



## Adsorption des ions orthophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) par le polypyrrole et la polyaniline (Adsorption of orthophosphate ions by two conducting polymers: polypyrrole and polyaniline)

M. Aït Haki, M. Bazzaoui, H. Kabli, M. Elamine, H. Eljazouli, A. Albourine

Equipe de Chimie de Coordination, Laboratoire Matériaux et Environnement, Faculté des sciences,  
Université Ibnou Zohr, B.P : 8106 Agadir, Maroc.

Received 19 Feb 2013; Revised 10 May 2013; Accepted 10 May 2013

\* Author for correspondence: E-mail: [albourine@yahoo.fr](mailto:albourine@yahoo.fr), Tel: (212)528220957 /Fax: (212)528220100

### Abstract

The study of the adsorption of ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  by polypyrrole (PPY) and polyaniline (PANI) requires the preliminary synthesis of the two adsorbents by reaction of oxidation on the monomers. The examination of the adsorption is carried out by taking account of various parameters (masse of the support/volume of the solution of ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ratio, time of contact, pH of the medium, temperature). Ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  are adsorbed according to the model of Langmuir for the PPY; the increase in the active sites plays a very significant role on the level of the retention. And it is adsorbed according to the model of Freundlich for the PANI. Moreover, the pH and the temperature do not seem to have of notorious effect on adsorption of ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  for the two adsorbents.

*Key words:* adsorption, Extraction, Isotherms, Polyaniline, aniline, Polypyrrole, pyrrole, Orthophosphate.

### Résumé

L'étude de l'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  par le polypyrrole (PPY) et la polyaniline (PANI) nécessite la synthèse préalable des deux adsorbants par une réaction d'oxydation sur les monomères. L'examen de l'adsorption est réalisé en tenant compte de différents paramètres (rapport masses du support/volume de la solution d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . temps de contact, pH du milieu, température). Les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  s'adsorbent selon le modèle de Langmuir pour le PPY, l'augmentation des sites actifs joue un rôle très important au niveau de la rétention. Et il s'adsorbe selon le modèle de Freundlich pour la PANI. En outre, Le pH et la température ne semblent pas avoir d'effet notable sur l'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  pour les deux adsorbants.

*Mots-clés :* Adsorption, Extraction, Isothermes, Polyaniline, Polypyrrole, Orthophosphate.

### 1. Introduction.

Les phosphates comptent parmi les substances les plus utilisées en agriculture grâce à leurs propriétés fertilisantes. Les teneurs en ions phosphate dans les eaux des régions côtières marocaines sont très faibles à l'exception des eaux de la région de Massa au sud du Maroc [1].

L'utilisation incontrôlée et inadéquate de ces substances sous forme de pesticides (organophosphorés) ou fertilisantes (engrais PNK) conduit à une pollution accrue de l'environnement [2]. En effet, un excès d'ions phosphate et nitrate provoque l'eutrophisation de l'eau induisant la modification et la dégradation des milieux aquatiques. Cette pollution, à l'heure actuelle, suscite une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Cette situation a conduit de nombreux pays à faire appliquer des législations de plus en plus sévères. De nombreuses techniques ont été proposées pour l'élimination de ces ions [3-7]. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Unnithan et coll. ont réalisé une étude de l'adsorption sur la sciure de bois chimiquement modifiée pour l'extraction des ions phosphate en solutions aqueuses et dans les eaux résiduaires de l'industrie des engrais [8].

C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à l'extraction des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  par deux polymères synthétiques le polypyrrole et la polyaniline. Ces différents polymères sont obtenus par oxydation chimique ou électrochimique des monomères : pyrrole et aniline [9-13]

## 2. Matériel et Méthodes.

### 2.1. Réactifs.

Les monomères (aniline (99% ; FACKO CHEMICAL), pyrrole (99% ; ALDRICH)) utilisés doivent être distillés avant la polymérisation. Les oxydants (persulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (99% ; FLUKA)), chlorure ferrique ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99% ; ACROS), l'acide chlorhydrique (HCl (37%, SIGMA –ALDRICH)) sont des produits commerciaux.

Préparation de la solution mère d'ions orthophosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) : On dissout 50 mg d'hydrogénophosphate de sodium ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (99% ; RIEDEL DE HAËN)) dans 1 litre d'eau distillée.

### 2.2. Méthode d'analyse.

L'analyse des échantillons est réalisée avant et après adsorption par spectrophotométrie UV-visible (Spectrophotomètre modèle -2300UV) à la longueur d'onde d'absorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (709,5 nm).

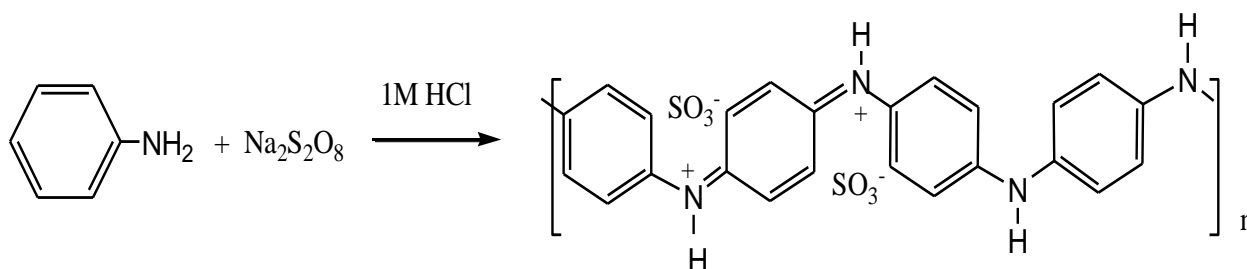
Il est nécessaire de réaliser une droite d'étalonnage grâce à une série de solutions étalons obtenues en diluant la solution mère d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

## 3. Résultats et discussion.

### 3.1. Synthèse de la polyaniline et du polypyrrole.

#### Synthèse de la polyaniline :

L'oxydation de l'aniline par le persulfate en milieu chlorhydrique est réalisée selon la réaction suivante (Fig.1) :

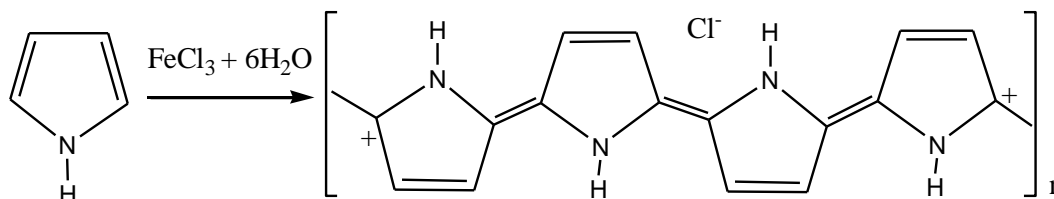


**Figure 1 :** Réaction de polymérisation simplifiée de l'aniline par voie chimique.

La synthèse chimique de la polyaniline est effectuée en ajoutant, goutte à goutte et sous agitation magnétique, 0,015 mole de persulfate de sodium à une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1M) contenant 0,02 mole d'aniline selon le rapport molaire (monomère/oxydant) = (1,5/1) [14]. Le mélange est enfin agité pendant 2 heures. Le milieu réactionnel initialement bleu-vert, évolue vers une pâte de couleur verte foncée. Le polymère ainsi obtenu est, ensuite, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol et enfin, séché à l'étuve à une température de 65 °C.

#### Synthèse du polypyrrole :

L'oxydation du pyrrole par le chlorure ferrique s'effectue selon la réaction suivante :



**Figure 2 :** Réaction de polymérisation simplifiée du pyrrole par voie chimique [15].

Lorsque le mélange entre le pyrrole et l'eau est réalisé, on ajoute graduellement une solution aqueuse contenant le sel  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de manière à obtenir un rapport molaire (monomère/oxydant) (0,5/1) [16]. Le mélange est enfin agité pendant 2 heures. Le polypyrrole obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée et à l'éthanol puis séché à l'étuve à une température de 65°C.

### 3.2. Extraction des ions $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ sur le PPY et la PANI.

#### 3.2.1. Etude cinétique.

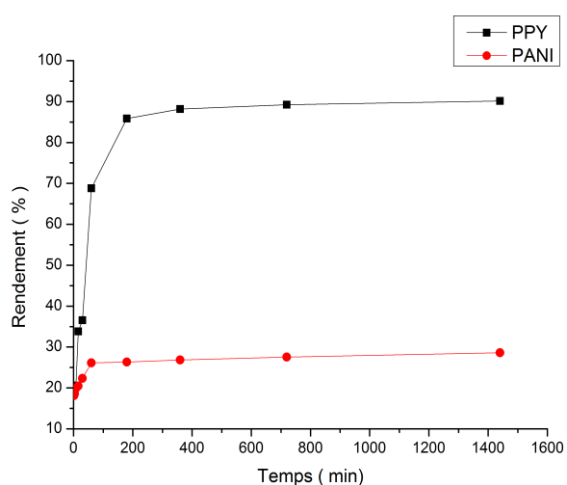
L'étude cinétique de l'adsorption permet de déterminer le temps de contact adsorbat-adsorbant nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Les essais d'extraction, en fonction du temps, sont réalisés sur 40 ml de

solution de  $H_2PO_4^-$  de concentration  $C_0= 50$  mg/L. La masse du support utilisée est égale à 0,15 g et le pH de la solution est égal à 4,7. Les mélanges polymère-dihydrogénophosphate sont maintenus sous agitation magnétique à température ambiante pendant des intervalles de temps variables.

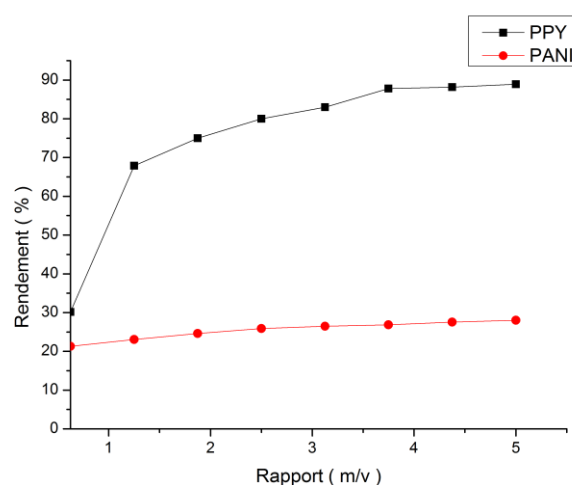
Les résultats d'adsorption pour les deux supports permettent de constater que la vitesse de fixation des ions  $H_2PO_4^-$  sur le PPY et la PANI est rapide au début de la courbe jusqu'à un temps optimum de 180 min (figure 3). Au-delà de ce temps on observe un palier correspondant à une stabilité du rendement d'extraction des ions  $H_2PO_4^-$ .

### 3.2.2. Effet du rapport R (masse du support/volume de la solution).

Cette étude consiste à déterminer le rapport R (m/v) minimal qui conduirait à un taux d'élimination maximum des ions  $H_2PO_4^-$ . Elle est réalisée en faisant varier la masse du support tout en gardant le volume de la solution constant (40 ml). Le temps d'agitation est 3 heures à température ambiante. Ainsi, la Figure 4 fait apparaître l'évolution du rendement d'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  en fonction du rapport R. On remarque que le rendement augmente pour atteindre un palier de 90 % pour le PPY de 27% pour la PANI pour une valeur de  $R = 3,75$  g/l.



**Figure 3 :** Effet du temps sur l'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  par le PPY et par la PANI :  $R=3,75$  g/l,  $C_0= 50$  mg/l,  $pH= 4,7$  et  $T= 25^\circ C$ .



**Figure 4 :** Effet du rapport sur l'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  par le PPY et par la PANI :  $C_0= 50$  mg/l,  $pH= 4,7$  et  $T= 25^\circ C$ .

### 3.2.3. Effet du pH de la solution.

L'influence du pH sur le rendement d'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  par la PANI et le PPY est examinée en faisant varier le pH entre 2 et 10, tout en gardant les autres facteurs constants (figure 5). L'analyse de cette figure permet de déduire que la variation de pH n'a pas d'influence significative sur le rendement d'extraction.

### 3.2.4. Effet de la température.

Afin de déterminer la température optimale qui nous permet d'avoir une meilleure adsorption, les essais ont été effectués à différentes températures ( $25^\circ C$ ,  $30^\circ C$ ,  $35^\circ C$ ,  $40^\circ C$ ,  $45^\circ C$  et  $50^\circ C$ ), les autres paramètres étant fixés comme précédemment (figure 6). Nous constatons que la variation de la température n'a pratiquement aucune influence sur le rendement d'adsorption.

### 3.2.5. Isothermes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$  sur le PPY et la PANI ont été déterminées pour différents modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin et Généralisée :

$$\text{Langmuir} \quad : \quad \frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad [17] \quad (1)$$

$$\text{Freundlich} \quad : \quad \ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad [18] \quad (2)$$

$$\text{Temkin} \quad : \quad Q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad [19,20] \quad (3)$$

Généralisé : 
$$\ln\left(\frac{Q_m}{Q_e} - 1\right) = \ln K - n_b \ln C_e \quad [21,22] \quad (4)$$

$K_L$  : Constante liante de Langmuir ;  
 $C_e$  : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre d'adsorption en mg/l ;  
 $Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g ;  
 $Q_m$  : Quantité maximale adsorbée en mg/g ;  
 $K_f, n$  : Constantes empiriques de Freundlich ;  
 $K_{T,B}$  : Constantes de Temkin ;  
 $K$  : Constante de saturation ;  
 $n_b$  : Constante de liaison de coordination ;  
 $r_L$  : Facteur de séparation.

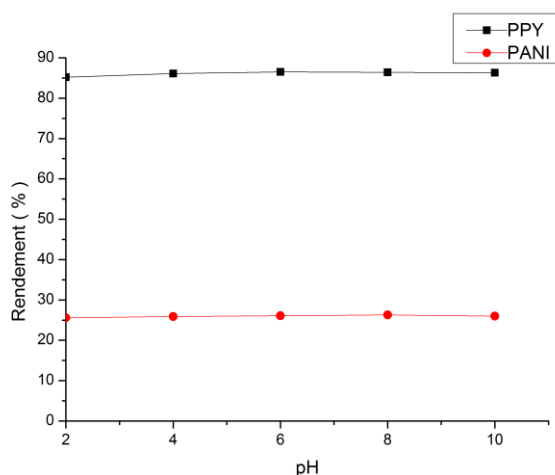


Figure 5 : Effet de pH sur l'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  par le PPY et par la PANI :  $R=3,75$  g/l,  $C_0=50$  mg/l et  $T=25^\circ C$ .

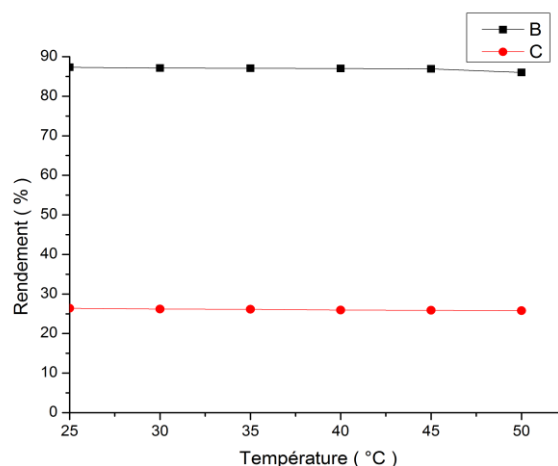


Figure 6 : Effet de température sur l'extraction des ions  $H_2PO_4^-$  par le PPY et par la PANI :  $R=3,75$  g/l,  $C_0=50$  mg/l et  $pH=4,7$ .

Sur les figures 7, 8, 9 et 10, nous avons représenté les transformées linéaires des équations correspondant aux quatre isothermes. Les valeurs des paramètres des différentes isothermes et du coefficient de corrélation sont consignées dans le tableau 1.

Au regard de ces résultats, l'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante pour la modélisation de l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$  sur le PPY, alors que pour l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$  sur la PANI c'est le modèle de l'isotherme de Freundlich qui est le mieux adapté.

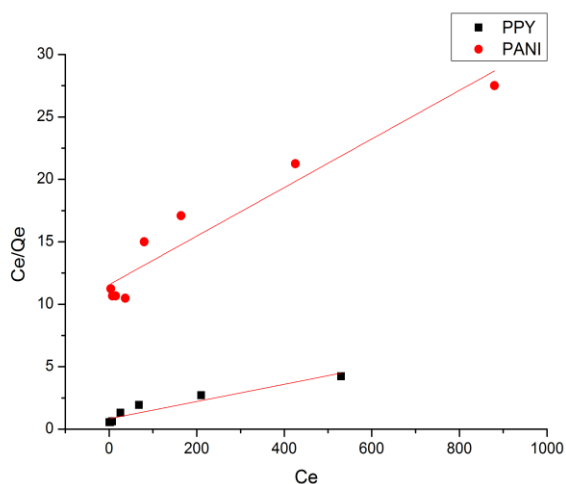


Figure 7 : Forme linéaire du modèle de Langmuir de l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$

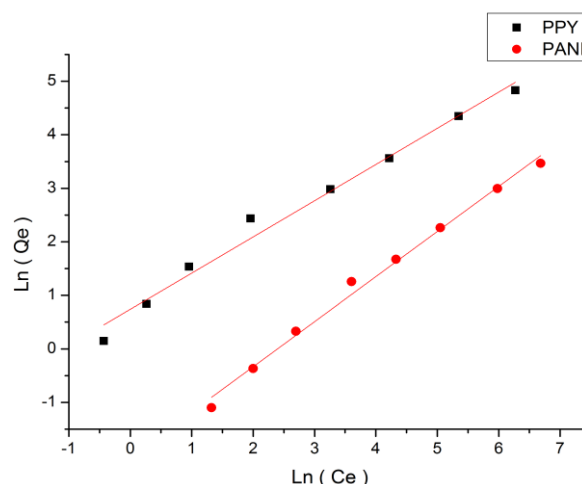
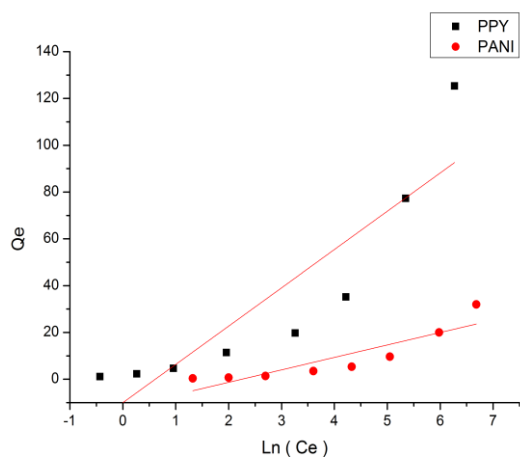
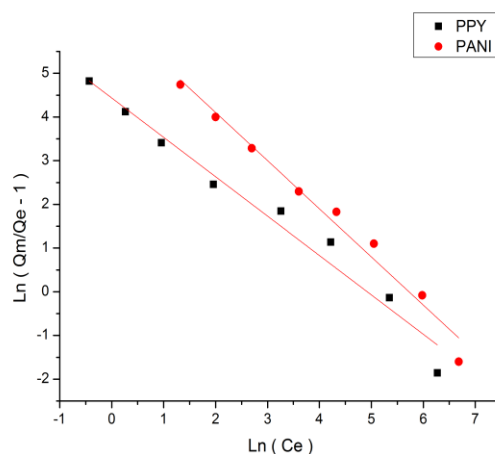


Figure 8 : Forme linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$



**Figure 9 :** Forme linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$



**Figure 10 :** Forme linéaire du modèle Généralisés de l'adsorption des ions  $H_2PO_4^-$

**Tableau 1 :** Constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, et Généralisée ainsi que le facteur de séparation à l'adsorption d'  $H_2PO_4^-$

isotherme	Constantes	Type d'adsorbant	
		PPY	PANI
Langmuir	Qm	28,81	14,38
	$K_L$ ( L/mg)	0,0405	0,0047
	$R^2$	0,992	0,946
	$r_L$	0,0377-0,8074	0,2524-0,9730
Freundlich	$K_f$	2,57	0,1716
	n	2,3998	1,5042
	$R^2$	0,891	0,996
Temkin	B	4,0935	2,2104
	$K_T$ ( L/mg)	1,4533	0,1232
	$R^2$	0,930	0,886
Généralisée	K ( L/mg)	19,0735	160,4047
	$n_b$	1,0888	0,9406
	$R^2$	0,781	0,983

### Conclusion

Pour décrire les phénomènes d'adsorption en régime statique, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur l'adsorption des ions orthophosphate sur deux supports : le polypyrrole et la polyaniline, préalablement synthétisés à partir des monomères, en milieu chlorhydrique, par oxydation chimique.

L'étude cinétique des ions orthophosphate sur les polymères PPY et PANI, montre que le temps d'équilibre ne dépasse pas 3 heures. D'après les résultats obtenus, le modèle de Langmuir permet une meilleure description du processus d'adsorption des ions orthophosphate sur le PPY, mettant en évidence un seul type de sites d'adsorption [23]. En revanche, on constate que le modèle de Freundlich est le mieux adapté pour l'adsorption des ces ions sur la PANI ; ce qui suppose un phénomène d'adsorption hétérogène [24]. Le facteur de séparation  $r_L$  a une valeur comprise entre 0,0377 et 0,8074 pour le PPY et entre 0,2524 et 0,9730 pour la PANI. Or, selon Hall [25] une valeur de  $r_L$  comprise entre 0 et 1 signifie que les conditions sont favorables pour l'adsorption.

En ce qui concerne le pH, notre étude montre que celui-ci n'a pas d'influence significative sur la rétention des ions orthophosphate par le PPY et la PANI. On peut donc conclure que les deux formes  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ , qui prédominent respectivement dans les domaines de pH compris entre (2,1 et 7,2) et (7,2 et 12,4), s'adsorbent de manière analogue.

Enfin, les essais d'adsorption sur le PPY présentent un meilleur rendement (90%) que les essais d'adsorption sur la PANI (27%) contrairement à ce qui est observé pour l'adsorption de divers polluants (chrome(VI), salicylate de sodium, rouge congo, indigo carmine) sur les mêmes supports [26,27] où la PANI présente des rendements

meilleurs par rapport au PPY. Une étude du potentiel zêta [28] des deux supports, permettant une estimation de la charge de surface, est nécessaire pour mieux comprendre l'origine de la différence de comportement du PPY et de la PANI vis-à-vis des ions orthophosphate.

### Références.

1. Touyer A., *Thèse de troisième cycle, Université Ibn Zohr Agadir* (1997).
2. Touyer A., Qourzal S., Tamimi M., Assabbane A., Ait ichou Y., *La Tribune de l'eau* 56(626) (2003) 33-41.
3. Anirudham T.S., Novelise B.F, Manohar D.M., *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 2740-2745.
4. Karaca S., Gurses A., Ejder M., Acikyildiz M., *J. Hazard. Mater.* 128 (2006) 273-279.
5. Zhao D., Sengupta A.K., *Water Res*, 32 (1998) 1613-1625.
6. Cengeloglu Y., Tor A., Ersoz M., Arslan G., *Sep. Purify. Technol.* 51 (2006) 374-378.
7. Kapoor A., Viraraghavan T., *Biores. Technol.* 61 (1997) 221-227
8. Unnithan M.R., Vinod V.P., Anirudhan T.S., *J. Appl. Polym. Sci* 84 (2002) 2541-2553.
9. Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F., *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1-15.
10. Kwon C.W., *These de l'Université Bordeaux 1* (2002).
11. Lei J., Cai Z., Martin C.R., *Synth. Met.* 46 (1992) 53-69.
12. Shen Y., Wan M., *Synth. Met.* 96 (1998) 127-132.
13. Toshima N., Ihata O., *Synth. Met.* 79 (1996) 165-172.
14. MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F., Epstein A.J, *Synth. Met.* 285 (1997) 17-19.
15. François B., *GFP* (1993) 987-135.
16. Omastova M., Trchova M., Kovarova J., Stejskal J., *Synth. Met.* 138 (2003) 447-455.
17. Langmuir I., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403.
18. Freundlich H.M.F., *Z.Physc.Chem.* 57 (1906) 385-470.
19. Kim Y., Kim C., Choi I., Rengraj S., Yi J., *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 924-931.
20. Temkin M.J., Pyzhev V. *Acta Physicochim. URSS.* 12 (1940) 217-225.
21. Kargi, Ozmihci S., *Enzyme Microb.Technol.* 35 (2004) 267-271.
22. Crini G., Peindry H.N., *Dyes and Pigments* 70 (2006) 204-211.
23. Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y. *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) (2013) 239-250.
24. Doke K.M., Chavan A., Nalawade R., Khan E.M., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (3) (2013) 374-383.
25. Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T., *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 5 (1966) 212-223.
26. Chafai H., *Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr Agadir* (2013).
27. Chafai H., Lotfi H., Bazzaoui M., Albourine A., *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2) (2013) 285-292.
28. Bouras O. *Thèse de Doctorat, Université de Limoges* (2003).

(2013) ; <http://www.jmaterenvirosnci.com>