



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

Présenté Par :

**M<sup>lle</sup> Dékhili Farayal Atika**

Sur le thème

---

## **Préparation du Copolymère P4VP-Alkyle . Application à la Rétention des Colorants et l'Inhibition de la Corrosion**

---

Soutenue publiquement le 25JUIN2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Melle Behachem Fatima	<i>Maitre de conférences B</i>	<i>C.U- Rélizaine</i>	<i>Président</i>
Mme Bouhadjer Soraya née Belkaaid	<i>Maitre de Conférences B</i>	<i>ESSA-Tlemcen</i>	<i>Encadreur</i>
Mr MANSRI Ali	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>	<i>Co-encadreur</i>
Mr BENABADJI Ismet	<i>Maitre de Conférences A</i>	<i>Université de Tlemcen</i>	<i>Examinateur</i>

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## **Remerciements**

*En premier lieu, je remercie Dieu le tout Puissant qui m'a donnée la force de mener à terme ce travail de mémoire.*

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Application des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de l'Université Abou Bakr-Belkaid de Tlemcen. Sous la direction de Monsieur le Professeur Ali Mansri.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères au professeur Ali Mansri. Je lui suis profondément reconnaissante de ses conseils, ses encouragements. Son expérience et son tempérament chaleureux ont été pour moi une source permanente d'enrichissement.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur de ce travail Mme Soraya Belkaid, Maître assistante à l'Ecole Préparatoire en Sciences et Techniques Tlemcen (EPSTT), pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et critiques qui ont grandement facilité ce travail.*

*Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), je citerais particulièrement, Tayeb Hocine , Baouche Zakaria , Bensalah Wassila , Benalem Wassila , Mahroug Hanane , Benzemra Nouseiba , Benali Ahmed , qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.*

*Je voudrais remercier également Madame Bouayed Souheyla le responsable technique du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) pour toute aide.*

*Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation, je citerais*

*particulièrement, Kouider Medjahed , Lahcène Tennouga, Bahim Bouras , Asma Mansri .*

*Je dis un grand merci à tous mes collègues et mes amis, Merad Sanaa , Benabdellah Fouzia , Blaid Ali , Liazid Abdellia , Mebarki Zeyneb , Lamraoui Hanane , Mahiaoui Leila , Yousfi Fatema Zahra , Mezoudji Salima , pour m'avoir soutenue moralement et encouragée à tout moment.*

*Nous désirons remercier les membres du jury Benabadi Ismet , Behachem Fatima, d'avoir acceptés d'évaluer notre travail. Nos vifs remerciements A tous les enseignants du département de Chimie qui ont contribué à notre formation. Enfin, nous tenons à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*



## *Dédicace*

*Ce modeste travail est dédié à mes chers parents, ma mère et mon père, qui m'ont toujours aidées par leurs sacrifices, leurs amour, leurs soutien et leurs prières tout au long de mes études. À mes*

*Mes deux soeurs, Kawter et Meriem*

*A ma grand- mère et ma tante Rézzouge Fadila*

*À toute ma famille*

*A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer*

## SOMMAIRE

Liste des symboles et des abreviations

**Introduction générale** .....1

Références Bibliographiques

### **Chapitre I : Etude Bibliographique**

#### **I.1. Rappel sur les poly4vinylpyridines (p4vp)**

I.1.1.Introduction .....5

I.1.2. Modification du poly(4-vinylpyridine)(s) .....9

#### **I.2 .Rappel sur les colorants textiles**

I.2 .1.Introduction .....12

I.2.2.Généralités sur les colorants .....12

I.2.3.Classification des colorants .....15

I.2.4.Toxicité des colorants.....20

I.2.5. Procédés de traitement des eaux usées de l'industrie textile.....20

#### **I.3.Rappel sur l'adsorption**

I. 3.1. Introduction .....20

I.3.2. Généralités sur Adsorption.....21

I.3.3. Types d'Adsoeption .....21

I.3.4. Mécanismes d'adsorption.....22

I.3.5. Cinétique d'adsorption.....22

I.3.6. Isothermes d'adsorption .....23

I.3.7. Modélisation de l'adsorption .....24

#### **I.4. Rappel sur la Coagulation/floculation**

I .4.1. Introduction.....27

I .4.2.Généralités sur la Coagulation/floculation.....27

I .4.3.Mécanisme de la Coagulation/floculation.....27

Références Bibliographiques

#### **II.1. Techniques Utilisées**

II.1.1.Spectroscopie résonance magnétique nucléaire RMN<sup>1</sup>H .....32

II.1.2.Spectroscopie Infra rouge a transformé de Fourier IRTF.....33

II.1.3. Conductimétrie .....	33
II.1.4. Spectrophotométrie Ultra -Violet (UV-Visible).....	34
<b>II.2. Préparation du matériau absorbant [P4VP-C16Br-50%]</b>	
II.2.1. Préparation du copolymère P4VP – alkyl bromé .....	36
II.2.2. Détermination du pourcentage de quaternisation.....	37
II.2.2.1 dosage conductimétrique du copolymère [P4VP-C16Br- 50%].....	37
II.2.2.2. Calcul du pourcentage de quaternisation du [P4VP-C16Br-50%].....	37
II.2.3. caractérisation du copolymère préparé [P4VP-C16Br-50%].....	38
II.2.3.1. Solubilité du copolymère .....	38
II.2.3.2. Caractérisations de copolymère [P4VP-C16Br-50%] par RMN <sup>1</sup> .....	39
II.2.3.3. Caractérisations de copolymère [P4VP-C16Br-50%] par IRTF.....	41
<b>II.3. L'adsorbat</b>	
II.3.1. Préparation de la solution mère .....	43
II.3.2. Étude du comportement du colorant Acide Bleu 113 à différents pH.....	43
II.3.2.1. Détermination de $\lambda_{max}$ .....	45
II.3.2.2. Etalonnage des solutions à différents pH .....	46
Références Bibliographiques	
<b>III. Rétention du colorant Acide bleu 113 par le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle-50%) [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]</b>	
<b>III.1. Elimination du colorant acide bleu 113 par adsorption</b>	
III.1.1. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par le Copolymère [P4VP-C <sub>16</sub> Br-50%].....	52
III.1.2. Suivi cinétique de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le Copolymère [P4VP-C <sub>16</sub> Br-50%].....	54
III.1.3. Détermination des paramètres cinétiques d'adsorption.....	57
III.1.4. Etude de l'influence de la masse du copolymère [P4VP-C <sub>16</sub> Br-50%].....	59
III.1.5. Effet de la concentration initiale en colorant sur la capacité d'adsorption	
<i>a. Isothermes d'adsorption</i> .....	62
<i>b. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir et Freundlich</i> .....	62
III.1.6. Conclusion .....	64
<b>III.2. Elimination du colorant acide bleu 113 par Coagulation- floculation</b>	
III.2.1. Préparation de la solution.....	64

III. 2.2. Etude de l'influence du pH, et la concentration de copolymère [P4VP-C <sub>16</sub> Br-50%] sur la rétention du colorant Acide Bleu 113 .....	64
III. 2.3. Effet du temps sur la coagulation-floculation du colorants Acide Bleu 113...	68
III. 2.4. Conclusion .....	70
Références Bibliographiques	
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>72</b>

## *Liste des symboles*

P4VP: Poly(4-vinylpyridine)

P4VP-C<sub>16</sub>Br: Poly(4-vinylpyridine-1-Bromohexadecyl)

AgNO<sub>3</sub>: Nitrate d'argent

Ethanol: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O

Chloroforme : CHCl<sub>3</sub>

Hexane: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

Toluène: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

Ether diéthylique: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O

T % : Taux de la quaternisation.

UV: Ultra-violet-Visible

A: Absorbance

$\lambda$  : longueur d'onde (nm)

$\epsilon$ : Constante d'extinction molaire

$q_t$ : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

$q_e$  : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbât

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

$R^2$  : coefficient de corrélation

$K_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

$K_2$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

*INTRODUCTION*  
*GÉNÉRALE*

Notre monde atteint de nouveaux horizons par le développement vertigineux de la science et la technologie, mais le cout que nous payons ou que nous paierons dans un avenir proche sera sûrement trop élevé. Parmi les conséquences de cette croissance rapide, il y a la création d'un désordre environnemental avec un gros problème de pollution.

Avec le développement de l'industrie et l'expansion de la population, le problème de la pollution de l'eau devient de plus en plus sérieux. La pollution par les colorants est l'un des plus graves problèmes dans le monde [1].

L'une des classes de colorant les plus utilisées est celle des colorants azoïques, elle représente plus de 60% de la consommation totale de colorant.

Les colorants azoïques sont largement utilisés dans différentes industries comme le papier, le textile, l'alimentation, le cuir et les industries cosmétiques, ces industries contribuent de façon significative au problème de pollution [2].

La structure chimique des colorants azoïques contient des groupes aromatiques et des groupes azoïques qui contribuent à leur nature toxique et non biodégradable [3]. La nature toxique des colorants azoïques est également due à la présence d'amines [4].

Les colorants azoïques sont cancérigènes et peuvent causer une irritation de la peau ainsi que des allergies. Ces colorants peuvent réduire la transmission de la lumière et affecter le processus de photosynthèse, ce qui peut altérer l'équilibre écologique [5].

Il est donc impératif de développer des procédés efficaces pour éliminer les colorants azoïques des eaux usées et protéger l'environnement.

Diverses techniques de traitement sont mises en œuvre, elles font intervenir des traitements physique, chimique, physico-chimique et biologique [6]. Par conséquent la conception et la synthèse de nouveaux polymères à utiliser comme matériaux adsorbants constituent une ligne de recherche importante dans le développement de matériaux utiles pour l'élimination des polluants de l'eau.

L'utilisation des matériaux polymères tels que les polyélectrolytes constitue une nouvelle classe de matériaux dans lequel le groupe fonctionnel peut adsorber sélectivement les ions métalliques et les composés organiques toxiques à partir d'une solution aqueuse [7].

En effet, Les groupes ioniques présents dans les polyélectrolytes produisent un champ électrostatique qui attire diverses substances organiques et inorganiques, ce qui constitue une base de développement technologique tel que l'échange ionique, la coagulation-floculation, la filtration membranaire et l'adsorption [8].

---

Les polymères ayant des propriétés hydrophiles et hydrophobes ont trouvé de larges applications dans le traitement des rejets industriels. Ces molécules sont caractérisées par la présence de groupes alternativement chargés et hydrophobes. L'équilibre entre les répulsions des charges et les interactions hydrophobes est sensible au pH de l'environnement et, par conséquent, les changements de pH produisent des changements conformationnels contrôlés.

Les propriétés de La poly(4-vinylpyridine) changent avec l'acidité du milieu grâce à son caractère basique. En effet ces polymères sont sensibles aux acides, où ils deviennent hydrosolubles et adoptent un comportement polyélectrolyte. La quaternisation de ces polymères par de nouveaux substituants apporte de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des polymères de même type où la chaîne principale est la poly(4-vinylpyridine) greffé par des chaînes alkyles bromés. Ce polymère présente une charge positive formelle dans toute la gamme de pH, par conséquent, il peut interagir efficacement à la fois par des interactions électrostatiques et /ou hydrophobes. Le caractère hydrophile-hydrophobe peut être modulé en utilisant des halogénures d'alkyle pour la réaction de quaternisation du groupe pyridine de différente taille et de différent pourcentage de quaternisation.

Ce caractère amphiphile permettrait à cette matrice polymère le passage d'une chaîne étendue chargée à une structure compacte est mis en évidence dans leur domaine d'application et leur permet d'interagir efficacement avec les anions organiques de la molécule de colorant.

Dans cette étude nous avons utilisé le poly(4-vinylpyridine) quaternisé par le 1-bromohexadécane avec un pourcentage de quaternisation de 50% à la rétention du colorant anionique acide bleu 113. Ce colorant a été choisi comme une molécule modèle dans cette recherche.

L'ensemble de nos travaux est décrit sous forme de trois chapitres dont nous précisons brièvement le contenu ci-dessous:

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les colorants textiles, rappels sur les P4VP, la théorie d'adsorption et la coagulation- floculation.
- Le deuxième chapitre décrit la présentation des méthodes de caractérisations telles que, la spectroscopie infra-rouge, RMN<sup>1</sup>H, la spectrophotométrie UV-visible, la préparation et la caractérisation du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et l'étude du comportement du colorant à différents pH.

- Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats expérimentaux lors de l'étude de rétention du colorant acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] préparé par adsorption et par coagulation-floculation.
- une conclusion générale récapitulera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

---

**Références Bibliographiques**

- [1].L. Jinshui, MShi, Z .Lingjie ,Preparation and characterization of ammonium-functionalizedsilicananoparticle as a new adsorbent to removemethyl orange fromaqueous solution,Applied Surface .Sci . 2013, n° 265, p.393– 398.
- [2]. N. Suyog , J. R Parag, Acid Blue 113 removalfromaqueous solution usingnovelbiosorbentbased on NaOHTreated and surfactant modifiedfallenleaves ,*Prunus Dulcis* .jece.2017.n°06.p.047.
- [3] .M. Shirzad-Siboni, S.J. Jafari, O. Giahi, I. Kim, S. Lee, J. Yang, Removal of acidblue 113and reactive black 5 dyefromaqueous solutions by activatedredmud, J Ind Eng Chem. 2014, n°20,p. 1432–1437.
- [4]. M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and itsremovalfromaqueous solution by adsorption, AdvColloid Interface Sci. 2014 ,n° 209,p.172–184.
- [5]. M. Toor, B . Jin, S. Dai, V. Vimonses, Activatingnatural bentonite as a cost-effective Adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, J Ind Eng Chem. 2015, n° 21, p. 653–661.
- [6].B. Erdem, M. Erdem, A. Safa, Adsorption of Reactive Black 5 onto quaternized2-dimethylaminoethyl methacrylatebasedpolymer/claynanocomposites Springer Sci .Bu, New York 2016.
- [7]. J. Joo.B, J. Park, Yi, J, Preparation of polyelectrolyte-functionalizedmesoporoussilicas for the selective adsorption of anionicdye in an aqueoussolution , J. 2009 ,Hazard. Mater,n° 168 (1), p.102-107.
- [8].M.CalderaVillalobos , M. Herrera Gonz\_alezc,J .Environmental Management 2016, n°177 ,p . 65-73.

*CHAPITRE I*  
*ETUDE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

---

**I.1. Rappel sur les poly(4vinylpyridines) (P4VP)*****I.1.1.Introduction***

Les polymères sont des macromolécules constitués d'un enchainement d'unités chimiques (appelées unités monomères) liées entre eux par des liaisons covalentes. Ils forment une large classe de matériaux qui nous entourent au quotidien. Ils ont une large gamme de propriétés selon les unités répétitives qui les constituent, et font l'objet de beaucoup de recherches. La présence des charges le long des chaînes polymériques, initialement neutres, modifie substantiellement leurs propriétés. Lorsque ces monomères sont chargés, on parle de polyélectrolytes[1].

La Poly(4vinylpyridine) (P4VP) a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique, et le cycle benzylique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly(vinylpyridine) (s). Elle est soluble dans les alcools, et les acides,... Elle est utilisée dans la rétention des métaux [2], la préparation des microgels [3]. La stabilité de dispersions de ces microgels se produit principalement à partir des groupes pyridines ionisés, résultant les charges positives à la surface [4].

***I.1.2. Modification des poly (4-vinylpyridine)(s)******I.1.2.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine)***

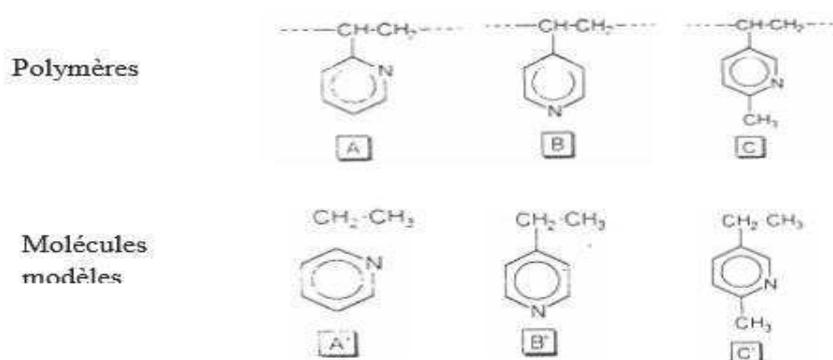
Les vinylpyridines se polymérisent en présence d'un catalyseur acide [5-6]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine et la polyvinylpyridine (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [7]. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et coll. [8-9]. Par la suite, plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres comme : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, la nature du solvant, etc....

***I.1.2.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP******I.1.2.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote***

Loucheux et coll. [10] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent

toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes. Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

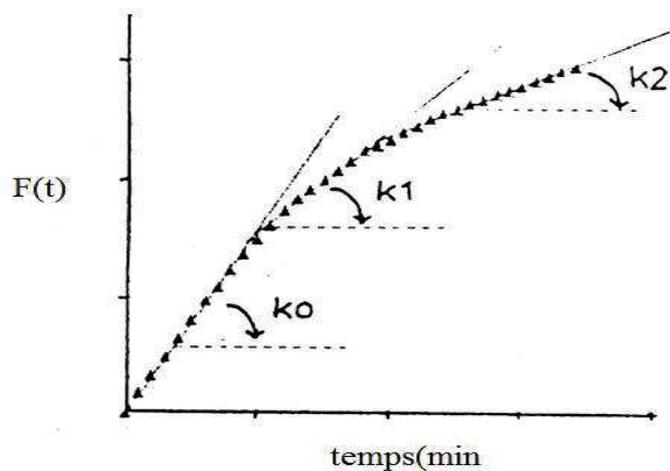
Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta. Lui-même suivant une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [11]. Il est constaté que plus l'amine n'est accessible, plus la plage de linéarité n'est importante.



**Figure I.1:** Monomères et polymères correspondants selon la position de l'atome d'azote.

### ***1.1.2.2. Influence de la taille de l'agent alkylant***

Boucher et Coll. [12] ont étudié la quaternisation du poly(4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion d'environ 95 %. Ils ont remarqué que les courbes  $F(T) = f(t)$  se composent en trois parties correspondant à trois constantes de vitesse différentes  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Type de courbe  $F(T) = f(t)$

#### ***1.1.2.2.3. Influence du solvant***

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [13]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

#### ***1.1.2.2.4. Influence du rapport quaternisant / P4VP***

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse quaternisation. Morcellet et al. [14] ont remarqué, lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de lapolyvinylpyridine Boucher et al. [15] n'ont pas remarqué de variation significative de constante de vitesse ( $k_0$ ) lors de la modification du rapport quaternisant/P4VP.

#### ***1.1.2.2.5 Influence de la conformation du polymère***

Gramain et coll. [16] ont remarqué, au cours des réactions de quaternisation, la formation d'agrégats qui dans leur cas ne semblent jouer aucun rôle dans la limitation du taux de conversion. Boucher et coll ont étudié ce comportement plus en détails en suivant l'influence de l'addition du sel au milieu réactionnel, lors de la quaternisation du p4vp par le bromure de propyle ou de butyle.

## I. 2 .Rappel sur les colorants textiles

### I.2.1. Introduction

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, car ils sont moins cher à produire, plus lumineux, faciles à appliquer.

### I.2.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il présente une diversité structurelle considérable. La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et/ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties: un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochrome [17].

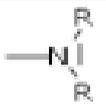
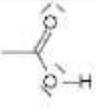
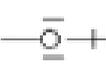
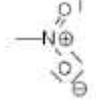
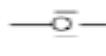
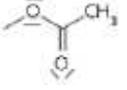
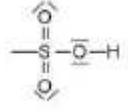
<p>Colorant azoïque Rouge réactif 2</p>	<p>Colorant azoïque Jaune mordant 10</p>	<p>Colorant anthraquinone Bleue de réactif</p>

**Tableau I.1:** les dérivés groupes fonctionnels des colorants

- Le chromophore :** désigne le groupement d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques. Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles. L'œil perçoit le mélange des radiations qui n'ont pas été absorbées.

- **L'auxochrome** : est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer (tel que -COOH, -SO<sub>3</sub>H...) la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux.

On parle d'effet

Auxochrome électro-donneur	Auxochrome électro-accepteur
 amino	 acide carboxyle
 hydroxy	 nitro
 alkoxy	 nitroso
 acétate	 acide sulfonique
 chloro	 cyano

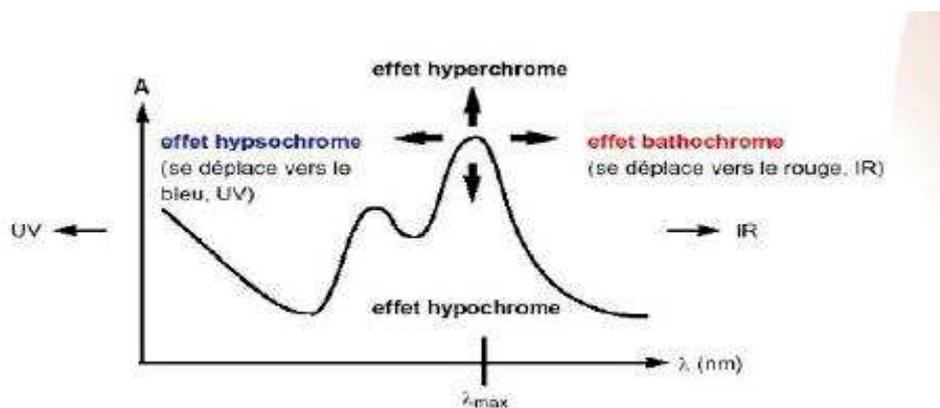
**Tableau I.2:** les différents groupes auxochrome

Effet bathochrome, s'il s'agit d'une augmentation de la longueur d'onde

Effet hypsochrome, s'il s'agit d'une diminution de la longueur d'onde

Effet hyperchrome, s'il s'agit d'une augmentation de l'intensité absorbée

Effet hypochrome, s'il s'agit d'une diminution de l'intensité absorbée.



**Figure I.3 :** Spectre d'adsorption

### ***1.2.3. Classification des colorants***

On distingue deux grandes familles de colorants

#### ***1.2.3.1. Les colorants naturels***

- extraits de matières minérales : terres colorées
- extraits de matières organiques : teintures d'origine végétale ou animale.

#### ***1.2.3.2. Les colorants synthétiques :***

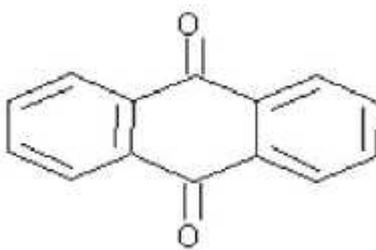
Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

##### ***1.2.3.2.1. Classification chimique***

Les classes chimiques des colorants employés plus fréquemment à l'échelle industrielle sont :

- ***Les colorants anthraquinoniques :***

L'anthraquinoniques (figure I-4) est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné, l'aloès, la rhubarbe). Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [18].



**Figure I.4:** La molécule anthraquinone

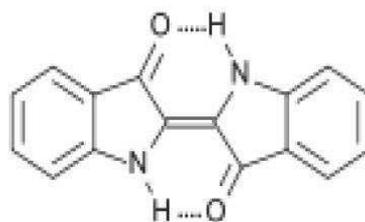
- **Les colorants azoïques**

Sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type de colorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [19]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [20].

- **Les colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, oxygéné et soufré du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de turquoise à l'orange.

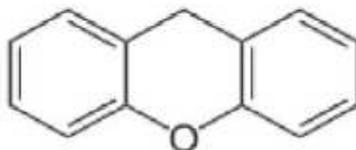
Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo [21].



**Figure I.5:** Structure de l'indigo

- **Les colorants xanthènes :**

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [22,23].



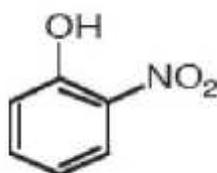
**Figure I.6:** Structure moléculaire d'un colorant xanthène

- **Les phtalocyanines :**

Cette classe est la plus jeune du domaine des colorants, ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable. Leurs applications importantes concernent le domaine des pigments [24].

- **Les colorants nitrés et nitrosés :**

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position orthopar rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [25].



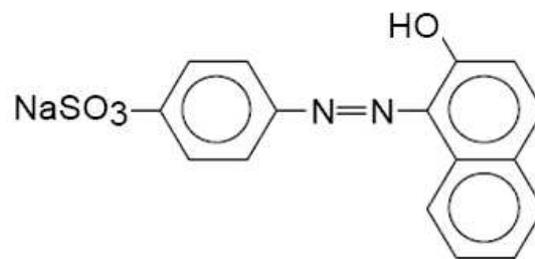
**Figure I.7:** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

#### ***1.2.3.2.2. Classification tinctoriale***

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type, hydrogène, ionique, covalente ou Van der Waals. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- **Les colorants acides ou anioniques :**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.



**Figure I.8** : Colorant Acide Orange 7

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [26].

- **Les colorants de cuve**

Ceux sont les colorants les plus anciennement connus. Ils sont insolubles dans l'eau. Leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants, Ce sont les teintures les plus rapides pour le coton, le lin et la rayonne. Ils peuvent également être appliqués à la laine, nylon, au polyester, etc.

- ***Les colorants directs***

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application, liée à la structure plane de leur molécule. Les colorants directs sont bon marché et faciles à appliquer, mais de qualité médiocre [27].

- ***Les colorants à mordants***

Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium (Al), de chrome (Cr), de cobalt (Co), de cuivre (Cu), de nickel (Ni) ou de fer (Fe) pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types :

- Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

- ***Les colorants réactifs***

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement(s) réactifs électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose, les NH<sub>2</sub> et les NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

- ***Les colorants dispersés***

Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). L'affinité colorant-fibre est le résultat de trois types d'interactions : liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der

Waals. Ils sont importants pour la teinture des fibres synthétiques (polyester), les fibres cellulosiques (acétate et triacétate), et également pour les fibres de polyamide et d'acrylique.

#### ***1.2.4. Toxicité des colorants azoïques***

La structure chimique des colorants azoïques contient des groupes aromatiques et des groupes azoïques qui contribuent à leur nature toxique et non biodégradable [28].

La nature toxique des colorants azoïques est également due à la présence d'amines [29]. Les colorants azoïques sont cancérigènes et peuvent causer une irritation de la peau ainsi que des allergies. Ces colorants peuvent réduire la transmission de la lumière et affecter le processus de photosynthèse, ce qui peut altérer l'équilibre écologique [30].

#### ***1.2.5. Procédés de traitement des eaux usées de l'industrie textile***

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité. La finalité du traitement de ces effluents est essentiellement la protection du milieu naturel, c'est-à-dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, autant qu'une bonne gestion de l'eau en milieu industriel. C'est dans ce contexte qu'il a été développé des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution. Parmi ces procédés on peut citer :

- Adsorption
- Coagulation/floculation

### **I.3. Rappel sur l'adsorption**

#### ***1.3.1. Introduction***

Comme les colorants synthétiques dans les eaux usées ne peuvent pas être efficacement décolorés par des méthodes traditionnelles, l'adsorption de colorants sur des supports solides peu coûteux et efficaces était considéré comme une méthode simple et économique pour leur l'élimination de l'eau et des eaux usées. Les caractéristiques d'adsorption d'une grande variété de minéraux et organiques les supports ont été mesurés et leur capacité à être retirée les colorants synthétiques ont été évalués.

***1.3.2. Généralités sur l'adsorption***

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [31]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [32]. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

***1.3.3. Types d'adsorption******1.3.3.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)***

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [33]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [34, 35, 36,37]. La Distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

***1.3.3.2. Adsorption physique (ou physisorption)***

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole. [38, 39, 40, 41]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la chimisorption.

Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [42,43]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

### ***1.3.4. Mécanismes d'adsorption***

Les liaisons (composés-adsorbant) sont :

- Liaisons de fortes énergies (>80 kJ. mol<sup>-1</sup>) : liaisons ioniques et échanges de ligands
- Liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol<sup>-1</sup>) : interactions dipôle-dipôle
- Liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [44]

- Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.
- Adsorption par liaison hydrogène.
- Adsorption par les forces de Van der Waals.
- Rétention hydrophobe.

### ***1.3.5. Cinétique d'adsorption***

Dans la présente étude, pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, ont été utilisés pour vérifier l'ajustement de la cinétique d'adsorption avec les données obtenues.

#### ***a. Pseudo premier modèle***

L'équation du pseudo-modèle du premier ordre est exprimée comme suit [45].

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.1})$$

Où

- $k_1$  est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).
- $q_e$  est la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>).

Après avoir intégré et appliqué la condition aux limites, l'équation obtenue est:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (\text{III.2})$$

La valeur  $k_1$  a été calculée à partir de la pente ( $-k_1$ ) et la valeur de  $q_e$  a été calculée à partir de l'ordonnée à l'origine ( $\ln q_e$ ) de la courbe de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ .

#### ***b. Pseudo deuxième ordre modèle***

L'équation du modèle de pseudo-deuxième ordre est exprimée comme suit [46]

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.3})$$

Où

$k_2$  est la constante de vitesse du pseudo-second ordre ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

Après avoir intégré et appliqué la condition aux limites, l'équation obtenue

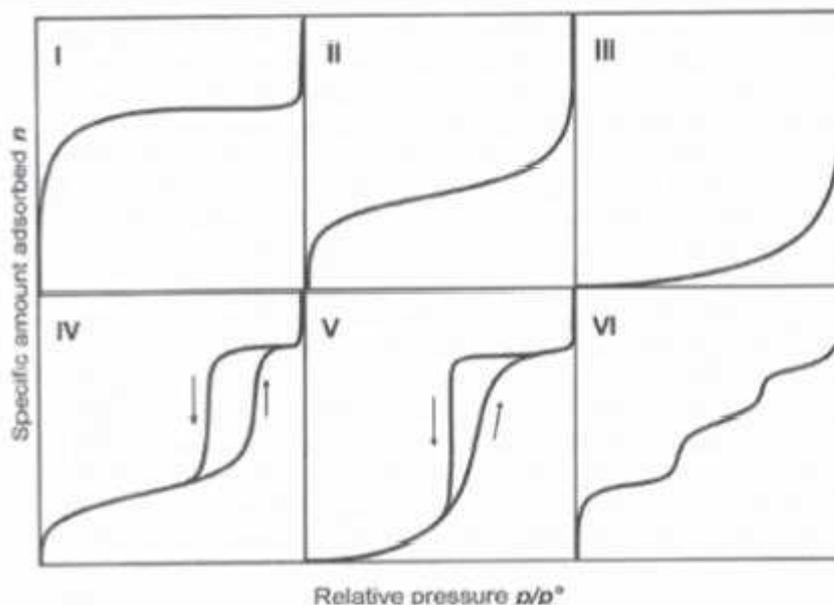
$$t/q_t = t/q_e + 1/(k_2 q_e^2) \quad (\text{III. 4})$$

Où

$q_e$ , la valeur a été calculée à partir de la pente ( $1/q_e$ ), et la valeur  $k_2$  a été calculée à partir de l'interception ( $1/k_2 q_e^2$ ) de la courbe de  $t/q_t$  par rapport à  $t$ .

### I.3.6. Isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.



**Figure I.1:** Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC

- **Type I** : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de  $p/p_s$ , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.

- **Type II** : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- **Type III** : Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.

**Type IV** : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.

- **Type V** : Le milieu est de même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- **Type VI** : Cette isotherme est correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

### 1.3.7. Modélisation de l'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées

#### a) *Modèle de Freundlich*

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [47]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (I.5)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log} q_e = \text{log} K_F + (1/n) \text{log} C_e \quad (I.6)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(K)$ . L'extrapolation de cette équation pour  $C = C_0$ , à condition que  $C_0 = \text{Constante}$ , (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption ( $q_t$ ) dans le domaine de concentration étudié.

### **b) Modèle de Langmuir**

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [47]
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \frac{K.C_e}{1+K.C_e} \quad (\text{I.7})$$

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K \times C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide :

$$q_e = q_m \times K \times C_e \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K \times C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $q_e$  tend vers  $q_m$ .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m.K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{I.9})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/q_m \times K$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $q_m$  et  $K$ .

#### **I.4.Rappel sur la Coagulation/floculation**

##### ***I.4.1.Introduction :***

La Coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique [48].

Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et Filtration. 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 flocluants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes 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.

##### ***I.4.2.Généralités sur la Coagulation/floculation***

Les polymères organiques de synthèse (macromolécules de masse molaire élevée possédant des groupes anioniques ou cationiques), polyélectrolytes tels que polyacrylamide, polyvinylsulfonate, polyéthylène [49]. Sont les principaux produits utilisés pour déstabiliser les particules chargées et produire des floes.

##### ***I.4.3.Mécanismes d'adsorption***

La coagulation floculation est considérée comme le résultat de deux mécanismes :

###### ***\* La coagulation :***

Consiste à introduire dans l'effluent à traiter un produit capable de décharger les particules généralement électronégatives (par la neutralisation des charges

électriques répulsives) et donc de déstabiliser l'équilibre électrocinétique des particules. Il est nécessaire pour cela de neutraliser les charges de surface des matières en suspension, c'est-à-dire de provoquer une diminution ou une inversion du potentiel zêta [48].

**\* La floculation**

Est l'agglomération de particules déchargées. Elle résulte d'une série de collisions successives favorisées par une agitation mécanique. Un flocculant est donc surtout un composé qui a une action de pontage inter particulaire, moyennant la mise en œuvre d'un processus d'adsorption puis de réticulation, il augmente la vitesse de formation, la cohésion et la densité des floes qui deviennent facilement décantables [48].

---

**Références Bibliographiques**

- [1]. S. Belkaid, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques, thèse de Doctorat, Tlemcen . 2013.
- [2]. A. Mansri, K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, Desalination., 2009, n° 95, p.245.
- [3]. Q.D. Chen, S. Xinghai, H. C. Gao, Colloids and surfaces A. phys. Chem. Eng Aspects, 2006, n° 4, p.275.
- [4]. Q. D. Chen, X. H. Shen, H. C. Gao, Chin. J. Polym. Sci, 2005, n° 23, p. 635.
- [5]. E. ChoukchouBraham, Etude du comportement en solution aqueuses des poly(4-vinylpyridine) ,thèse de Doctorat, Tlemcen ,2007.
- [6]. Q .D. Chen, X.H. Shen, H.C. Gao. J. Chin Polym. Sci, 2005, n° 23, p.635.
- [7]. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov. J. Phys .Chem .2002, n°106, p.1280.
- [8]. M. Tardi, D Rouge., P Sigwalt., J. Polym .Eur. 1967, n° 3,p. 85.
- [9]. M. Tardi, D Rouge., P Sigwalt., J. Polym .Eur . 1967, n° 3, p. 85.
- [10]. K Ishizu., Y Kashi., T Fukotomi., T Kakurai., Makromol. Chem .1982, n° 183, p.3099.
- [11]. J Crivello., J Lee., D Conlon., J. Polym .Sci. Polym. Chem . 1986, n° 24, p.1251.
- [12]. J. Morcellet, C. Loucheux, Makromol. Chem. 1975, n° 176, p.315.
- [13]. R Yang., Y Wang., X Wang., W He. and C Panc., J. Polym .Eur .2003, n°39, p. 2029.
- [14]. E. A. Boucher, J. A. Groves, C. C. Mollett, P. W. Fletcher, J. Chem. Soc. 1977, n° 73, p. 1629-1635.
- [15]. Y. Frere, P. Gramain, Macro. 1992, n°25, p .3184- 3189.
- [16]. C. Chovino, P. Gramain, Macro. 1998, n° 31, p .7111-7114.
- [17]. A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, Polymer. 2001, n°42, p .1441-1448.
- [18]. E.A. Boucher, C.C. Mollett, J. Chem. Soc. Faraday. Trans.1982, n°78, p .75 .
- [19]. N. Menshutkin, Z. Physik. Chem. 1980, n° 6, p.41.
- [20]. J. Morcellet, C. Loucheux, Makromol. Chem. 1975.n° 176, p.315.
- [21]. E. A. Boucher, J. A. Groves, C. C. Mollett, P. W. Fletcher, J. Chem. Soc.1977,n° 73,p . 1629-1635.
- [22]. V.A Kabanov, K.V Aliev, V.A Kargin. VysokomolekulSoedin. 1986, n°A10, p.1618.
- [23]. H. Ben Mansour, O.Boughzala , Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement . 2011, n° 3,p .221-222 .

- [24].S .Reguardati, W. Barthe, Les colorants organiques utilisés en teinturerie, aspects physico-chimiques 2012.
- [25].W.J.Weber, B.M .Vanvliet, Activatedcarbon adsorption of organicfrom the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.2010.
- [26] .Wu J., Wang T., Ozonation of aqueousazodye in a semi batch reactor, Wat. Res. 2001, n°35, p. 1093-1099
- [27]. U. Pagga, D. Brown, Chemosphere .1986, 15, p.479-491.
- [28] .M. Shirzad-Siboni, S.J. Jafari, O. Giahi, I. Kim, S. Lee, J. Yang, Removal of acidblue 113and reactive black 5 dyefromaqueous solutions by activatedredmud, J Ind Eng Chem. 2014, n°20,p. 1432–1437.
- [29]. M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and itsremovalfromaqueous solution by adsorption, AdvColloid Interface Sci. 2014 ,n° 209,p.172–184.
- [30]. M. Toor, B . Jin, S. Dai, V. Vimonses, Activatingnatural bentonite as a cost-effective Adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, J Ind Eng Chem. 2015, n° 21, p. 653–661.
- [31]. A. Colin, Chimie organique. Tome 2 éditions, paris. 1970.
- [32]. E.R. Nestmann,. G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. . 1979, n°39, p.4412-4417.
- [33].E.ZawlotzkiGuivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Marne- La- Vallée .2004.
- [34] .H. Ben Mansour, O.Boughzala , Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement . 2011, n° 3, p .221-222.
- [35].N. Lamri ,elimination du colorant organique orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de Master ,Tlemcen .2010.
- [36]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 1980, n° 31, p. 33-62.
- [37].Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs,Ed. J. Wiley& Sons, New York. 1985.
- [38]. W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 1991, n° 25,p . 499-528.
- [39].M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir .1998, n°14, p.1880-1886.
- [40]. R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 1980, n °31, p .33-62.

- [41].S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5, Elsevier, New York. 1980.
- [42]. R. Morel, I.N.R.A. 1989, p. 29-117.
- [43]. N. Senesi, Y. Chen. N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin .1989, p. 37–90.
- [44]. L. Zhenwang., C. Zhenlu., L. Jianyan. 15th World Conference on Non-Destructive Testing. 2000, p .15-21.
- [45]. S. Lagergren, About the theory of socalled adsorption of soluble substances, Ksver VeterskapsakadHandl. 1898,n° 24 ,p.1–6.
- [46] .Y.S. Ho, G. Mckay, Pseudo-second order model for sorption processes, ProcessBiochem.
- [47]. H.Lata, Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptiveremoval of basic dye by chemicallyactivatedPartheniumbiomass: equilibrium and kineticmodelling, Desalination, 2008.n°219, p.250–261.
- [48] .H . Belhadji ,O.MoumeniEtude des performances épuratoires d’une station d’épuration des eaux usées delindustrie textile : cas de la STEP de Sebdou,mémoire de Master,Tlemcen .2016.
- [49] .E. koller , Traitement des pollutions industrielles ; Edition dunod; deuxième édition .2009, p 570.

*CHAPITRE II*  
*PARTIE*  
*EXPÉRIMENTALE*

**II.1. Techniques Utilisées**

Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce travail pour caractériser le copolymère synthétisé [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

**II.1.1. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire :****II.1.1.1. Principe et méthodes**

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires mais en même temps il induit dans un plan perpendiculaire à sa direction une circulation des électrons autour du noyau d'où l'existence d'un champ magnétique interne. Ce dernier peut s'ajouter au champ extérieur et qu'on appelle phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur et qui est définie par le phénomène de blindage ou d'écran. Plus le blindage est intense, plus le noyau doit être soumis à un champ extérieur fort pour que se produise la résonance. Ceci se traduit par un déplacement des pics de résonance vers la droite du spectre. L'inverse dans le cas du déblindage. L'intensité du blindage ou du déblindage dépend donc de l'environnement du noyau. Si les protons ont le même environnement chimique ils résonnent à la même valeur du champ: ils sont dits équivalents. Pour apprécier quantitativement le blindage que subit un proton [1]. Nous avons utilisé la RMN 1H pour la caractérisation de notre copolymère.

**II.1.1.2. Appareillage**

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz.

**II.1.2. Spectroscopie Infra rouge a transformé de Fourier****II.1.2.1. Principes et méthodes**

La spectrométrie infrarouge est également un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissements de diverses origines [2].

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance, l'énergie apportée est alors consommée, les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution

de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors plan.

### **II.1.2.2. Appareillage**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Infrarouge FTIR – 8400 de marque SHIMADZU

## **II.1.3 Conductimétrie**

### **II.1.3.1. Principe et méthodes**

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance  $R$  de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface  $S$ , distantes d'une longueur  $L$ . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [3].

La conductivité électrique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire [3].

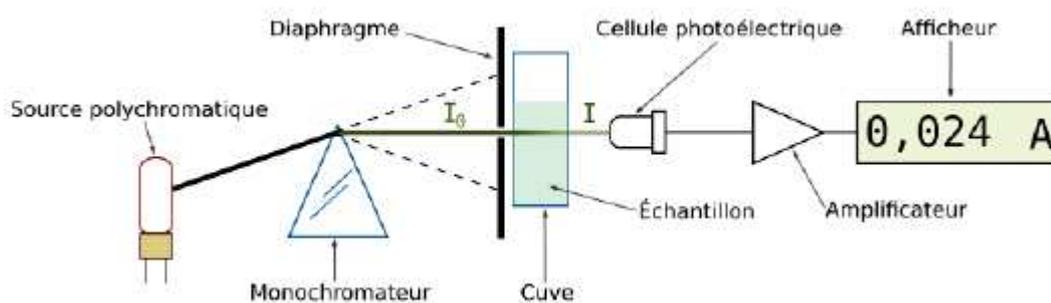
### **II.1.3.2. Appareillage**

La mesure a été réalisée à l'aide d'un conductimètre type CD 75 TACUSSEL.

## **II.1.4. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV-Visible)**

### **II.1.4.1. Principes et méthodes**

L'analyse spectrophotométrique est une méthode non destructive qui permet de travailler sur de faibles quantités de substances et qui peut s'appliquer à des échantillons Solides, liquides ou gazeux. Étant basée sur l'étude de l'absorption de la lumière par le milieu [4].



**Figure II.1:** Principe de fonctionnement de l'appareil UV-visible

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible du spectre électromagnétique présente un très grand intérêt car elle dépend de la structure électronique de la molécule. Un spectre dans l'UV-visible est une courbe précisant les variations d'absorption d'énergie pour une substance exposée à ces radiations. La courbe représente l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence. La position du ou des maximum (s) d'absorption (max) correspond à la longueur d'onde de la radiation 190nm à 800nm dont l'énergie provoque la transition électronique [5-6].

L'appareil affiche l'absorbance de l'échantillon définie par:  $A = \log I_0/I$  (II.1)

Où :

$I_0$  : est l'intensité de la radiation incidente,

$I$  : est l'intensité de la radiation après son passage dans l'échantillon

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration  $C$  de la substance colorée en solution:  $A = \epsilon.l.C$  (II.2)

Où :

$\epsilon$ : coefficient d'extinction du chromophore en (L / mol.cm) ou (L / g.cm)

$l$  : longueur de l'échantillon en (cm)

Nous avons utilisé cette technique pour estimer le taux d'adsorption des colorants Acide Bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

#### II.1.4.2. Appareillage

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V.

## II.2. Préparation du matériau adsorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

### ➤ Solvants et réactifs utilisés :

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) est fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire moyenne est de 160.000g/mole.

L'alkyle bromé utilisé est le 1-bromohexadecane (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br).

Les solvants ont été utilisés sans aucune purification.

- ❖ **Ethanol** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): M= 46, 06 g/mole, T<sub>eb</sub>= 79 °C, d= 1,025. C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.
- ❖ **Chloroforme** (CHCl<sub>3</sub>): M= 119,3 g/mol, T<sub>eb</sub>= 62 °C, d= 1,48. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.
- ❖ **Hexane** (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>): M= 86, 17 g/mol, T<sub>eb</sub>= 68, 73 °C, d= 0, 66. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique
- ❖ **Toluène** (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>): M= 92,14 g·mole<sup>-1</sup>, T<sub>eb</sub>= 110,58 °C, d= 0,87. C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane.
- ❖ **Ether diéthylique**(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O): M = 74, 12 g·mol<sup>-1</sup>, T<sub>eb</sub> = 35 °C, d= 0, 71. C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.
- ❖ **Le nitrate d'argent** (AgNO<sub>3</sub>): T<sub>f</sub> = 212 °C. Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où

**M**: masse molaire en g·mole<sup>-1</sup>.

**d**: densité.

**T<sub>eb</sub>**: température d'ébullition.

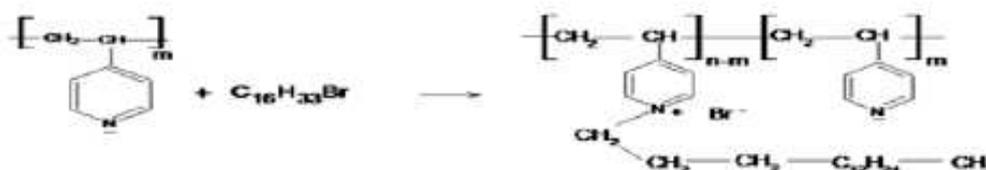
**T<sub>f</sub>** : température de fusion.

### II.2.1. Préparation du copolymère P4VP – alkyl bromé

Dissoudre 0.05mole de P4VP (160.000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, on ajoute une quantité connue de 1-bromohexadecane. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C et sous agitation pendant 7 jours. Chasser l'excès de solvant sous vide puis dissoudre le copolymère dans un excès de chloroforme et précipiter dans l'hexane. Filtrer et sécher sous vide. Le cycle de dissolution- précipitation est répété trois fois afin d'obtenir un copolymère

pur dans le couple solvant chloroforme/hexane. Le produit obtenu est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant.

Le bilan réactionnel de la réaction de quaternisation des P4VP par des alkyles bromés est schématisé dans la figure II.2



**Figure II .2:** Schéma général d'une réaction de quaternisation

### II.2.2. Détermination du pourcentage de quaternisation

Plusieurs méthodes sont susceptibles de renseigner sur les concentrations et les motifs quaternisés [7-8]. Nous avons choisis pour calculer le taux de quaternisation du copolymère synthétisé après 7 jours de réactions le dosage conductimétrique des ions bromures.

#### II.2.2 .1: Dosage conductimétrique du copolymère [P4VP-C16Br-50%]

Peser 50 mg du copolymère et dissoudre dans 10ml d'éthanol absolu. Compléter à 50ml avec de l'eau. Prendre 25ml de la solution et dose à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ( $10^{-3}$  M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et déduit le taux de quaternisation. Le volume équivalent de la solution correspond à la quantité totale des ions bromures et par conséquent au pourcentage de quaternisation.

#### II.2.2.2. Calcul du pourcentage de quaternisation du [P4VP-C16Br-50%]

Si V est le volume équivalent de la solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( $V_{\text{eq}}=250$  ml), le nombre de mole  $\text{Br}^-$  à l'équivalence ( $n_{\text{Br}^-}$ ) est:

$C_{\text{AgNO}_3}$  : Concentration d' $\text{AgNO}_3$  égal à  $10^{-3}$ M.

$$n_{\text{Br}^-} = V_{\text{eq}} C_{\text{AgNO}_3} / 1000 \quad (\text{II.3})$$

AN:  $n_{\text{Br}^-} = (250 \times 10^{-3} \times 10^{-3}) / 1000$

$$n_{\text{Br}^-} = 2,5 \times 10^{-7} \text{ mole}$$

Calcul de la masse de P4VP quaternisé emq

$$m_q = n_{Br} \times 409.9 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)} \quad (\text{II.4})$$

$$\text{A.N : } m_q = 2,5 \times 10^{-7} \times 409,9$$

$$m_q = 102,4 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Calcul de masse de P4VP non quaternisée

$$m_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée}) \quad (\text{II.5})$$

$$\text{A.N : } m_{nq} = 0,001 - 102,4 \times 10^{-6}$$

$$m_{nq} = 26,2 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Calcul de nombre de mole de P4VP non quaternisée  $n_{nq}$

$$n_{nq} = m_{nq} / 105 \text{ (1 motif P4VP non quaternisé)} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{A.N : } n_{nq} = 26,2 \times 10^{-6} / 105$$

$$n_{nq} = 2,5 \times 10^{-7} \text{ mole}$$

$$\% \text{Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole total}} \quad (\text{II.7})$$

$$\text{A.N : } T \% = 50 \%$$

### II.2.3. caractérisation du copolymère préparé [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

#### II.2.3.1. Solubilité du copolymère

Le copolymère est hydrophobe. Il présente l'intérêt d'être soluble dans des solvants organiques (malgré sa nature chargée). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ce copolymère chargé en milieu organique, tel que le type d'association des charges. La solubilité de ce copolymère est résumée dans le tableau II.1 [9].

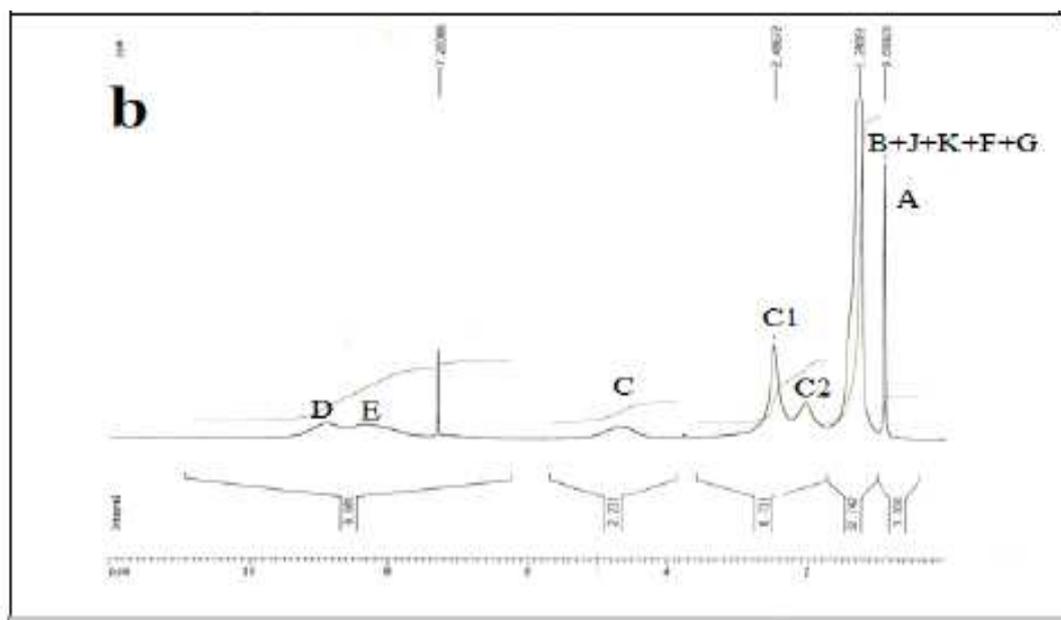
[P4VP-C <sub>16</sub> Br-50%]	Ether	Eau	Chloroforme	Ethanol absolu	Toluène	Héxane
Solvants	Insoluble	Insoluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble

**Tableau II.1:** Solubilité du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%][9]

### II.2.3.2. Caractérisations de copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] par RMN<sup>1</sup>H

L'analyse RMN du proton, en phase liquide a été enregistré à 400MHz sur un spectromètre Bruker pour le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

La figure II.3 présente le spectre RMN<sup>1</sup>H de copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] obtenu dans le chloroforme deutéré.



**Figure II.3:** Spectres RMN<sup>1</sup>H du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans le chloroforme deutéré.

Le spectre RMN<sup>1</sup>H du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] se compose d'un premier pic très étroit  $\delta=0.82$  ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond au proton du groupe méthyle CH<sub>3</sub> la fin de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Entre  $\delta= 1.28$  et  $1,30$ ppm, on observe un autre pic qui est attribué aux protons du CH et CH<sub>2</sub> du squelette carboné du poly(4-vinylpyridine) et les proton de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Entre 1.8 et 2.7ppm apparaissent les signaux des protons des groupes méthyle CH<sub>2</sub> de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant liés directement à CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>. Le solvant donne un déplacement chimique 7.28ppm pour le copolymère [4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

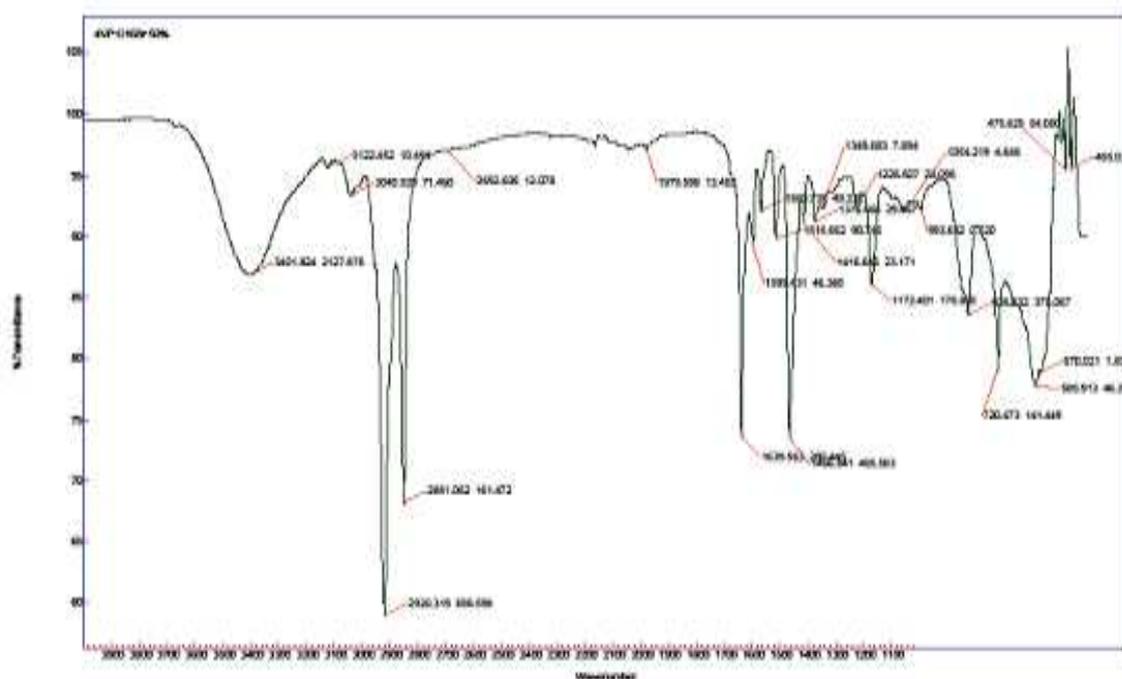
Un signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) se trouve à 4.5ppm est attribué au proton du groupe méthyle lié directement à l'atome d'azote

[10-12]. Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé et non quaternisé sont très déblindés, Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massif. Pour les protons aromatiques on distingue le déplacement chimique des protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en méta et ortho apparaissent respectivement à  $\delta = 8.3\text{ppm}$  et  $9\text{ppm}$ .

Le déplacement chimique des protons aromatique en ortho et méta du cycle pyridinique non quaternisé de copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] n'apparaissent pas.

### II.2.3.3. Spectroscopie Infra rouge a transformé de Fourier IRTF

La figure II.4 représente le spectre IR du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. Le spectre donne des informations sur la présence de fonctions azotés quaternisées et azotées libres.



**Figure II.4:** Spectres IRTF du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

Le spectre IR du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à  $1638\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la pyridine quaternisée. Les bandes à  $1460$  et  $1570\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques du noyau aromatique.

Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à  $1173\text{ cm}^{-1}$  correspondes à l'élongation des C-H des groupements CH des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ , dans la chaîne latérale. Les bandes à  $2920$  et  $2851\text{ cm}^{-1}$  correspondent à les CH de, la chaîne latérale et la chaîne principale.

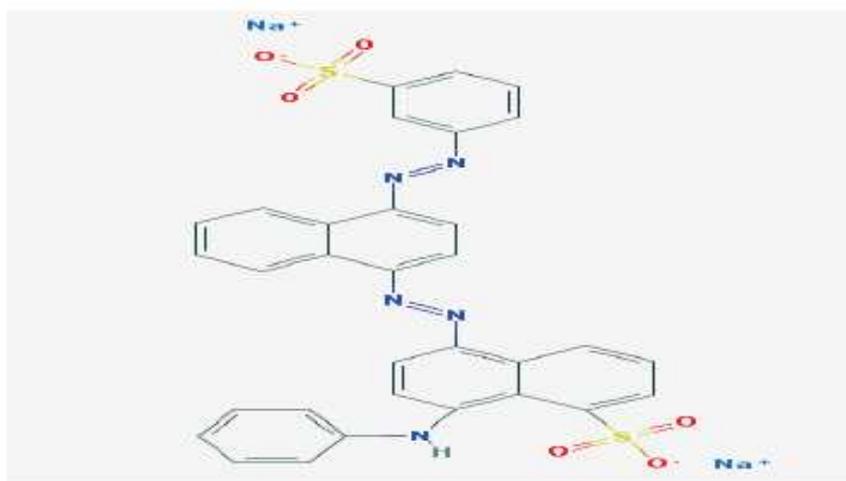
### II.3. L'adsorbat

Le travail qui suit va porter sur l'élimination d'un colorant textile anionique azoïque qui est l'Acide bleu 113 (AB113). Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. La rétention de ce colorant par le copolymère [P4VP- $\text{C}_{16}\text{Br}$ -50%] sera ensuite étudiée en vue d'évaluer les performances de ce matériau synthétisé avant son emploi dans des installations d'épuration des eaux de rejets textiles.

#### II.3.1. Le colorant Acide Bleu 113

Le colorant Acide Bleu 113, appelé aussi Erionyl Blue S5R, est un composé anionique, appartenant à la famille des azoïques car il est caractérisé par la fonction azoïque (diazoïque)  $-(\text{N}=\text{N}-)$ , il est de forme solide, très soluble dans l'eau et conduit à des solutions dont la couleur est très dépendante du pH. Il sert à la teinture des fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie sur lesquelles, il se fixe par ses groupements polaires [13].

La structure développée du colorant est donnée par la figure II.4 son nom IUPAC est disodium;8-anilino-5-[[4[(3-sulfonatophenyl)diazenyl]naphthalen-1-yl]diazenyl]naphthalene-1-sulfonate, sa formule brute est  $(\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2)$ , sa masse moléculaire  $M = 681.65\text{ g/mole}$



**Figure II. 5:** Formule développée de l'Acide Bleu 113

**II.3.1. Préparation de la solution du colorant (AB113)**

La solution mère du colorant Acide Bleu 113 de concentration 1g/l a été préparée par dissolution de 500 mg dans 500 ml d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La solution est stockée dans un flacon teinté ou sombre.

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot C \cdot L \text{ (Avec } L = 1 \text{ cm)} \quad (\text{II.8})$$

Où :

A : Absorbance.

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C : La concentration du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique (1cm).

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \rightarrow C = \frac{A}{\epsilon L} \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, l'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (%) peut être calculée selon la relation

$$\% = \frac{C_I - C_F}{C_I} \times 100 \quad (\text{II.10})$$

Et par conséquent, les quantités adsorbées en mg de support par g de colorant peuvent être obtenues en utilisant l'équation :

$$q_t = \frac{C_I - C_F}{m} \times V \text{ (mg/g)} \quad (\text{II.11})$$

Où

$q_t$  : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant.

$C_I$  : Concentration initiale en colorant en (mg/l).

$C_F$  : Concentration finale en colorant en (mg/l).

$m$  : masse d'adsorbant en (g) .

$V$  : le volume de solution en (l).

### II.3.2. Étude du comportement du colorant Acide Bleu 113 à différents pH

Le pH est l'un des facteurs les plus importants dans toute étude faite sur les colorants. Il conditionne leurs formes et leurs charges qui influent sur leurs comportements.

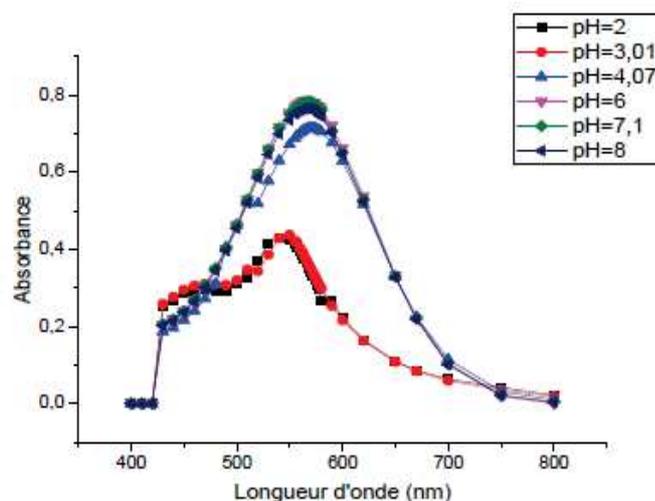
On a étudié le comportement de l'Acide bleu 113 dans un intervalle de pH entre 2 et 8. On varie le pH en ajoutant du HCl (1N) ou de NaOH (1N).

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues par balayage automatique du domaine spectral 400-800 nm; des cuves de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

#### II.3.2.1. Détermination de $\lambda_{max}$

Il est nécessaire de déterminer ( $\lambda_{max}$ ) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lambert pour le domaine de concentration étudié.

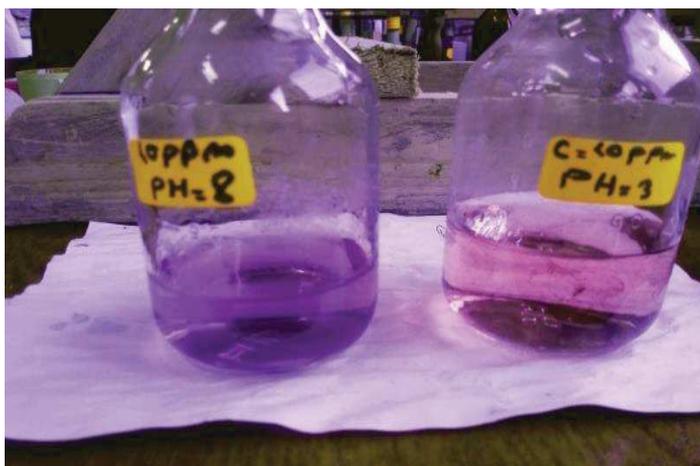
Pour déterminer  $\lambda_{max}$  du colorant acide bleu 113, utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, pour différents pH. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure II.6.



**Figure II.6:** Effet du pH sur l'absorption dans le visible du colorant Acide bleu 113

( $C_{colorants}=50mg/l$ )

- L'étude du comportement du colorant acide bleu 113 à différent pH montre que  $\lambda_{\max}$  (nm) des solutions de l'Acide bleu 113 entre un pH de 2 et 3  $\lambda_{\max}$  est de 550nm et pour un pH entre 4 et 8,  $\lambda_{\max}$  est de 566nm.
- L'effet du pH il représente un effet bathochrome (Augmentation de la longueur d'onde) et aussi un effet acidochromisme qui est définit par la capacité d'un colorant de changer sa couleur lorsque le pH de son environnement varie, cet effet est très marqué dans l'Acide bleu 113.

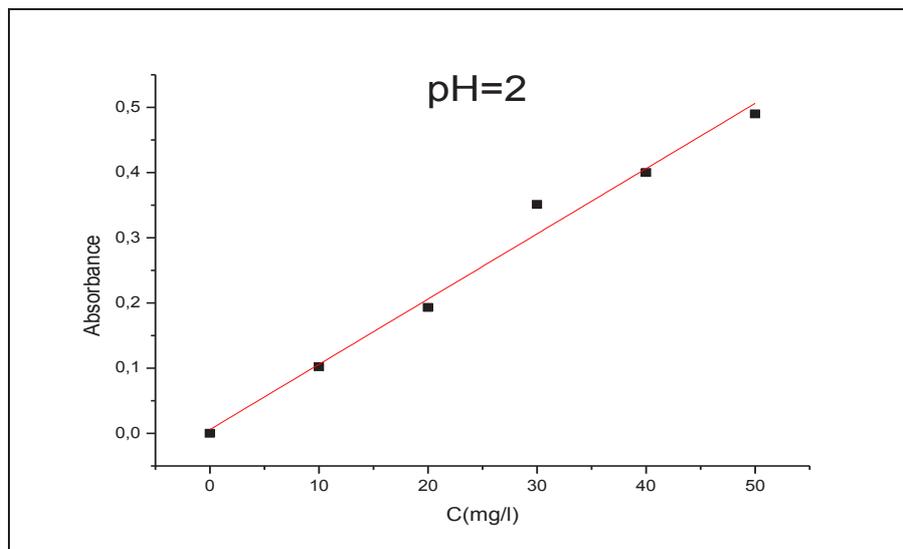


**Figure II .7:** L'effet de pH sur la couleur de l'Acide bleu 113

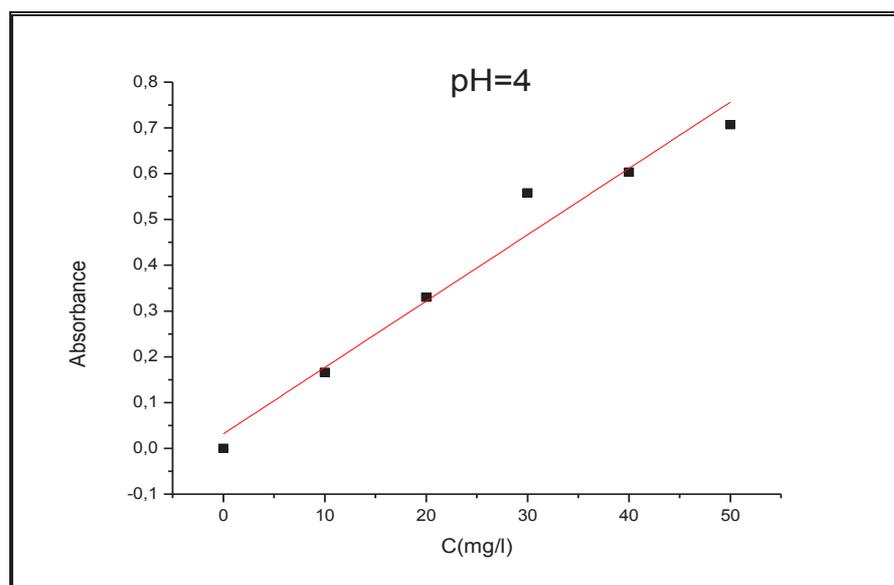
### II .3.2.2. Etalonnage des solutions à différent pH

Nous avons utilisé la méthode classique qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée en Acide Bleu 113 puis par dilutions successives, une série de solutions filles a été obtenues. Les lectures de la densité optique de ces solutions sont faites sur le spectromètre calibré au  $\lambda_{\max} = 550\text{nm}$  pour les pH qui sont entre [2-3],  $\lambda_{\max} = 566\text{nm}$  pour la gamme de pH entre [4-8].

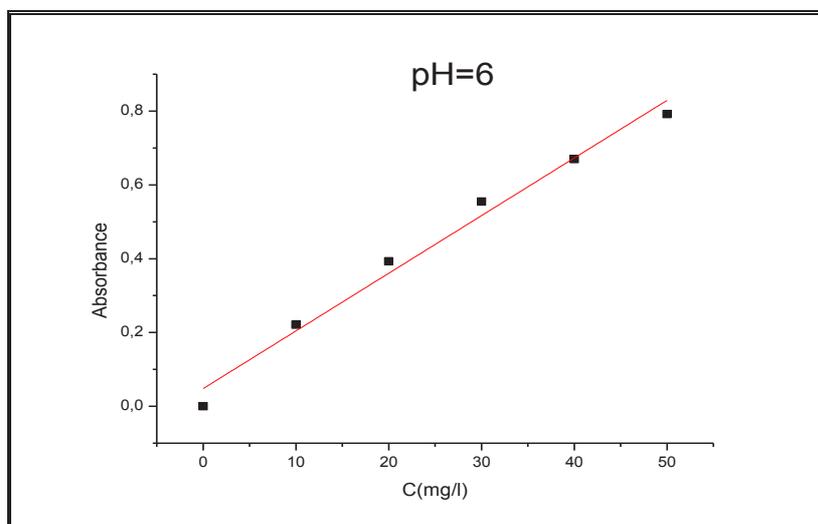
La courbe d'étalonnage représentant la densité optique D.O en fonction de la Concentration du colorant acide bleu 113 sera établie.

❖ à pH=2

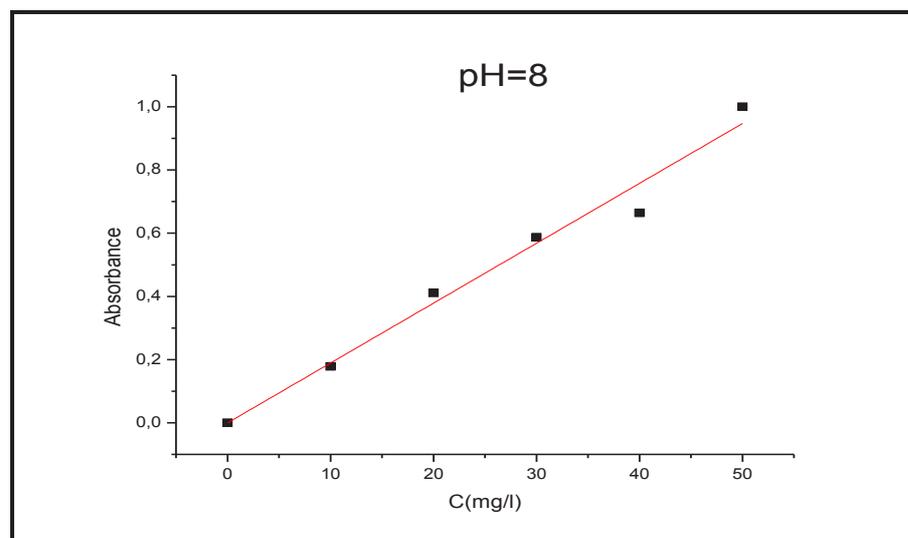
**Figure II.8:** Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

❖ à pH=4

**Figure II.9 :** Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

❖ à pH=6

**Figure II.10** : Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

❖ à pH=8

**Figure II.11** : Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer- Lambert.

A l'aide de la loi de Beer-Lambert , les calculs des coefficients d'extinctions ont été effectués .

pH	$\epsilon$ (l/mg,cm)
2	0.00983
4	0.01355
6	0.01419
8	0.01553

**Tableau II. 2 :** *Tableau récapitulatif des résultats*

**Remarque :** *le colorant Acide Bleu 113 il forme des agrégats à partir de pH=1*

*Références Bibliographiques*

- [1]. A. Skoog, F. Holler, A. Nieman, Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris . 2003.
- [2]. Q.D. Chen, X.H. Shen, H.C. Gao, Chin. J. Polym. Sci. 2005 ,n° 23, p. 635
- [3]. G. Milazzo, C. Furlani, H. Hilbert, M. Lederer, E. Levart. Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes. Dunod, Paris. 1969.
- [4]. F. Rouessac. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris. 1994.
- [5]. F. Dergal, A. Mansri, L. Billon, Chemical Engineering Transactions. 2013, n° 32, p. 2131-2136.
- [6]. G. Schwedt, dans Atlas de poche des méthodes d'analyse, Médecine-Sciences, Edition Flammarion, 1993.
- [7]. B.D. Coleman, R.M. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc. 1955, n° 11, p. 5472.
- [8]. M. Metelko, M. Zupan. J. Macromol. Sci. Chem. A27, 289 (1990) 29. E. A. Boucher, J. A. Groves, C. C. Mollett, P. W. Fletcher, J. Chem. Soc. 1977, n° 73, p. 1629-1635 .
- [9]. S. Belkaid, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques, thèse de doctorat. Tlemcen . 2013.
- [10]. S.S. Elkholy, K.D. Khalil, M.Z. Elsabee, J. Appl. Polym. Sci. 2006, n° 99, p. 3308–3317
- [11]. B.J. Gao, X. Cao, H.F. Jiu, Acta. Polym. Sin. 2002, p. 487–492
- [12]. T. Liu, Q.F. An , Q. Zhao, K.R. Lee, B.K. Zhu, J.W. Qian, C.J. Gao, J. of Membrane Sci. 2013, n° 429, p. 181–189.
- [13]. E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat , Marne-la-Vallée . 2004.

*CHAPITRE III*

*RÉSULTATS ET*

*DISCUSSIONS*

### **III. Rétention du colorant Acide bleu113 par le poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle-50%)[P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]**

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Le technicien trouve dans les matériaux polymères, naturels ou synthétiques, une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Les chimistes développent des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères. En effet dans le but de traitement des eaux [1].

L'objectif de cette étude consiste à :

- Simplifier le mode de traitement des eaux colorées avec un coût moins élevé.
- Améliorer la qualité et le rendement du traitement des eaux de rejet.
- Sauvegarder l'environnement des effets néfastes des colorants.

L'étude a été menée sur un colorant textile Acide Bleu 113 et l'adsorbant utilisé est le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. Ce dernier a été préparé et analysé dans le chapitreII.

Un suivi de la concentration des solutions coloré après contact avec le copolymère a été effectué par spectrophotométrie d'adsorption moléculaire UV-Visible.

L'adsorption des colorants dépend de plusieurs paramètres, à savoir :

- ❖ La concentration en colorants
- ❖ La cinétique d'adsorption
- ❖ Le pH des solutions
- ❖ La masse du matériau

#### **III.1.Elimination du colorant acide bleu 113 par adsorption**

L'adsorption sur un polymère résulte de deux mécanismes qui sont l'adsorption et l'échange d'ions. Les principaux facteurs influençant l'adsorption du colorant sont:

- ❖ interaction colorant / adsorbant
- ❖ adsorbant
- ❖ surface de l'adsorbant
- ❖ la taille des particules
- ❖ la température
- ❖ le pH
- ❖ et le temps de contact [1].

---

### III.1.1. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par le Copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

#### a. Mode Opératoire

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois sur le mécanisme d'adsorption ainsi sur la structure d'adsorbant et la structure de l'adsorbat.

Dans cette étude, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant acide bleu 113 en variant le pH de 2 à 8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,01N) ou de la Soude NaOH (0,01N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH on introduit une masse de 20 mg de l'adsorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] dans 40 ml de la solution colorée acide bleu 113 à 50 mg/l. Le mélange est réalisé dans des flacons en verre et sous une agitation de 1 heure.

Pour déterminer la concentration instantanée en colorant en fonction du pH initial, l'échantillon est centrifugé pendant 20 min à 4000 tour/min, puis le surnageant est dosé par un spectrophotomètre UV-visible. La quantité du colorant fixée par gramme de copolymère est donnée par la relation (III.1). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1.

$$q_e = (C_0 - C_t) \cdot V / m \quad \text{(III.1)}$$

Où:

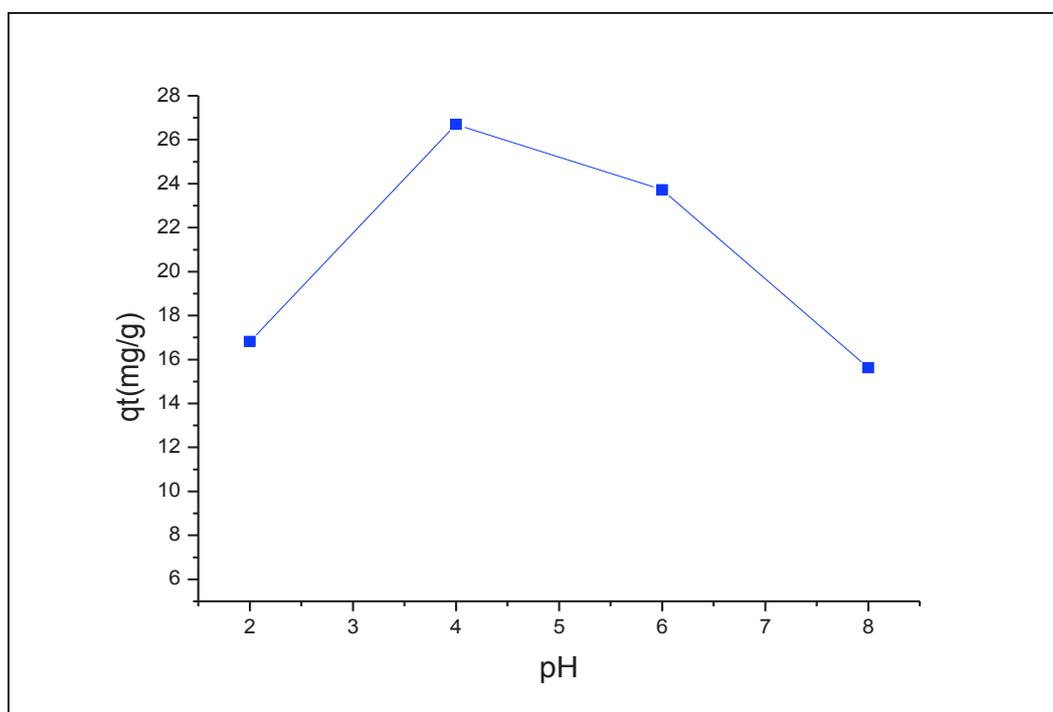
$q_e$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant

$C_0$  et  $C_t$ : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/l)

$V$  : le volume de la solution (ml)

$m$ : la masse de l'adsorbant utilisée en (mg)

## b. Résultats et Discussions



**Figure III.1** : Variation de la quantité absorbée de l'Acide bleu 113 sur copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en fonction du pH

( $V_{\text{solution}}=40\text{ml}$ , temps de contact=1h,  $T=20\text{C}^\circ$ ,  $m_{[\text{P4VP-C}_{16}\text{Br-50\%}]}=20\text{mg}$ ,  $C_{\text{colorant}}=50\text{mg/l}$ )

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en faisant varier le pH du milieu entre 2 et 8. La figure III.1 représente la variation de la quantité du colorant Acide bleu 113 adsorbé par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en fonction du pH. On remarque que la quantité du colorant acide bleu 113 adsorbée par gramme de support augmente de pH=2 pour atteindre un maximum à pH=4 avec des quantités respectives allant de 16,82 mg/g jusqu'à 26,7 mg/g. Au-delà de pH=4 jusqu'à pH=8 la quantité du colorant absorbée diminue jusqu'à 15,62 mg/g.

Il est bien connu que la charge positive de la surface de l'adsorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et la charge anionique de la molécule de colorant acide bleu 113 joue un rôle important dans l'adsorption dans les deux milieux acide et basique.

Le taux d'adsorption en milieu fortement acide à pH=2, n'est pas aussi important par rapport au pH=4. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une partie des ions  $\text{SO}_3^-$  présent dans la molécule du colorant acide bleu 113 se trouve sous la forme  $\text{SO}_3\text{H}$  empêchant ainsi les interactions de type électrostatique entre le copolymère et la molécule du colorant.

Par contre pour des pH fortement basique comme pH=8 les ions  $\text{OH}^-$  qui sont en excès vont occuper les places des molécules de colorants sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] car ils sont des petites molécules facile à être attracté par le copolymère.

Le taux d'adsorption à l'équilibre est important à pH=4. En effet Dans les pH faiblement acide on assiste à la protonation des sites non quaternisée qui conduit à l'accroissement des sites  $\text{N}^+$  et au développement de la surface de l'adsorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] [2] et par la suite à l'ouverture des chaînes alkyles du copolymère à cause de la force de répulsion entre 2 sites  $\text{N}^+$  voisine de la même chaîne du copolymère par conséquent des interactions de types électrostatiques s'établissent entre les charges positives du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et les anions ( $\text{SO}_3^-$ ) présents sur la molécule du colorant acide bleu 113.

À partir de ces résultats obtenus un pH=4 de la solution du colorant acide bleu 113 est utilisé pour la suite l'étude.

### ***III.1.2. Suivi cinétique de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par leCopolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]***

La cinétique d'adsorption est le second paramètre indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide par la phase solide.

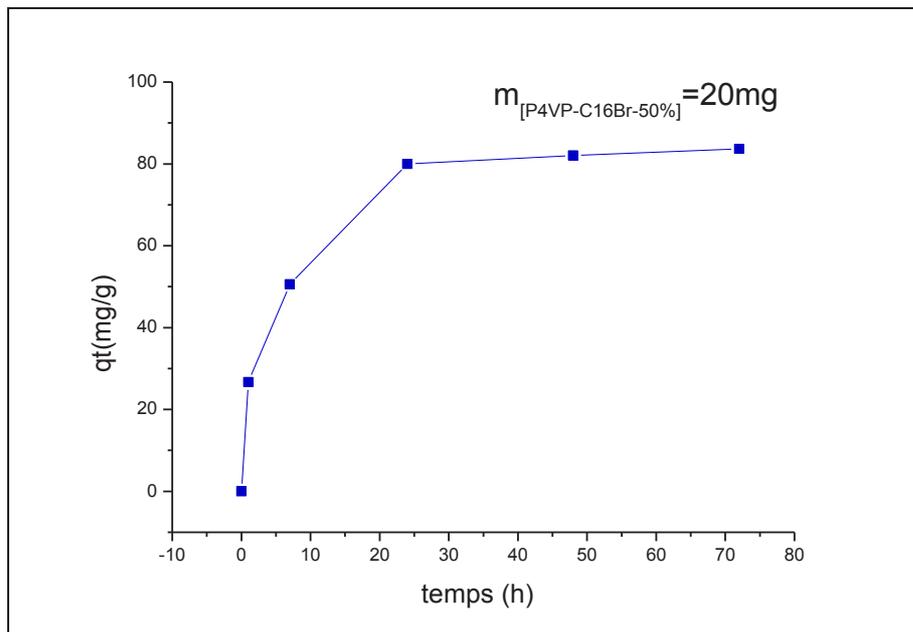
#### **a. Mode Opératoire**

Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant 24h pour trouver le temps de contact optimal. L'étude a été faite pour trois différentes masses  $m=20\text{mg}$ ,  $m=50\text{mg}$  et  $m=70\text{mg}$ . Les cinétiques d'adsorption de l'acide bleu 113 sont effectuées à 21°C.

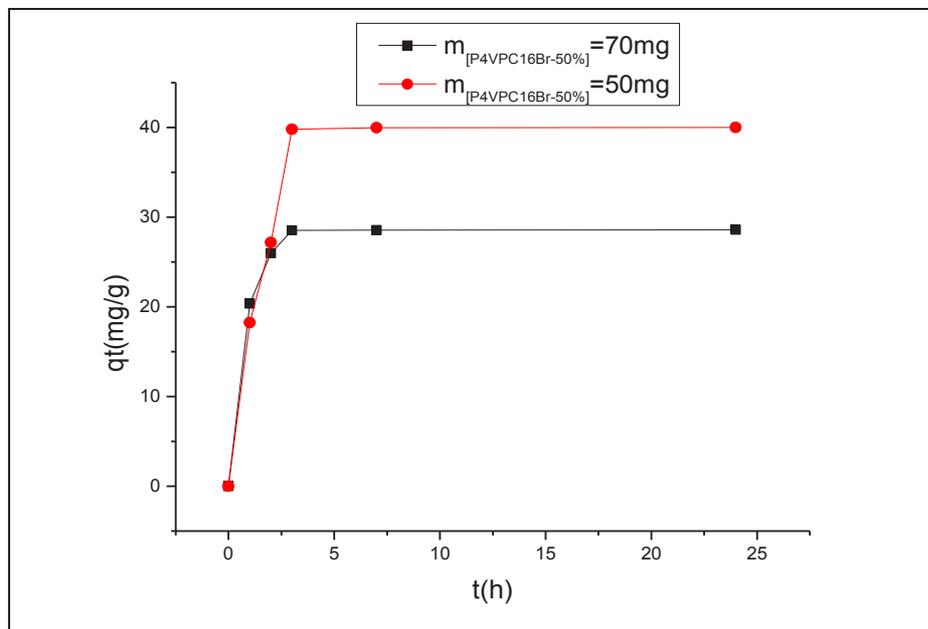
D'après les résultats obtenus dans la première expérience, Le pH du milieu choisi dans cette expérience est égal à 4.

Pour déterminer la concentration instantanée en colorant en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé pendant 20 min à 4000 tour/min, puis le surnageant est dosé par un spectrophotomètre UV-visible. Les différents résultats obtenus sont regroupés dans les deux figures III.2, et III. 3.

## b. Résultats et Discussions



**Figure III.2 :** Variation de la quantité adsorbée de l'Acide bleu 113 sur copolymère  $[P4VP-C_{16}Br-50\%]$  en fonction du temps ( $V_{\text{solution}}=40\text{ml}$ ,  $T=21\text{C}^\circ$ ,  $C_{\text{colorant}}=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=4$ )



**Figure III.3 :** Variation de la quantité adsorbée de l'Acide bleu 113 sur copolymère  $[P4VP-C_{16}Br-50\%]$  en fonction du temps ( $V_{\text{solution}}=40\text{ml}$ ,  $T=21\text{C}^\circ$ ,  $C_{\text{colorant}}=50\text{mg/l}$ ,  $\text{pH}=4$ )

Les figures III.2, et III.3 montrent la variation de la quantité du colorant Acide bleu 113 adsorbé par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en fonction du temps. On remarque que l'adsorption du colorant acide bleu 113 est très lente jusqu'à atteindre un temps d'équilibre accompagné par apparition d'un plateau pour les trois masses du matériau absorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

En effet, le temps d'équilibre est de 3, 4 et 24 heures respectivement pour le matériau absorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] avec des masses de 70mg et 50mg et 20mg et des quantités retenues à ces temps d'équilibre de 28,57mg /g, 39,99 mg /g et 79,94 mg /g.

La première partie de la courbe représente le retard de rétention du colorant acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%], ceci est dû à l'hydrophobie accrue causée par les alkyles empêchant ainsi l'ouverture facile des chaînes alkyles et par la suite l'accessibilité des molécules de colorant pour s'adsorber à la surface du copolymère par attraction électrostatique. La deuxième partie est rapide, est caractérisée par une saturation de l'adsorption de l'Acide Bleu 113 à la surface du copolymère [3].

D'après les deux figures III.2 III.3 on constate que le temps d'équilibre est inversement proportionnel à la masse

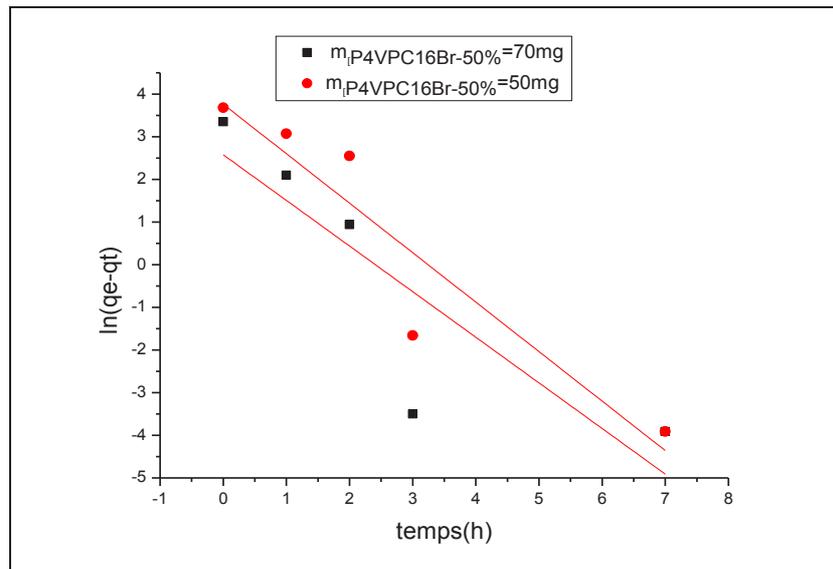
### **III.1.3. Détermination des paramètres cinétiques d'adsorption**

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles tels que le modèle de pseudo-premier ordre et le modèle cinétique de pseudo second ordre.

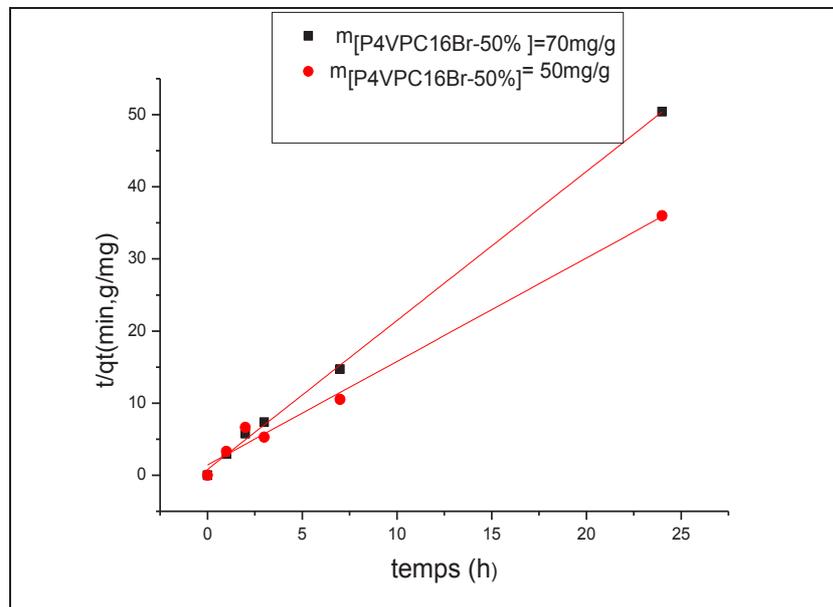
Dans la présente étude, les modèles de pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre sont utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption avec les données obtenues.

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] pour le pseudo premier et pseudo second ordre sont déterminées graphiquement en portant respectivement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $t/q_t$  en fonction du temps.

Les figures III.4-III.5 et le tableau III.1 présentent les valeurs des constantes de vitesses pour différentes masses en copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] avec des masses respectives de  $m=50\text{mg}$  et  $m=70\text{mg}$  dans le cas de l'adsorption du colorant acide bleu 113 par le matériau absorbant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].



**Figure III.4 :** Détermination de la constante de vitesse du pseudo premier ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br50%] ( $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/l}$ ,  $V_{\text{solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ )



**Figure III.5:** Détermination de la constante de vitesse Du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br50%] ( $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/l}$ ,  $V_{\text{solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ ).

			Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
$C_{\text{colorant}}(\text{mg/l})$	Masse de l'adsorbant (mg)	$q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	$q_{\text{cal}}(\text{mg/g})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$q_{\text{cal}}(\text{mg/g})$	$K_2(\text{g/mg.min})$	$R^2$
50	70	28,57	32 ,69	1 .069	0 .682	29 ,04	0.00017	0.998
	50	39,99	72 ,41	1 .160	0.838	41 ,95	0.00004	0 .987

**Tableau III.1** : Constantes de pseudo premier et second ordre

Le meilleur modèle établis pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation  $R^2$ [4].

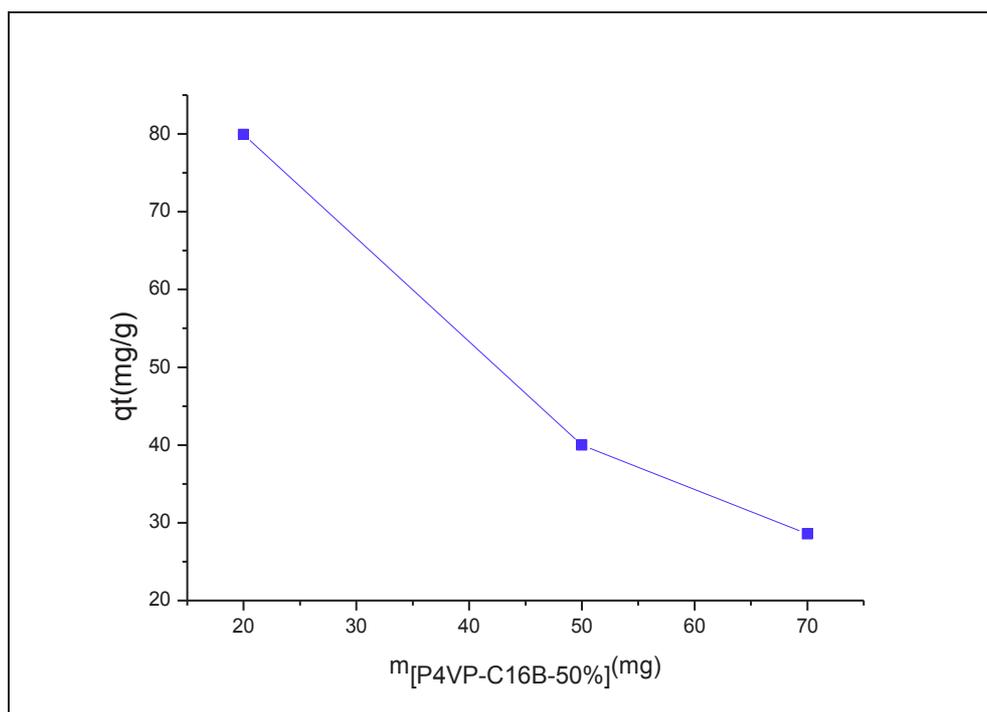
D'après les valeurs de coefficient de corrélation, nous remarquons que le model cinétique de second ordre est celui qui a le meilleur degré de corrélation. Le modèle du pseudo-second ordre correspond mieux à l'adsorption du colorant acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

On remarque aussi que la valeur de la quantité d'adsorption calculée s'approche de la valeur expérimentale.

#### III.1.4. Etude de l'influence de la masse du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

##### ➤ Mode Opératoire

Pour étudier l'influence de la masse sur d'adsorption du colorant AB113 à 21 °C, un volume de 40 ml d'une solution contenant le colorant acide bleu 113 avec une concentration de 50 mg/l est mis en contact avec différentes masses en copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] à pH=4. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III.6.



**Figure III.6:** Effet de la masse du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] sur la quantité adsorbée du colorant Acide bleu 113.

( $V_{\text{solution}}=40\text{ml}$ ,  $\text{pH}=4$ ,  $T=21\text{C}^\circ$ ,  $C_{\text{colorant}}=50\text{mg/l}$ , temps de contact =4h)

D'après la figure III.6 qui représente la variation de la quantité du colorant adsorbé en fonction de la masse du matériau adsorbant, on remarque que la quantité adsorbée du colorant acide bleu 113 par gramme de copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] est beaucoup plus élevée pour les faibles masses par rapport aux fortes masses en copolymère.

Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre des particules qui augmente par diffusion et diminuent l'air de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'air superficielle libre des grains du copolymère pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension du copolymère ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres du support aux molécules. D'après la littérature cette diminution est dû à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaire quand la masse d'adsorbant augmente.

À partir de ces résultats, nous avons choisi la masse 50 mg avec un temps d'équilibre égal à 4 heures.

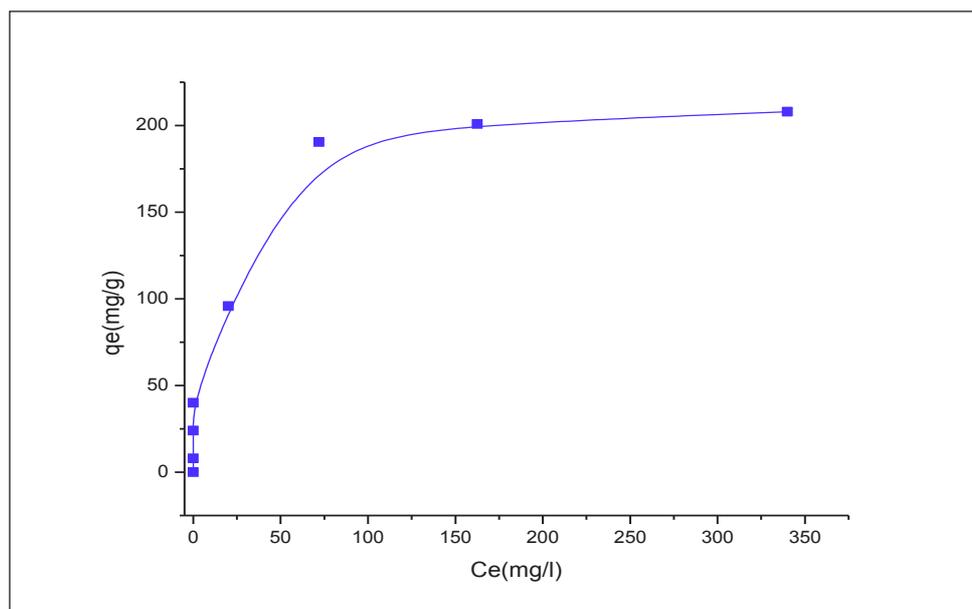
### III.1.5. Effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption

#### a. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes mettant en relation la quantité de polluant adsorbée par unité de masse de matériau  $q_e$  en mg/g et la concentration de polluant restant en solution  $C_e$  en mg/ml.

Les concentrations du colorant AB113 sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace.

Pour démontrer l'effet de la concentration du colorant AB113 sur l'adsorption des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en AB113, elles sont comprises entre 10 et 600 ppm pour une masse de 50 mg en copolymère, le pH de la solution du colorant est égal à 4. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Effet de la concentration initiale du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

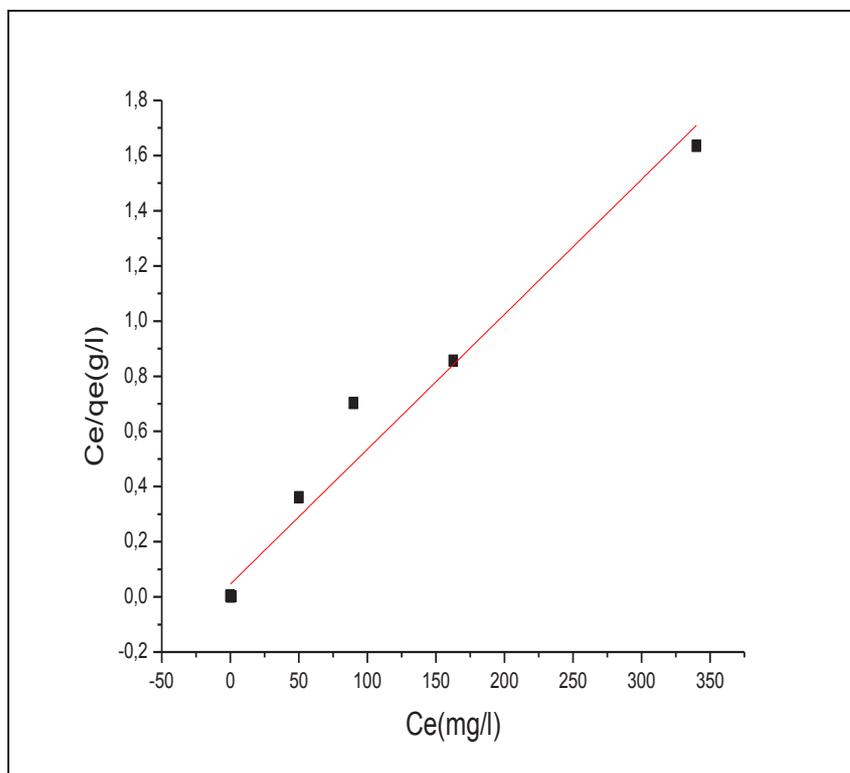
( $V_{\text{solution}}=40\text{ml}$ ,  $\text{pH}=4$ , temps de contact = 4h,  $T=15\text{C}^\circ$ ,  $m_{[\text{P4VP-C}_{16}\text{Br-50\%}]}=50\text{mg}$ )

L'adsorption du colorant acide bleu 113 augmente avec la concentration. A faible concentration les sites d'adsorption disponibles sont occupés par la molécule AB113.

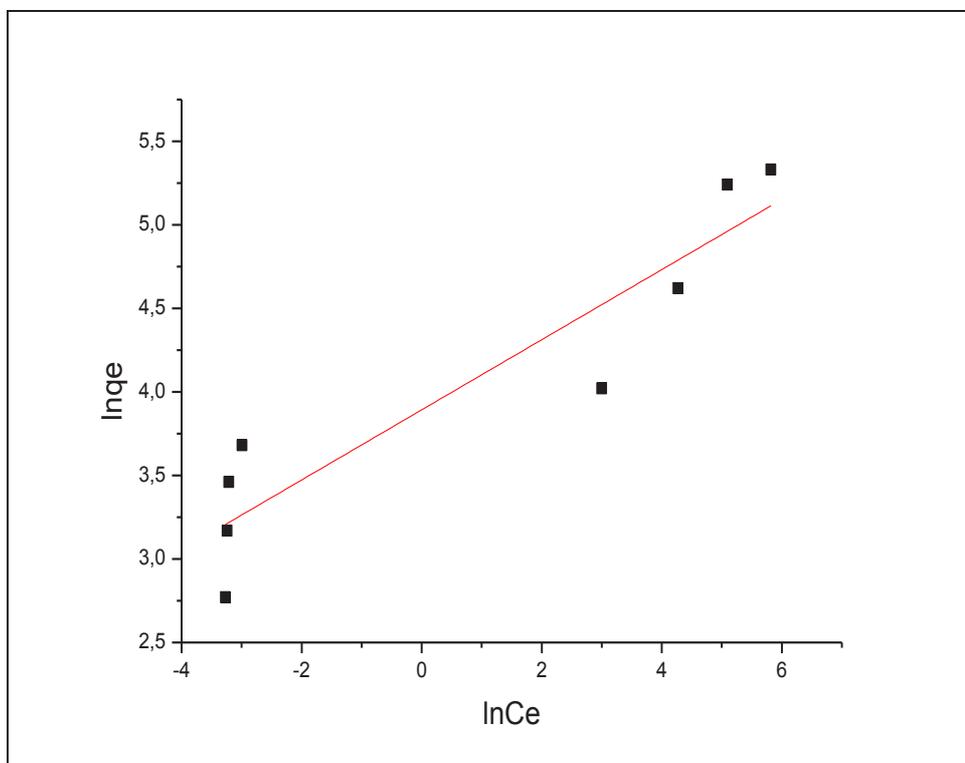
Quand la concentration initiale en colorant AB113 augmente, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de la rétention jusqu'à atteindre un quasi palier ce qui indique la formation d'une monocouche pour le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]. Cette isotherme d'adsorption est classée de type I [5]

*b. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir et Freundlich*

➤ Selon le modèle de Langmuir



➤ Selon le modèle de Freundlich



**Figure III.8:** Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'Acide bleu 113 sur le Copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

( $m_{\text{copolymère}} = 50 \text{ mg}$ ,  $V_{\text{solution}} = 40 \text{ ml}$ ,  $t_{\text{eq}} = 4 \text{ h}$ ,  $\text{pH} = 4$ ,  $T = 15^\circ \text{C}$ ).

**Tableau III .2:** Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]

Masses (mg)	Langmuir			Freundlich			
	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	K (l/mg)	$R^2$	N	1/n	$K_f$	$R^2$
50	204,4	0.1062	0,97054	3.921	0.238	38.466	0.78219

D'après les figures précédentes, nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] selon le modèle de Langmuir est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption [6].

### III.1.6. Conclusion

D'après les résultats obtenue lors de l'adsorption de l'acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] on a constaté d'après l'étude cinétique que le temps d'adsorption à l'équilibre est entre 3 et 4 heures ceci est probablement dû au fait que les interactions hydrophobes causé par la chaîne alkyle greffé sur le squelette de la poly(4-vinylpyridine) sont beaucoup plus important que les répulsions électrostatiques entre deux motifs pyridinium qui permettent l'ouverture des chaînes de copolymères. En effet l'ouverture des chaînes alkyles est très lente, cela a conduit à des temps de rétention trop long. Pour remédier à cette situation il faut basculer la balance vers l'augmentation des répulsions électrostatiques par la protonation des sites pyridiniques non quaternisés. De ce fait on a eu recours à un autre mode de rétention du colorant acide bleu 113 par coagulation-floculation.

## III.2. Elimination du colorant acide bleu 113 par Coagulation- Floculation

### III.2.1. Préparation de la solution

Le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] obtenu n'est pas soluble dans l'eau. Pour pouvoir réaliser cette étude nous proposons de solubiliser le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en utilisant l'eau acidifiée.

Dans une fiole de 25ml, introduire 100mg du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et ajouter 3ml d'éthanol absolu pour la solubilisation. On complète jusqu'à 25ml avec une solution d'acide chlorhydrique HCl avec une concentration de  $2,5 \times 10^{-4}$  mol/l. La solution est sous agitation pendant 24 heures à température ambiante.

### III. 2.2. Etude de l'influence du pH, et la concentration de copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] sur la rétention du colorant Acide Bleu 113

#### a. Mode Opératoire

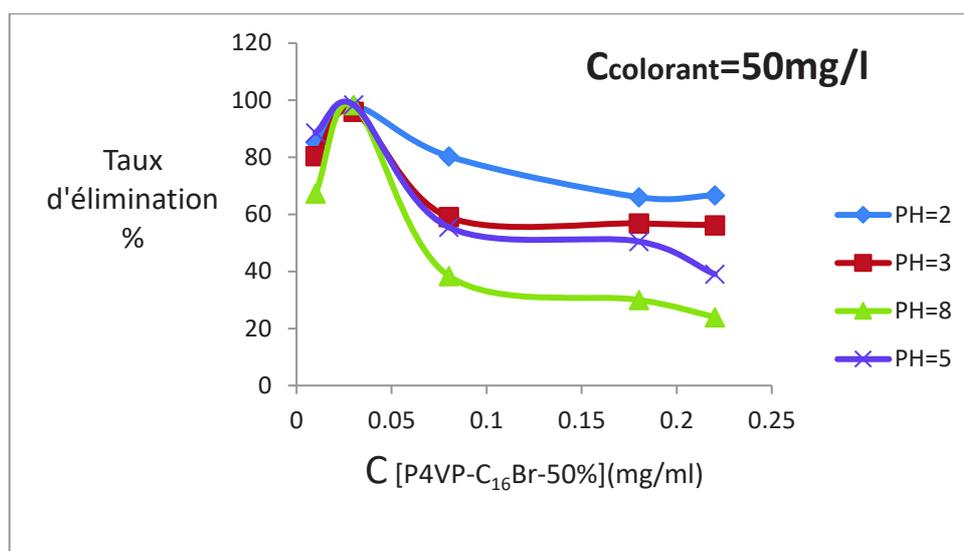
La concentration du copolymère ajouté ainsi que le pH sont des facteurs très importants sur l'élimination du colorant Acide Bleu 113.

Le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] est utilisé comme flocculant dans le but d'éliminer le colorant AB113. Pour déterminer la concentration optimale du copolymère ajouté et évaluer l'effet du pH sur la coagulation-floculation d'une solution de colorant AB113.

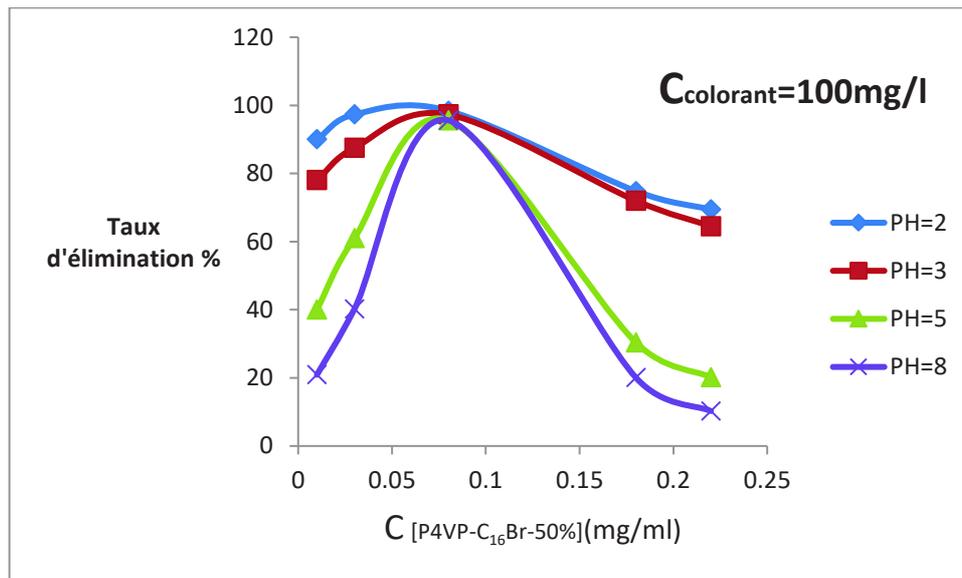
Trois concentrations en colorant  $C_{\text{colorant}}=50$  mg/l,  $C_{\text{colorant}}=100$  mg/l,  $C_{\text{colorant}}=200$  mg/l ont été choisies. Pour chaque concentration en colorant on ajoute différentes concentrations de

copolymère de 0,01mg/ml jusqu'à 0,22 mg/ml pour différentes valeurs de pH pendant 30 min à 160 tr / min et à température ambiante. A la fin de l'opération les solutions sont centrifugées pendant 20 minutes à 4000 tours/min. le surnageant est dosé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VISIBLE. Les résultats obtenus sont regroupés sur les figures III.9, III.10, III.11.

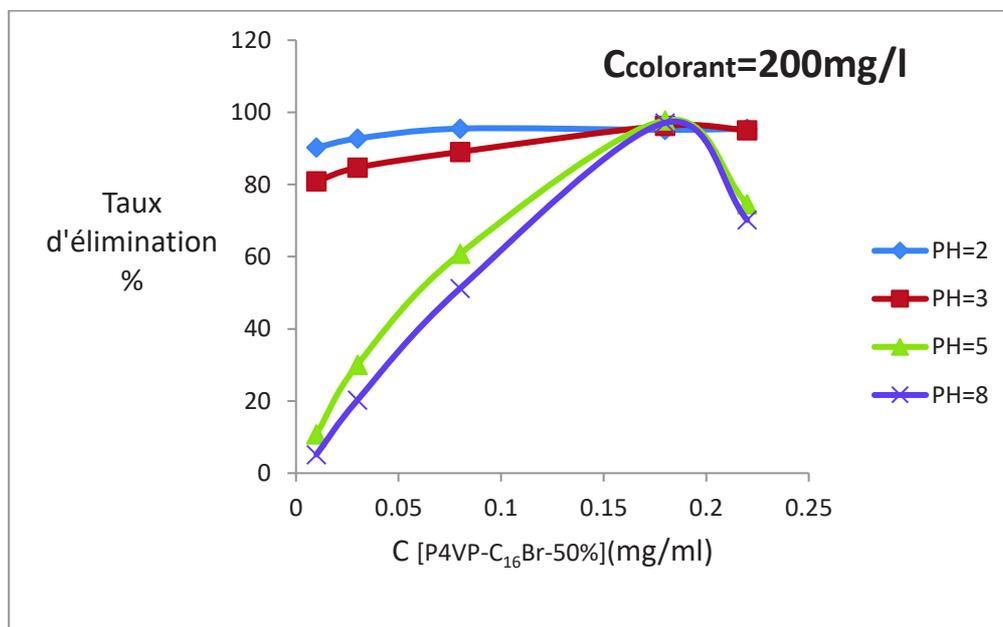
### b. Résultats et discussions



**Figure III.9** : Variation du taux d'élimination de l'Acide Bleu 113 en fonction de la concentration de copolymère à différents pH (C colorant=50 mg/l, V solution = 20 ml, Temps de contact= 30min)



**Figure III.10 :** Variation du taux d'élimination de l'Acide Bleu 113 en fonction de la concentration de copolymère a différent pH (C<sub>colorant</sub>=100 mg/l, V solution = 20 ml, Temps de contact= 30min)



**Figure III.11 :** Variation du taux d'élimination de l'Acide Bleu 113 en fonction de la concentration de copolymère a différent pH (C<sub>colorant</sub>=200 mg/l, V solution = 20 ml, Temps de contact= 30min)

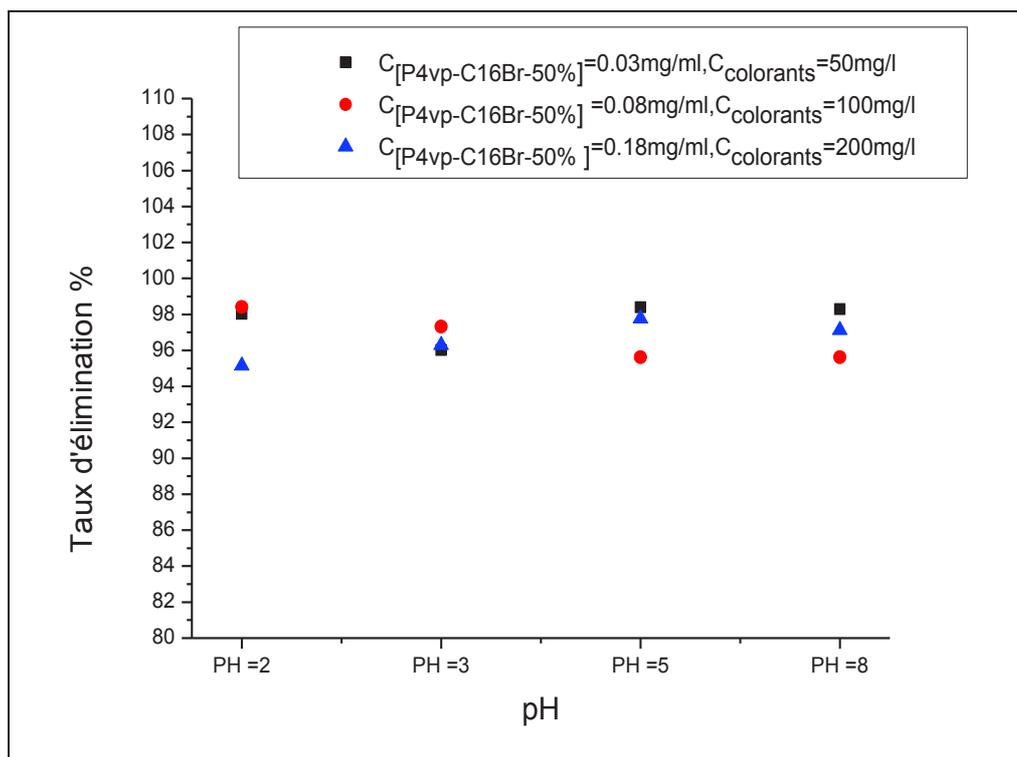
Les figures III.9, III.10 et III.11 représentent la variation du taux d'élimination du colorant acide Bleu 113 en fonction de la concentration ajoutée du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] à différents pH.

Pour les trois concentrations en colorant AB113 on a obtenu la même allure des courbes qui se caractérisent par une augmentation du taux d'élimination du colorant AB113 en fonction de l'augmentation de la concentration en copolymère injecté jusqu'à atteindre une valeur optimale mais au-delà de cette concentration maximale en copolymère on assiste à une baisse du taux d'élimination du colorant AB113 avec l'augmentation de concentration du flocculant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%].

Ces courbes obtenues sont typiques des systèmes flocculant contrôlés par un mécanisme de neutralisation de charges [7]. En particulier, quand la quantité de charge cationique est suffisante pour la neutralisation complète de la charge anionique du colorant, l'efficacité de l'élimination atteint son maximum à 97%. L'excès de charge cationique par le surdosage en flocculant induit au phénomène inverse et à la restabilisation de la dispersion et une diminution conséquente de l'efficacité du processus de floculation.

Il s'avère au regard de ces trois figures III.9, III.10 et III.11 que l'élimination optimale du colorant AB113 est atteinte à des concentrations en flocculant 0,03 mg/ml, 0,08 mg/ml et 0,18 mg/ml pour des concentrations en colorants de 50 mg/l, 100 mg/l et 200 mg/l respectivement.

D'après les figures III.9, III.10 et III.11 on constate aussi que le pH influe sur l'élimination de l'acide bleu 113 où le taux d'élimination du colorant acide bleu 113 augmente avec la diminution du pH allant de pH=8 à un pH=2 jusqu'à atteindre un maximum de 97% dans tout l'intervalle de pH mais au-delà de cette valeur le taux d'élimination diminue avec l'augmentation du pH allant de pH=2 à un pH=8.



**Figure III.12 :** Variation du taux d'élimination de l'acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C16Br-50%] en fonction du pH.

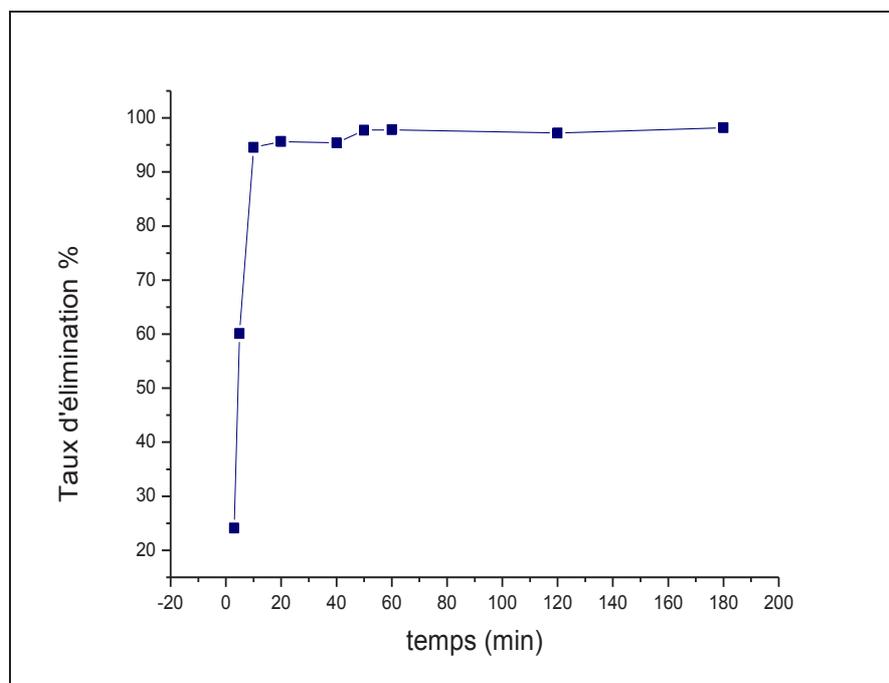
(V solutions = 20 ml, Temps de contact= 30min, T=21C°)

La Figure III.12 représente la variation du taux d'élimination du colorant acide Bleu 113 en fonction de pH pour les trois concentrations optimales obtenue dans la première expérience 0,03 mg/ml, 0,08 mg/ml et 0,18mg/ml pour des concentrations en colorant de 50mg/l, 100mg/l et 200mg/l respectivement. On remarque que le taux d'élimination été maximale dans tous les pH, donc cela n'a aucune influence sur l'élimination du colorant pour ces concentrations en copolymère

### III. 2.3. Effet du temps sur la coagulation-floculation du colorants Acide Bleu 113

Le temps de contact entre le floculant [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] et la molécule de colorant AB113 est un autre paramètre important pour le processus de floculation car il peut fournir des informations sur la cinétique de floculation des colorants pour une concentration initiale donnée de floculant [8] Par conséquent, Les cinétiques de la coagulation-floculation du Acide bleu113 ont été suivie pendant 3 heures pour trouver le temps de contact optimale. Les expériences sont effectuées à pH=4 et à 21° C.

Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, L'échantillon est centrifugé pendant 20 min à 4000 tour/min, puis le surnageant doit être dosé par un spectrophotomètre UV-visible. de copolymère. Les différents résultats obtenus sont montrent dans la figure III.13.



**Figure III .13:** Variation du taux d'élimination de l'acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en fonction du temps.

(C colorant=50 mg/l, V solution= 50 ml, C<sub>[P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%]</sub>= 0.03mg /ml, pH=4)

La figure III .13 représente la variation du taux d'élimination du colorant Acide Bleu 13 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] en fonction de temps.

Le comportement de floculation d'AB113 par le copolymère peut être divisé en trois régions. La capacité de floculation augmente rapidement dans les 10 premières minutes, après elle augmente progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre à un temps de contact de 50 minutes, puis reste constante. Le comportement dans la première région est dû à la diffusion rapide des molécules de colorants anioniques aux groupes cationiques sur la surface des chaînes polymères et à la neutralisation de charge subséquente. La seconde région, avec une augmentation plus lente de la capacité de floculation, est due à la diminution de la charge cationique effective sur la surface du copolymère. Après 50 minutes dans la troisième région, il n'y a presque plus d'augmentation de l'adsorption de AB113 sur le floculant, indiquant que

le temps d'équilibre pour la formation de flocons est d'environ 50 min dans ces conditions de floculation étudiées.

**III. 2.4. Conclusion**

Utilisation du copolymère [P4VP-C<sub>16</sub> Br-50%] comme étant un flocculant a connu une grande amélioration par rapport au temps et à la quantité ajouter.

*Références Bibliographiques*

- [1].E .Forgacs, T. C. 'tia, G. Orosb, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, Hungary, 2004.
- [2]. V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak. 2011, n° 186 ,p .891-901.
- [3].S. Belkaid, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques, thèse de doctorat. Tlemcen . 2013.
- [4]. C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, J. Colloid. Interf. Sci. 1974 ,n° 47(3) ,p.766-778.
- [5].S.Belkaid, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physicochimique , Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques, thèse de doctorat. Tlemcen. 2013.
- [6]. C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, J. Colloid. Interf. Sci. 1974, n°47(3), p.766-778.
- [7].A. Ayguna, T. Yilmazb ,Improvement of Coagulation-Flocculation Process for Treatment of Detergent Wastewaters Using Coagulant Aids December .J . Chem . 2010, N°.2
- [8]. D.Tzoupanos , A. I. Zouboulis, Coagulation-Flocculation processes in water /wastewater treatment :the application of new generation of chemical reagents, Chemi. Tech, Greece,, 2008

*CONCLUSION  
GÉNÉRALE*

## **Conclusion générale**

---

L'objectif principale de cette étude consiste à la préparation de nouveaux copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) modifié par des chaînes alkyle bromé ( $C_{16}H_{33}Br$ ) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluent utilisés dans l'industrie textile (élimination du colorant anionique acide bleu 113)

Notre étude est réalisée en trois grandes parties :

- la première partie est basée sur la préparation et la caractérisation de nos copolymères.
- La deuxième partie est consacrée pour l'étude du comportement du colorant à différent pH
- La troisième partie consiste à étudier le comportement du copolymère comme étant un adsorbant ou un floculant et leur capacité de retenir un maximum de molécule de l'acide bleu 113

Le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP- $C_{16}Br$ -50%] est réalisé avec un pourcentage de quaternisation de 50% et il est parfaitement caractérisé par dosage conductimétrique, RMN1H, et IR.

L'Acide bleu 113 en solution aqueuse présente deux formes, une en milieu acide et la deuxième en milieu basique

Au terme de cette investigation nous avons pu relever les constatations et les conclusions suivantes :

L'utilisation du copolymère [P4VP- $C_{16}Br$ -50%] comme étant un adsorbant nous a conduits à étudier tous les paramètres qui influent sur l'adsorption.

Les résultats ont démontré que la rétention du colorant est importante au voisinage de  $pH=4$ .

Le temps d'équilibre est inversement proportionnel à la masse du copolymère ajoutée, en effet pour une masse de 20mg, 50mg et 70mg le temps d'équilibre est de 24h, 4h et 3h respectivement.

Le modèle cinétique du second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant / adsorbé étudié

L'isotherme d'adsorption a été établie pour des concentrations initiales en colorant allant de 10 à 600 mg/L. Ils nous ont permis d'estimer la quantité maximale et le type

## ***Conclusion générale***

---

d'isotherme pour l'adsorbant, nous avons alors conclu que le copolymère suit une isotherme de type I selon l'IUPAC

L'isotherme d'adsorption du colorants par l'adsorbant est décrite de manière satisfaisante par le model de Langmuir, la quantité adsorbé maximale du colorant est de 189,92 pour une masse de copolymère égale a 50 mg

Par contre les résultats obtenue lors de l'utilisation de copolymères comme étant un flocculant nous a montré que

Pour chaque concentration du colorant il y a une concentration optimale du copolymère ou l'élimination du colorant est maximale quel que soit le pH du milieu réactionnel.

Le taux d'élimination du colorant Acide Bleu 113 dans les milieux acides et meilleur par rapport au pH du milieu basique en dehors de la concentration optimale du copolymère.

Le temps l'élimination du colorant et rapide et atteint 97% d'élimination du colorant dès les 10 premières minutes.

A partir de tous ces résultats, nous pouvons dire que le copolymère préparé est de très bon candidat à rétention du colorant Acide bleu 113 en particulier et les colorants anioniques en général.

## ملخص

تمت دراسة ازالة صبغية الحمض الازرق 113 ابتداء من المحلول المائي بواسطة الكوبوليمار (P4VPC<sub>16</sub>Br-50%) , وقد تم إتباعها بواسطة سبكترو فوتومتر. سلسلة من التجارب تم اتباعها لمعرفة التأثير على بعض الاعدادات pH- الكتلة - وقت التلامس - التركيز الاولي للصبغية . حيث نتائج حركية الامتصاص للصبغية (AB113) بالكوبوليمار (P4VPC<sub>16</sub>Br-50%) كشفت عن وقت التلامس بطيء جدا الذي يصل حتى 24 سا 4سا 3 سا على التسلسل مع الكتل التالية 20 مغ 70 مغ وبالعكس استعمال الكوبوليمار باعتباره مرسب بين بأن فعاليته في ازالة السريعة لصبغية الحمض الازرق 113 حيث كمية 0.03 مغ/مل من الكوبوليمار (P4VPC<sub>16</sub>Br-50%) كفيلة بالإزالة الكلية للحمض الازرق 113 إذا التركيز 50مع / ل في مدة تصل الى 10 دقائق من التلامس

**الكلمات المفتاحية:** الحمض الازرق 113 , الكوبوليمار (P4VPC<sub>16</sub>Br-50%) , امتصاص , مرسب

## Abstract

The removal of the blue acid dye 113 from aqueous solutions by (poly4-vinylpyridine-hexadecyl bromide-50%) copolymer was investigated. The study of the interaction of the copolymer with the dye was followed by spectrophotometry. A series of experiments was then carried out to study the influence on the adsorption capacity of some parameters such as, the pH, the mass of the adsorbent, the contact time and the initial concentration of the dye. The results of the adsorption kinetics of dye AB113 by the copolymer [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] reveal a very slow retention time which reaches 24h, 4h and 3h with respective masses of 20mg, 50mg and 70mg. on the other hand use of the copolymer as a flocculant shows that the effectiveness of this material reaches 97% elimination of dye AB113 after 10 minutes of contact time.

**Key words:** copolymer [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] , Blue Acid 113, adsorption, flocculant.

## Résumé

L'élimination du colorant acide bleu 113 à partir des solutions aqueuses par le copolymère (poly4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle-50%) a été étudiée. L'étude de l'interaction du copolymère avec le colorant a été suivie par spectrophotométrie. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que, le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la concentration initiale du colorant. Les résultats de la cinétique d'adsorption du colorant AB113 par le copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] révèle un temps de rétention très lent qui atteint 24h, 4h et 3h avec des masses respectives de 20mg, 50mg et 70mg par contre l'utilisation du copolymère comme étant un flocculant montre que l'efficacité de ce matériau atteint 97% d'élimination du colorant AB113 au bout de 10 minutes de contact.

**Mots clés :** copolymère [P4VP-C<sub>16</sub>Br-50%] , Acide Blue 113, adsorption, flocculant .