradation [71].

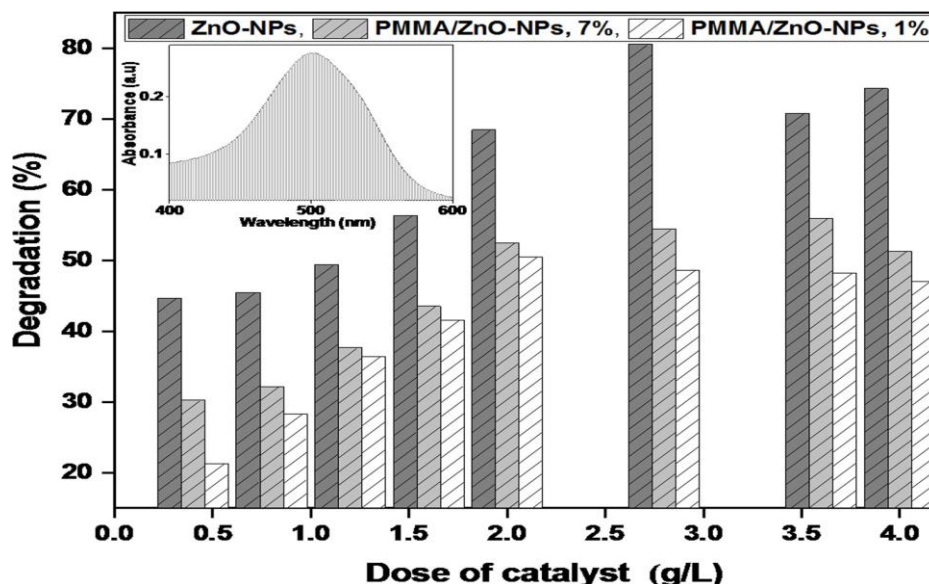


Figure III.32 : Pourcentage de dégradation du colorant AR en fonction de la dose de catalyseur. L'encart montre l'absorbance UV-vis du colorant AR.

III.4.1.2. Influence de la concentration initiale en AR

L'influence de la concentration initiale du colorant AR sur l'efficacité de dégradation a été étudiée en faisant varier cette concentration de 10 à 40 mg/L, dans les conditions suivantes : pH 7, température 22 °C, temps de réaction 2 h, masse de catalyseur 50 mg et volume de solution 25 mL.

Les résultats (**Figure III.33(a), (b), (c)**) montrent une **diminution continue du taux de dégradation** à mesure que la concentration initiale du colorant AR augmente :

- **ZnO-NPs purs** : de **99.9 %** à **67.45 %**
- **PMMA/ZnO-NPs à 7 %** : de **99.9 %** à **63.55 %**
- **PMMA/ZnO-NPs à 1 %** : de **99.9 %** à **60.62 %**

Les observations photocatalytiques de la solution de colorant à différentes concentrations initiales sont présentées avant traitement (**Figure III.33(d), (e), (f)**) et après traitement (**Figure III.33(g), (h), (i)**) pour les échantillons de ZnO-NPs, PMMA/ZnO-NPs 7 % et PMMA/ZnO-NPs 1 %. La diminution observée du taux de dégradation est attribuée à l'intensification de la couleur du mélange de colorant à des concentrations initiales plus élevées, entraînant une opacité accrue et une dispersion de la lumière.

Par conséquent, la pénétration des photons dans le colorant est réduite, ce qui empêche la lumière d'atteindre la surface catalytique, diminue le nombre de sites actifs et, en conséquence, abaisse le taux de dégradation[72]. La dégradation est plus efficace à de faibles concentrations de colorant, en raison d'une surface photocatalytique plus accessible.

Cependant, à des concentrations plus élevées, la génération de radicaux libres $\text{OH}\cdot$ est réduite en raison de l'adsorption des molécules de colorant sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne une baisse de l'efficacité de dégradation[73]. Les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs ont atteint une dégradation de 99.9 % du colorant AR en 120 minutes, surpassant d'autres systèmes ZnO polymères [54][57][47][74][75][76][77][78][79]. Par exemple, ZnO/PANi@PMMA a dégradé 91 % du méthyl orange en 140 minutes [54], tandis que les films ZnO-MoS₂-PMMA ont atteint 75 % de dégradation du RhB en 240 minutes [76]. La performance améliorée des PMMA/ZnO-NPs est probablement due à une dispersion optimale du ZnO et à des interactions fortes entre le ZnO et le PMMA, ce qui en fait un photocatalyseur prometteur pour le traitement des eaux usées.

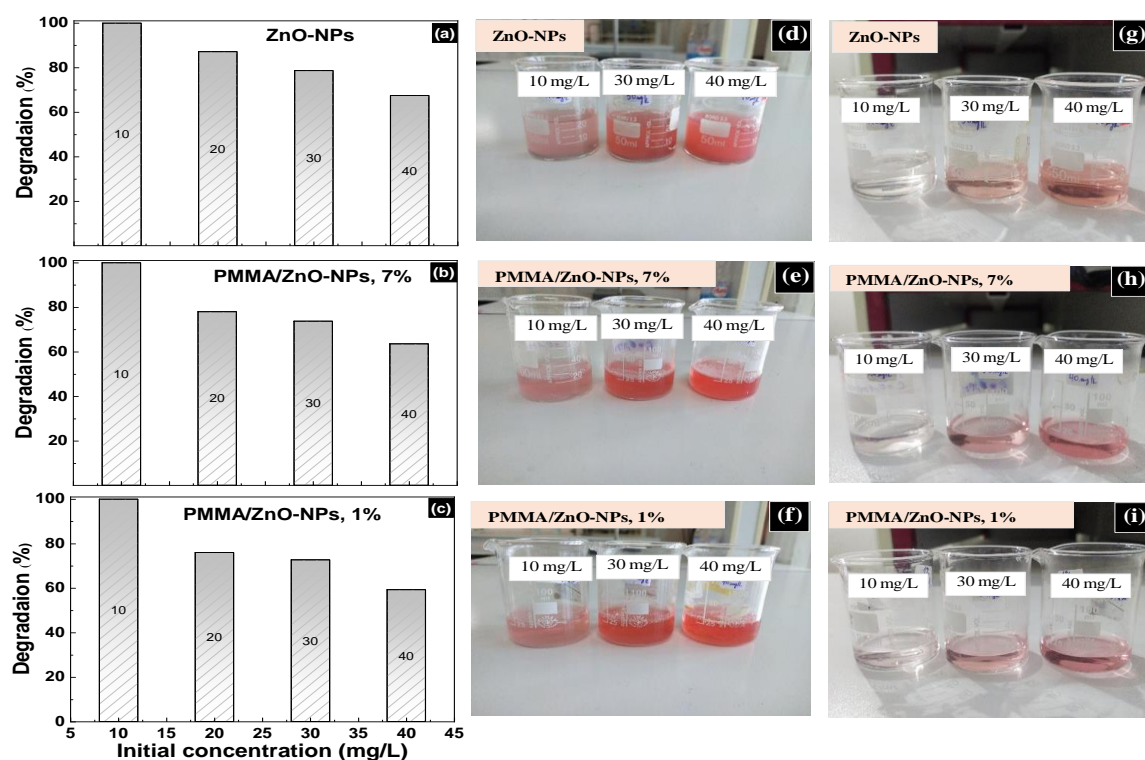


Figure III.33 : Variation de l'efficacité de dégradation du colorant AR en fonction de sa concentration initiale pour (a) ZnO-NPs, (b) PMMA/ZnO-NPs 7 %, et (c) PMMA/ZnO-NPs 1 %. Les observations photocatalytiques de la solution de colorant à différentes concentrations initiales avant traitement sont présentées en (d), (e), (f) et après traitement en (g), (h), (i), respectivement.

Tableau III.14 : Comparaison des performances photocatalytiques de différents nanocomposites polymères à base de ZnO pour la dégradation des colorants organiques

Nanocomposites	colorant	contenu	Volume	Dose de catalyseur	Temps (min)	Degradation (%)	Irradiation
Nos résultats PMMA/ZnO-NPs ZnO-NPs	Rouge acide	10 mg.L ⁻¹	25 ml	2 g.L ⁻¹	120	99.9%	Lampe UV (254 nm)
ZnO dopé à l'azote [74]	NPX	2 mg.L ⁻¹	500 ml	0.35 g.L ⁻¹	180	89%	Rayonnement solaire
ZnO/PANi@PMM A [54]	Orange de méthyle	15 mg.L ⁻¹	100 ml	ZnO/PANi@PMMA	140	91%	Rayonnement solaire
ZnO/PMMA [75]	Bleu de méthylène	1.5 × 10 ⁻⁵ M	2 ml	100 mg	240	~ 60%	Lampe UV (368 nm)
ZnO/PMMA [57]	Bleu de méthylène	10 μM	--	ZnO/PMMA Film mince	100	96%	Rayonnement solaire
ZnO-MoS ₂ -PMMA [76]	Rhodamine B	1.5 × 10 ⁻⁵ M	2 mL	(ZnO-PMMA et ZnO-30 % MoS ₂ -PMMA)	240	~ 55-75%	Lampe LED-UV (365 nm)
ZnO/PMMA [47]	Bleu de méthylène	1.5 × 10 ⁻⁵ M	4 mL	Coulage en solution de ZnO	240	~ 67%	Lampe UV (365 nm)
PAN/ZnO [77]	Bleu de méthylène	10 mg.ml ⁻¹	50 mL	50 mg	60	65%	Lampe au mercure 50 W
ZnO/Polystyrene [78]	Bleu de méthylène	45 mg.L ⁻¹	15 mL	0.1 g	150	42%	Lampe UV (365 nm)
EPS/ZnO [79]	Bleu de méthylène	20 ppm	5 mL	0.014 g	20 h	45%	Lumière UV

III.4.1.3. Influence du temps de contact sur la dégradation

Le rôle du temps de contact dans la dégradation du colorant AR a été étudié dans des conditions contrôlées : pH = 7, température = 22 °C, masse de catalyseur de 50 mg, volume de 25 mL et concentration initiale en AR fixée à 20 mg/L.

Le temps de contact a été varié de 0 à 120 minutes dans des tests photocatalytiques et photolytiques (**Figure III.34**).

Avant irradiation ($t < 0$ min : dans l'obscurité), une faible élimination initiale du colorant a été observée, attribuée à l'adsorption du colorant AR à la surface des ZnO-NPs et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs. À 45 minutes, le pourcentage d'élimination du colorant AR atteint 70.4 % pour le ZnO et 35.3 %, 37.65 %, 36.85 % et 34.6 % pour des teneurs en ZnO de 1 %, 3 %, 5 % et 7 % respectivement, comme le présente la **Figure III.34a**.

Entre 0 et 45 minutes, la dégradation est rapide grâce à la génération intensifiée de radicaux libres issue de l'excitation électronique des catalyseurs, révélant une plus grande disponibilité des sites actifs de surface [74]. Le temps d'irradiation optimal a été déterminé à 45 minutes, ce qui correspond également au taux d'adsorption maximal avant l'équilibre.

Après 45 minutes, aucune augmentation significative de la dégradation n'a été observée, et le nombre de sites d'équilibre est minimisé. Cela implique que la liaison contrôle l'adsorption [80]. Les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs présentent une activité photocatalytique modérée, avec une performance légèrement affectée par la teneur en nanoparticules de ZnO. Notamment, le composite ZnO-NPs/PMMA avec 3 % de ZnO démontre l'efficacité photocatalytique la plus élevée, en accord avec son absorption lumineuse supérieure observée dans les spectres UV-Vis.

D'autre part, pour évaluer la contribution photocatalytique des ZnO-NPs et des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs, une expérience témoin a été réalisée en exposant la solution de colorant AR à la lumière UV (254 nm, 12W) sans photocatalyseur, indiquée comme photolyse dans la **Figure III.34a**. La dégradation photolytique dans ces conditions est minimale, confirmant que l'autodégradation due à l'exposition à la lumière est négligeable.

Les spectres d'absorbance UV-vis sont également présentés comme données représentatives pour la dégradation photolytique (**Figure III.34b**) et la dégradation photocatalytique utilisant des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs avec des teneurs en ZnO-NPs de 1 % (**Figure III.34c**) et 7 % (**Figure III.34d**).

Ces spectres illustrent clairement le processus de dégradation, avec une légère réduction du pic d'absorption caractéristique du colorant AR sous irradiation UV pour la dégradation photolytique, tandis que la dégradation photocatalytique présente une diminution prononcée, confirmant l'efficacité accrue d'élimination du colorant par les nanocomposites ZnO-PMMA.

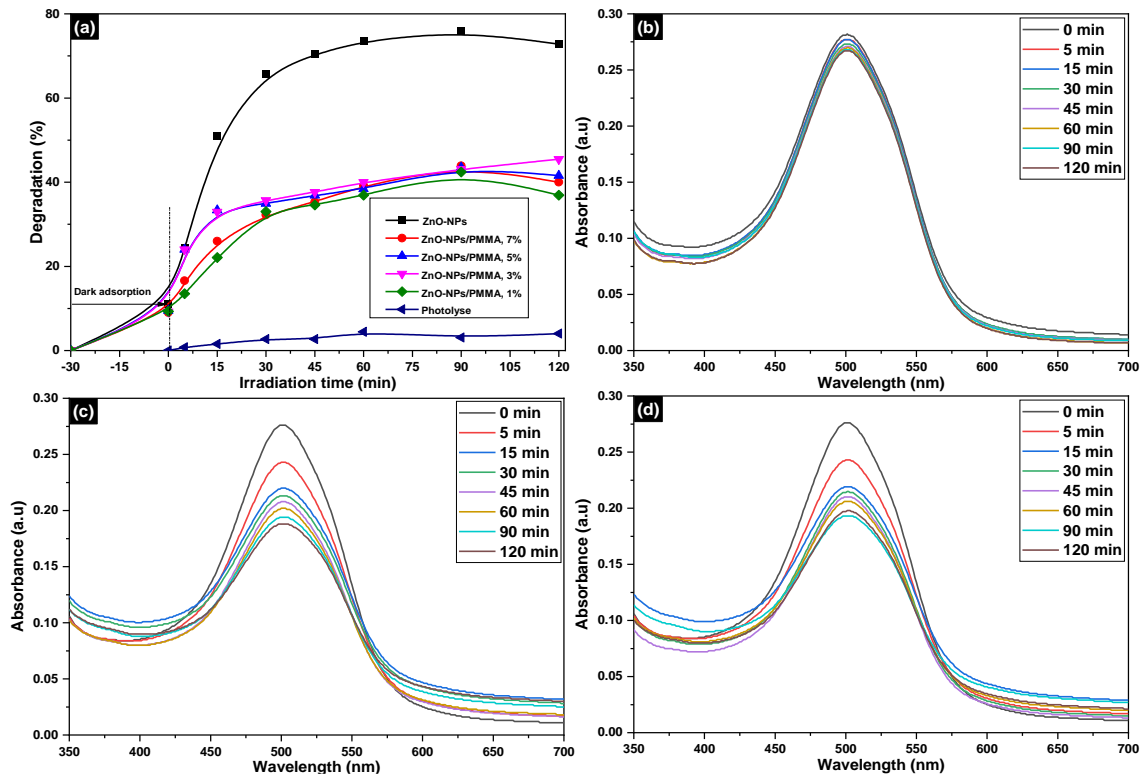


Figure III.34 : (a) Rôle du temps de contact sur l'efficacité de dégradation photocatalytique et photolytique du colorant AR, (b) Absorbance UV-vis pour la dégradation photolytique, et dégradation photocatalytique utilisant des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs avec une teneur en ZnO-NPs de (c) 1 % et (d) 7 %.

III.4.2. Modèles cinétiques de photocatalyse

L'analyse cinétique est importante car elle montre la vitesse à laquelle le colorant AR se dégrade et, par conséquent, le temps nécessaire pour que la réaction se termine.

Le **modèle pseudo-zéro** s'applique lorsque la vitesse de dégradation reste indépendante de la concentration, généralement en raison d'une saturation catalytique ou d'une absorption lumineuse limitée. L'équation de vitesse s'écrit : $C_t = C_0 - k_0 C_t$ où C_t représente la concentration du polluant à l'instant t , C_0 la concentration initiale, et k_0 la constante de vitesse.

Un tracé linéaire de C_t en fonction du temps t confirme un comportement de type pseudo-zéro, la pente de la droite correspondant à $-k_0$ (Figure III.35a) [81].

Selon le **modèle cinétique pseudo-premier** ordre suppose que la vitesse de variation de la concentration du colorant AR est proportionnelle à sa concentration restante au cours du temps, en raison du faible nombre de molécules réactives par rapport au catalyseur [81].

L'équation de vitesse utilisée est : $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_1 t$

où C_0 représente la concentration initiale, C_t la concentration à l'instant t , et k_1 la constante de vitesse apparente d'ordre premier. k_1 est obtenue à partir de la pente du graphe représentant $-\ln(C_t/C_0)$ vs t (Figure III.35b), indiquant la vitesse de dégradation photocatalytique (min^{-1}), avec une valeur plus élevée de k_1 impliquant une réaction plus rapide [50].

Le modèle pseudo-second ordre s'exprime par l'équation :

$$\left(\frac{1}{C_t}\right) - \left(\frac{1}{C_0}\right) = k_2 t$$

ou C_0 , C_t et k_2 représentent respectivement la concentration initiale, la concentration à l'instant t et la constante de vitesse apparente du second ordre.

Le tracé de (t/C_t) en fonction du temps t est linéaire (Figure III.35c), et sa pente permet de déterminer la constante k_2 [81].

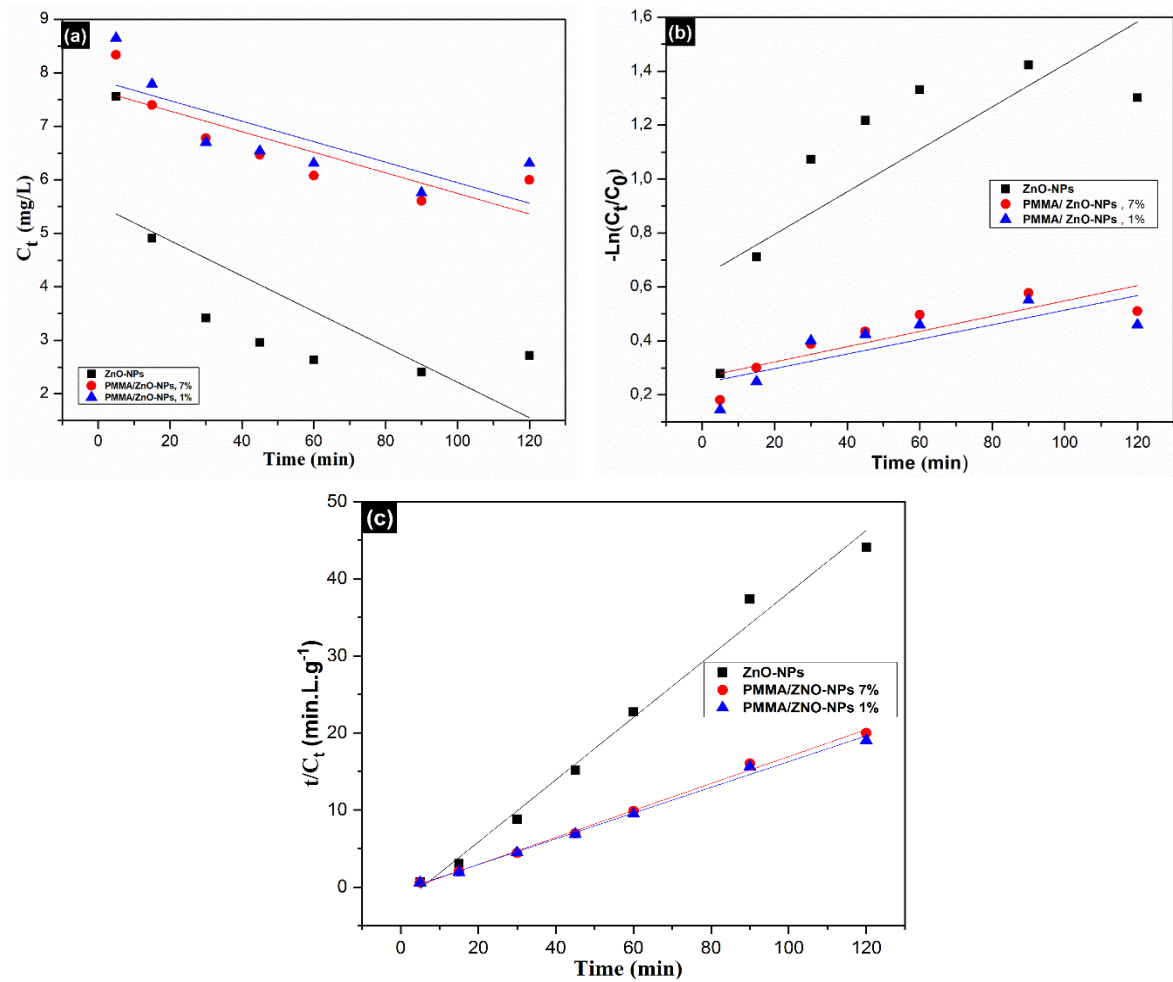


Figure III.35 : Modèles cinétiques pour (a) pseudo-zéro, (b) pseudo-premier ordre, et (c) pseudo-second ordre

Les résultats de modélisation présentés dans le **Tableau III.15** montrent que la cinétique d'adsorption est mieux décrite par le modèle pseudo-second ordre, montrant un coefficient de corrélation élevé ($R^2 \approx 0.99$). En revanche, les modèles pseudo-zéro et pseudo-premier ordre donnent des coefficients de corrélation plus faibles, ce qui les rend moins adaptés à tous les échantillons.

Tableau III.15 : Résultats de la modélisation cinétique pour la dégradation du colorant AR à l'aide de ZnO-NPs et de nanocomposites PMMA/ZnO-NPs.

Échantillon	pseudo-zéro-ordre		pseudo-premier-ordre		pseudo-second-ordre	
	k_0 (mg/L.min)	R^2	k_1 (min ⁻¹)	R^2	k_2 (L/g.min)	R^2
ZnO-NPs	0.033	0.737	0.007	0.789	0.404	0.994
PMMA/ZnO-NPs 1%	0.019	0.846	0.002	0.859	0.166	0.998
PMMA/ZnO-NPs 7%	0.019	0.791	0.002	0.801	0.174	0.997

III.4.3. Stabilité cyclique des photocatalyseurs ZnO-NPs et PMMA/ZnO-NPs

La stabilité cyclique, l'une des propriétés essentielles d'un photocatalyseur, a été évaluée pour les ZnO-NPs ainsi que pour les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs à 1 % et 7 % au cours de quatre cycles successifs de dégradation du colorant AR. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : masse du catalyseur de 70 mg, pH 7, température de 22 °C, volume de la solution de 25 mL, concentration initiale en AR de 20 mg/L, et temps de contact de 120 minutes (**Figure III.36 (a), (b) et (c)**). Après chaque cycle, les échantillons ont été lavés avec un mélange éthanol/eau distillée, filtrés, récupérés, puis séchés dans un four à 40 °C pendant 5 heures.

Les résultats ont montré une atténuation progressive de l'efficacité de dégradation au fil des cycles :

- **ZnO-NPs** : de 80.55 % (1er cycle) à 57.15 % (4 ème cycle),
- **PMMA/ZnO 7 %** : de 54.4 % à 29.05 %,
- **PMMA/ZnO 1 %** : de 48.55 % à 26.35 %.

Comme l'illustre la **Figure III.36**, le ZnO conserve une activité photocatalytique raisonnable au cours des quatre cycles de dégradation du colorant AR. La légère baisse d'efficacité est attribuée à la perte de matière et au photoblanchiment du ZnO, ce qui confirme son potentiel en tant que photocatalyseur robuste et durable pour la dépollution des eaux [82].

La légère augmentation de la concentration en colorant observée entre le troisième et le quatrième cycle pour le ZnO est due au colorant résiduel restant sur la surface du catalyseur lors de sa récupération. Ce résidu exerce un effet cumulatif sur la concentration totale en colorant, expliquant ainsi cette hausse [81].

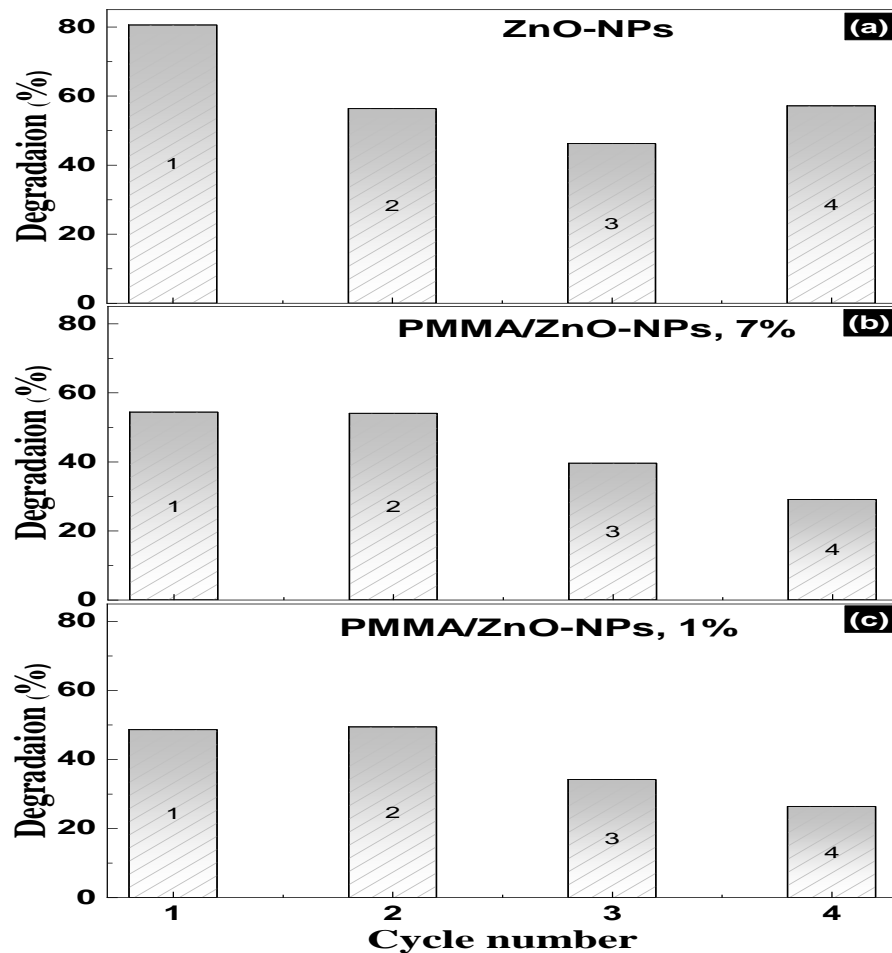


Figure III.36 : Réutilisabilité des échantillons nanocomposites pour la dégradation du colorant AR

III.4.4. Conclusions

Cette étude met en évidence la fabrication de nanocomposites PMMA/ZnO-NPs pour une application potentielle dans la purification photocatalytique de l'eau. Les principaux résultats confirment leur pertinence pour des applications environnementales :

i. Les nanoparticules de ZnO présentent une structure hexagonale de type wurtzite et sont réparties de manière homogène dans la matrice de PMMA.

ii. L'analyse IRTF a révélé une interaction forte entre les ZnO-NPs et le PMMA, mise en évidence par un décalage de la vibration d'élongation C=O, tandis que l'analyse TGA a démontré une stabilité thermique améliorée du PMMA grâce à l'incorporation des ZnO-NPs.

iii. Les ZnO-NPs et les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs ont atteint une efficacité de photodégradation du colorant AR allant jusqu'à 99 % à une concentration de 10 mg/L en 45 minutes.

iv. Les tests photocatalytiques sur le colorant AR ont permis d'identifier une dose optimale de ZnO de 2.8 g/L pour les ZnO-NPs purs et de 2 g/L pour les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs à 1 % et 7 %, avec un temps d'irradiation idéal de 45 minutes. Avec l'accroissement de la concentration en colorant, l'efficacité de dégradation se réduit.

v. Les nanocomposites PMMA/ZnO-NPs ont montré d'excellentes performances de re-photodégradation, ce qui en fait des photocatalyseurs efficaces, économiques et réutilisables pour les colorants azoïques.

vi. Les résultats confirment le potentiel des nanocomposites PMMA/ZnO-NPs comme solution durable pour la dépollution de l'eau contenant des colorants industriels.

Bibliographies

- [1] J. Feng, M. Liu, W. Mo, and X. Su, "Heating temperature effect on the hygroscopicity of expanded vermiculite," *Ceramics International*, vol. 47, no. 18, pp. 25373–25380, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.05.259.
- [2] A. Melouki, S. Terchi, and D. Ouali, "Grafting of 3 mercaptopropyl triethoxysilane onto dodecylammonium intercalated Algerian montmorillonite ; characterizations and application for synthesis of polystyrene / organoclay hybrid material by radical polymerization," vol. 11, pp. 10–18, 2021.
- [3] D. S. Moraes, E. M. S. Rodrigues, C. N. Lamarão, G. T. Marques, and A. F. S. Rente, "New sodium activated vermiculite process. Testing on Cu²⁺ removal from tailing dam waters," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 366, pp. 34–38, 2019, doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.086.
- [4] O. Długosz and M. Banach, "Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 258, no. 2017, pp. 295–309, 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2018.03.041.
- [5] S. Mao, T. Shen, T. Han, F. Ding, Q. Zhao, and M. Gao, "Adsorption and co-adsorption of chlorophenols and Cr(VI) by functional organo-vermiculite: Experiment and theoretical calculation," *Separation and Purification Technology*, vol. 277, no. August, p. 119638, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119638.
- [6] F. Ding, M. Gao, T. Shen, H. Zeng, and Y. Xiang, "Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability," *Chemical Engineering Journal*, vol. 349, pp. 388–396, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.05.095.
- [7] R. R. De Chimie, S. Terchi, N. Ladjal, and K. Bachari, "ADSORPTION PERFORMANCE OF ANIONIC TEXTILE DYE (NYLOSAN RED N-2RBL)

- ONTO RAW , SODIC AND FRACTIONATED SODIC INORGANIC CLAY MATERIAL,” 2020, doi: 10.33224/rrch.2020.65.10.02.
- [8] A. Melouki, S. Terchi, D. Ouali, and A. Bounab, “Preparation of new copolymer (polystyrene / TMSPM grafted on DDA - fractionated algerian montmorillonite) hybrid organoclay by radical copolymerization : structural study , thermal stability and hydrophobicity area,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no. 0123456789, 2021, doi: 10.1007/s10973-021-10935-8.
- [9] M. Tuchowska, M. Wołowicz, A. Solińska, A. Kościelniak, and T. Bajda, “Organo-modified vermiculite: Preparation, characterization, and sorption of arsenic compounds,” *Minerals*, vol. 9, no. 8, Aug. 2019, doi: 10.3390/min9080483.
- [10] W. Lv *et al.*, “A novel NH₂-rich polymer/graphene oxide/organo-vermiculite adsorbent for the efficient removal of azo dyes,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 341, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117308.
- [11] G. Lagaly, “<Solidsi22-43.Pdf>,” vol. 22, pp. 43–51, 1986.
- [12] G. Lagaly, “Characterization of clays by organic compounds,” *Clay Minerals*, vol. 16, no. 1, pp. 1–21, 1981, doi: 10.1180/claymin.1981.016.1.01.
- [13] L. Wang, X. Wang, Z. Chen, and P. Ma, “Effect of doubly organo-modified vermiculite on the properties of vermiculite/polystyrene nanocomposites,” *Applied Clay Science*, vol. 75–76, pp. 74–81, May 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.03.005.
- [14] W. F. Jaynes and S. A. Boyd, “Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays,” *Soil Science Society of America Journal*, vol. 55, no. 1, pp. 43–48, 1991, doi: 10.2136/sssaj1991.03615995005500010007x.
- [15] N. Ladjal, B. Zidelkheir, and S. Terchi, “Influence of octadecylammonium, N,N-dimethylhexadecylammonium, and 1-hexadecyltrimethylammonium chloride upon the fractionated montmorillonite: Thermal stability,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 134, no. 2, pp. 881–888, 2018, doi: 10.1007/s10973-018-7237-4.
- [16] J. J. Benítez, M. A. San-Miguel, S. Domínguez-Meister, J. A. Heredia-Guerrero, and M. Salmeron, “Structure and chemical state of octadecylamine self-assembled monolayers on mica,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 40, pp. 19716–19723, Oct. 2011, doi: 10.1021/jp203871g.
- [17] M. Sun *et al.*, “Hydrophobic octadecylamine-polyphenol film coated slow released urea via one-step spraying co-deposition,” *Polymer Testing*, vol. 91, no. July, p. 106831, 2020, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.106831.
- [18] X. Cao, S. Wu, L. Yang, J. Cui, C. Wang, and A. Li, “Novel composite phase change materials based on hollow carbon nanospheres supporting fatty amines with high light-to-thermal transition efficiency,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 225, no. March, 2021, doi: 10.1016/j.solmat.2021.111035.
- [19] M. Yu, M. Gao, T. Shen, and J. Wang, “Organo-vermiculites modified by low-dosage Gemini surfactants with different spacers for adsorption toward p-nitrophenol,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 553, pp. 601–611, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.095.
- [20] W. Zang, M. Gao, T. Shen, F. Ding, and J. Wang, “Facile modification of homoionic-

- vermiculites by a gemini surfactant: Comparative adsorption exemplified by methyl orange,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 533, pp. 99–108, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.08.005.
- [21] S. Dultz, J. H. An, and B. Riebe, “Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties,” *Applied Clay Science*, vol. 67–68, pp. 125–133, 2012, doi: 10.1016/j.clay.2012.05.004.
- [22] S. Holešová *et al.*, “Antibacterial efficiency of vermiculite/chlorhexidine nanocomposites and results of the in vivo test of harmlessness of vermiculite,” *Materials Science and Engineering C*, vol. 42, pp. 466–473, 2014, doi: 10.1016/j.msec.2014.05.054.
- [23] Y. Ji *et al.*, “Single and simultaneous adsorption of methyl orange and p-chlorophenol on organo-vermiculites modified by an asymmetric gemini surfactant,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 580, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123740.
- [24] B. Zidelkheir and M. Abdelgoad, “EFFECT OF SURFACTANT AGENT UPON THE STRUCTURE OF MONTMORILLONITE X-ray diffraction and thermal analysis,” vol. 94, pp. 181–187, 2008.
- [25] R. Guégan, “Organoclay applications and limits in the environment,” *Comptes Rendus Chimie*, vol. 22, no. 2–3, pp. 132–141, 2019, doi: 10.1016/j.crci.2018.09.004.
- [26] S. Liu *et al.*, “Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics,” *Applied Clay Science*, vol. 137, pp. 160–167, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.clay.2016.12.002.
- [27] C. Keawkumay, K. Jarukumjorn, J. Wittayakun, and N. Suppakarn, “Influences of surfactant content and type on physical properties of natural rubber/organoclay nanocomposites,” *Journal of Polymer Research*, vol. 19, no. 7, Jul. 2012, doi: 10.1007/s10965-012-9917-2.
- [28] M. I. Mohammed *et al.*, “Enhancing the structural, optical, electrical, properties and photocatalytic applications of ZnO/PMMA nanocomposite membranes: towards multifunctional membranes,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 33, no. 4, pp. 1977–2002, 2022, doi: 10.1007/s10854-021-07402-3.
- [29] A. K. Khaleel and L. K. Abbas, “Synthesis and characterization of PVDF/PMMA/ZnO hybrid nanocomposite thin films for humidity sensor application,” *Optik*, vol. 272, no. November 2022, p. 170288, 2023, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.170288.
- [30] M. J. Fernández, M. D. Fernández, and I. Aranburu, “Poly(l-lactic acid)/organically modified vermiculite nanocomposites prepared by melt compounding: Effect of clay modification on microstructure and thermal properties,” *European Polymer Journal*, vol. 49, no. 6, pp. 1257–1267, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.02.031.
- [31] G. Moradi, M. Monazzam, A. Ershad-Langroudi, H. Parsimeher, and S. T. Keshavarz, “Organoclay nanoparticles interaction in PU:PMMA IPN foams: Relationship between the cellular structure and damping-acoustical properties,” *Applied Acoustics*, vol. 164, p. 107295, 2020, doi: 10.1016/j.apacoust.2020.107295.
- [32] S. Fu, Z. Sun, P. Huang, Y. Li, and N. Hu, “Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review,” *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 2–30,

- 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.006.
- [33] S. Terchi, S. Hamrit, N. Ladjal, K. Bachari, and H. Ben Rhaiem, “Synthesize of exfoliated poly-methylmethacrylate/organomontmorillonite nanocomposites by in situ polymerization: structural study, thermal properties and application for removal of azo dye pollutant,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, no. 0123456789, 2024, doi: 10.1007/s10973-023-12810-0.
- [34] D. E. Abulyazied and A. Ene, “An investigative study on the progress of nanoclay-reinforced polymers: Preparation, properties, and applications: A review,” *Polymers*, vol. 13, no. 24, 2021, doi: 10.3390/polym13244401.
- [35] M. Valášková, G. Simha Martynková, V. Matějka, K. Barabaszová, E. Plevová, and D. Měřinská, “Organovermiculite nanofillers in polypropylene,” *Applied Clay Science*, vol. 43, no. 1, pp. 108–112, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.clay.2008.07.017.
- [36] S. Dey and A. K. Kar, “Effect of acceptor concentration in the FRET controlled photoluminescence of PMMA-ZnO nanocomposite for the application of PLED device,” *Optics and Laser Technology*, vol. 136, no. November 2020, p. 106811, 2021, doi: 10.1016/j.optlastec.2020.106811.
- [37] G. Soni, N. Gouttam, and V. Joshi, “Synthesis and comparisons of Optical and Gamma Radiation shielding properties for ZnO and SiO₂ nanoparticles in PMMA nanocomposites thin films,” *Optik*, vol. 259, no. March, 2022, doi: 10.1016/j.ijleo.2022.168884.
- [38] P. Maji, R. B. Choudhary, and M. Majhi, “Structural, electrical and optical properties of silane-modified ZnO reinforced PMMA matrix and its catalytic activities,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 456, pp. 40–48, 2017, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.10.039.
- [39] M. Kumar, S. Arun, P. Upadhyaya, and G. Pugazhenthii, “Properties of PMMA/clay nanocomposites prepared using various compatibilizers,” *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, vol. 10, no. 1, 2015, doi: 10.1186/s40712-015-0035-x.
- [40] M. Samlíková, S. Holešová, M. Hundáková, E. Pazdziora, Ľ. Jankovič, and M. Valášková, “Preparation of antibacterial chlorhexidine/vermiculite and release study,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 159, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.minpro.2016.12.002.
- [41] M. S. Cetin, O. Toprakci, O. S. Taskin, A. Aksu, and H. A. K. Toprakci, “Expanded vermiculite-filled flexible polymer composites,” *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 54, no. 1, pp. 145–168, 2022, doi: 10.1177/00952443211029038.
- [42] M. J. Fernández, M. D. Fernández, and I. Aranburu, “Effect of clay surface modification and organoclay purity on microstructure and thermal properties of poly(l-lactic acid)/vermiculite nanocomposites,” *Applied Clay Science*, vol. 80–81, pp. 372–381, 2013, doi: 10.1016/j.clay.2013.06.034.
- [43] R. M. S. Júnior, T. A. De Oliveira, L. M. Araque, T. S. Alves, L. H. De Carvalho, and R. Barbosa, “Thermal behavior of biodegradable bionanocomposites: Influence of bentonite and vermiculite clays,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, no. 3, pp. 3234–3243, 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.05.011.

- [44] H. Baniasadi, J. Trifol, A. Ranta, and J. Seppälä, “Exfoliated clay nanocomposites of renewable long-chain aliphatic polyamide through in-situ polymerization,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 211, 2021, doi: 10.1016/j.compositesb.2021.108655.
- [45] J. Loste, J. M. Lopez-Cuesta, L. Billon, H. Garay, and M. Save, “Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties,” *Progress in Polymer Science*, vol. 89, pp. 133–158, 2019, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003.
- [46] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of Image Analysis HHS Public Access,” *Nat Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012.
- [47] A. Di Mauro *et al.*, “Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 118, p. 105214, 2020, doi: 10.1016/j.mssp.2020.105214.
- [48] R. Y. Hong, J. Z. Qian, and J. X. Cao, “Synthesis and characterization of PMMA grafted ZnO nanoparticles,” *Powder Technology*, vol. 163, no. 3, pp. 160–168, 2006, doi: 10.1016/j.powtec.2006.01.015.
- [49] M. K. Poddar, S. Sharma, and V. S. Moholkar, “Investigations in two-step ultrasonic synthesis of PMMA/ZnO nanocomposites by in-situ emulsion polymerization,” *Polymer*, vol. 99, pp. 453–469, 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.07.052.
- [50] M. T. Islam, A. Dominguez, B. Alvarado-Tenorio, R. A. Bernal, M. O. Montes, and J. C. Noveron, “Sucrose-Mediated Fast Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 4, pp. 6560–6572, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00023.
- [51] M. I. Mohammed, “Dielectric dispersion and relaxations in (PMMA/PVDF)/ZnO nanocomposites,” *Polymer Bulletin*, vol. 79, no. 4, pp. 2443–2459, 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03606-z.
- [52] F. Yousefi, S. B. Mousavi, S. Z. Heris, and S. Naghash-Hamed, “UV-shielding properties of a cost-effective hybrid PMMA-based thin film coatings using TiO₂ and ZnO nanoparticles: a comprehensive evaluation,” *Scientific Reports*, vol. 13, no. 1, pp. 1–19, 2023, doi: 10.1038/s41598-023-34120-z.
- [53] H. M. Alghamdi and A. Rajeh, “Study of the photoluminescence, optical, thermal, and electrical parameters of the Cs/PVP blend/zinc oxide nanorods films for energy storage devices,” *Polymer Testing*, vol. 124, no. June, p. 108093, 2023, doi: 10.1016/j.polymertesting.2023.108093.
- [54] G. Verma, S. Singhal, and A. Gupta, “Nature inspired Ficus Religiosa leaf mesh coated with antibacterial ZnO/PANi@PMMA nanocomposite for separation and water purification,” *Catalysis Communications*, vol. 185, no. November, p. 106806, 2023, doi: 10.1016/j.catcom.2023.106806.
- [55] A. Youssef, I. El-Nagar, A. El-Torky, and A. E. F. A. El-Hakim, “Preparation and characterization of PMMA nanocomposites based on ZnO-NPs for antibacterial packaging applications,” *Proceedings of the World Congress on New Technologies*, vol. 0, pp. 1–13, 2019, doi: 10.11159/icnfa19.105.
- [56] M. Khan *et al.*, “Synthesis at the nanoscale of ZnO into poly(methyl methacrylate) and

- its characterization,” *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 117, no. 3, pp. 1085–1093, 2014, doi: 10.1007/s00339-014-8554-5.
- [57] S. Kaliramna, S. S. Dhayal, and N. Kumar, “Structural and optical studies of ZnO doped PMMA thin film and its photocatalytic and antibacterial activities,” *Optical Materials*, vol. 133, no. September, p. 112891, 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112891.
- [58] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 8, pp. 1232–1261, 2013, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003.
- [59] S. P. Singh, S. K. Sharma, and D. Y. Kim, “Carrier mechanism of ZnO nanoparticles-embedded PMMA nanocomposite organic bistable memory device,” *Solid State Sciences*, vol. 99, p. 106046, 2020, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106046.
- [60] R. Balen *et al.*, “Structural, thermal, optical properties and cytotoxicity of PMMA/ZnO fibers and films: Potential application in tissue engineering,” *Applied Surface Science*, vol. 385, pp. 257–267, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.05.122.
- [61] R. Amari *et al.*, “Coprecipitation synthesis of transition metal (Al, Mn, Cu, Ag) doped zinc oxide nanopowders: characterization, photocatalytic test, and comparison study,” *Journal of the Australian Ceramic Society*, no. 0123456789, 2023, doi: 10.1007/s41779-023-00969-6.
- [62] C. W. Cui, C. Yang, J. Bao, X. J. Huang, X. F. Zeng, and J. F. Chen, *Monodispersed ZnO Nanoparticle-Poly(methyl methacrylate) Composites with Visible Transparency for Ultraviolet Shielding Applications*, vol. 3, no. 9. 2020. doi: 10.1021/acsanm.0c01723.
- [63] M. Hamzaoui, B. Bestani, N. Benderdouche, and ..., “Adsorption of Nylosan Red onto Grapes Cores-based Activated carbon,” *International Journal ...*, no. July, 2020, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/profile/Bestani-Benaouda/publication/342918572_Adsorption_of_Nylosan_Red_onto_Grapes_Cores-based_Activated_Carbon/links/5f0f09ce92851c1eff11ed80/Adsorption-of-Nylosan-Red-onto-Grapes-Cores-based-Activated-Carbon.pdf
- [64] C. Debamita, N. Rampal, J. P. Gautham, and P. Vairavel, “Process optimization, isotherm, kinetics, and thermodynamic studies for removal of remazol brilliant blue-r dye from contaminated water using adsorption on guava leaf powder,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 185, pp. 318–343, 2020, doi: 10.5004/dwt.2020.25395.
- [65] U. Kamran, H. N. Bhatti, S. Noreen, M. A. Tahir, and S. J. Park, “Chemically modified sugarcane bagasse-based biocomposites for efficient removal of acid red 1 dye: Kinetics, isotherms, thermodynamics, and desorption studies,” *Chemosphere*, vol. 291, no. P2, p. 132796, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132796.
- [66] M. A. Abdel-Fadeel, N. S. Aljohani, S. R. Al-Mhyawi, R. F. Halawani, E. H. Aljuhani, and M. A. Salam, “A simple method for removal of toxic dyes such as Brilliant Green and Acid Red from the aquatic environment using Halloysite nanoclay,” *Journal of Saudi Chemical Society*, vol. 26, no. 3, p. 101475, 2022, doi: 10.1016/j.jscs.2022.101475.
- [67] R. Mrosso, A. C. Mecha, and J. Kiplagat, “Performance evaluation of calcined eggshell

- waste (Sorbent) for biogas upgrading: Adsorption isotherms, adsorption kinetics, and fixed bed studies,” *Environmental Challenges*, vol. 16, no. May, p. 100961, 2024, doi: 10.1016/j.envc.2024.100961.
- [68] M. B. and T. L. Meryem BOUTALAKA, Youness MOUKHLISS, Yassine KOUBI, El Alaouy Moulay Ahfid, Salma ELBAHI1, Hamid MAGHAT, “RHAZES : Green and Applied Chemistry Adsorption Types : Short Review,” vol. 13, no. September, pp. 43–51, 2021, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/356218164_2D-QSAD_study_of_the_antitumor_activity_of_naphthoquinone_derivatives_against_cancer_cell_line_T47D_breast_ductal_carcinoma
- [69] I. Chouaybi, E. M. Moujahid, and M. Bettach, “From waste to clean water: Effective removal of Acid Red 97 dye using green synthesized hydrocalumite from phosphogypsum and aluminum foils,” *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 158, no. P2, p. 111653, 2023, doi: 10.1016/j.inoche.2023.111653.
- [70] L. S. Mustapha, S. O. Kolade, S. O. Durosinmi, I. S. Tan, S. Y. Lau, and K. S. Obayomi, “Anthill clay activated *Ocimum gratissimum* extract for effective adsorption of methylene blue and chromium (VI) ion from wastewater: Insights into the adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanisms,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 67, no. August, p. 106286, 2024, doi: 10.1016/j.jwpe.2024.106286.
- [71] M. Rani and U. Shanker, “Sun-light driven rapid photocatalytic degradation of methylene blue by poly(methyl methacrylate)/metal oxide nanocomposites,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 559, pp. 136–147, 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.09.040.
- [72] B. Shahmoradi *et al.*, “Synthesis and characterization of barium-doped TiO₂ nanocrystals for photocatalytic degradation of acid red 18 under solar irradiation,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 88, pp. 200–206, 2017, doi: 10.5004/dwt.2017.21424.
- [73] C. Sekaran, B. Dhandapani, T. Alagesan, and G. Balaji, “Enhanced photocatalytic degradation kinetics of azo-dyes by novel Ni²⁺ and Ag²⁺ doped ZnO nanocatalysts,” *Applied Surface Science Advances*, vol. 12, no. July, pp. 0–5, 2022, doi: 10.1016/j.apsadv.2022.100333.
- [74] G. Hemanathan, S. Karthikeyan, and R. Kathirvel, “Comparative study on solar photocatalytic degradation of naproxen using nitrogen doped ZnO and nitrogen doped TiO₂: Kinetics and Intermediates analysis,” *Desalination and Water Treatment*, vol. 320, no. December 2023, p. 100675, 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100675.
- [75] A. Di Mauro *et al.*, “Novel synthesis of ZnO/PMMA nanocomposites for photocatalytic applications,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. December 2016, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1038/srep40895.
- [76] M. Zimbone *et al.*, “ZnO – MoS₂ -PMMA polymeric nanocomposites : A harmless material for water treatment,” vol. 36, no. October 2023, 2024.
- [77] J. Zhu *et al.*, “Immobilization of ZnO/polyaniline heterojunction on electrospun polyacrylonitrile nanofibers and enhanced photocatalytic activity,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 214, pp. 507–515, 2018, doi:

- 10.1016/j.matchemphys.2018.04.053.
- [78] I. Altin and M. Sökmen, “Buoyant Photocatalyst Based on ZnO Immobilized on Polystyrene Beads for Pollutants Treatment,” *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 43, no. 7, pp. 1025–1030, 2015, doi: 10.1002/clen.201400303.
- [79] Y. A. Rezeki *et al.*, “Fabrication of Nanofiber Membranes from Waste-Expanded Polystyrene (EPS) Combined with Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO NPs) and its Photocatalytic Activity,” *Trends in Sciences*, vol. 21, no. 11, pp. 1–12, 2024, doi: 10.48048/tis.2024.8329.
- [80] G. Mulatu Mamo and S. Yadeta Ejeta, “Copper Oxide-Nickel oxide nanocomposites synthesized via *Allium cepa* peel extract for photocatalytic degradation of methylene blue,” *Results in Chemistry*, vol. 11, no. June, p. 101801, 2024, doi: 10.1016/j.rechem.2024.101801.
- [81] N. Hokonya, C. Mahamadi, N. Mukaratirwa-Muchanyereyi, T. Gutu, and C. Zvinowanda, “Green synthesis of P – ZrO₂CeO₂ZnO nanoparticles using leaf extracts of *Flacourtia indica* and their application for the photocatalytic degradation of a model toxic dye, Congo red,” *Heliyon*, vol. 8, no. 8, p. e10277, 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e10277.
- [82] K. A. Sultana *et al.*, “Sustainable synthesis of zinc oxide nanoparticles for photocatalytic degradation of organic pollutant and generation of hydroxyl radical,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 307, p. 112931, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.112931.

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale

Cette thèse s'est intéressée à la conception et à l'analyse de deux types de matériaux hybrides (nanocomposites) basés sur le polymère PMMA. Ces matériaux ont été modifiés soit par l'incorporation d'argiles organo-modifiées (organovermiculites), soit par l'ajout de nanoparticules de ZnO, dans le but de les exploiter pour le traitement des eaux polluées par les colorants provenant de l'industrie textile de Tindal (M'Sila).

Nanocomposites PMMA/Organovermiculite :

La modification de la vermiculite par des surfactants (ODA) a permis d'augmenter son espacement interlamellaire et son hydrophobicité, favorisant ainsi une meilleure dispersion dans la matrice polymère. Les analyses (DRX, IRTF, MEB, ATG) ont confirmé une structure intercalée/exfoliée, une bonne stabilité thermique et une morphologie homogène.

Les tests d'adsorption du colorant de textile ont montré une efficacité élevée (jusqu'à 148,4 mg/g), avec une cinétique suivant un modèle pseudo-second ordre, suggérant une adsorption chimioslective. L'analyse des isothermes a montré une bonne adéquation avec l'isotherme de Freundlich, caractéristique d'un processus d'adsorption multimoléculaire se produisant sur une surface énergétiquement hétérogène.

Nanocomposites PMMA/ZnO-NPs :

Les nanoparticules de ZnO, de structure wurtzite, ont été bien dispersées dans la matrice PMMA, comme le confirment les analyses DRX et MEB.

Les propriétés photocatalytiques ont été optimisées, avec une dégradation atteignant 99,9 % du colorant sous irradiation UV, suivant une cinétique pseudo-second ordre.

L'influence des conditions expérimentales (dose de catalyseur, concentration du colorant, temps d'irradiation) a été étudié, révélant une efficacité maximale pour une charge en ZnO de 2 g/L et une durée d'exposition de 45 minutes.

La stabilité cyclique des nanocomposites a été démontrée sur plusieurs cycles, bien qu'une légère diminution d'activité ait été observée en raison de la désactivation partielle des sites actifs.

Conclusion Générale et Perspectives

Perspectives et Recommandations

Pour améliorer ces matériaux et élargir leurs applications, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

1. Optimisation des Matériaux :

- **Fonctionnalisation des argiles** : Utiliser des surfactants plus efficaces ou des argiles hybrides pour améliorer l'adsorption.
- **Dopage des ZnO** : Incorporer des métaux (Ag, Cu) ou des non-métaux (N, S) pour augmenter l'activité photocatalytique sous lumière visible.

2. Applications Industrielles :

- **Développement de membranes composites** : pour une filtration couplée à une dégradation photocatalytique.
- **Utilisation en traitement continu (réacteurs à lit fixe ou flux continu)** : pour une application à grande échelle.

3. Études Complémentaires :

- **Analyse des sous-produits de dégradation** pour évaluer la minéralisation complète des colorants.
- **Tests sur des effluents réels (eaux industrielles)** : pour valider l'efficacité dans des conditions complexes.

En conclusion, ces travaux ouvrent des perspectives prometteuses pour l'utilisation de nanocomposites polymères/argile ou polymères/ZnO dans l'élimination des colorants présents dans les eaux usées, combinant haute performance, stabilité et potentiel de réutilisation. Les futures recherches devraient se concentrer sur l'amélioration de leur durabilité et leur intégration dans des systèmes de traitement industriels.