



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MÉMOIRE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

Mlle LIAZID Abdellia

Sur le thème

Copolymère styrène sulfonates dans la clarification des eaux usées

Soutenue publiquement le 25 juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^f BENABADJI Ismet	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mr MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
M MANSRI Asma	Maitre de conférences B	Université de Tlemcen	Encadreuse
Mr BOURAS Brahim	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Co-encadreur

*Laboratoire Matériaux et Structures (LMS)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remercîments

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organique à l'Université de Abou Bekr-Belkaid Tlemcen, sous la direction du professeur **Mr.MANSRI ALI**, Je lui remercie pour m'avoir accepté et accueilli dans le master de Chimie macromoléculaire et qu'il m'a donné des conseils et l'aide aux cours de réalisation de mon travail.*

*Je remercie mon encadreuse **Mme .ASMA MANSRI** maître de conférence B et mon co-encadreur **Mr. Brahim BOURAS** maître de conférence A pour ses assistances permanente, ses disponibilité et ses accompagnement dans la réalisation expérimentale de ce travail,*

*Mes sincères remerciements vont également à Mr. MANSRI ALI pour l'honneur qu'il me fait en acceptant d'examiner ce travail et de participer à ce jury, aussi je remercie **Mr Kamel Ismet BENABADJI** maître de conférence A pour avoir accepté de présider les jurys de ce mémoire de master.et je remercie tous les professeurs de spécialité de **chimie macromoléculaire**.*

Je remercie tous les doctorants HANANE, NOUSSAIBA, WASSILA, AHMED, TAYEB pour qu'ils me laide et me donne des conseils, aussi je remercie mes chère amis SALIMA,HANAN,ZINEB, FERIEL, FATIMA, SANAA, LEILA, FOUZIYA, ET ALI pour leurs bonnes humeurs et leurs soutiens pendant ces deux ans et d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments, et c'est une belle année avec vous.et sans j'oublie je remercie l'ingénieure de laboratoire LAEPO, M.SOUHILA pour son soutient tout le long de mon travaille avec beaucoup de patience.

...Bref, un grand merci à tous

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A Ma chère mère qui m'a beaucoup d'encouragé et qui est présente toujours dans
mon cœur.*

A Mon cher père qui m'a beaucoup soutenu et me donne toujours l'espoir.

A Mes chères sœurs ZAHRA, HADJER, MARIA.

A toute ma famille.

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Partie1 : Rappel sur le polystyrène sulfonâtes et cellulose.....	4
1.1.1. Introduction.....	4
1.1.2. Définition de polystyrène sulfonâtes (PSS)	4
1.1.2.1. Les applications de polystyrène sulfonâtes.....	5
1.1.3. Définition de cellulose (Cell).....	6
1.1.3.1. Les applications de la cellulose.....	7
1.1.4. Les matériaux à base de cellulose et polystyrène sulfonâtes	8
Partie2 : Généralité sur le traitement des eaux usée.....	8
1.2.1. Introduction.....	8
1.2.2. Définition des eaux usée	8
1.2.3. Classification des eaux usée.....	8
1.2.4. Généralité sur les colorants.....	9
1.2.5. Les méthodes de traitement des colorants.....	11
Partie3 : Rappel sur l'adsorption.....	13
1.3.1. Les différents types d'adsorption.....	13
1.3.2. Mécanisme d'adsorption.....	14
1.3.3. Isothermes d'adsorption.....	14
1.3.4. Model cinétique.....	17
Références bibliographie	
Chapitre2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	23
2.1. L'analyse spectrophotomètre du colorant bleu méthylène.....	23
2.1.2. Définition de bleu méthylène.....	23
2.1.3. Caractérisation de BM.....	23
2.1.4. Spectre UV/Visible de BM.....	23
Références bibliographie	
Chapitre3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	28
Partie1 : Synthèse de matériau cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes.....	28
3.1.1. Introduction.....	28
3.1.2. Produit et matériels	28
3.1.3. Synthèse de matériau cellulose/polystyrène sulfonâtes	28
Partie2 : Application de matériau Cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes (Cellm/PSS) dans la rétention des colorants.....	33
3.2.1. Introduction.....	33
3.2.2. L'étude l'effet de PH.....	33
3.2.3. L'étude cinétique d'adsorption	34
3.2.4. L'étude l'effet de masse.....	35
3.2.5. L'étude l'effet de concentration.....	35
3.2.5.1. Les isothermes d'adsorption.....	36
3.2.5.2. Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich.....	37
Références bibliographie	41
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	

LISTE DES FIGURES

Chapitre1 : synthèse bibliographie

Figure 1.	structure de PSS	13
Figure 2.	processus de sulfonation de polystyrène	13
Figure 3.	structure de cellulose	14
Figure 4.	Schéma de la paroi des cellules de cellulose et de l'organisation des microfibrilles	15
Figure 5.	structure de bleu méthylène	19
Figure 6.	Classification des isothermes selon Brunauer et al	23

Chapitre2 : Techniques expérimentales

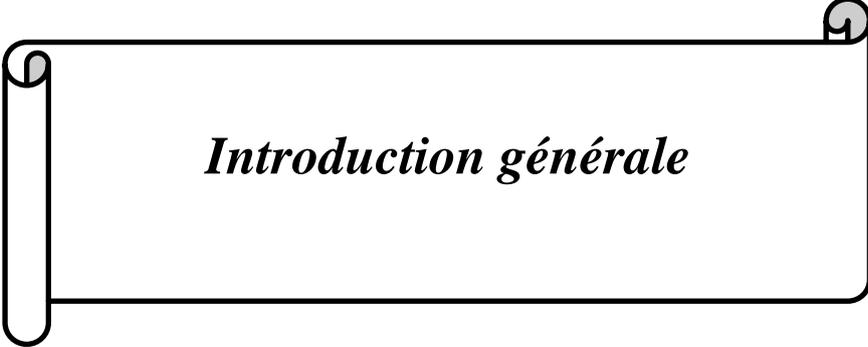
Figure 1.	structure de bleu méthylène	31
Figure 2.	UV-visible Model Optizen 1412 V	32
Figure 3.	Spectre UV/visible du colorant bleu de méthylène à différent PH	33
Figure 4.	courbe d'étalonnage de bleu méthylène	33
Figure 5.	pH-mètre OHAUS STARTER 2C	34

Chapitre3 : Résultats et discussions

Figure 1.	pourcentage d'adsorption de BM on fonction de concentration de Cell _m /PSS	39
Figure 2.	pourcentage d'adsorption de BM on fonction du temps	40
Figure 3.	pourcentage d'adsorption de BM on fonction de PH	41
Figure 4.	pourcentage d'adsorption on fonction du temps	42
Figure 5.	pseudo de premier ordre	43
Figure 6.	pseudo de second ordre	43
Figure 7.	pourcentage d'adsorption on fonction de la masse PH=6; T _{aj} =45min; C _{BM} =20mg/l	45
Figure 8.	variation de la quantité du colorant adsorbé on fonction de la concentration d'équilibre. PH=6 ; t _{ag} =45min ; T=25°C	46
Figure 9.	modèle de Freundlich	47
Figure 10.	modèle de Langmuir	47

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Teneur en cellulose de différentes espèces végétales	15
Tableau 2 :	les types des colorants	19
Tableau 3 :	les propriétés de bleu méthylène	31
Tableau 4 :	les taux d'adsorptions de PSS par cellulose à différent concentrations de PSS et différent temps d'imprégnation	38
Tableau 5 :	Constantes cinétiques de l'adsorption du colorant en présence de Cell _m /PSS	43
Tableau 6 :	les constantes de Langmuir et Freundlich d'adsorption par le colorant BM	46



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est source de vie et d'énergie, elle fait l'objet de pollution due aux rejets des eaux usées contenant des bio-récalcitrants non traités dans l'environnement. Dans le « Rapport mondial des Nations unies sur la mise en valeur des ressources en eau » publié en mars 2012, il ressort que 80 % des eaux usées sont déversées dans la nature sans aucun traitement. Ainsi, les eaux usées engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [1].

Les eaux usées quand elles sont en excès, les déchets industriels, les pesticides, les détergents, et autres polluants, détruisent la flore et la faune aquatique. En Algérie, les eaux usées sont généralement déversées à l'état brut, soit directement à la mer, soit vers les oueds, avec dans les deux cas des problèmes de pollution biologique et chimique. Les cours d'eau fortement pollués traversent ou passent à proximité des agglomérations urbaines et des zones industrielles majeures (Oued El-harrach à Alger, Oued Soummam à Bejaia, Oued Rhumel à Constantine, Oued Seybouse à Annaba), causant ainsi beaucoup de problèmes sanitaires et d'insalubrité aux riverains. Les oueds véhiculent de fortes charges polluantes et leur capacité de dilution et d'autoépuration ne suffit plus à résorber la charge polluante. Ils se sont transformés, pour la plupart, en égouts à ciel ouvert, notamment en été où leur débit baisse naturellement [2].

Les rejets de nombreuses industries (plastique, cosmétique, papier, et particulièrement le textile) sont lourdement chargés en colorants qui posent un problème esthétique mais aussi des impacts toxicologiques dangereux pour l'environnement [3]. En outre, certains colorants se dégradent en composés toxiques, mutagènes ou cancérigènes qui influencent sur les organismes vivants [4]. Aujourd'hui, il existe plus de 10 000 colorants ayant des structures chimiques diverses, classés comme anioniques, cationiques et non ioniques en fonction de la charge ionique sur les molécules de colorant. Les colorants cationiques sont plus toxiques que les colorants anioniques [5].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisée dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [6]

Introduction générale

Les polymères et notamment les polyélectrolytes et cellulose représentent une branche très importante de la chimie organique. Ils se sont imposés comme une alternative de choix, grâce à leurs propriétés chimique et physique et grâce à leurs aptitudes d'être modifiés et ainsi améliorer leurs propriétés [7].

La présence des charges le long de ces polymères leur confèrent des propriétés intéressantes et leurs ouvrent plusieurs champs d'applications dans l'industrie et notamment dans le traitement des eaux [8, 9].

Notre objectif est de trouver une solution pour traiter ce problème par préparation un nouvel matériau à base de cellulose modifié et le polystyrène sulfonâtes, et nous essayons d'éliminer les micros polluants par ce matériau.

Notre travail de ce mémoire est résumé dans les trois chapitres :

Le premier chapitre dédié à une synthèse bibliographique sur polystyrènes sulfonâtes et la cellulose modifié et dans la 2^{ème} partie de ce chapitre décrit le traitement des eaux usée et les colorant, et pour la 3^{ème} partie un rappel sur le phénomène d'adsorption.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentalesréalisé dans notre travaille.

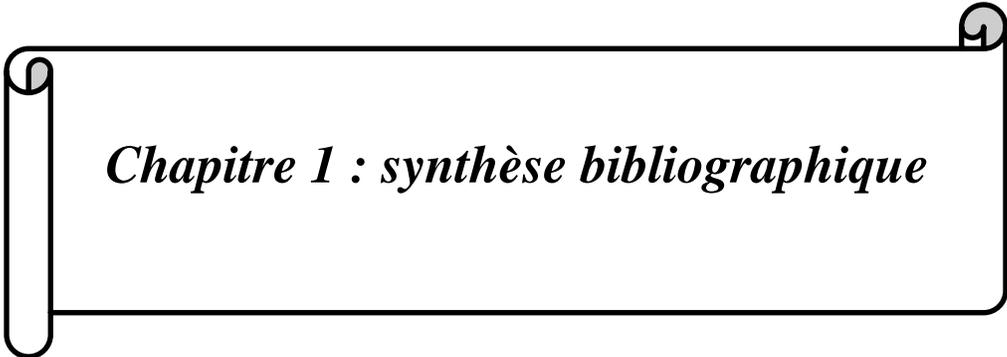
Et le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de matériau cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS), et la 2^{ème} partie nous faisons l'application de matériau Cellulose/polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS) dans la rétention des colorants.

Enfin nous finissons notre travaille par une conclusion générale, qui nous récapitulons les principaux résultats de notre travaille.

Introduction générale

Références bibliographie :

- [1] Bapio Désiré Florent BAMOUNI, « élimination de bleu de méthylène en solution aqueuse par un matériau hybride à base d'oxydes de manganèse et de charbon actif »,10/2016.
- [2] Mémoire de Magister Présenté par Daffri Amel « Thème : Biodégradation des crésols par le microbiote des eaux usées de la ville de Constantine, Université Mentouri Constantine (2007-2008).
- [3] Ahmad A., Rafatullah M., Sulaiman O., Ibrahim M.H., Hashim R., *J. Hazard. Mater.*(2009).
- [4] Zhang W., Yan H., Li H., Jiang Z., Dong L., Kan X., Yang H., Li A., Cheng R., *Chem. Eng. J.* (2011).
- [5] El-Sayed G. O. *Desalination.*(2011).
- [6] JuangR.S, F.C. Wu et R.L. Tseng. The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions.*Environ.Technol.***1997**.
- [7] Mrbourasbenaoumeur,application des copolymères poly(acrylamide-co-(4-vinylpyridine))(s) modifiés à l'épuration des eaux usées,
- [8] EPA – Environmental Protection Agency. Wastewater Technologie Fact Sheet, Chemical Precipitation.September 2000.
- [9] Ebeling et al. Les flocculants de type polymères (polyélectrolytes) synthétiques 2005.



Chapitre 1 : synthèse bibliographique

Partie1 : Rappel sur le polystyrène Sulfonâtes et cellulose modifié

1.1.1. Introduction :

L'univers de la chimie des polymères s'est développé à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Nous pouvons maintenant synthétiser et préparer de nouvelles substances macromoléculaires et les caractérisés par leur masse molaire et leur structure [1].

Le polystyrène est un matériel thermoplastique obtenu par le monomère styrène. Il présente, en général, la bonne résistance mécanique, thermique et électrique et la basse densité. Le polystyrène peut être produit avec des régularités distinctes : atactique, isotactique et syndiotactique. Il peut subir des réactions chimiques diverses de substitution par l'anneau de benzène, parmi lequel, la réaction de sulfonation est celui qui présente plus d'applications commerciales. [2]

Le polystyrène sulfoniques acides (PS-SO₃H) est parmi les acides solides très importants dans l'industrie et a été largement utilisé dans des réactions acide catalysées comme estérification, oléfine l'hydratation, l'éthérification et alkylation de phénols. [3]

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Cette macromolécule est produite essentiellement par le processus biochimique de photosynthèse. Sa production annuelle est estimée entre 10¹¹ et 10¹² tonnes.[4] et elle est plus utilisée comme support dans le traitement des eaux.

1.1.2. Définition de Polystyrène sulfonâtes:

Le polystyrène sulfonâtes est un polymère tiré du polystyrène par le complément de groupes fonctionnels sulfonâtes. Ils sont largement utilisés comme des résines de change d'ion pour enlever des ions comme le potassium, le calcium et le sodium de solutions dans des applications techniques ou médicales.

Des polymères ioniques linéaires sont généralement hydrosolubles, tandis que les matériels (matières) trans-liés (appelé résine) ne se dissolvent pas dans l'eau. Ces polymères sont classifiés comme des polysels et ionomers [5]. On obtient le polystyrène sulfonâtes par copolymérisation ou polymérisation de styrène sulfonâtes, ou par la sulfonation de polystyrène

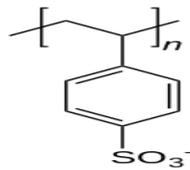


Figure 1 : structure de PSS

➤ **La sulfonation de polystyrène :**

Le processus de sulfonation a été conduit plusieurs fois en variant le pourcentage molaire du polymère à l'agent sulfonation [6].

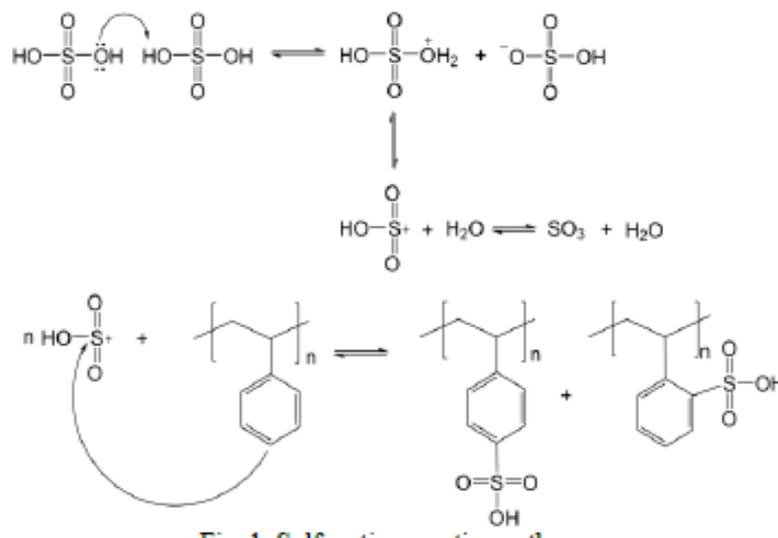


Figure 2: processus de sulfonation de polystyrène.

Cette image a exprimé le sentier de réaction sulfonation vers le polystyrène qui contient le composé aromatique. Dans cette substitution aromatique électrophile, le soufre trioxyde est l'électrophile de produit d'acide sulfurique concentré (ou l'emportant l'acide sulfurique) quand il est chauffé. Le benzène comme substrat aromatique dans le polystyrène est attaqué par le soufre trioxyde et le produit polystyrène sulfonique sur l'acide [6].

1.1.2.1. Les applications de polystyrène sulfonâtes :

Le polystyrène sulfonâtes est utilisé à cause de leurs propriétés de change d'ion comme :

- ✚ **Adoucissement de l'eau :** L'adoucissement d'eau est réalisé en faisant dans une cafetière électrique l'eau dure par un lit de la forme de sodium de polystyrène réticulé sulfonâtes. Les ions durs comme le calcium (Ca^{2+}) et le magnésium (Mg^{2+}) adhèrent

aux groupes sulfonâtes, déplaçant des ions de sodium. La solution résultante d'ions de sodium est adoucie [7].

✚ **Autre utilisations :** Le polystyrène de sodium sulfonâtes est utilisé comme un super plastifiant dans le ciment, comme une teinture améliorant d'agent pour coton et comme des membranes de change de proton dans les applications de pile à combustible. En sa forme (formulaire) acide, la résine est utilisée comme un catalyseur acide dans la synthèse organique [8].

1.1.3. Définition de cellulose :

La cellulose est considérée comme un polymère biodégradable et renouvelable le plus abondant sur terre. Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose. La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire composé d'unités -D-glucopyranose liées par des liaisons -1-4. La structure chimique de la cellulose est présentée sur la Figure1 [9] :

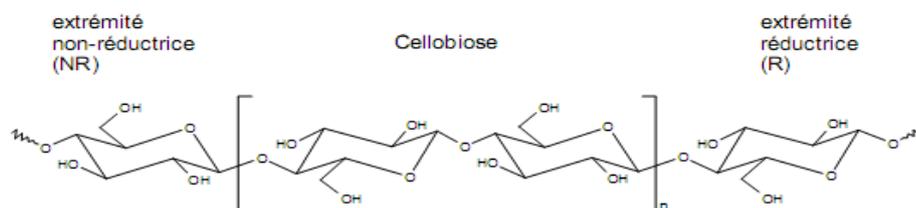


Figure 3 : Structure de cellulose [10]

Chaque monomère contient trois groupes hydroxyle. Grâce à leur capacité à former des liaisons hydrogène, ils jouent un rôle important dans les propriétés physiques de la cellulose [11].

La microfibrille de cellulose est l'élément de base de la fibre de cellulose, formée durant la biosynthèse. Les chaînes de poly- -(1-4)-D-glucosyl s'agrègent pour former une fibrille, qui correspond à un assemblage de molécules stabilisées latéralement par des liaisons hydrogène intermoléculaires [12-13-14] comme la Figure 2 suivante :

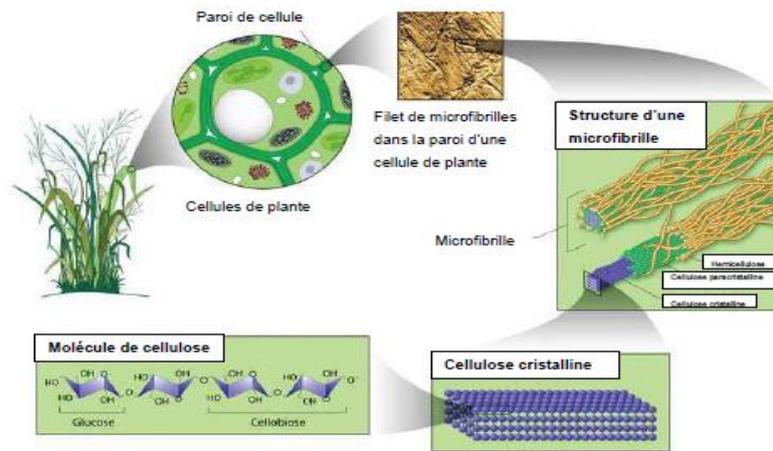


Figure 4 : Schéma de la paroi des cellules et de l'organisation des microfibrilles [15].

Chaque fibre cellulosique est un composite dans lequel les microfibrilles sont précises dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [16-17]. Ces microfibrilles de cellulose ont un diamètre allant de 2 à 20 nm [18-19]. Certains microfibrilles peuvent être considérés comme un fil de cristaux de cellulose liés par des zones désordonnées amorphes le long de l'axe de la microfibrille [20]. Ces cristaux de cellulose sont appelés « whiskers » [21].

✚ Différentes sources de la cellulose :

Dans la nature il y a beaucoup de sources de cellulose, parmi ces sources sont présentées dans le tableau suivant [22]:

Tableau.1 : Teneur en cellulose de différentes espèces végétales

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Bois	40-50
Son de maïs	17-20
Paille	50-60

1.1.3.1. Les applications de cellulose :

La cellulose est utilisée comme biocarburant, bioénergie et dans le domaine alimentaire, aussi la cellulose est une importante matière première industrielle. Elle sert [23]:

- ✓ soit sous forme de fibres brutes à la fabrication de **pâte à papier**, soit pâte mécanique qui inclut la cellulose, l'hémicellulose et la lignine du bois, soit pâtes chimiques qui contiennent des fibres de cellulose uniquement.
- ✓ soit, après transformation dans l'industrie chimique.

Et il y a d'autres applications pour la cellulose. et dans notre travail on a utilisé la cellulose modifiée.

1.1.4. Matériaux à base de polystyrène sulfonates cellulose :

Dans les autres recherches j'ai trouvé des composite à base de cellulose c-à-d modification de cellulose par des polymères différents et cette modification conduit des nouveaux applications, c'est la même pour le polystyrène sulfonates modifier par d'autre polymères.

Partie2 : Généralité sur traitement des eaux usée et les colorants

1.2.1. Introduction :

Dans notre vie le développement industrielle et l'utilisation différente technique et l'évolution de mode de consommation, tout ça va changer l'équilibre de terre et cause des rejets d'eau appelé « les eaux usée ».

Pour traiter les eaux usée il faut diminuer les charges polluantes pour faire ça il y a plusieurs techniques parce qu'il y a différent type des eaux usée. Dans notre travail nous choisirons les eaux usée industrielle.

1.2.2. Définition des eaux usée :

Les eaux usées selon NSOM ZAMO, sont des eaux résiduelles (eaux usées domestiques et les effluents municipaux) émanant d'une collectivité donnée et qui ont été préalablement utilisées pour des usages différents: domestiques, agricoles, industriels...etc [24].

1.2.3. Classification des eaux usée :

Les eaux usées sont divisé en quatre types :

- **Les eaux usées domestiques** : les eaux usées domestiques sont constituées par les eaux ménagères et les eaux vannes.

Les eaux de vannes représentent environ le tiers des eaux usées domestiques, et les eaux ménagères quant à elles, regroupent l'ensemble des autres rejets : eaux de cuisine, de bain, eaux de lessive. Elles contiennent des matières en suspension, des matières dissoutes organiques ou minérales, des graisses et des savons et divers détergents [25].

- **Les eaux usées industrielles** :

Elles sont caractérisées par leur grande diversité et comprennent : les eaux à charge minérale dominante représentées par les rejets des industries minières, carrières...etc. Les

eaux à charge organique dominante issues des industries agro-alimentaires (abattoirs, tanneries, laiteries, brasseries). Les eaux à caractère toxique rejetées par l'industrie chimique. Leur composition peut inhiber les processus d'épuration biologique en station intensive (boue activée, disques biologiques) ou extensive (lagunage) [25-26].

- **Les eaux pluviales :**

Les eaux pluviales et de ruissellement sont pris en compte dans le cas où le système de collecte des eaux usées est unitaire, ceci lors du traitement en station d'épuration. Les eaux de pluie sont susceptibles d'entraîner les polluants atmosphériques et de contaminer par infiltration et ruissellement les eaux superficielles et souterraines. Les principaux polluants en cause sont le SO₂, le NO et ses dérivés, les poussières [25].

- **Les polluants d'origine agricoles :**

L'agriculture est une source de pollution des eaux car elle apporte les engrais et les pesticides [27]. Aussi les eaux après ruissellement sont riches par phosphore et l'azote, d'autre part Une exploitation de 500 vaches représente une charge polluante égale à 5000 ou 7000 habitants [25].

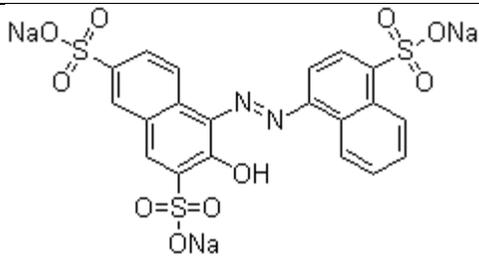
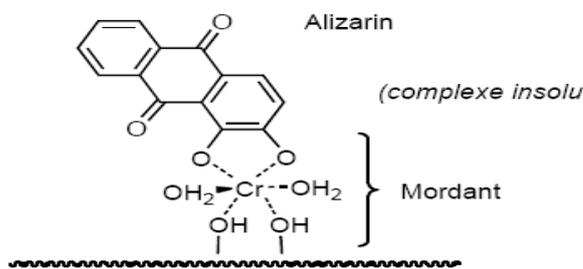
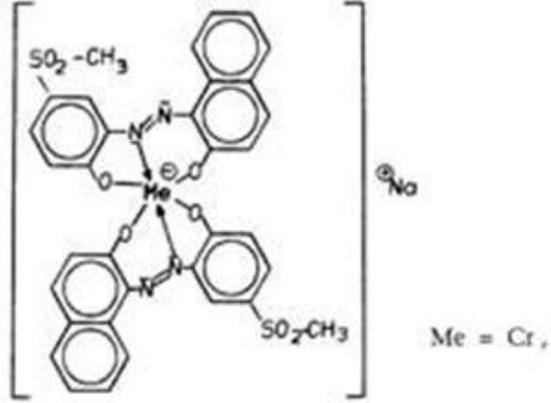
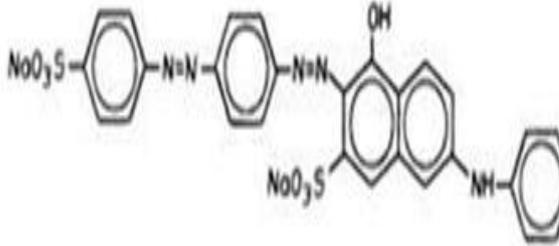
Puisque on a travaillé sur les eaux usée industrielle (textile) c'est-à-dire les polluants c'est les colorants.

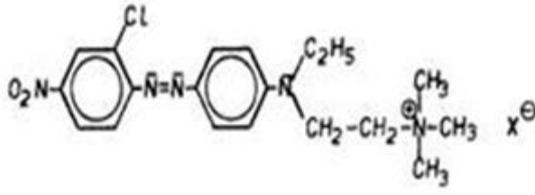
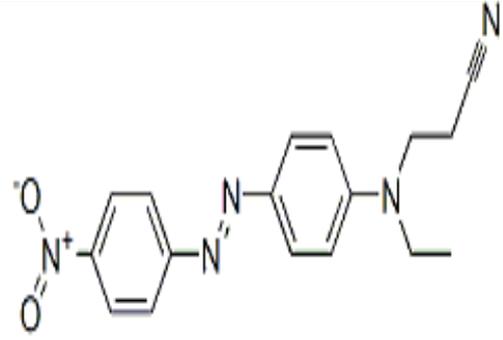
1.2.4. Généralité sur les colorants :

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX ème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers (en1988, la production française a été de 46500 tonnes). Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [28].

➤ **Classification des colorants :**

Tableau 3 : Les types des colorants [29]

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acides	Polyamide (70à75%) Laine (25à30%) soie, fibres acryliques	azoïques	
mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	<p>Alizarin</p> <p>(complexe insoluble)</p>  <p>Mordant</p>
métallifères	- fibres polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupement carboxyles et aminés pour former des complexes métalliques (Cr, Co, Ni, Cu)	 <p>Me = Cr,</p>
Directs	- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton	Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose	

Basiques (cationique)	Fibres : acryliques, polyamide	Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire	
Dispersés	Polyester fibres, cellulosiques, fibres de polyamide et d'acrylique	Azoïques 50% Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : Absence de groupe de solubilisation et un poids moléculaire faible	

Il y'a d'autre type comme la colorante xanthine : Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.[30,31] Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression. Exemple : bleu de méthylène

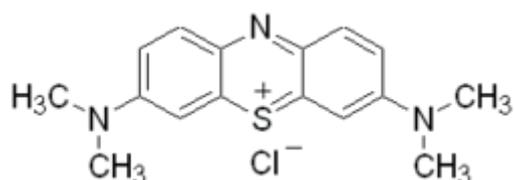


Figure 5 : structure de bleu méthylène.

1.2.5. Les méthodes de traitement des colorants :

En général, le traitement des eaux usées se passe par plusieurs étapes. Ce traitement pour éliminer certaines matières organiques, matières solides, organismes pathogènes, les colorants et autres polluants, ou d'en réduire la quantité, avant d'être rejetées dans l'environnement ou réutilisée. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [32] et kurbus et al. [33] se divisent en trois types :

❖ **Traitement biologique :**

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [34].

❖ **Traitement physique :**

✓ *Adsorption sur charbon actif et autres matériaux :*

Est un procédé d'élimination des polluants ce passe sur une surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants. Les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase absorbante, il y a absorption [35].

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [36].

✓ *Filtration sur membrane :*

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est très utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [37].

La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran»[38],L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [39], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [40] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

❖ *Traitement physico-chimique: coagulation – floculation :*

Sous le terme de coagulation floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [41,42].

❖ *Traitement chimique :*

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [43]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al [44] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérogènes pour l'homme [45].

Partie 3 : Rappel sur le phénomène d'adsorption

1.3.1. Les différents types d'adsorptions :

Adsorption est un phénomène de surface comme j'ai le définit précédemment, ce phénomène se divise en deux types : physisorption et chimisorption.

Physisorption :

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'un adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide et ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces faibles dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole[46].

Chimisorption :

Elle consiste en une interaction chimique avec des énergies de liaison mises en jeu de l'ordre de 40 kJ.mole^{-1} et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support qui s'accompagne par la formation de fortes liaisons entre

adsorbant et adsorbant (liaison covalente par exemple). La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [47].

1.3.2. Mécanisme d'adsorption :

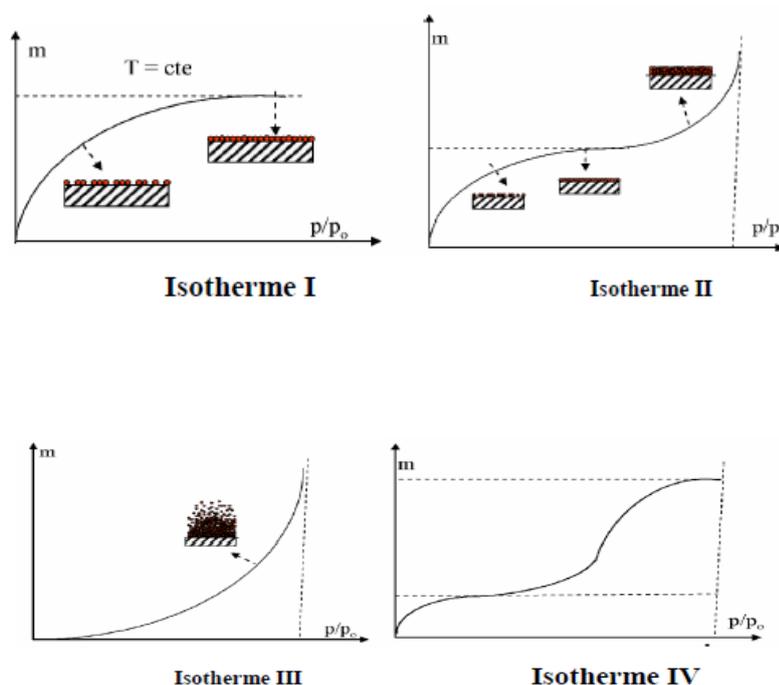
Ce phénomène d'adsorption se passe par trois étapes [48] :

- diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) de la solution vers la surface externe des particules et le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- diffusion interne : les particules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores de l'adsorbant. La diffusion interne dépend du gradient de concentration du soluté.
- diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

1.3.3. Les isothermes d'adsorption :

La capacité de l'adsorbant à fixer un constituant est un facteur déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est donc nécessaire de bien connaître les propriétés de l'équilibre adsorbant-adsorbant [49].

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique [50].



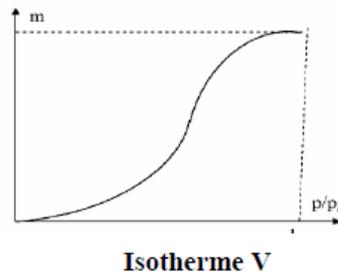


Figure 6 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [51].

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

❖ **Isotherme de Freundlich :**

Ce modèle [52] postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie reste constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle,

En fonction de la chaleur d'adsorption, La densité des sites varie également en exponentiel. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique. Ce modèle est décrit par la formule empirique suivante :

$$qe = K_F \cdot Ce^n$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c-à-d l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en coordonnées logarithmiques selon :

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e$$

Détermination des quantités adsorptions :

La quantité du produit adsorbé est donnée par la relation suivante :[53]

$$q = (C_0 - C_e)V/m$$

Avec, q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg. g^{-1})

C_0 : concentration initiale (mg. L^{-1})

C_e : concentrations à l'équilibre (mg. L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

❖ Isotherme de Langmuir :

Selon ce modèle [54], la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de la molécule adsorbée sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées). L'équation modélisant l'adsorption est la suivante :

$$qe = qm \frac{klCe}{1+klCe}$$

Avec :

qm : représente la capacité maximale d'adsorption.

KL : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

Cette équation peut être linéaires sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot kl} + \frac{C_e}{q_m}$$

Avec le paramètre d'équilibre donné par la relation suivante [55] :

$$R_L = \frac{1}{1 + kl \cdot C_0}$$

Avec :

C_0 : la concentration a q_e .

Si $R_L = 0$ l'isotherme est irréversible

Si ($0 < R_L < 1$) alors elle est favorable

Si ($R_L = 1$) elle est linéaire

Et si ($R_L > 1$) elle est défavorable.

1.3.4. Model cinétique :

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés telles que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire, des modèles cinétiques sont souvent utilisés lors de l'exploitation des résultats expérimentaux [56].

✚ *Modèle cinétique du premier ordre*

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme :

$$\frac{1}{q_t} = \left(\frac{k_1}{q_m} \right) \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_m}$$

K_1 : constante de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

t : temps de contact (min)

Q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t

✚ *Modèle cinétique du deuxième ordre :*

Ce modèle peut être exprimé par l'équation : [57]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

q_e et q_t représentent les quantités adsorbées du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) respectivement à l'équilibre et au temps t .

k^2 : la constante de vitesse apparente du second ordre (g/ (mg.mn)).

t : le temps de contact.

Références bibliographie

- [1] M^{elle} Djamaà Zoulikha, « étude cinétique du poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles modifiées par des chaînes alkyles. Application à la rétention du chrome hexavalent », 2010.
- [2] Kucera F, Jancar J J. PolymEng. 1988
- [3] Liu, F. et al. et J. Catal Efficient and stable solid acid catalysts synthesized from sulfonation of swelling mesoporous polydivinylbenzenes. 2010.
- [4] D. Alfred, R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy Gray, K. Hattori, W. Glasse Cellulose, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley. 2003.
- [5] François Dardel and Thomas V. Arden "Ion Exchangers" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim. 2008.
- [6] S. Mulijani, K. Dahlan, and A. Wulanawati, "sulfonated polystyrene copolymer: synthesis, characterization and its application of membrane for direct methanol fuel cell (dmfc)", 2014.
- [7] Erik Gálvez, Pedro Romea, and Fèlix Urpí. "Stereoselective Synthesis of anti α -Methyl- β -Methoxy Carboxylic Compounds". Organic Syntheses. 2009.
- [8]: S. Mulijani, K. Dahlan, and A. Wulanawati, International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, 2014.
- [9] E. Brännvall, « Aspects on strength delivery and higher utilisation of the strength potential of softwood kraft pulp fibres », KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2007.
- [10] HOCINE Tayeb, « acétate de cellulose, synthèse, propriétés et applications », 2013.
- [11] M. J. John et S. Thomas, « Biofibres and biocomposites », Carbohydrate Polymers, 2008.
- [12] M. Andresen, L.-S. Johansson, B. S. Tanem, et P. Stenius, « Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose », *Cellulose*, 2006.
- [13] A. Dufresne, J.-Y. Cavallé, et M. R. Vignon, « Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils », Journal of Applied Polymer Science, 1997.
- [14] P. Stenstad, M. Andresen, B. S. Tanem, et P. Stenius, « Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose », *Cellulose*, 2007.
- [15] Genome Programs of the U.S. Department of Energy Office of Science ». [Online]. Available: <http://genomics.energy.gov>.

- [16] K. G. Satyanarayana, K. Sukumaran, P. S. Mukherjee, C. Pavithran, et S. G. K. Pillai, « Natural fibre-polymer composites », *Cement and Concrete Composites*, 1990.
- [17] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, et H. M. Zeng, « The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites », *Composites Science and Technology*, 2001.
- [18] J. Lu, P. Askeland, et L. T. Drzal, « Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications », *Polymer*, 2008.
- [19] M. A. S. Azizi Samir, F. Alloin, et A. Dufresne, « Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field », *Biomacromolecules*, 2005.
- [20] S. Montanari, M. Roumani, L. Heux, et M. R. Vignon, « Topochemistry of Carboxylated Cellulose Nanocrystals Resulting from TEMPO-Mediated Oxidation », *Macromolecules*, mars 2005.
- [21] Olivier PRAS, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2006.
- [22] HOCINE Tayeb, « acétate de cellulose, synthèse, propriétés et applications », 2013.
- [23] wikipedia.org/wiki/Cellulose.
- [24] NSOM ZAMO A. C., Pollution par les eaux usées, Thèse de Doctorat de Parasitologie, Kénitra, 2003.
- [25] RADOUX M., Qualité et traitement des eaux, Fondation Universitaire Luxembourgeoise, Station expérimentale de Viville, Bruxelles. 1995.
- [26] GOMELLA C. ; GUERREE H., Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales : le traitement. 1983
- [27] KIR OUSSAM , LEHELAH AHMED FAWZI, « caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'el oued et élimination de leur pollution a l'aide de matériaux a base d'argile », 2012.
- [28] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 1990.
- [29] CHEBLI Derradji, « traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique ». 2012 .
- [30] A. Colin. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. 1970.

- [31] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res*, (1979).
- [32] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, (2000).
- [33] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments*.(2002).
- [34] Mr Lamri NAIDJA, « ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHEMIQUE ET PAR ADSORPTION »,2010
- [35] futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-adsorption-3468.
- [36] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* (1997).
- [37] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, (1996).
- [38] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Technol.* (2003).
- [39] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw Hill, New York, (1996).
- [40] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (1998).
- [41] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* (2003).
- [42] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes Pigments*.(1998).
- [43] Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999).
- [44] M. Kaustubha, D. Das and M. N. Biswasou, « Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from Tectonagrandis sawdust by ZnCl₂ activation », *J. Chem.*
- [45] D.M. Nevskaia and A. Guerrero-Ruiz, « Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons », *J. Coll.*

[46] CHOUIKH SAMIRA, « Synthèse, Caractérisation, propriétés structurales et applications de matériaux type hydroxydes double lamellaires ».2015.

[47] L.M. Sun and F. Meunier, « Adsorption - Aspects théoriques ». Techniques de l'Ingénieur, J2730.

[48] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[49] L.M. Sun and F. Meunier, « Adsorption - Aspects théoriques ». Techniques de l'Ingénieur, J2730.

[50] Krupka. KM., Understanding variation in partition coefficient, k_d , Values. Enviromental protection Agency. (1999).

[51] **AFNOR**, Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris-La Défense, **1988**.

[52] HMF. Freundlich, «Over the adsorption in solution», J. Physical. Chem.1906.

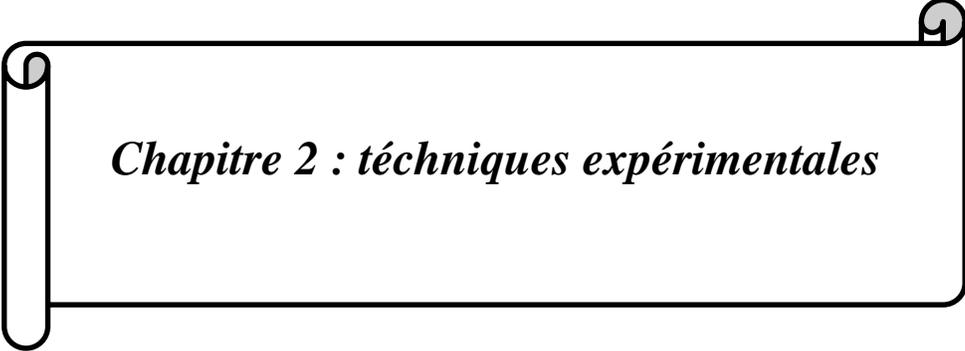
[53] I. Langmuir, «The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum», J. Am.1918.

[54] Ma, J Yu F, Zhou L, Jin L, Yang M X, Luan J S, Tang Y H, Fan H B, Yuan Z W, Chen J H.. Appl. Mater. Interfaces 4, 2012

[55] C.E. Chitour, "Physico-chimie des surfaces", Ed. OPU.(1992).

[56] Ahmad M A, Rahman N K. Chem. Eng. J, 2011.

[57] Y.S. HO and G. McKay, « Pseudo-second order model for sorption processes », Proc. Biochem.(1999).



Chapitre 2 : techniques expérimentales

2.1. Analyse spectrophotométrique du colorant (bleu méthylène) :

2.1.1. Définition de bleu méthylène :

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et sa masse molaire est de $319,85 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [1].

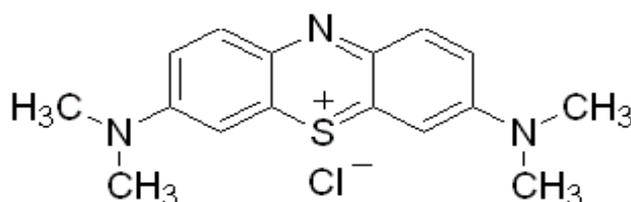


Figure1 : Structure de bleu méthylène.

2.1.2. Caractérisation de BM:

Tableau 4 : Les propriétés de bleu méthylène [2].

<i>Propriétés chimiques</i>		<i>Propriétés physique</i>	
Formule brute	Masse molaire	Température de fusion	La solubilité
$C_{16}H_{18}ClN_3S$	319,852	180 °C	50 g·L ⁻¹ eau à 20 °C 10 g·L ⁻¹ éthanol à 20 °C

✚ Aspect et les utilisations de bleu méthylène :

Ce colorant est un ensemble de cristaux bleu foncé, il est utilisé dans la teinture du bois, du sois et du coton.

2.1.3. Spectres UV\Visible du colorant bleu méthylène :

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Optizen V 1412 " piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde de cette appareille entre 340 et 800nm. Le faisceau lumineux lors de sa traversée dans la solution sera absorbé par les espèces présentes (ions ou molécules).



Figure 2: UV-visible Model Optizen 1412 V.

En effet, l'interaction entre les photons de la source lumineuse et les ions ou les molécules sont responsables de la diminution de l'intensité lumineuse qui caractérise l'absorption lumineuse. La loi de B er-Lambert établit que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la solution, son coefficient d'extinction et la longueur du trajet optique [3], elle est exprimée par la formule suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot C \cdot L$$

Avec :

I_0 : intensité lumineuse incidente et I : intensité lumineuse transmise,

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité).

ε : Coefficient d'extinction molaire du soluté (L/mol/cm),

L :  paisseur de la cuve (cm).

C : La concentration du soluté (mol/L).

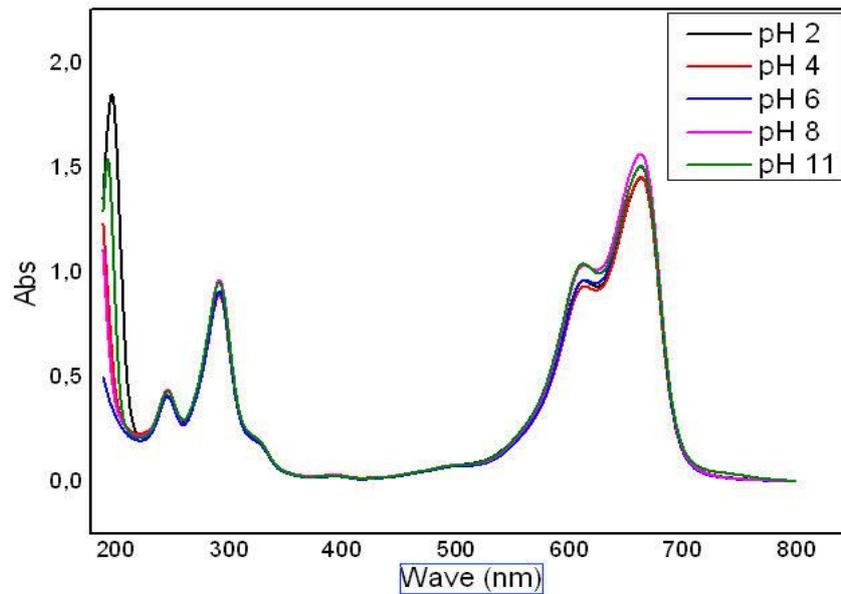


Figure3 : Spectre UV/visible du colorant bleu de méthylène a différent PH

A partir de ce spectre de Bleu méthylène, on a conclu que la valeur de PH (2 à 11) n’a aucun effet bathochrome ou isochrome sur la valeur de l’absorbance maximale $\lambda_{max}= 664 \text{ nm}$ ce qui montre la stabilité de groupe chromophore de ce colorant.

✚ Courbe d’étalonnage de BM :

La concentration résiduelle du bleu de méthylène est déterminée à partir de l’absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible à $\lambda=664\text{nm}$.

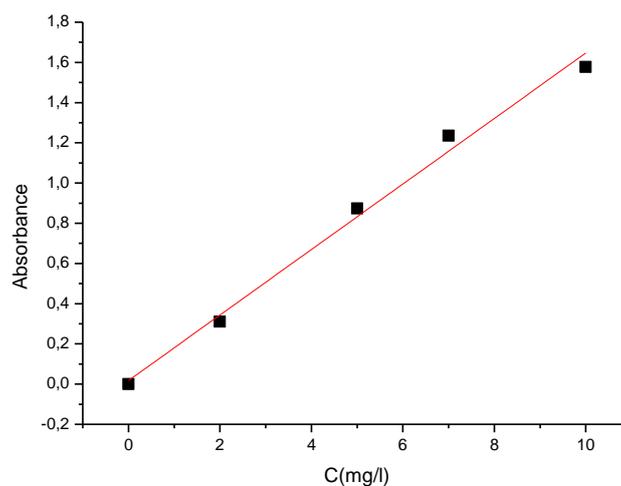


Figure 4 : Courbe d’étalonnage de bleu méthylène.

La courbe est linéaire donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée, l'équation de cette loi est : $y = 0,1629 x + 0,0176$, le coefficient de régression $R^2=0,99$ et le coefficient d'extinction est $\epsilon = 0,1629 \text{ L/mol /cm}$.

❖ **pH-mètre (potentiomètre) :**

La potentiométrie est une technique de mesure permettant d'évaluer passivement le potentiel d'une solution entre deux électrodes tout en affectant la solution de manière minimale. L'une des électrodes est appelée électrode de référence (son potentiel reste constant) tandis que le potentiel de la seconde (l'électrode de travail) change en fonction de la composition de l'échantillon. La différence de potentiel entre les deux électrodes permet alors d'évaluer la composition de l'échantillon pour nos expériences [4].

Nos mesures potentiométriques ont été réalisées à l'aide d'un potentiomètre pH-mètre OHAUS STARTER 2C Scientifique à électrode combinée, du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).



Figure 5 : pH-mètre OHAUS STARTER 2C

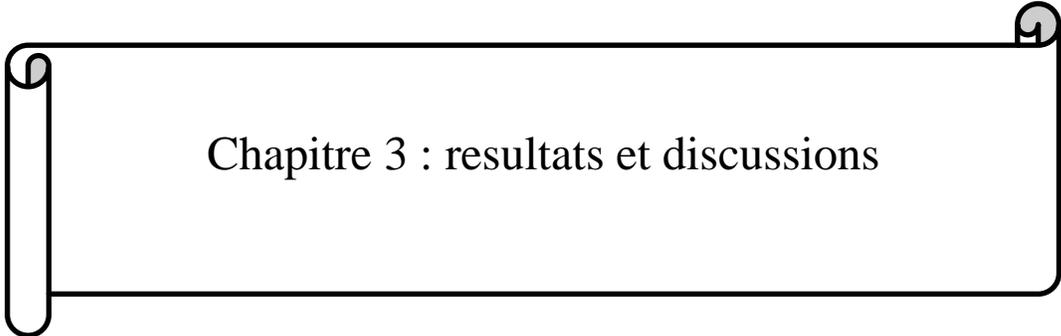
Références bibliographiques :

[1] L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan. The dye molecular structure and its chromophoriclumne sciences mechanisme.(2000).

[2] wikipedia.org/wiki/Bleu_de_méthylène.

[3] Bapio Désiré Florent BAMOUNI,« élimination de bleu de méthylène en solution aqueuse par un matériau hybride à base d'oxydes de manganèse et de charbon actif » (2016).

[4] BENSLIMANE Hanane, « Matériaux pigmentaires à base de 4-VP et du Mica – Etude de stabilité » (2016).



Chapitre 3 : resultats et discussions

Partie 1 : Synthèse et caractérisation de matériau cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS)

3.1.1. Introduction :

Le matériau que nous utilise est la cellulose modifiée/ polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS), c'est un nouveau matériau qui est biodégradable, donc on peut l'utiliser dans le traitement des eaux usées surtout pour éliminer les polluants comme le colorant, c'est pour ça on a préparé le matériau par une méthode d'imprégnation. Et selon la structure chimique du monomère greffé sur la cellulose modifiée, les copolymères greffés gagnent des nouvelles propriétés comme l'absorption d'eau [1], l'amélioration de l'élasticité, le caractère hydrophile ou hydrophobe, l'échange d'ions [2-3], la résistance à la chaleur [1-4-5], thermo sensibilité [6-7], la sensibilité au pH [8].

3.1.2. Produit et matériel :

✓ **Polystyrène sulfonâtes** : C'est un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonâtes $-SO_3-$ est fixé sur chaque atome de carbone numéro 4 du groupe phényle des unités styrène, une fraction duquel porte un ion sodium Na^+ . Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau [9].

✓ **Cellulose modifié (pâte à papier)** : de formule brute $(C_6H_{10}O_5)$, est un glucide constitué d'une chaîne linéaire de molécules de D-glucose (entre 15 et 15 000) [10]. Ce biopolymère est le principal constituant de la paroi des cellules végétales, y compris du bois [11] (lequel est caractérisé par ailleurs par une forte teneur en lignine).

✓ **Bleu méthylène** : De formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$, masse molaire 319,852g/mol, C'est un solide cristallisé inodore soluble dans l'eau et, dans une moindre mesure, dans l'éthanol. À l'état pur, il se présente sous la forme d'une poudre vert foncé ; on le trouve commercialement également sous forme d'un sel double avec le chlorure de zinc, de couleur brune [12].

3.1.3. Synthèse de matériau cellulose modifiée /polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS) :

La synthèse de notre matériau a été effectuée par modification de la cellulose modifiée (Cell_m) par le polystyrène sulfonâtes (PSS), selon le mode opératoire suivant :

Dans des béchers de 100ml plusieurs masses de pâte à papier ont été pesés et trempés dans une solution de polystyrène sulfonâtes à différents temps, sécher dans l'étuve pendant 2h à 95°C.

Le pourcentage d'adsorption a été calculé par :

$$\%A = (m_1 - m_2) / m_1$$

Avec :

m_1 : masse initiale de papier, m_2 : masse finale de papier,

Le tableau ci-dessus récapitule les résultats de taux d'adsorption :

Tableau 5 : Les taux d'adsorptions de PSS par cellulose modifié à différents concentrations de PSS et différents temps d'immersion

Solution(PSS)%	0,5	1	1,5	2
Masse(g) pâte à papier avant immersion dans (PSS)	10	10	10	10
Temps d'immersion	30s			
Masse(g) pâte à papier après immersion dans (PSS)	10,09	10,3	10,5	10,9
Taux d'adsorption %	0,89	2,91	4,76	8,25

Solution(PSS)%	0,5	1	1,5	2
Masse(g) pâte à papier avant immersion dans (PSS)	10	10	10	10
Temps d'immersion	60s			
Masse(g) pâte à papier après immersion dans (PSS)	10,13	10,62	10,91	11,18
Taux d'adsorption %	1,28	5,83	8,34	10,55

Solution(PSS)%	0,5	1	1,5	2
Masse(g) pâte à papier avant immersion dans (PSS)	10	10	10	10
Temps d'immersion	180s			
Masse(g) pâte à papier après immersion dans (PSS)	10,33	10,81	11,12	11,35
Taux d'adsorption %	3,19	7,49	10,07	12,66

Solution(PSS)%	0,5	1	1,5	2
Masse(g) pâte à papier avant immersion dans (PSS)	10	10	10	10
Temps d'immersion	480s			
Masse(g) pâte à papier après immersion dans (PSS)	10,46	10,95	11,46	11,88
Taux d'adsorption %	4,39	8,67	12,73	15,82

On remarque que lorsque la concentration de PSS augmente et le temps d'imprégnation (pâte à papier dans PSS) augmente, le pourcentage d'adsorption augmente et cela à cause des interactions électrostatiques entre la cellulose et le PSS, et comme nous disons avant que le PSS est chargé négativement (SO_3^-) et pour la structure de cellulose, Par liaisons hydrogène intramoléculaires entre deux résidus glucoses successifs, les chaînes de cellulose adoptent des structures linéaires dites «en ruban », très stables, qui s'associent entre elles via des liaisons hydrogène intermoléculaires [13]. Ces liaisons hydrogène intra et intermoléculaires peuvent se former entre fonctions alcools ou entre fonction alcool et atome d'oxygène du cycle pyranose, créant ainsi un réseau tridimensionnel rigide de macromolécules de cellulose [14], qui résulte qu'il y a des interactions entre OH de fonction alcool et la fonction sulfonâtes SO_3^- par formation des ponts. Aussi lorsque des monomères ioniques ou hydrophile greffer sur la cellulose tel que le polystyrène sulfonâtes (R-SO_3^-), la cellulose gagne un caractère hydrophile [15].

Pour connaitre quelle concentration nous devons prendre en considération dans notre travaille, nous faisons deux études tels que :

✚ *L'effet de concentration Cell_m/PSS :*

Dans cette manipulation on étudie l'effet de concentration de Cell_m/PSS pour connaitre la concentration qui nous donne un bonne pourcentage d'adsorption pour cela on prend 0,1g de Cell_m/PSS à différentes concentrations et mettre dans un volume de bleu de méthylène qui est égale à ($V_{BM}=20\text{ml}$) ($C_{BM}=20\text{ppm}$)

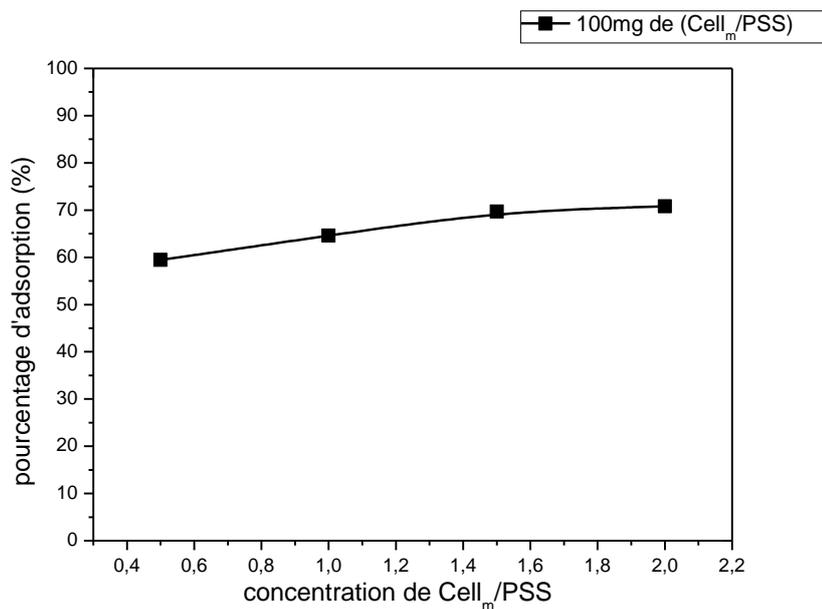


Figure 1 : Pourcentage d'adsorption de BM on fonction de concentration de Cell_m/PSS

A partir de ce graphe on conclut que la bonne absorbance est pour la concentration de Cellm/ PSS 2% avec un pourcentage de 70,81%, alors on déduit que lorsque la concentration de Cellm/PSS augmente le pourcentage d'adsorption augmente.

✚ *L'effet du temps de l'imprégnation :*

Pour connaitre le bon matériau (c'est les mêmes matériaux précédents mais à différents temps), on prend 0,1g de (Cell_m/PSS 1,5%) à différents temps de l'imprégnation et mettre dans un volume de bleu de méthylène qui est égale à ($V_{BM}=20\text{ml}$)

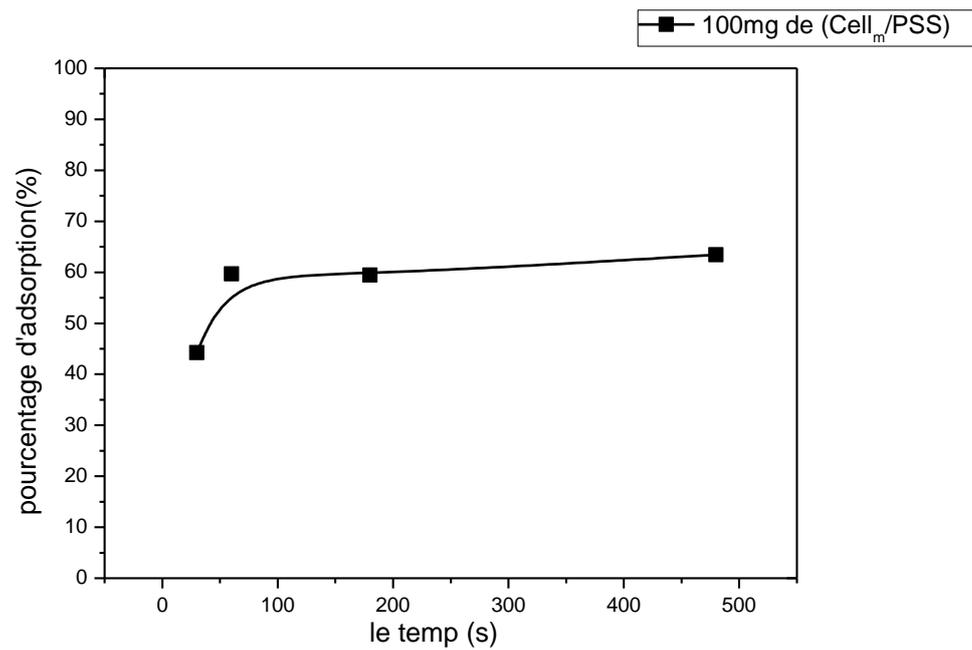


Figure 2: Pourcentage d'adsorption de BM on fonction du temps

A partir ce graphe on résume que le temps favorable c'est 8min (imprégnation de cellulose modifié dans PSS 2%) parce qu'il donne un pourcentage d'adsorption de 63,43%, c-à-d quand le temps d'imprégnation augmente le pourcentage d'adsorption augmente.

Partie 2 : Application de matériau cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes (Cell_m/PSS) dans la rétention des colorants

3.2.1. Introduction :

Le phénomène d'adsorption d'un soluté par un solide est un phénomène complexe dont la cinétique d'adsorption est fortement influencé par différents paramètres liés à l'état du solide et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles l'adsorption est réalisée. Parmi ces paramètres, nous avons étudié l'influence du pH initial de la solution, temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration initiale en colorant.

3.2.2. Etude de PH :

Le pH de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption.

D'après les résultats précédent, nous avons pris 0,1g de (Cell_m/PSS2% pdt 8min) et mettre dans un volume de bleu de méthylène qui est égale à ($V_{BM}=20\text{ml}$) ($C_{BM}=20\text{mg/l}$) à différent pH.

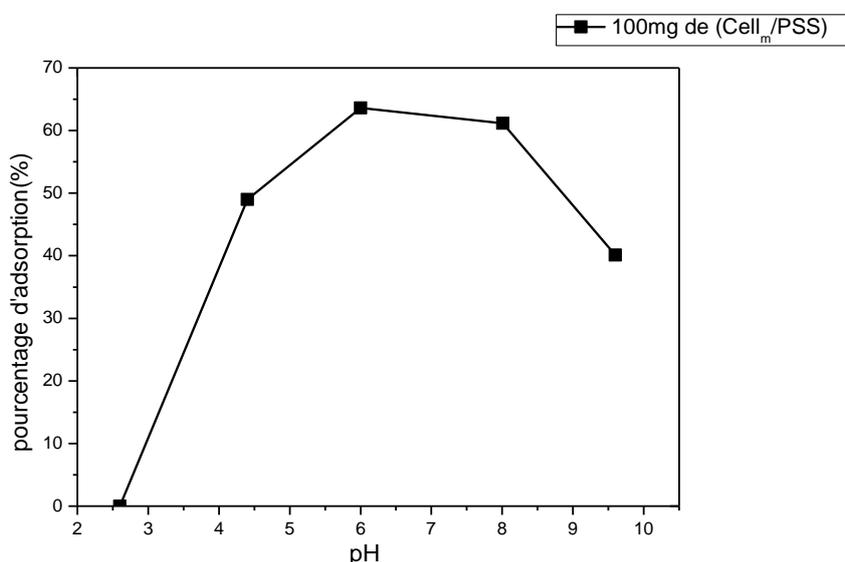


Figure 3 : Pourcentage d'adsorption de BM on fonction de pH

On remarque que le taux d'adsorption atteint la valeur maximale dans le pH=6 c-à-d pH neutre, ces résultats montrent qu'il y a des interactions électrostatiques entre le matériau et le colorant.

D'autre part dans le milieu acide il y a beaucoup des protons H^+ . On a des faible pourcentage d'adsorption car les ions de $(-SO_3^-)$ devient $(-SO_3H)$, mais dans un milieu de $pH=6$ on a un pourcentage d'adsorption de 65% parce que le milieu est très faiblement acide, donc il y a des interactions entre le BM et le matériau, en le milieu basique on a aussi un faiblement pourcentage d'adsorption car on a formation des pont entre $-SO_3^-$ et OH de cellulose, donc il n'y a pas des interactions entre le colorant et le matériau.

3.2.3. L'étude cinétique d'adsorption du colorant BM par le matériau $Cell_m/PSS$:

Pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM, nous avons pris 100mg de $(Cell_m/PSS 2\% \text{ pdt } 8\text{min})$ et mettre dans un volume de bleu de méthylène 20ml de concentration 20mg/l à différent temps. $pH=6$, $T=25^\circ C$

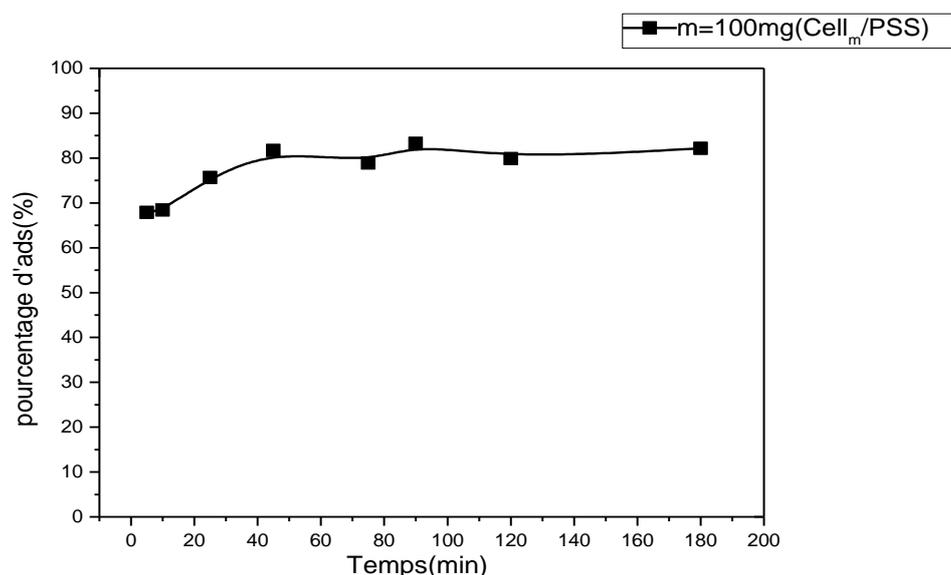


Figure 4: Pourcentage d'adsorption on fonction du temps

On remarque que la quantité adsorbée augmente dans les 25 minutes et reste constante après 45 minutes, cela veut dire que le temps nécessaire pour atteint l'équilibre d'adsorption est 45min, et ce temps est optimal qu'il implique que l'équilibre d'adsorption est rapide.

➤ Les ordres cinétiques d'adsorption :

Comme nous avons dit auparavant dans la partie bibliographique, qu'il y a des modèles cinétiques pour examiner le mécanisme d'adsorption.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. [16] Les figures 2,3 et le tableau 2 représentent les deux modèles et les constantes cinétiques

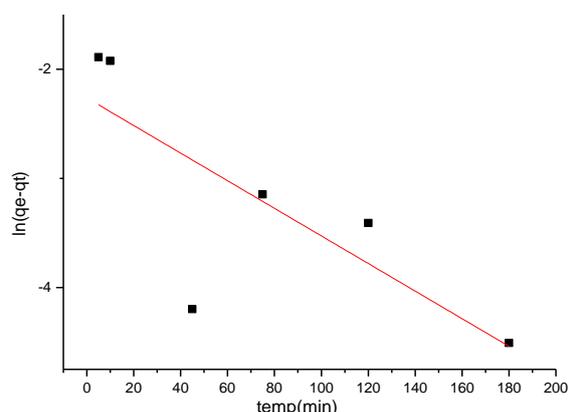


Figure 5 : Pseudo de premier ordre

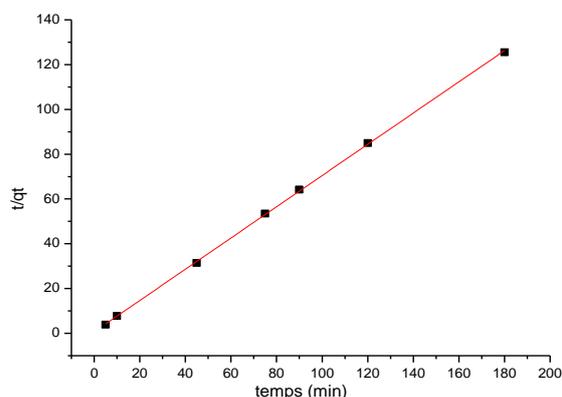


Figure 6 : Pseudo de second ordre

Tableau6 : Constantes cinétiques de l'adsorption du colorant en présence de Cell_m/PSS

C ₀ (mg/l) de BM	Q _e (mg/g) exp	Pseudo premier ordre		Pseudo second ordre		
		K (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	q _{cal} (mg/g)	R ²
20	1,445	0,0126	0,544	1,03	1,43	0,992

A partir des valeurs des coefficients de corrélation sur le tableau 2, on remarque que le coefficient de corrélation de second ordre R²=0,992 est le meilleur que le coefficient de corrélation de premier ordre R²=0,544.

On remarque aussi que la quantité adsorbée calculé pour le pseudo second ordre est proche de la quantité adsorbé expérimentale. Donc on peut conclure que le favorable modèle cinétique d'adsorption est le modèle de second ordre.

3.2.4. L'étude l'effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption:

Pour connaitre la valeur optimale de la quantité d'adsorbant, nous avons pris différents masse de (Cell_m/PSS 2% pdt 8min) et mettre dans un volume de bleu méthylène V=20ml.

On remarque que le pourcentage de dégradation de colorant augmente jusqu'à la masse d'adsorbant 2,5g, le pourcentage d'élimination atteint la valeur maximale 95,42% et reste constant pour les autres masses.

La masse d'adsorbant optimale pour le reste de notre travail est m=2,5g.

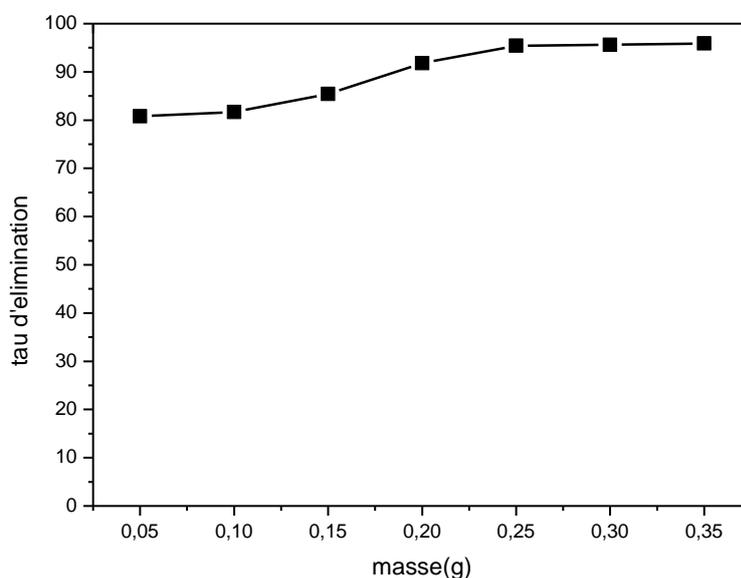


Figure 7 : Pourcentage d'adsorption on fonction de la masse

pH =6; T_{aj}=45min; C_{BM}=20mg/l

3.2.5. L'étude l'effet en concentration :

3.2.5.1. Les isothermes d'adsorption :

L'effet de masse et de concentration sont des paramètres important pour une adsorption optimale, pour cela nous avons préparé des solutions de colorant à des concentrations différentes de 20 à 400mg/l et nous avons pris une masse égale à 250mg de (Cell_m/PSS 2%pdt 8min) et mettre dans des solutions préparés de bleu de méthylène V=20ml.

A faible concentration de colorant les sites vides sont disponible donc la facilité de l'occupation par la charge de notre matériau et dans cette état il y a adsorption efficace, mais si la concentration augmente les sites sont occupé donc l'efficacité d'adsorption diminue.

La figure 8 montre que cette isotherme c'est un isotherme classique d'adsorption de type L suivant Gille et al. [17]

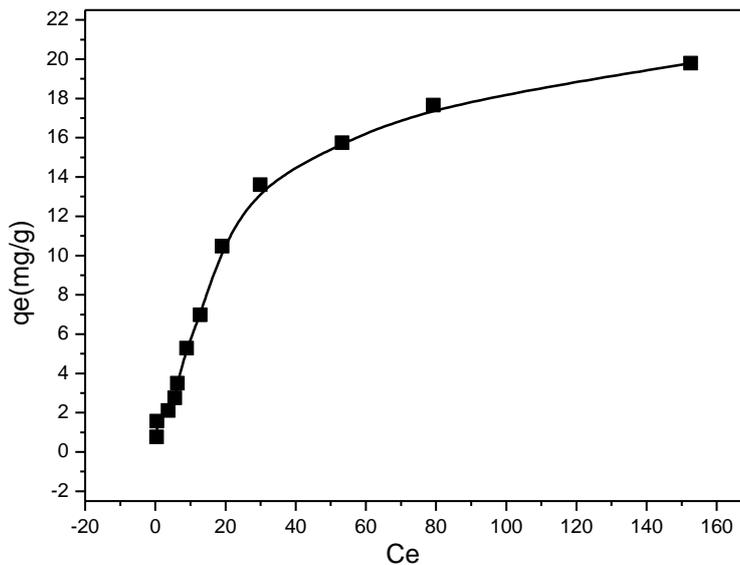


Figure 8: Variation de la quantité du colorant adsorbé on fonction de la concentration d'équilibre. pH=6 ; t_{ag} =45min ; T =25°C

3.2.5.2. Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich :

Les modèles de Freundlich et Langmuir sont représentés par les figures 6 et7, et les constantes sont déterminés dans le tableau 3.

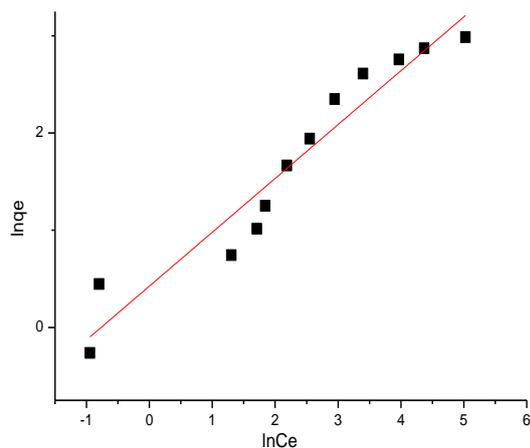


Figure 9 : Modèle de Freundlich

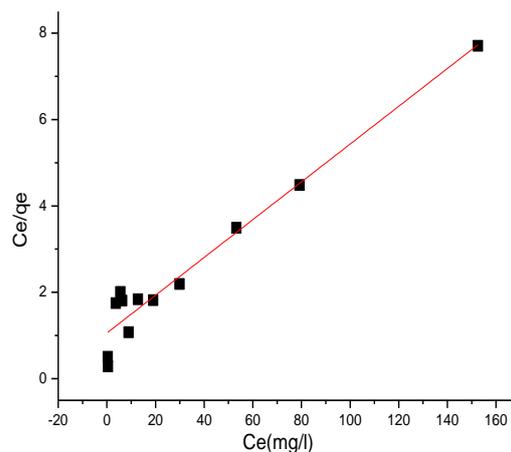


Figure 10 : Modèle de Langmuir

Tableau7 : Les constantes de Langmuir et Freundlich d’adsorption par le colorant BM

Bleu méthylène	Paramètre de Langmuir				Paramètre de Freundlich		
	$K_{ads}(l/mg)$	$Q_m(mg/g)$	R_L	R^2	$K_f(l/mg)$	n	R^2
pH=6	24,4	22,8	0,000136	0,946	1,52	1,787	0,926

On remarque que le coefficient de corrélation pour le model de Freundlich $R^2=0,926$, et pour le modèle de Langmuir $R^2=0,946$, donc le modèle Langmuir est favorable. La capacité d’adsorption pour le modèle Langmuir est de 22,8mg/g.

Pour l’isotherme de Langmuir la constante R_L est comprise entre 0 et 1 c.-à-d. l’isotherme Langmuir est favorable, et cette constante donne des informations sur la qualité d’adsorption.

On remarque aussi que le paramètre « n » du l’isotherme Freundlich est supérieur à 1 ce qui montre que l’adsorption est favorable.

Donc d’après les résultats obtenu on conclut que notre matériau, il a une bonne capacité d’absorption du colorant bleu méthylène.

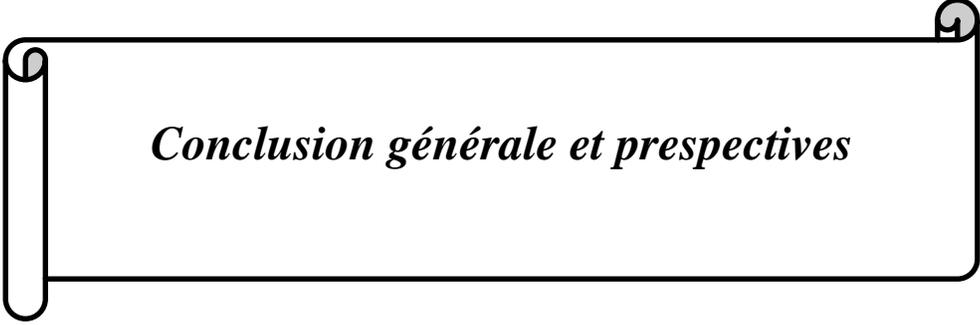
Références bibliographiques

- [1] Stannett VT, Doane VM, Fanta G ,Absorbency. Elsevier, Amsterdam. (1984)
- [2] Richards GN, White EF (1964) Graft polymerization on cellulosic materials. Part I. Cationexchange membranes from paper and acrylic acid.JPolym,(1964).
- [3] Chauhan GS, Mahajan S, Guleria KL (2000) Polymers from renewable resources: sorption of Cu²⁺ ions by cellulose graft copolymers. Desalination,(2000).
- [4] Samal BB, Sahu S, Chinara BB, Nanda S, Otta PK, Mohapatro LM, Mohanty TR, Ray AR, Singh KC ,Grafting of vinyl monomers onto sisal fiber in aqueous solution. J Polym,(1988).
- [5] Das HK, Nayak NC, Singh BC ,Effect of toluene on the kinetics of ce(iv)-ion-initiated grafting of methyl-methacrylate onto chemically modified jute fibers. J Macromol,(1991).
- [6] Xie J, Hsieh YL, Thermosensitive poly(n-isopropylacrylamide) hydrogels bonded on cellulose supports. J ApplPolym,(2003)
- [7] Ifuku S, KadlaJ,Preparation of a thermosensitive highly regioselective cellulose/nisopropylacrylamide copolymer through atom transfer radical polymerization. Biomacromolecules,(2008).
- [8] Wang D, Tan J, Kang H, Ma L, Jin X, Liu R, Huang Y ,Synthesis, self-assembly and drug release behaviors of pH-responsive copolymers ethyl cellulose-graft-PDEAEMA through ATRP. (2011)
- [9] [wikipedia.org/wiki/Poly\(styrène_sulfonate\)_de_sodium](http://wikipedia.org/wiki/Poly(styrène_sulfonate)_de_sodium).
- [10] « Cellulose microcristalline » dans la base de données de produits chimiques Reptox de la CSST (organisme québécois responsable de la sécurité et de la santé au travail), 2009.
- [11] Run-Cang Sun. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: Chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. Elsevier, Amsterdam (2010).
- [12] wikipedia.org/wiki/Bleu_de_méthylène
- [13] A.D. French, D.P. Miller, A. Aabloo, Int. J. Biol. Macromol., 1993.
- [14] Lucie CREPY,conception et mise en forme de nouveaux matériaux à partir de macromolécules naturelles,2010.

[15] Gü ltenGü rdag̃ and ShokatSarmad, cellulose graft copolymers: synthesis, properties, and applications.2013.

[16] HO Y S. Water Res, (2003).

[17] Gilles C.H, Mac Ewan T.H, Nakhwa S.N, Smith D. Journal of Chemical Society, (1960).



Conclusion générale et perspectives

CONCLUSION GENERALE

Les objectifs principaux de ce travail sont de synthétiser des nouveaux matériaux à base de la cellulose modifiée/ polystyrène sulfonates ($Cell_m/PSS$),

L'utilisation de ces matériaux aura lieu sous forme de membranes spécifiques destinées à être utilisées dans des techniques d'échanges et de microfiltration pour le traitement des eaux.

Le développement de la couche-par-couche la technique (LbL) s'est avérée un moyen efficace de modification physique des propriétés superficielles des différents matériaux, par exemple notre matériau $Cell_m/PSS$, aussi l'imprégnation de $Cell_m$ dans le PSS résulte des nouveaux propriétés physiques comme le Cellulose modifié (pâte à papier) devient dur.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention des colorants par adsorption sur le $Cell_m/PSS$.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes

- ✓ Ce matériau donne une bonne taux d'adsorption pour une masse optimale de 2,5g de $Cell_m/PSS$.
- ✓ Les cinétiques d'adsorption présentes un équilibre d'adsorption à $t=45min$, et ce temps est rapide, aussi ils présentent un ordre (pseudo de seconde ordre).
- ✓ Les isothermes d'adsorption montrent que l'adsorption du colorant sur l'adsorbant ($Cell_m/PSS$) appartient aux deux modèles Freundlich et Langmuir avec une capacité d'adsorption de 22,8mg/g.

Perspectives

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer les biopolymère layer by layer dans l'adsorption des colorants et des métaux lourds.

Il sera très intéressant de synthétiser des biopolymère cellulose modifié/polystyrène sulfonâtes pour l'inhibition de la corrosion

ملخص

يتعلق هذا العمل بتصفية مياه الصرف. هدفنا هو دراسة عملية امتزاز صبغ الأزرق الميثيلين (BM) بواسطة مركب جديد محضر على أساس السليلوز المعدل بواسطة سلفونات البولسترين. حيث قمنا بدراسة عدة عوامل مؤثرة على عملية الامتزاز كتأثير الـ pH ، الكتلة والتركيز أظهرت النتائج المتحصل عليها من خلال هذا العمل أن التوازن يحدث بعد 45 دقيقة ، وأن قدرة الإمتزاز تم تحديدها بشكل جيد للغاية من قبل نموذج لونغمير Langmuir و فراند ليش Freundlich للصبغ المستخدم.

الكلمات المفتاحية : مياه الصرف الصحي ، والامتزاز ، الأزرق الميثيلين ، السليلوز المعدلة ، سلفونات البولسترين.

Résumé

Ce travail porte sur la clarification des eaux usées. Notre objectif est l'étude de l'adsorption de colorant bleu méthylène (BM) par un nouveau matériau synthétisé à base de la cellulose modifié par le polystyrène sulfonates. L'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la masse, la concentration,...a été étudiée. Les résultats de notre travail montrent que l'équilibre s'établit au bout de 45 minutes, et La capacité d'adsorption a été déterminée en utilisant les isothermes de Langmuir et Freundlich.

Mots clés : eau usée, adsorption, bleu méthylène, cellulose modifié, polystyrène sulfonates.

Abstract

This work concerns the clarification of wastewater. Our objective is to study the adsorption of methylene blue dye (BM) by a new material synthesized based on cellulose modified by sulfonates polystyrene. The influence of several parameters such as pH, mass, concentration,... has been studied. The results of our work show that the equilibrium is established after 45 minutes, and the adsorption capacity was determined using Langmuir and Freundlich isotherms.

Key words: wastewater, adsorption, methylene blue, modified cellulose, sulfonates polystyrene.