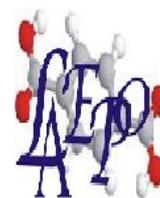


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM

Faculté des sciences
Département de Chimie

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques
(LAEPO)

Thèse de doctorat en Chimie

Option : Chimie et physico-chimie Organiques Macromoléculaires

Présentée par

Chérifa Hakima MEMOU

Préparation et Caractérisation de Nouveaux Matériaux

Composites β -CD-P4VP-Bentonite.

Application à la Rétention des Polluants Organiques.

Soutenue à Tlemcen 2014 devant le jury composé de :

Président

Mr Said GHALEM

Professeur à l'université de Tlemcen

Directeur de thèse

Mr Ali MANSRI

Professeur à l'université de Tlemcen

Examineurs

Mr Kaddour GUEMRA

Professeur à l'université UDL de Sidi bel abbés

Mr Driss AINAD TABET

Professeur à l'université UDL de Sidi bel abbés

Mr Karim BENHABIB

Maître de Conférences à l'Université de Picardie France

Mr Lahcene TENNOUGA

Maître de Conférences (A) à l'EPST de Tlemcen

Invité

Mr Kamel Ismet BENABADJI

Maitre de conférences (A) à l'université de Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'application des électrolytes et les poly électrolytes organiques LAEPO, dirigé par Monsieur Ali MANSRI, Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen et directeur du laboratoire.

Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir dirigé scientifiquement cette thèse.

« Monsieur Ali MANSRI, ce fut à la fois un honneur et un bonheur d'être encadrée par vous et je ne cesserai guère de vous remercier pour tout ce que vous êtes et pour tout ce que vous faites pour vos étudiants »

Je suis très reconnaissante à Monsieur Bruno Grassel, Directeur de l'équipe chimie à l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM) à Pau (France), qui nous a permis d'effectuer les analyses de RMN et ATG au sein de son laboratoire.

Mes remerciements les plus respectueux s'adressent également à Monsieur le président du jury Said GHALEM, Professeur à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Ainsi qu'à Messieurs les membres du jury Driss AINAD TABET, Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes, Karim BENHABIB Maître de conférences à l'Université Picardie France, Kaddour GUEMRA Professeur à l'université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et Lahcen TENNOUGA Maître de conférences à l'EPST de Tlemcen qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur Ismet BENABADJI, Maître de conférences (A) à l'Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen pour son soutien, sa présence et son dévouement pour l'accomplissement de ce travail.

Je remercie également tous les membres du laboratoire avec qui j'ai travaillé, et côtoyer tout au long de ces années.

Je remercie vivement mes très chers parents, mon « Papa » et ma « Mama »,

puisque sans leurs présence à mes cotés, je ne pourrai jamais aller de l'avant en quoique se soit, voire je ne pourrai jamais être ce que je suis !

A mes chers frères Mustapha et Nabil pour tout ce qu'ils ont fait pour moi pour que je puisse arriver à bon port et terminer ce travail !

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	6
------------------------------------	---

Chapitre I : Etude bibliographique.

I.1 Les poly(4-vinylpyridine)(s).....	10
I.1.1 Polymérisation des vinylpyridines.....	12
I.1.1.1 Polymérisation radicalaire.....	12
I.1.1.2 Polymérisation anionique ou par coordination.....	12
I.1.1.3 Copolymérisation.....	14
I.1.1.4 Formation de complexes.....	14
I.1.1.6 Polymères stéréoréguliers.....	15
I.1.2 Quaternisation de la poly(4-vinylpyridine).....	15
I.1.3 Utilisation de la poly(4-vinylpyridine)	17
I.2 Les molécules cages (les cyclodextrines).....	22
I.2.1 Présentation générale des cyclodextrines.....	22
I.2.2 Structure et propriétés des cyclodextrines.....	23
I.2.2.1 Structure.....	24
I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques.....	28
I.2.2.3 Formation de complexes d'inclusion.....	30
I.2.3 Applications des cyclodextrines.....	32
I.3 Les argiles (Bentonites).....	40
I.3.1 Origine de la bentonite et domaines d'étude.....	40
I.3.2 Bentonites calciques et bentonites sodiques.....	41
I.3.3 Les matériaux argileux.....	42
I.3.4 Classification des argiles.....	43
I.3.5 Microstructure de la bentonite.....	49
I.3.6 Propriétés des argiles.....	54

Chapitre II: Matériel et méthodes physiques d'analyses

II.1 Analyse élémentaire.....	62
II.2 Spectroscopie Ultra-violet (UV –visible).....	62
II.3 Conductimétrie	64
II.4 Analyse thermogravimétrique.....	64

II.5 Infra Rouge A Transformée De Fourier.....	67
II.6 Résonance magnétique nucléaire.....	69

Chapitre III : Synthèse du copolymère poly(4-vinylpyridine)-G-Cyclodextrine

III.1 Modification et caractérisation de la β -cyclodextrine par tosylation.....	71
III.1.1 Choix de la méthode de modification de la β -Cyclodextrine.....	73
III.1.2 Synthèse de la mono-6-O-Tosyl- β -Cyclodextrine.....	75
III.1.3 Caractérisation du dérivé mono-tosylé.....	77
III.2 Synthèse et caractérisation du copolymère P4VP greffé par la β -cyclodextrine tosylée : poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin)).....	94
III.2.1 Mode opératoire de la quaternisation du polymère P4VP par la β -Cyclodextrine tosylée.....	94
III.2.2 Caractérisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))	96

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

IV.1.1 Méthodes de modification des phyllosilicates.....	103
IV.1.1.1 L'échange cationique.....	104
IV.1.1.2 Greffage d'organosilanes	111
IV.1.2 Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères	112
IV.1.3 Utilisation de copolymères à blocs	113
IV.2 Caractérisation de la terre décolorante.....	114
IV.2.1 Caractérisations physico-chimiques.....	114
IV.2.1.1 Analyse de la composition chimique par fluorescence X	114
VI.2.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X	115
IV.2.1.3 ANALYSE INFRA-ROUGE.....	117
VI.2.1.4 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES.....	119
VI.2.1.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	120
IV.2.1 Processus d'enrobage.....	123
IV.2.2 Résistance de la résine adsorbée aux agents acide, basique	123
IV.2.3 Caractérisation de la bentonite enrobée	123

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol (pNP)

V.1 Généralité sur l'adsorption.....	128
V.1.1 Chimisorption.....	129
V.1.2 Physisorption.....	130
V.2 Les molécules Nitro-aromatiques	131
V.2.1 Les nitrophénols.....	131
V.2.2 Le para-nitrophénol.....	131
V.3 Application à l'adsorption.....	133
V.3.1 Choix de la molécule organique étudiée.....	133
V.3.2 Préparation des solutions de para-nitrophénol (p-Np).....	134
V.4 Méthodes de dosage.....	134
V.4.1 Spectroscopie UV-VISIBLE.....	134
V.4.2 Etalonnage des solutions.....	134
V.4.3 Protocoles expérimentaux.....	134
V.4.4 Protocole d'adsorption	135
V.4.5 Influence du pH.....	135
V.5 Cinétique d'adsorption.....	136
V.5.1 Calcul des quantités adsorbées.....	137
V.5.2 Modélisation de l'adsorption.....	138
V.5.2.1 Modèle de Freundlich	138
V.5.2.2 Modèle de Langmuir (couche monomoléculaire).....	138
V.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	141
V.6.1 Les différents types d'isothermes	143
V.6.2 Isothermes d'adsorption.....	146
V.6.2.1 Interprétation des résultats	147
V.6.3 Détermination des paramètres de Langmuir et Freundlich.....	150
V.6.3.1 Modèle de Langmuir	150
V.6.3.2 Modèle de Freundlich.....	150
V.7 Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	152
V.7.1 Equation du premier ordre.....	153
V.7.2 Equation du deuxième ordre	153
Conclusion et perspectives.....	158

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : structures de l' α - (n=6) **a**), β - (n=7) **b**) et γ - (n=8) **c**) cyclodextrines d) structure de l'unité répétitive constituant les cyclodextrines.

Figure I.2 : représentation schématique de la forme d'une cyclodextrine et du positionnement des différentes fonctions.

Figure I.3 : Représentation schématique des différentes zones de polarité des cyclodextrines
Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines d'après la référence

Figure I.4 : Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines

Figure I.5 : Complexe d'inclusion entre le para-Nitrophénol et une cyclodextrine

Figure I.6 : mécanisme de l'inclusion d'un composé aromatique en solution par la cyclodextrine (exemple du p-xylène). Les flèches matérialisent les interactions entre le solvant (eau) et les régions hydrophobes des molécules

Figure I.7 : Deux façons de représenter les cyclodextrines

Figure I.8 : Position des hydroxyles 2, 3 et 6 sur l'unité glucose d'une cyclodextrine (liaison hydrogène)

Figure I.9 : Principales méthodes de modification des cyclodextrines

Figure I.10 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

Figure I.11 a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Figure I.12 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés

Figure I.13 : Structure multi-échelle de la montmorillonite

Figure I.14 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

Figure I.15 : Les différents types d'espaces poreux

Figure I.16 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse

Figure I.17 : Montmorillonite naturelle hydratée

Figure II.18 : Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

Figure II.19 : Thermogrammes de quelques polymères. Vitesse de Chauffage 10°C/min, sous helium

Figure II.20 : Croquis d'un thermogramme typique TGA

Figure III.21 : assignation des fonctions hydroxyles dans une cyclodextrine

Figure II.22 : Synthèse de la β -CDOTs

Figure III.23 : Substitution intra-complexe face primaire

Figure III.24 : Synthèse de la β -CDOTs

Figure III.25 : Titration conductimétrique des ions chlorures.

Figure III.26 : Spectre IR de la β -cyclodextrine.

Figure III.27 : Spectre IR de la β -cyclodextrine tosylé

Figure III.28 : Spectre RMN ^1H de la β -cyclodextrine.

Figure III.29 : Spectre RMN ^1H de la β -cyclodextrine selon Abdala et Tonelli [20]

Figure III.30 : Spectre RMN ^1H de la β -CDOTs

Figure III.31 : Structure de la β -CDOTs

Figure III.32 : Spectre RMN ^{13}C de la β -CDOTs

Figure III.33 : Structure de la β -CDOTs

Figure III.34 : Superposition du thermogramme de la β -CD et de la β -CDOTs

Figure III.35 : Quaternisation de la P4VP par la β -CDOTs

Figure III.36 : Spectre IR de la P4VP

Figure III.37 : Spectre IR de la P4VP- β CDOTs

Figure III.38 : spectre RMN ^1H de la résine P4VP- β -CDOTs

Figure III.39 : Superposition des thermogrammes de la P4VP- β -CDOTs et de la β -CDOTs

Figure IV.40 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly

Figure IV.41 : Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbones sont tous en conformation trans, (b) les carbones présentent de nombreuses conformations gauche. D'après Vaia *et al.*

Figure VI.42 : Diffractogrammes de la terre décolorante (TD).

Figure VI.43 : Spectres infra rouge de l'argile utilisée.

Figure IV.44 : Courbes thermogravimétriques de l'argile utilisée.

Figure I.V.45 : Analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de terre décolorante.

Figure IV.46a : Photographie générale d'un échantillon de terre décolorante (grossissement x500).

Figure IV.46b : Vue spécifique des agrégats de la terre décolorante grossissement (x2500).

Figure IV.46c : Vue spécifique des agrégats de la terre décolorante grossissement (x8000).

Figure IV.47 : Superposition des trois thermogramme de la β -CDOTs, résine P4VP- β -CDOTs et supports BC- β -CDOTs

Figure V.48 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface

Figure V.49 : Cinétiques d'adsorption du paranitrophénol sur la resine P4VP- β -CDOTs évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.

$C_i = 15$ ppm, $m = 40$ mg.

Figure V.50 : Cinétiques d'adsorption du paranitrophénol sur le support BC-P4VP- β -CDOTs évolution de la quantité adsorbé en fonction du temps.

$C_i = 15$ ppm, $m = 40$ mg.

Figure V.51 : Isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol sur P4VP- β -CDOTs

Figure V.52 comparaison de l'isotherme d'adsorption de la résine P4VP- β -CDOTs avec l'isotherme de langmuir et freundlich

Figure V.53 : Isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol sur le support BC-P4VP- β -CDOTs

Figure V.54 : comparaison de l'isotherme d'adsorption du support BC-P4VP- β -CDOTs avec l'isotherme de langmuir et freundlich

Figure V.55 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du support polymerique

Figure V.56 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du support argileux

Figure V.57 : **Figure V.52** : La cinétique d'ordre 2 de l'adsorption du Para-Nitrophénol sur la résine du support P4VP- β -CDOTs

Figure V.58 : La cinétique d'ordre 2 de l'adsorption du Para-Nitrophénol sur le support BC-P4VP- β -CDOTs

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1** : Caractéristiques des trois principales cyclodextrines
- Tableau I.2** : Solubilité en g/100ml de β -cyclodextrine dans différents Solvants et à différentes températures
- Tableau I.3**: Classification des phyllosilicate 2:1
- Tableau III.4** : résultats de l'analyse élémentaire de la β -CDOTs
- Tableau III.5** : Résultats de la conductimétrie
- Tableau III.6** : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CD
- Tableau III.7** : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CDOTs
- Tableau III.8**: Attribution des pics de la β -cyclodextrine
- Tableau III.9** : Déplacements chimiques des protons benzéniques du chlorure de tosyl
- Tableau III.10** : Attribution des pics RMN¹H de la β -CDOTs
- Tableau III.11** : Attribution des pics RMN ¹³ Cde la β -CDOTs
- Tableau III.12**: résultats des tests de solubilité
- Tableau III.13** : Attribution des bandes caractéristiques de la P4VP.
- Tableau III.14** : Attributions des pics caractéristiques de la résine P4VP- β -CDOTs
- Tableau IV.15** : Analyse chimique de la terre décolorante utilisée (% en poids)
- Tableau IV.16** : Distance interfoliaire de l'argile (terre décolorante).
- Tableau IV.17** : Distances inter réticulaires des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans la terre décolorante (TD).
- Tableau IV.18** : Les surfaces spécifiques des argiles utilisées.
- Tableau IV.19** : Pourcentages de perte de masse de la terre décolorante (TD) préalablement séchée.
- Tableau V.20** : les principales caractéristiques du paranitrophénol.
- Tableau V.21** : Valeur des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du pnp
- Tableau V.22** : valeurs des constantes de vitesses d'adsorption du pnp

Introduction générale

Introduction générale

Depuis le siècle dernier le développement de la science des polymères s'est accompli grâce aux progrès de la chimie. La chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différentes fonctions pour répondre aux nouveaux besoins dans le domaine environnemental au quotidien. En effet des traitements physiques et physico-chimiques spécifiques confèrent aux matériaux polymères des performances nouvelles et originales telles que le caractère hydrophile hydrophobe, le pouvoir absorbant, la capacité d'adsorption.

Le matériau polymère fait partie intégrante de notre quotidien, qu'il soit naturel ou synthétique [1], qu'il soit de commodité (le polystyrène, le poly-4vinylpyridine), ou dit de pointe comme les bio-polymères ou les composites polymères.

Le développement des matériaux polymères a connu un essor phénoménal. Leurs propriétés modulables et les larges domaines d'applications de ces matériaux ont permis d'importantes avancées dans des domaines très variés (médical, industriel ...).

A ce jour, ils font partie intégrante de notre environnement quotidien et promettent encore de nombreux progrès dans les domaines les plus divers (électronique moléculaire, protection de l'environnement, ...).

Récemment, il a été rapporté que les polymères de cyclodextrine sont capables d'absorber des polluants de l'eau. Les Cyclodextrines (CD), dérivés essentiellement de l'amidon, sont des oligomères cycliques constitués de motifs glucopyranosyles reliés entre eux par des ponts α -1,4-glycosidiques. Ils se comportent comme des hôtes moléculaires capables d'interagir avec une gamme de molécules invitées de manière non covalente au sein de leurs cavités hydrophobes cylindriques.

Ces interactions sont une base pour l'inclusion de diverses espèces organiques. Cependant, la forte solubilité des cyclodextrines dans un milieu aqueux limite leur application dans l'élimination des polluants organiques de l'eau. Pour les rendre insolubles, ils sont convertis en polymères hautement réticulés. Ce résultat est obtenu par fixation de ces derniers sur des polymères non soluble dans l'eau comme le poly(4-vinylpyridine).

Le poly(4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu [2-3].

Du point de vue chimique c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variable en fonction de l'acidité du milieu.

Dans notre travail la modification de la solubilité des cyclodextrines se fait par la fixation du poly(4-vinylpyridine) par quaternisation, cette modification par greffage de nouveaux substituants introduit aussi de nouvelles propriétés dans ces macromolécules. Le développement de nouveaux matériaux avec des propriétés nouvelles améliorées est un objectif essentiel de la recherche dans le domaine des macromolécules.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés aussi à l'enrobage de notre matériau par la bentonite, afin d'aboutir à un autre support argileux organophile et espacer le plus possible les feuillets de la bentonite.

Les deux supports ainsi synthétisés sont utilisés dans cette étude pour la rétention du para-nitrophénol (p-NP) dans l'eau, un des contaminants qui pose un vrai problème pour l'environnement et son élimination est un vrai challenge pour les chimistes, En réponse à ce problème, plusieurs technologies et matériaux ont été utilisés pour enlever les polluants organiques de l'eau.

Cette thèse s'inscrit comme la première étude du laboratoire sur le greffage des poly(4-vinylpyridines) sur des cyclodextrines et par la suite les tester sur un polluant organique qui est le para-Nitrophénol, l'idée étant de profiter des compétences du laboratoire au niveau de la physico-chimie des polymères et notamment des poly(4-vinylpyridines) [4-7].

Le manuscrit est organisé de la manière suivante.

Le premier chapitre, qui est une analyse des données bibliographiques, traite les trois axes principaux de ce sujet les poly(4-vinylpyridines), les cyclodextrines molécules cages et la bentonite.

Le second chapitre est consacré aux matériels et aux méthodes physiques d'analyse utilisées tout au long de ce travail.

Le troisième chapitre c'est la partie synthèse de greffon cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine), la mono-6-O-Tosyl- β -Cyclodextrine ainsi que Synthèse et caractérisation du copolymère P4VP greffé par la β -cyclodextrine tosylée : poly(4-vinylpyridine-G-(6-omonotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin)).

Le quatrième chapitre, décrit l'enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin)) et caractérisation du matériau argileux obtenu, et enfin le cinquième chapitre qui concerne l'application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol (p-NP).

Références bibliographiques

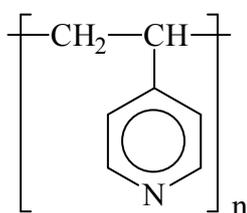
- [1] A.Kowalski, J. Libiszowski, A. Duba et S. Penczek, *Macromo*, (2000), 33, p 1964.
- [2] S. Aurelie, D. Letourneur, V.A. Izumrudov, *Bioconjugate chem*, (2007) 18, p 922-928.
- [3] U.G. Gautam, A. Sundo, M.P. Gautam, M. Takafudji, H. Ijana, *J of chromatography A*, (2008), 1198, p 77-82.
- [4] E. Choukchou-Brahama, I. Benabadji, J. François and A. Mansri. *Euro. Poly.J.* , (2003) 39, p 297-303.
- [5] Ali Mansri and Nassima Ramdani, «In situ polymerization of 4-vinylpyridine/bentonite composites and their application for toluene removal”, *Res. Chem. Intermed.* (2013), (Accepted: 10 June 2013) DOI: 10.1007/s11164-013-1310-1
- [6] Choukchou-Braham Esmâ, Djamaà Zoulikha, Benabadji Kamel Ismet & Mansri Ali, “Molecular weight effect on chromium(VI) retention by poly(Noctyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers”, *Desalination and Water Treatment* (2013), DOI: 10.1080/19443994.2013.822341,
- [7] Kamel Ismet Benabadji and Ali Mansri, “Chromium removal using modified poly(4-vinylpyridinium) treated clay salts”, *Desalination and Water Treatment*, (2013) accepted (TDWT 813893 , 30 may 2013) DOI: 10.1080/19443994.2013.813893

Chapitre I
Partie bibliographique

I.1 Les Poly(4-vinylpyridine)(s)

Introduction

Les poly(4-vinylpyridine)(s) appartiennent à la famille des polymères vinyliques dont le squelette est semblable à celui du polystyrène. Les poly(4-vinylpyridine)(s) est l'un des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre importants des applications auxquelles il a donné lieu. Les poly (4-vinylpyridine)(s) (P4VP) ont des propriétés chimiques intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. La faible basicité de la pyridine en présence de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s)

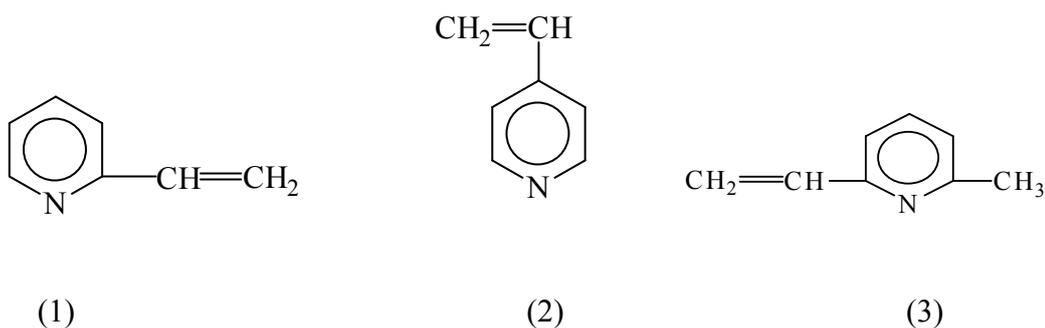


Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

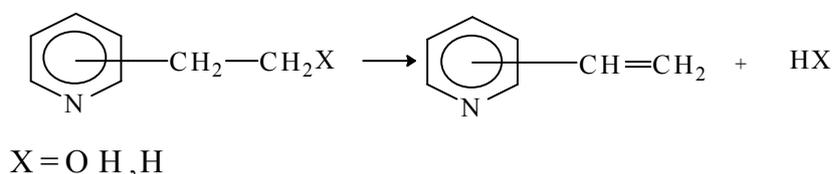
Plusieurs travaux ont été réalisés dans notre laboratoire sur les poly(4-vinylpyridine)(s) : la rétention du chrome hexavalent le système bentonite/ poly(4-vinylpyridinium) [1,2], l'effet de masse moléculaire du copolymère poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromure) sur la rétention du chrome hexavalent [3], l'influence du pH sur la rétention du toluène par le composite poly(4-vinylpyridinium)-maghnite, [4], l'interaction entre le poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) et le colorant bleu basic, [5], la synthèse et la caractérisation du "Poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) qui contient des groupements alkyl bromés quaternisés [6]

Parmi les monomères les plus utilisés nous citons, le 2-vinylpyridine (1), le 4-vinylpyridine (2), et le 2-methyl-5-vinylpyridine (3)

Chapitre I : Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)



Les vinylpyridines sont préparés par déshydrogénation des alkylpyridines correspondants ou par déshydratation des hydroxyalkylpyridines suivant l'équation :



Les monomères vinylpyridines sont principalement préparés par déshydrogénation de l'éthylpyridine en présence de l'eau oxygénée avec un rapport molaire (1/3) à 270-280°C [7]. Le 2-vinyl-5-ethylpyridine, le 2-vinylpyridine, le 4-vinylpyridine sont synthétisés à partir du 2-methyl-5-ethylpyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine par action de formaldéhyde et de l'acide sulfurique concentré à 260°C et sous 50atm de pression [8]. Par traitement de la 4-methylpyridine avec l'acide acétique, l'acétone et le tertiobutylperoxyde (tert-C₄H₉)₂O₂ à 370-510°C, un bon rendement de 4-vinylpyridine peut être obtenu [9]. Les vinylpyridines peuvent aussi être préparées par déshydrogénation des alkylpyridines en présence de catalyseurs composés de Fe₂O₃ et de potasse à 540-700°C [10] sous pression réduite utilisant un catalyseur contenant 55-80 % MgO, 10-30% Fe₂O₃ ou Cr₂O₃, 5-10 % CuO, et 5% K₂O [11].

I.1.1 Polymérisation des vinylpiridines

Les vinylpyridines peuvent subir deux types de polymérisations, la polymérisation radicalaire et la polymérisation ionique. En polymérisation radicalaire, la polymérisabilité du 4- vinylpyridine est similaire à celle du styrène. La présence d'un azote basique dans les vinylpyridines peut engendrer des facteurs propres provoquant la formation de complexes ou de sels avec le monomère. Bien que les groupes vinyles possèdent une forte densité électronique due à la présence des électrons π pour la propagation cationique, les initiateurs peuvent être désactivés par la formation de complexes avec le groupe pyridyle basique.

I.1.1.1 Polymérisation anionique ou par coordination

La haute électronégativité de l'azote active le monomère " 4-vinylpyridine " vis à vis de l'attaque du carbanion.

La polymérisabilité anionique du vinylpyridine est très grande par rapport à celle du styrène. D'autre part, le carbanion formé à partir du vinylpyridine est moins réactif que l'anion styryle.

Les réactions de la poly (2-vinylpyridine) avec les anions styryle, α -methylstyryle et le cumyle ont été étudiées [12].

Par conséquence, il y a une possibilité de préparer des copolymères greffés par transfert anionique vers la chaîne ainsi, les carbanions et le transfert d'électrons peuvent tous les deux provoquer la polymérisation.

Parmi les systèmes d'initiation, on peut citer le n-butylythium, le sodium métallique dans l'ammoniaque liquide et le bromure de phenylmagnésium.

I.1.1.2 Polymérisation radicalaire

Les amorceurs radicalaires sont capables de provoquer la polymérisation des monomères porteurs d'une double liaison, à l'inverse de la très haute sélectivité observée pour les amorceurs anioniques ou cationiques.

Les espèces radicalaires sont électriquement neutres et n'exigent donc pas de conditions particulières pour attaquer les liaisons et pour stabiliser les espèces radicalaires en phase de propagation. La stabilisation par résonance du radical responsable de la propagation se produit avec pratiquement tous les substituants. La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques:

Chapitre I :Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)

- l'amorçage,
- la propagation
- la terminaison.

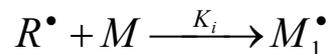
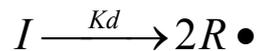
Etape d'amorçage

L'amorçage est une étape importante en polymérisation radicalaire, il peut se faire suivant quatre formes possibles

- 1- Amorçage chimique
- 2- Amorçage photochimique
- 3- Amorçage radiochimique

Concernant la polymérisation de la poly(4-vinylpyridine) nous avons utilisé l'amorçage thermique de l'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Dans cette étape initiale, on assiste à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse K_d et K_i respectivement.



où K_d , constante de vitesse de dissociation homolytique du catalyseur

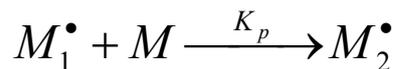
M représente le monomère

K_i la constante de vitesse de l'attaque des $R \bullet$ aux premiers monomères.

Etape de propagation

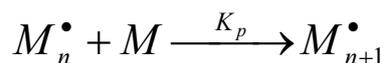
La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères M_1 . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus.

Les additions successives peuvent être représentées par



Chapitre I :Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)

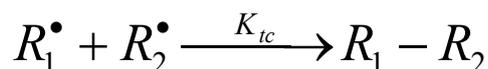
et plus généralement par :



où K_p est la constante de vitesse de propagation.

Etape de la terminaison

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par réactions radicalaires ou par réactions de dismutations bimoléculaires, et autres....



La dismutation consiste en un transfert d'un atome d'hydrogène situé en β du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portante d'une insaturation terminale.

I.1.1.3 Copolymérisation

Les copolymères greffés et en block des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [13], des thermoplastiques [14] et des membranes [15]. Les copolymères en block sont généralement préparés par l'addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques. Les résultats publiés sur la copolymérisation des vinylpyridines sont limités à la voie radicalaire. La 4-vinylpyridine copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Les copolymères obtenus sont utilisés dans un grand nombre d'applications industrielles [16].

I.1.1.4 Formation de complexes

La pyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome du métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

I.1.1.5 polymérisation spontanée

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [17,18] elle fournit des polymères 100% quaternisés quelque soient les concentrations 4VP utilisées.

I.1.1.6 Polymères stéréoréguliers

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4-vinylpyridines est plus importante que celle du 2-VP.

I.1.2 Quaternisation De La Poly-4-Vinylpyridine

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation On peut modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines correspondant par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [19].

Les effets réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux.. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituant introduit de nouvelles propriétés chimiques à ces macromolécules.

La réactivité d'un groupe fonctionnel appartenant à une chaîne macromoléculaire ressemble parfois à la réactivité du monomère libre .Mais en règle générale, les réactivités sont très différentes. La réactivité d'un groupe fonctionnel lié à la chaîne polymérique est affectée par de nombreux facteurs tels que les effets stériques et électrostatique ou les effets de polarité et de solvation ou les interactions entre groups voisins.

La quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Coleman et Fuoss [20] en 1955. Par la suite plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, le rapport quaternisant/P4VPet surtout la nature du solvant.

I.1.2.1 Influence de l'atome d'azote

Loucheux et Coll. [21] ont étudié la cinétique de quaternisation des poly(2-vinylpyridine), poly(4-vinylpyridine) et poly(2methyl-5 vinylpyridine) et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants Lors de la quaternisation, 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, qui lui même suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho[20].

I.1.2.2 Influence de la taille de l'agent alkylant

Boucher et Coll. [22,23] ont étudié la quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle, de N-butyle, de N-hexyle et de benzyle dans le sulfonate. 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 constaté que plus le bromure d'alkyle est long plus la chute de la vitesse est grande. Gramain et Coll. [18] ont également étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant sur la quaternisation de la poly(4-vinylpyridine) par les bromures de ω -(4' méthoxy -4-biphényloxy) alkyle dans le sulfonate. Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe que très peu sur la réactivité et que les valeurs de K_0 sont pratiquement identiques.

I.1.2.3 Influence de la conformation du polymère

Gramain et Coll [20,24] 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 [25] ont étudié ce comportement plus en détail 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.1.2.4 Influence du rapport quaternisant/P4VP

Coleman et Fuoss [20] furent parmi les premiers à découvrir que ce rapport joue un rôle important dans la vitesse de quaternisation. Loucheux et Coll [21] ont remarqué, lors de quaternisation du polyvinylpyridine 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 la polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle, Boucher et Coll. [23] n'ont pas remarqué de variations significatives de constante de vitesse lors de la modification du rapport quaternisant/P4VP.

I.1.2.5 Choix du solvant

Coleman et Fuoss. [20] ont étudié la réaction de quaternisation des P4VP par des halogénures d'alkyle dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le Sulfolane ($\epsilon = 42$ à 50 °C). Ils rappellent que pour réaliser une quaternisation relativement rapide, il est indispensable d'utiliser des solvants à constante diélectrique élevée et qu'il faut aussi prendre en considération la réactivité de ces solvants. Des solvants à constantes diélectriques faibles tel que le benzène (ϵ de $2,27$ à 25 °C) ont été

Chapitre I :Etude Bibliographique

Les poly(4-vinylpyridines)

déjà utilisé pour ce type de réaction [26], mais des résultats satisfaisants ont été obtenus seulement dans le cas où l'agent de quaternisation est un halogénure de benzyle.

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [27]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Les solvants les plus couramment utilisés sont le diméthylformamide (DMF), le tétraméthylènesulfone (TMS) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO). 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 couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

I.1.3 Utilisation de la poly(4-vinylpyridine)

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [28]. Un ion amphotère échangeur est obtenu par copolymérisation avec les monomères acides. Les copolymères VP-acide acrylique où acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériel destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères [29]. Les membranes à base des P4VP ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C).

Il est clair que nous ne pouvons pas citer dans cette partie toutes les applications de ce polymère mais on donne les plus récentes d'entre elles. Cengiz et al. [30] ont montré que l'introduction de la 4-vinylpyridine dans la synthèse du poly(4-vinylpyridine-co-acide crotonic-co-divinylbenzene) améliore nettement la stabilité thermique du copolymère par rapport à celui contenant seulement l'acide crotonique en présence du divinylbenzene.

Des poly(4-vinylpyridine)(s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [31].

Aurélien et al.[32] ont étudié l'influence de l'ajout des poly(4-vinylpyridine)(s) sur les propriétés physico-chimiques des complexes de poly(4-vinylpyridine)(s)/ADN. Cette étude a été faite dans le but d'optimiser la quantité de poly(4-vinylpyridine) et de voir son impact sur le don de cellules. Pour citer l'implication des poly(4-vinylpyridine)(s) dans la rétention des métaux lourds, Wu et al. [33] ont étudié l'adsorption des ions Cd, Pb et Zn utilisant des copolymères de styrene-divinylbenzene contenant des groupes iminodiacétate et poly(4-vinylpyridine).

Chapitre I :Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)

Des gels à base de poly(4-vinylpyridine) ont été utilisés en chromatographie phase liquide pour séparer des polymères aromatiques cycliques [34]. La réaction entre la 4-vinylpyridine, le polyéthylène et le poly(tetrafluoroéthylène) donne des copolymères greffés qui sont utilisés en solution aqueuse pour former des complexes avec différents ions métalliques. Ces complexes sont utilisés comme catalyseurs pour l'hydrogénation et l'oxydation des alcènes, des sulfates, des alcools et des aldéhydes [35].

Le P4VP réticulé avec le divinylbenzène et le poly(acideacrylique) (PAA) avec le N,N-méthylène-bisacrylamide (PAAM) ont été utilisés pour l'élimination des ions Ni(II), Pb(II), Cd(II) et Cu (II). Les résines à base P4VP présentent une plus grande affinité pour les ions Cd(II), tandis que celles à base de PAA retiennent plus les ions Cu(II) et les ions Cd (II) [36]. Le poly(4-vinylpyridine) quaternisé avec le 2-chloroacétamide a été utilisé pour la rétention sélective du mercure [37].

Références bibliographiques

- [1] Mansri, A., Benabadji, K.I. and François, J, “ Chromium removal using poly(4-vinylpyridinium) salts modified bentonite”, *Desalination Journal*.(2009) 245, p 95-107.
- [2] M.Morcellet, M.Bacquet, B.Martel, K.I.Benabadji, K. Medjahed, A. Mansri, A.H.Meniai, M.Benchikh-Lehocine, “Adsorption of poly(4-vinylpyridine) onto Bentonites”, *Materials Letters* (2003), 58(3-4), p 455-459
- [3] Choukhou-Braham Esmâ, Djamaà Zoulikha, Benabadji Kamel Ismet & Mansri Ali, “Molecular weight effect on chromium(VI) retention by poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers”, *Desalination and Water Treatment* (2013), DOI: 10.1080/19443994.2013.822341,
- [4] m.a. zenasni, s. benfarhi, a. mansri, h. benmehdi, b.meroufel, j.desbrieres and r.dedriveres, “Influence of pH on the uptake of toluene from water by the composite poly(4-vinylpyridinium)-maghnite, *African journal of pure and applied chemistry*,(2011) 5(15), p 486-493.
- [5] K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, A. Chetouani, B. Hammouti & J.Desbrières, ”Interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study”, *Res Chem Intermed.* (2012) DOI 10.1007/s11164-012-0832-2
- [6] K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri & O. Baba, ”Poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) containing quaternary alkyl bromide; synthesis and characterization”, *Res Chem Intermed.*, (nov. 2012) DOI 10.1007/s11164-012-0926-x.
- [7] J.C. Salamone, E.J.Ellis, and S.C. Israel, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div.Polym. Chem.*, (1972), 13, p 276.
- [8] J.C. Salamone, B.Snider, and W.Fitch, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, (1970), 11, p 652.
- [9] J.C. Salamone, B. Snider, and W. Fitch, *J. Polym. Sci. Part*, (1970), 89, p 13.
- [10] J.C. Salamone, B.Snider, and W.Fitch, *Macromolécules*, (1970), 3, p 707.
- [11] J.C. Salamone, B.Snider, and W.Fitch, E.J. Ellis, and P.L. Dholakia, *Paper presented at 23rd. Int. Congress Pure and Applied Chemistry, Boston, Mass., Macromolécules Preprints*, (1971), 2, p 1177.
- [12] M. Fontanille and p.Sigwalt, *Bull. Soc. Chim. France*, (1967) p 4095.
- [13] K.Ishizu, Y.Kashi, T.Fukotomi, and T.Kakurai, *Makromol.Chem.*, (1982), 183, p 3099.

Chapitre I :Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)

- [14] J.V.Crivello, J.L.Lee, and D.A.Conlon, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, (1986), 24, p 1251.
- [15] K.Ishizu, K.Inagaki, K.Bessho, and T. Fukutomi, *Makromol.Chem.*, (1984), 185, p 1169.
- [16] Grosius, Y.Gallot, and A.Skoulios, *Makromol.Chem.*, (1970), 35, p 132.
- [17] L. Y. Chow et R.M. Fuoss, *J. Polym. Sci.* (1985), 27, p 569.
- [18] Okonubo et N. Ise., *J. A.C.S.*, (1973), 95, p 2294.
- [19]V.A.Kabanov, K.V.Aliev, V.Kargina, T.I.Patrikeeva and V.A.Kargin, *J.Polym.Sci.Part C*, (1967), 16, p 1079.
- [20] B.D. Coleman , R.M . Fuoss,*J Amer. Chem. Soc.*, (1955), 77, p 5472.
- [21] J. Morcellet , C. Loucheux, *Makromol. Chem .*, (1975), 176, p 315.
- [22] E. A. Boucher , C.C. Mollett., *J.Chem. Soc , Faraday Trans*, (1982) 78, p 75.
- [23] E. A. Boucher, J. A. Gravis , C.C Mollett, P.W ; Fletchen, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, , (1977), 73, p 1629.
- [24] D. Navarro Rodriguez., Y. Frère, P. Grammain, *J.Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.*, (1992) 30 , p 2587.
- [25] E.A . Boucher, E. Khosravi-Babari, C.C. Mollett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, (1979) 75, p 1728.
- [26] N. Nakawabat, E.Natsuhara, I. Higuchi et J. Yoshida, *Bull, Chem Soc. Japan*, , (1983) 56 , p 1012.
- [27] N. Menshutkin , *Z. Physik. Chem.*, (1890) 6, p 41.
- [28] W.P. Shyluk, *J. Polym. Sci.*, (1969) 6, p 2009.
- [29] T. Ida, S. Kirshi, S. Takahashi, I. Utsumi, *J. Pharm. Sci.*, (1962) 51, p 1061.
- [30] Cengiz, S., R. Coskun and A. Delibas, “Thermodegradation of poly(4-vinylpyridine-co- crotonic acid-co-divinylbenzene) and N-oxide derivatives” *Thermochimica Acta.* (2007) 456, p 152-157.
- [31] Yang, L., L. Honga,C. Yousi, H. Wang, X. Lu, M. Yang, “Poly(4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor” *Sensors and Actuators. B* (2007) 123, p 554-559.
- [32] Aurélie, S., D. Letourneur and V.A. Izumrudov “quaternized poly(4-vinylpyridine)s as model gene delivery polycations. *Bioconjugate che.* (2007), 18, p 922-928.
- [33] Wu, R. S. S. and T. C. Lau, “Polymer-Ligands: a Novel Chemical Device for Monitoring Heavy Metals in the Aquatic Environment” *Marine Pollution Bulletin.* (1996) 5, p 391-396.

Chapitre I :Etude Bibliographique
Les poly(4-vinylpyridines)

[34] Gautam, U. G., A. Shundo, M. P. Gautam, M. Takafuji and H. Ijara, “High retentivity and selectivity for polycyclic aromatic hydrocarbons with poly(4-vinylpyridine)- grafted silica in normal-phase high-performance liquid chromatography” *J. of Chromatography A.* **(2008)** 1189, p 77-82.

[35] Turmanova, S., K. Vassilev and S. Boneva, “Preparation, structure and properties of metal-copolymer complexes of poly-4-vinylpyridine radiation-grafted onto polymer films” *Reactive and Functional Polymers.* **(2008)** 68, p 759-767.

[36] Rivas, B. L., B. Quilodrán and E. Quiroz, “Trace Metal Ion Retention Properties of Crosslinked Poly(4-Vinylpyridine) and Poly(Acrylic Acid)” *J. Appl. Polym. Sci.* **(2004)** 92, p 2908-2916.

[37] Sonmez, H. B and N. Bicak, “Quaternization of poly(4-vinyl pyridine) beads with 2-chloroacetamide for selective mercury extraction” *Reactive & Functional Polymers.* **(2002)** 51, p 55-60.

I.2 Les Molécules Cages (Les Cyclodextrine)

Compte tenu de leur faible coût, de leur caractère 'naturel' et surtout de leur faible toxicité, les cyclodextrines sont parmi les molécules-cages les plus utilisées de nos jours dans différents domaines médicaux, pharmaceutiques, cosmétiques. Leur intérêt fondamental et pratique réside surtout dans leur aptitude à complexer une grande variété d'invités, petites molécules à caractère hydrophobe, aromatique ou aliphatique.

Ce sont des produits "semi naturels" issus d'une simple conversion enzymatique de l'amidon. Elles sont fabriquées en grande quantité utilisant des technologies non polluantes.

I.2.1 Présentation générale des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont une famille d'oligosaccharides constituée d'unités de glucoses. Ces composés ont été isolés pour la première fois par Villiers [1] en 1891. Ces molécules naturelles, obtenues par dégradation enzymatique de l'amidon, se présentent sous forme de cycles comportant de 6 à 12 unités de glucose. Lors de ces travaux, Villiers met en évidence deux produits résultant de cette dégradation enzymatique ayant des propriétés physico-chimiques proches de celles de la cellulose.

En 1904, Schardinger [2] reprend les travaux de Villiers et identifie la structure cyclique des cyclodextrines et les enzymes responsables de leur formation : l'amyrase de *Bacillus macerans* ou cyclodextrinase. A cause de son rôle pionnier, il était courant de trouver dans les premiers travaux concernant les cyclodextrines le nom de dextrines de Schardinger. Toutefois leur structure chimique ne fut parfaitement élucidée qu'en 1938 grâce aux travaux de Freudenberg *et al.* [3]. Les cyclodextrines sont alors décrites comme un assemblage cyclique d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α (1--4) glucosidiques.

C'est en 1948 que Freudenberg *et al.* [4] rapporte pour la première fois la possibilité pour ces composés de former des complexes d'inclusion.

Néanmoins le développement pionnier fut surtout réalisé par les groupes de Cramer [5] et French [6], dans les années 1950, qui travaillèrent sur la synthèse et la purification des premiers complexes d'inclusion à base de cyclodextrines.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les molécules cages « cyclodextrines »

Le premier brevet concernant l'utilisation des cyclodextrines pour la conception de composés possédant une activité biologique a été déposé en 1953 par Freudenberg *et al.* et marquera le début de l'essor considérable de l'étude des cyclodextrines durant les dernières décennies et notamment comme modèle de l'activité enzymatique [7, 8, 9].

Dans les années 1970-80, Szejtli [10, 11] apporte une importante contribution dans le domaine avec notamment une étude poussée des complexes d'inclusion formés à partir des cyclodextrines et le développement de l'utilisation des cyclodextrines en chromatographie [12].

I.2.2 Structure et propriétés des cyclodextrines

Les cyclodextrines sont obtenues à grande échelle par la dégradation enzymatique de l'amylose (forme linéaire de l'amidon). Cette dégradation est opérée par une enzyme spécifique : la cyclodextrine glucosyltransférase ou CGTase. Lors de ce processus, la structure en hélice de l'amidon est brisée.

Il s'ensuit une cyclisation intramoléculaire conduisant à la formation de la structure cyclique des cyclodextrines [13]. Par ce traitement, on obtient majoritairement trois composés cycliques nommés α -, β - et γ - cyclodextrines comprenant respectivement six, sept ou huit unités de D-glucose **Figure I.1**.

Cette conversion enzymatique produit également des produits minoritaires [14] souvent appelés cyclodextrines géantes pouvant contenir jusqu'à 14 unités de D-glucose [14, 15]. Néanmoins leurs coûts de production prohibitifs rendent le développement d'applications pratiques et leur utilisation dans le secteur pharmaceutique limité.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

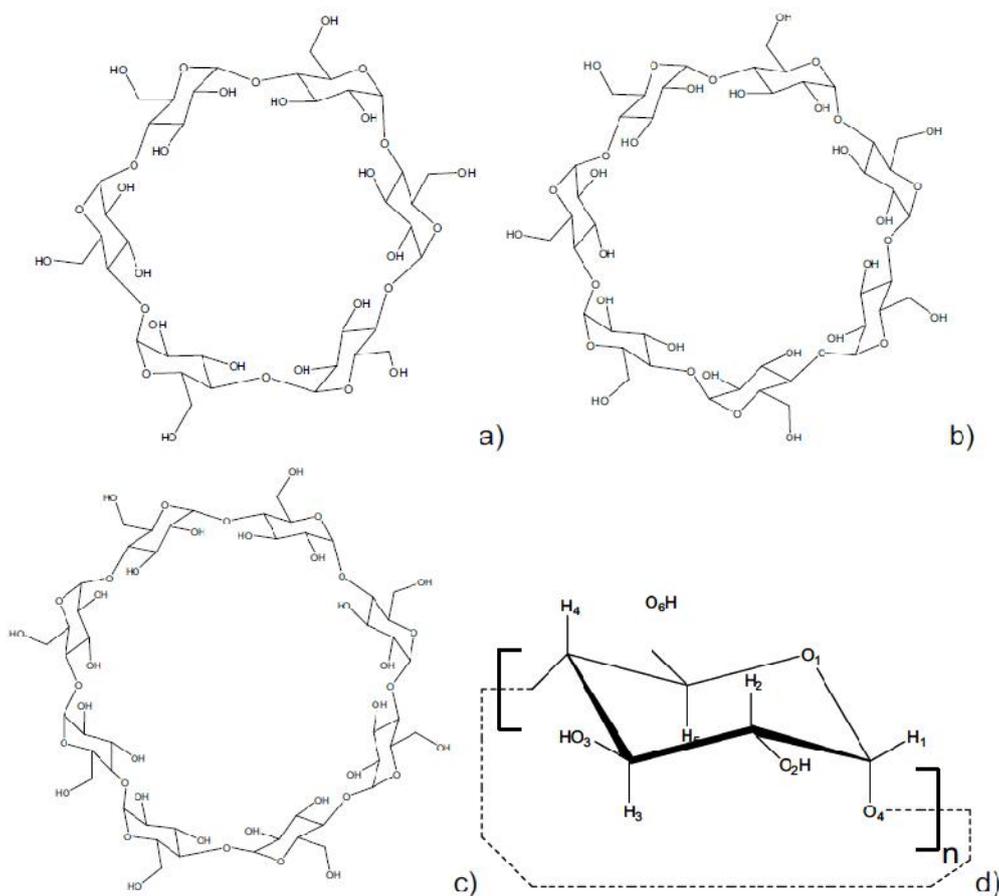


Figure I.1 : structures de l' α - (n=6) **a**), β - (n=7) **b**) et γ - (n=8) **c**) cyclodextrines.
d) structure de l'unité répétitive constituant les cyclodextrines.

I.2.2.1 Structure

Grâce aux structures tridimensionnelles obtenues par diffraction des rayons X, la forme tronconique des cyclodextrines a pu être déterminée, ainsi que le réseau de liaisons hydrogènes interglucosidiques des hydroxyles primaires et des hydroxyles secondaires. Chaque unité de glucose se trouve ainsi dans la conformation “chaise” ou conformation 4C_1 . Ainsi les cyclodextrines sont des molécules chirales dans lesquelles chaque unité de glucose possède cinq centres asymétriques.

Cette conformation rigide donne alors aux cyclodextrines leur forme tronconique caractéristique **Figure I.1**.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

La structure du cône est formée autour d'un squelette carboné construit par les unités de glucoses reliées entre elles par les atomes d'oxygène glucosidiques.

Ce squelette crée une cavité moléculaire possédant des propriétés très originales dues aux positions spatiales des différents groupements constitutifs de la cyclodextrine. Ainsi les groupements hydroxyles primaires (O_6) sont localisés autour de la face étroite du cône tronqué tandis que les groupements hydroxyles secondaires (O_2 et O_3) se placent autour de la face large de la cyclodextrine.

De plus les groupements hydroxyles primaires, de part leur plus grande mobilité, peuvent partiellement obstruer l'entrée de la cavité de la face étroite par rotation autour des carbones C_6 alors que les hydroxyles secondaires de la face large ont énormément moins de degré de liberté à cause de la structure rigide du squelette de la cyclodextrine à laquelle ils sont directement rattachés.

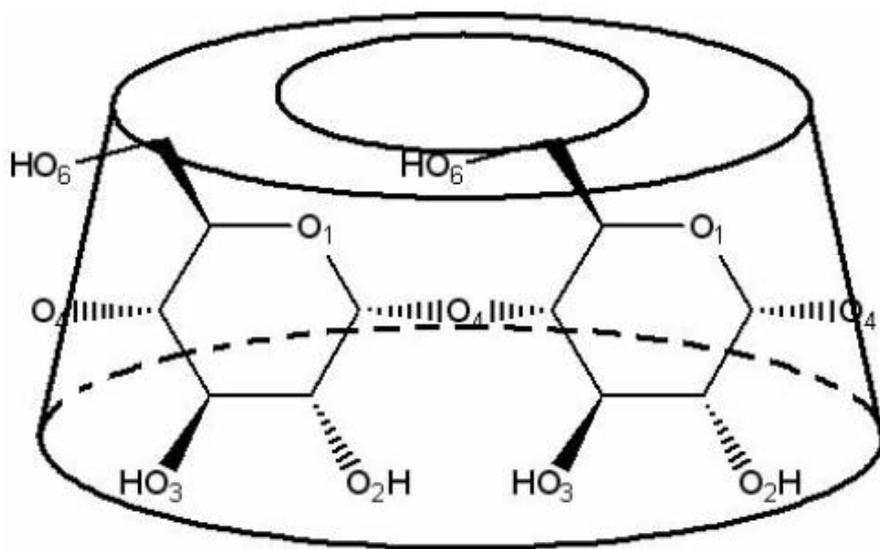


Figure I.2 : Représentation schématique de la forme d'une cyclodextrine et du positionnement des différentes fonctions.

Les hydrogènes H_1 , H_2 et H_4 sont quant à eux dirigés vers l'extérieur de la cavité tandis que les hydrogènes H_3 et H_5 sont orientés vers l'intérieur de la cavité moléculaire de la cyclodextrine et sont alors les seuls à même d'interagir avec un substrat complexé dans cette cavité.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Les oxygènes interglucosidiques O_4 forment les ponts entre les différentes unités de glucose et leurs paires d'électrons non liantes sont dirigées vers l'intérieur de la cavité moléculaire.

Cette orientation conduit l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine à posséder une forte densité électronique ce qui lui confère les caractéristiques d'une base de Lewis.

A cause de la structure tronconique et de la position particulière des hydroxyles, les cyclodextrines sont amphiphiles et possèdent donc deux zones de polarité distinctes **Figure I.2**. L'extérieur de la cavité et les extrémités sont polaires : ceci est dû essentiellement aux hydroxyles et favorise ainsi la solubilisation dans des solvants très polaires.

Ainsi ce sont les hydroxyles primaires et secondaires, se trouvant sur les contours de la cyclodextrine qui rendent cette molécule soluble dans l'eau.

En revanche, l'intérieur de la cavité où se trouvent uniquement les oxygènes interglucosidiques, est moins polaire et cette polarité est tout à fait comparable à celle des éthers. Cette zone, plus hydrophobe, prendra une part importante dans les nombreux processus d'inclusion avec une molécule hôte en tenant lieu de « surface de contact » avec la molécule invitée.

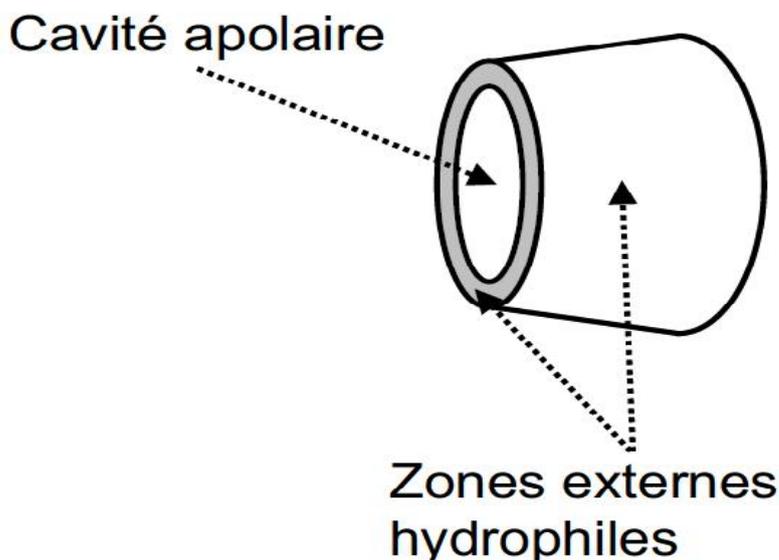


Figure I.3 : Représentation schématique des différentes zones de polarité des cyclodextrines

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Les propriétés physico-chimiques essentielles et les dimensions moléculaires des trois principales cyclodextrines sont données dans la **Table I.1** et montrent une progression régulière des principales caractéristiques en fonction du nombre d'unité de glucose de la cyclodextrine. Néanmoins la solubilité dans l'eau de la β -cyclodextrine fait figure d'exception puisqu'elle est extrêmement faible comparée à celle des autres cyclodextrines.

Cette faible valeur peut être expliquée par la formation d'une ceinture continue de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles O_2 et O_3 d'unités de glucose adjacentes [11] qui rend la molécule de β -cyclodextrine plus rigide que les molécules de α - ou γ -cyclodextrines comme le montre la **Figure I.4**.

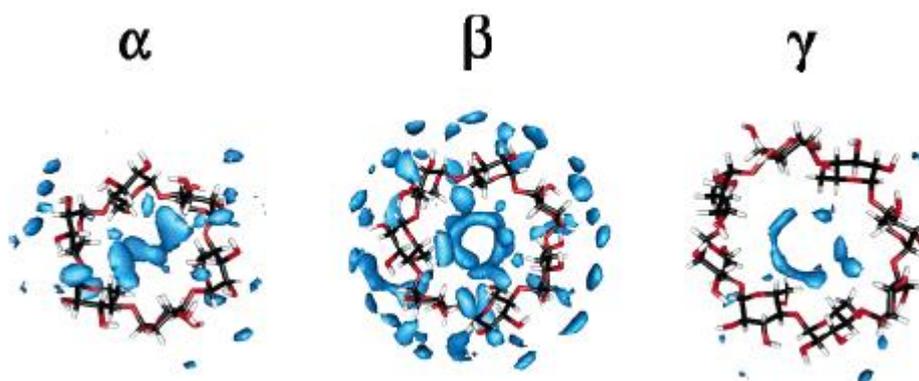


Figure I.4 : Densités de probabilité de présence des molécules d'eau au voisinage des cyclodextrines d'après la référence [16].

En effet, la formation de cette ceinture continue n'est pas possible pour les α - et γ -cyclodextrines : l' α -cyclodextrine possède une unité de glucose en conformation tendue ce qui ne rend possible que l'établissement de 4 liaisons hydrogène sur les six possibles ; la molécule de γ -cyclodextrine est quant à elle non planaire et possède une structure moins rigide ce qui lui confère la plus grande solubilité des trois cyclodextrines les plus communes.

I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques

Le **Tableau I.1** donne les dimensions et les caractéristiques physicochimiques importantes des trois principales cyclodextrines α , β , et γ .

A cause de la forme conique des cyclodextrines et des déviations par rapport à la symétrie idéale C_n , les dimensions ne peuvent être obtenues qu'avec une précision de $\pm 0.4 \text{ \AA}$.

Tableau I.1 : Caractéristiques des trois principales cyclodextrines

Caractéristiques	Cyclodextrine		
	α -CD	β -CD	γ -CD
Nombre d'unité Glucose	6	7	8
Masse molaire (g/mol)	972	1135	1297
Hauteur du tore (\AA)	8	8	8
Diamètre de la cavité (\AA)	~5,2	~6,6	~8,4
Volume approximatif de la cavité (\AA^3)	174	262	427
pK _a à 25°C	12,3	12,2	12,1
Pouvoir rotatoire [α] à 25°C (raie D du Sodium)	+150,5	+162	+177,4
Solubilité dans l'eau à 25°C (g/100ml)	14,5	1,85	23,2
ΔH^0 de solubilisation (Kcal/mol)	7,67	8,31	7,73
ΔS^0 de solubilisation (cal/mol/K)	13,8	11,7	14,7

Notons que la β -cyclodextrine est la moins soluble des cyclodextrines. Elle est donc la plus facile à purifier par recristallisation [7, 10, 19]. Cette différence de solubilité s'explique par l'établissement de liaisons hydrogènes qui unit les groupes hydroxyles secondaires deux à deux.

Ces liaisons hydrogènes intramoléculaires stabilisent la molécule rendant rigide sa structure [20], et empêchent ainsi l'hydratation de la molécule [19].

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Cette ceinture de liaisons hydrogènes n'est observable que dans la α et γ -cyclodextrine, car la taille des cycles est soit trop petite (α), soit trop grande (γ) pour observer ce phénomène. La γ -cyclodextrine possède une structure non coplanaire flexible et elle est donc la plus soluble des trois cyclodextrines courantes [19].

La solubilité des cyclodextrines dans l'eau augmente rapidement avec la température, et elle varie en fonction de la nature et de la concentration du solvant [6,21]. Le **Tableau I.2** donne quelques valeurs pour la β -cyclodextrine

Tableau I.2 : Solubilité en g/100ml de β -cyclodextrine dans différents Solvants et à différentes températures

Solvants	Température	
	25°C	45°C
Eau	1,85	3,1
Ethanol	0,1	0,1
Glycérol	4,3	0,8
Diméthylformamide (DMF)	excellente	excellente
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	excellente	excellente
N,N-Diméthylacétamide (DMac)	excellente	excellente

Le pKa des groupes hydroxyles secondaires de la β -cyclodextrine est de 12,2 il est faible par comparaison aux dextrines non cycliques.

Il est due à la stabilisation de l'ion alkoxide par des liaisons hydrogène intramoléculaires avec les groupes hydroxyles voisins, et aux effets inductifs des atomes d'oxygènes électronégatifs [22].

Les cyclodextrines sont inodores et ont un goût très faiblement sucré. Elles ne sont pas réductrices et sont complètement résistantes à l'hydrolyse enzymatique habituelle des amidons.

Toutefois l' α -amylase est capable d'hydrolyser les cyclodextrines mais en général à un faible taux [19, 21, 23].

Si les cyclodextrines ne présentent aucun intérêt nutritionnel direct, elles ne présentent aucune toxicité non plus, comme en témoigne les nombreux tests effectués, notamment par voie orale.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Les cyclodextrines à 6, 7 ou 8 unités glucose sont en effet inoffensives pour tous les organismes vivants, où elles s'hydrolysent lentement pour libérer leurs 6,7 ou 8 unités glucose. Elles ne sont ni embryotoxiques, ni tératogènes et ni mutagène. Leur métabolisme est à peu près identique à celui de l'amidon de pomme de terre [21,24 ,25].

L'administration orale de cyclodextrine à des rats ou à des chiens n'est pas toxique si la dose journalière ne dépasse pas 3% de la ration alimentaire. Chez l'homme la prise journalière ne doit pas excéder 1 à 2 grammes [13, 21, 22, 25, 26].

I.2.2.3 Formation de complexes d'inclusion

Un complexe d'inclusion est une espèce chimique constituée par l'association de deux ou plusieurs molécules. La molécule hôte est capable d'inclure la molécule invitée dans sa cavité, ce qui résulte en une encapsulation stable sans formation de liaison covalente. La **Figure I.5** est un schéma représentant le complexe d'inclusion entre une cyclodextrine et le para-Nitrophénol.

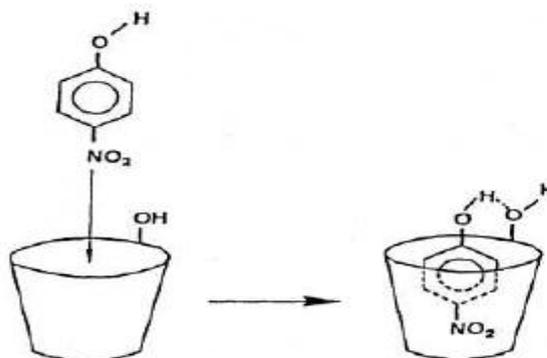


Figure I.5 : Complexe d'inclusion entre le para-Nitrophénol et une cyclodextrine [27].

En phase aqueuse, la cavité des cyclodextrines contient des molécules d'eau mais cette situation est énergétiquement peu favorable (interactions polaire-apolaire).

Ainsi, un complexe d'inclusion peut être formé facilement par substitution des molécules d'eau par les molécules invitées.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Ces molécules pénètrent dans la cavité par la plus grande ouverture et le côté le plus accessible. La molécule invitée est incluse d'une manière à éloigner sa portion non polaire pour avoir un maximum de contact avec la cavité hydrophobe, et sa partie polaire interagit avec la surface hydrophile de la CD **Figure I.6 [11]**.

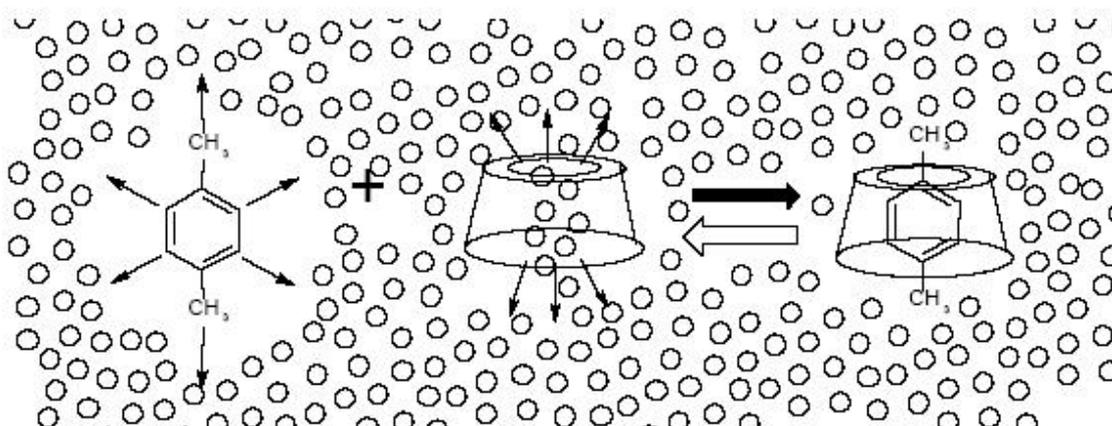


Figure I.6 : Mécanisme de l'inclusion d'un composé aromatique en solution par la cyclodextrine (exemple du p-xylène). Les flèches matérialisent les interactions entre le solvant (eau) et les régions hydrophobes des molécules [19]

Le phénomène de complexation peut faire intervenir une ou plusieurs molécules de cyclodextrine pour une ou plusieurs molécules invitées. La stoechiométrie la plus fréquemment rencontrée est de type 1:1 mais d'autres associations peuvent exister avec des stoechiométries plus élevées telles que 2:1 ou 3:1. La stoechiométrie des complexes est déterminée en utilisant la méthode de Job.

Le complexe d'inclusion peut parfois être isolé sous forme d'une substance cristalline. Après dissolution, un équilibre s'établit entre la forme dissociée et associée.



La stabilité du complexe d'inclusion 1/1 CD.A est décrite par la constante d'association K_1 :

$$K_{1:1} = \frac{[CD.A]}{[CD][A]}$$

[CD.A] est la concentration du complexe, [CD] et [A] sont les concentrations de CD et de la molécule invitée non complexée. Plus $K_{1:1}$ est grand, plus le complexe est stable.

I.2.3 Applications des cyclodextrines

Onéreuses, ces molécules furent longtemps considérées comme des curiosités de laboratoire. Trois facteurs ont longtemps empêché leur développement industriel, d'abord le coût élevé de leur production, les études toxicologiques incomplètes et le manque de connaissances suffisantes sur le plan pharmaceutique.

Mais depuis une vingtaine d'année, les progrès réalisés sur leur toxicité et la meilleure connaissance de l'encapsulation moléculaire ont permis de mettre sur le marché de nombreuses formulations à base de cyclodextrine.

L'usage des cyclodextrines est autorisé depuis 1983 dans les industries pharmaceutiques et agroalimentaires.

De nombreux pays européens, dont la France, ont autorisé, depuis 1987, l'utilisation des cyclodextrines dans l'industrie alimentaire en tant que « supports d'arômes » [24].

Les utilisations potentielles des cyclodextrines dans l'industrie alimentaire, pharmaceutique, l'agrochimie, l'industrie chimique et autre sont récapitulées dans les récentes monographies sur les cyclodextrines. [13, 19, 21, 23, 26, 28].

Chapitre I : Etude bibliographique

Les molécules cages « cyclodextrines »

Dans l'industrie pharmaceutique, les cyclodextrines et leurs dérivés ont été utilisés comme additif auxiliaire pour améliorer la solubilité des médicaments, augmenter la biodisponibilité et rendre possible l'élaboration des comprimés [29].

Dans l'industrie alimentaire, cosmétique et tabagisme, les cyclodextrines ont été largement utilisées soit pour stabiliser les goûts [30] et les parfums, soit pour éliminer les goûts indésirables et les contaminations bactériologiques [31].

Dans l'industrie chimique, les cyclodextrines et leurs dérivés sont utilisées comme catalyseurs pour améliorer les réactions sélectives [32,33], mais aussi pour la séparation et la purification de produits à l'échelle industrielle.

Les cyclodextrines et leurs dérivés ont reçu l'attention dans le domaine de séparations chromatographiques, notamment en (HPLC) où ils ont remporté des succès spectaculaires. Les cyclodextrines et leurs dérivés offrent un système hautement sélectif et stéréosélectif, par exemple dans la séparation des énantiomères, des diastérisomères, des isomères structuraux et géométriques et dans tous types de chromatographie courants [32].

Dans les décennies à venir, les nouvelles applications des cyclodextrines sont attendues dans les domaines de la protection de l'environnement, de la biotechnologie et d'autres industries comme le textile.

L'utilisation des cyclodextrines dans la réduction de la pollution est principalement basée sur la formation des complexes d'inclusion de la cyclodextrine avec les substances toxiques ou les polluants.

L'inclusion permet d'accélérer la désintoxication, d'éliminer les polluants de l'environnement et de réduire l'émission des polluants.

➤ Modifications sélectives de cyclodextrines

La modification chimique des CDs offre à la fois d'énormes opportunités et de réels défis pour les chimistes en leur permettant ainsi d'améliorer leurs propriétés physicochimiques (augmenter leur solubilité dans un solvant donné) et/ou le pouvoir de complexation de leur cavité avec une molécule hôte.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

C'est également un moyen de créer des molécules originales avec des fonctions spécifiques, trouvant des applications variées au-delà des frontières de la chimie classique (une activité catalytique de type enzymatique, des propriétés de vectorisation, chimie supramoléculaire, etc ...).

Le défi posé aux chimistes organiciens est celui de développer des méthodes efficaces pour modifier de manière sélective les nombreuses fonctions hydroxyles portés par les CDs
Figure I.7.

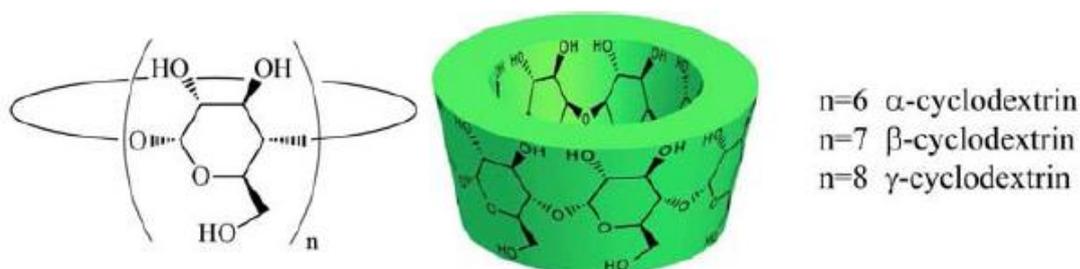


Figure 1.7 : Deux façons de représenter les cyclodextrines [34]

Les facteurs qui influencent les modifications sélectives d'une CD sont liés à sa nature structurale, les principaux étant la nucléophilie des groupements hydroxyles et la capacité de la cyclodextrine à former des complexes avec les réactifs et les solvants utilisés.

En effet, les cyclodextrines possèdent trois types de groupes hydroxyles situés sur les positions 2, 3 et 6 des unités glucoses **Figure I.8.**

Les hydroxyles en position 6 sont les hydroxyles primaires, ce sont les plus nucléophiles donc les plus accessibles, ceux en position 2 sont les plus acides et ceux en position 3 sont les plus inaccessibles et donc les moins réactifs.

La structure des CDs est rigidifiée par les liaisons hydrogènes intramoléculaires établis entre les groupes hydroxyles en position 2 et 3 des unités glucose adjacentes.

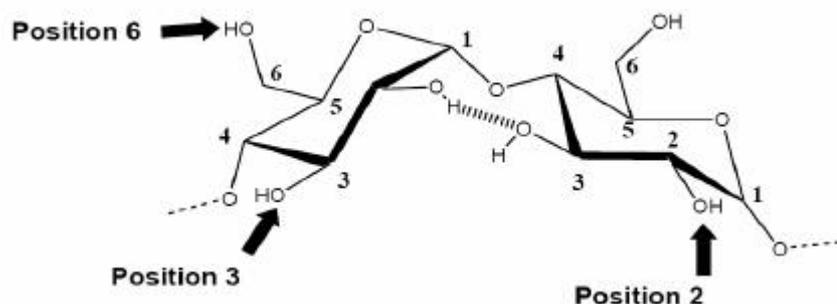


Figure I.8 : Position des hydroxyles 2, 3 et 6 sur l'unité glucose d'une cyclodextrine (liaison hydrogène)

➤ **Principales voies de modification des cyclodextrines**

Toutes les modifications des cyclodextrines se réalisent sur les groupes hydroxyles connus pour leur nature nucléophile. Dans des conditions normales, les électrophiles réagissent donc avec l'hydroxyle en position 6 mais des réactifs plus puissants réagiront non seulement en position 6 mais avec les autres hydroxyles de la partie secondaire, alors qu'un réactif en défaut favorisera une réaction sélective en position 6.

Le groupe hydroxyle en position 2 est le plus acide, il est donc le premier à être déprotoné et sera bien sûr plus réactif que l'hydroxyle primaire non encore déprotoné (première voie **Figure I.9**).

Cependant, cette situation est compliquée par le transfert de proton entre ces deux positions ce qui mène à la production d'un mélange de produits modifiés en positions 2 et 6.

L'effet du solvant ou de la puissance de l'électrophile sur ces transferts de proton n'a pas été très étudié [35]. Il existe un grand nombre de stratégies pour la modification sélective des cyclodextrines :

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

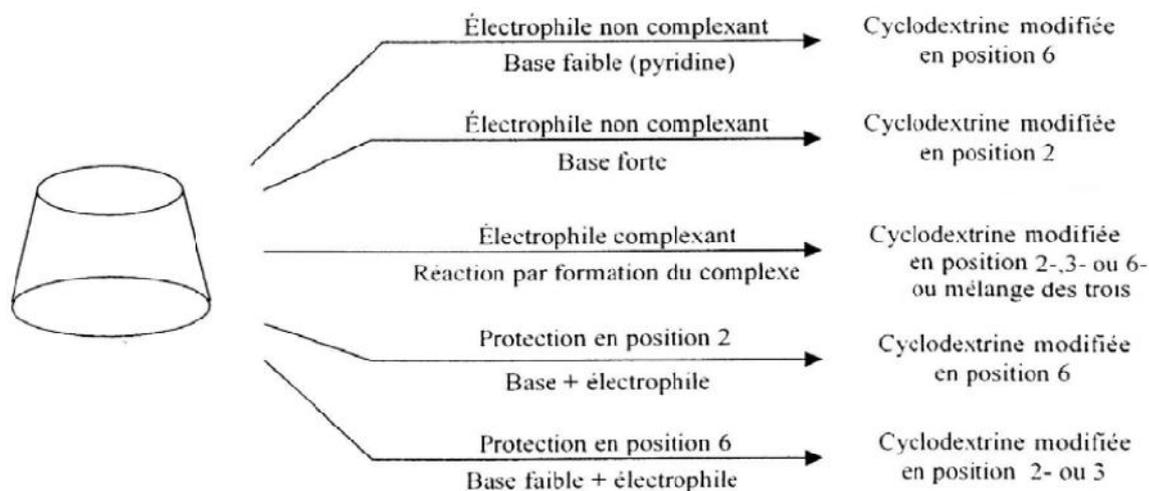


Figure I.9 : Principales méthodes de modification des cyclodextrines

La capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion est un facteur déterminant dans la réactivité des groupes hydroxyles troisième voie **Figure I.9**.

Si l'électrophile forme un complexe d'inclusion avec la cyclodextrine, l'orientation du réactif dans la cavité déterminera la nature de produit final.

La force et l'orientation du complexe d'inclusion entre le réactif et la cyclodextrine sont déterminées par la nature du solvant utilisé.

Par exemple, le chlorure de tosylé réagit avec l' α -cyclodextrine dans la pyridine pour donner la 6-*O*-tosyl- α -cyclodextrine, mais dans une solution aqueuse basique il donne le 2-*O*-tosyl- α -cyclodextrine.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

La taille de la cavité de la cyclodextrine a aussi un effet sur la force et l'orientation du complexe. Par exemple, dans une solution aqueuse, le chlorure de tosylate réagit avec l' α -cyclodextrine pour donner un produit substitué en position 2 alors qu'avec la β -cyclodextrine, il donne un produit substitué en position 6.

Cette propriété des cyclodextrines peut être utilisée pour modifier l'hydroxyle inaccessible en position 3.

Une méthode classique consiste à protéger des groupes hydroxyles pour ne faire réagir que les groupes hydroxyles choisis avec le réactif ; par exemple, on protège la position 2 et on ne modifie que la position 6 (quatrième voie, **Figure I.9**).

Les principaux types de modifications apportées aux cyclodextrines relèvent de l'éthérisation (dérivés alkylés et silylés), de l'estérification (dérivés acylés et sulfonylés), de l'halogénéation, de substitutions nucléophiles de groupes partants (tosylates, halogénures, etc).

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

Références bibliographiques

- [1] A.Villiers :Compt. Rend. Hebd. *Séance Acad. Sci.*, **(1891)** 112, p 536.
- [2] Scharinger F., *Wien Klin. Wochenschr.*, **(1904)** 17, pp.207.
- [3] a) Freudenberg F., Meyer-Delius M., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **(1938)**, 71, p 1596.
b) Freudenberg K., Plankenhorn E., Knauber H., *Chem. Ind. (London)*, **(1947)**, p 731.
- [4] Freudenberg K., Cramer F., *Naturforsch*, **(1948)**, B.3, p 464.
- [5] Cramer F., Henglein F. M., *Chem. Ber.*, **(1957)**, 90, p 2561.
- [6] D.French, M. L. Levine, J.H. Pazur et E. Norberg : *J. Am. Chem. Soc.*, **(1949)** 71, p 353.
- [7] M.L. Bender et M. Komiyama: “*cyclodextrin chemistry*” Springer, Berlin, **(1978)**.
- [8] Thoma J. A., Steward L., *Starch : chemistry and technology*, **(1965)**, eds. R.L. Whistler and E.F. Paschall, Academic Press, New York.
- [9] Senti F.R., Erlander S.R., *Non-stoichiometric compounds*, **(1964)**, ed. L. Mandelcorn, Academic Press, New York.
- [10] J. Szejtli: “*cyclodextrins and their inclusion complexes*” Akademia; Kiado, Budapest, **(1982)**.
- [11] Szejtli J., *Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry.*, *Chem. Rev.* **(1998)**, 98, p 1743-1753.
- [12] Zsador B., Szilasi M., Tüdös F., Szejtli J., *Journal of Chromatography A*, **(1981)**, 208, p 109-112.
- [13] Saenger W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **(1980)**, 19, p 344-362.
- [14] Jacob J., Geler K., Hoffmann D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S. M., Takaha T., Saenger W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **(1998)**, 37, 605-609.
- [15] Saenger W., Jacob J., Steiner T., Hoffmann D., Sanbe H., Koizumi K., Smith S. M., Takaha T., *Chem. Rev.*, **(1998)**, 98, p 1787-1802.
- [16] Naidoo K. J., Chen J., Jansson J. L. M., Wildmalm G., Maliiak A., *J.Phys.Chem B*, **(2004)**, 108, 4236-4238.
- [17] Gelb R. I., Schwartz L. M., Bradshaw J. J., Laufer D. A., *Bioorg. Chem.* **(1980)**, 9, p 299-304.
- [18] Gelb R.I., Schwartz L. M., Laufer D. A., *Bioorg. Chem.* **(1982)**, 11, p 274-280.
- [19] J. Szejtli: “*cyclodextrin technology*”, Kluwer Academic Publishers , Dordrecht, **(1988)**.
- [20] K. Ue Kama et M . Otagiri : *CRC crit . Rev . ther . Drug carier syst .*, **(1987)** , 3, p 1.
- [21] D.Duchene, B.Deberuère et A. Bretillon: *labo pharma. Probl. Tech.*, **(1984)**. 32, p 842.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les molécules cages « cyclodextrines »

- [22] O. Bekers , E. V . Uijtendaal , J. H. Beijne , A . Bultetw . J. M .Underberg: *Drug Dev . Ind . pharm .* (1991), 17 , p 1503.
- [23] D.Duchene:”*Cyclodextrins and their industrial uses*” *editions de santé, Paris, (1987)*.
- [24] M.Maury et J.Roque: *biofutur*, (1986), 49, p 17.
- [25] L.J. Bovetto , D. P. Backer, J. R. Villette, P. J. Sicard, and S. J. Bouquelet, “Cyclomaltodextrin glucanotransferase from *Bacillus circulans* E 192. I. Purification and characterization of the enzyme,”*Biotechnology and Applied Biochemistry*, (1992) 15, 1, p. 48–58.
- [26] D.Duchene “*new trends in cyclodextrins and derivatives*”, *Editions de santé, Paris, (1991)*.
- [27] W.L. Hinze, Applications of cyclodextrins in chromatographic separations and purification methods, *Separation and Purification Methods*, (1981), 10, p 159-237.
- [28] A.R. Hedges *chem. Rev.*, (1998), 98, p 2035, 1998.
- [29] T. Nagai, H. Ueda *comprehensive Supramoléculaire Chemistry: cyclodextrin- aspects of drug formulation with cyclodextrins*, (1998) 3, p 57.
- [30] P.E. Shaw, J.H. Tatum, C. W. Wilson *J. Agric food Chem.*, (1984) 32, p 832.
- [31] J.Fastrez *chimie nouvelle*, (1983), 2, p 5.
- [32] S.Li, W. C. Purdy. *Chem. Rev.*, (1992) 92, p 1457.
- [33] J.F. Wojcik, R. P. Rohrbach, *J. Phys. Chem.*, (1975), 79, p 2251.
- [34] H. Bricout, F. Hapiot, A. Ponchel, S. Tilloy, E. Monflier, Chemically Modified Cyclodextrins: An Attractive Class of Supramolecular Hosts for the Development of Aqueous Biphasic Catalytic Processes, *Sustainability*, (2009), 1, p 924-945.
- [35] A.R. Khan, P.Forgo, K. J. Stine, V.T. D’Souza, Methods for selective modifications of cyclodextrins, *Chemistry Review*, (1998), 98, p 1977-1996.

I.3 LES ARGILES (BENTONITES)

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de bentonite. Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [1].

La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de la boue est sans aucun doute les forages pétroliers [2].

Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [2,3].

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, la structure et les propriétés des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités des smectites ainsi que la montmorillonite. Cette famille d'argile est la composante majeure de la bentonite utilisée dans le présent travail. Cependant, il convient de souligner qu'une bentonite peut être composée de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite. On note que ces dernières sont moins abondamment traitées dans la littérature que les smectites et les montmorillonites [1,4].

Nous présentons par la suite, une revue bibliographique sur la microstructure de la bentonite, son hydratation et ses propriétés de gonflement et de dispersion.

I.3.1 Origine de la bentonite et domaines d'étude

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, etc..).

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On note en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [5].

L'intérêt porté à cet argile à base de montmorillonite s'explique par les propriétés suivantes :

- Une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, lui permettant de fixer 10 à 15 fois son volume d'eau [6].
- Une capacité de fixation de cation comparable à celle de tous les échangeurs d'ions naturel.

➤ Les bentonites sont couramment employées

- En chromatographie, papeterie et sucreries comme terres adsorbantes et décolorantes [7,8].
- Dans le traitement des vins, vinaigres et bières.
- Dans la fabrication des boues de forage.
- En fonderie en mélange avec du sable.
- Dans l'industrie du pétrole comme catalyseur de craquage.
- En agricultures comme support de produits insecticides et fongicides [9].

I.3.2 Bentonites calciques et bentonites sodiques

A la différence des bentonites sodiques où le sodium est le cation échangeable majoritaire, dans les bentonites calciques c'est le calcium qui est le cation échangeable majoritaire.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

Généralement, les bentonites calciques ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques, cette dernière présente une coloration blanche contrairement aux bentonites calciques qui présentent une coloration brun clair [9].

- **Remarque :** L'hydratation interfoliaire d'une bentonite calcique écarte légèrement les feuillets : une distance maximale correspondant à quatre couches de molécules d'eau (soit de 2,16 nm). D'autre part, la présence des cations sodium permet une hydratation interfoliaire quasi illimitée écartant les feuillets jusqu'à des distances de 15 nm.

I.3.3 Les matériaux argileux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels.

Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [10].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la **Figure 1.10**. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [11].

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

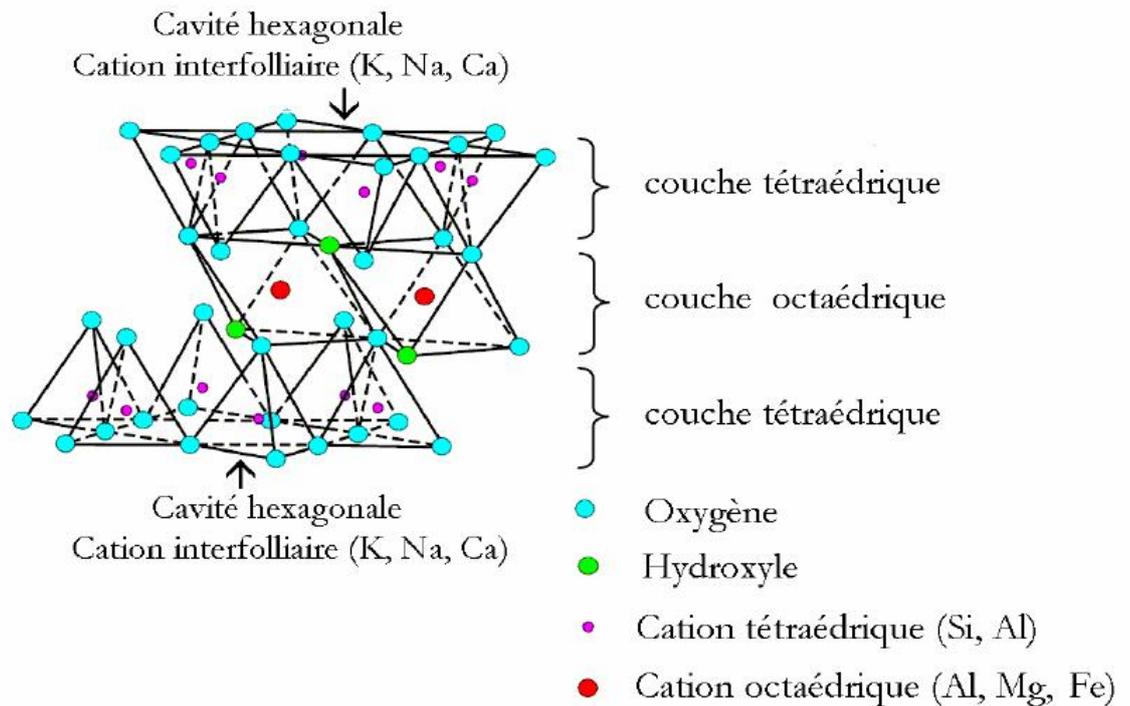


Figure I.10 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [4]

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$, ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

I.3.4 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [3] :

i) Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

ii) Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

iii) Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires,

iv) Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par [12], prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. **Le Tableau I.3** présente une classification déduite des travaux de [13,14] qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude). Parmi l'ensemble des argiles citées dans le **Tableau I.3**, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

i) Kaolinite : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille [15]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [3].

ii) Smectites : La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois.

Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium.

Tableau I.3: Classification des phyllosilicate 2:1 [3]

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
SMECTITES			
2: 1	0,4 à 1,2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ .M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ .M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ .M _x ⁺
	1,2 à 1,8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	2	MICAS	
		Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ⁺ ₂
4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ²⁺ ₂	

Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [16].

iii) Illite : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium.

La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [3,17].

Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique **Figure I.10**. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [3].

Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

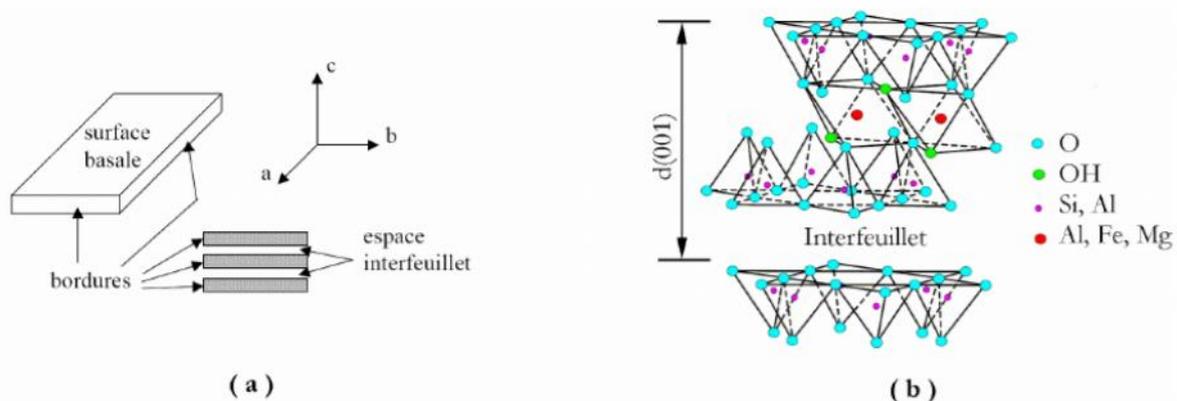


Figure I.11 a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, et les espaces interfeuillets [16].

b) Représentation schématique [4] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" **Figure I.11.a**. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillelet associé est d'environ 14 Å [16].

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire **Figure I.11.b**. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argile gonflantes", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure.

Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7.10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [16].

Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets **Figure I.12** peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques.

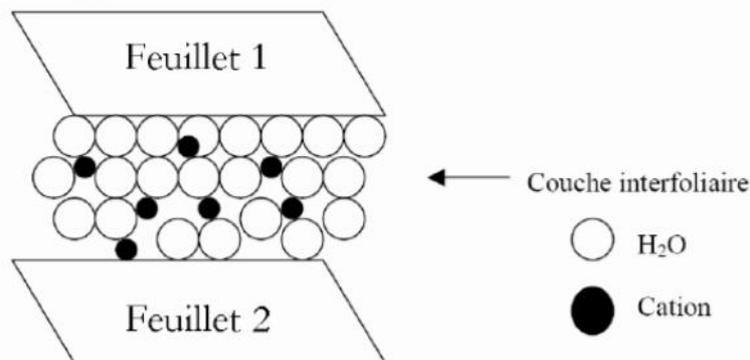


Figure 1.12 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [3]

Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [15]. Ces cations peuvent être soit secs soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de minéraux expansibles.

La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate **Figure I.12**.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa Capacité d'Echange Cationique (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [18] :

i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) : La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [11], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe) : Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [3]. Langmuir [19] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite.

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires.

Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile [16].

I.3.5 Microstructure de la bentonite

Pour comprendre la microstructure de la bentonite, nous présentons dans ce paragraphe une revue bibliographique sur la microstructure de la montmorillonite en prenant en considération les différents types de minerais et d'empilements de particules constituant l'argile en question. Cette démarche est motivée par :

- (i) la forte présence de la montmorillonite dans la littérature [20-22],
- (ii) le fait que les phyllosilicates présentent des similitudes de structure et de propriétés [10]
- (iii) la bentonite en général, particulièrement celle étudiée ici, est constituée en grande partie par ce type de minerai.

En plus de leur facteur de forme exceptionnel [L/e généralement compris entre 100 et 1000 **Figure I.13**], les montmorillonites possèdent la propriété de gonflement la plus intéressante de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. Nous nous attachons dans cette partie à décrire leur structure à différentes échelles et leurs propriétés spécifiques. Ceci est rendu possible par l'utilisation de techniques expérimentales telles que la Diffusion aux Petits Angles des Rayons X (DPAX) [23], la Microscopie Electronique à transmission (MET) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Différents auteurs ont mis en évidence trois niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous avons repris sur la **Figure 1.13** la présentation des différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation proposée par Le [24].

Nous présentons donc dans cette partie les trois différents "objets" caractéristiques de cette structure multi-échelle des montmorillonites.

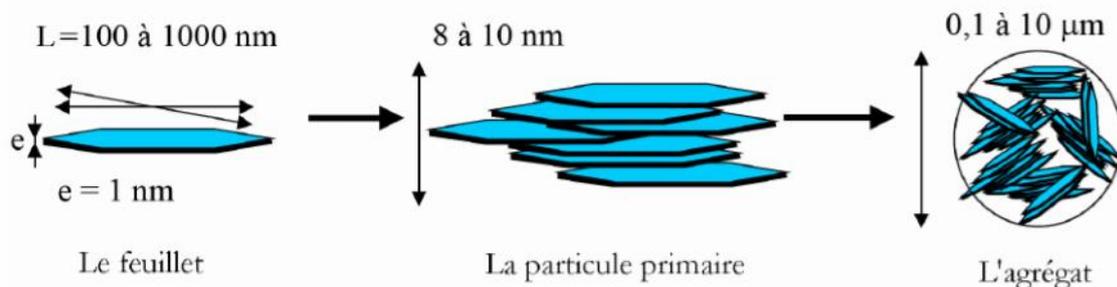


Figure I.13 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [24].

➤ **Le feuillet**

Les feuillets sont les unités structurales de base définissant la nature minéralogique, l'appartenance au type d'argile, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique. Le feuillet représente la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur.

Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Dans la famille des smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille [10]. Comme nous l'avons dit plus haut, les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite "calcique" et de montmorillonite "sodique" pour faire référence à la nature de ces cations.

➤ **La particule primaire**

Les particules constituent le premier niveau d'organisation. Elles sont caractérisées par un empilement de feuillets identiques parallèlement à leur plan de base. Les forces de cohésion entre feuillets sont plus faibles que celles existant au sein du feuillet. Si on considère les principales espèces minéralogiques, la structure de la particule observée dans un plan perpendiculaire au plan des feuillets peut se présenter suivant trois grands types d'empilements

- (i) **Empilement ordonné** où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait. C'est le cas des phyllosilicates dont l'espace interfoliaire est vide ou anhydre (plutôt pour les kaolinites ou illites).
- (ii) **Empilement semi-ordonné** (ou désordre translationnel). Dans ce cas, les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- (iii) **Empilement désordonné** (ou désordre turbostratique). Dans ce cas, des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations quelconques dans tout l'édifice. Les feuillets sont séparés par un film

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

d'eaupermettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [15, 23].

Il existe un nombre important de termes pour désigner les particules. Le plus petit élément cristallin (le plus petit volume cohérent) produisant des interférences dans un phénomène de diffraction X a été appelé par Mering et Oberlin [25] "particule primaire". La particule plus grossière, obtenue après une dispersion dans certaines conditions, constituée par l'association de plusieurs particules primaires, a été désignée par les mêmes auteurs par le terme de "particule libre".

La montmorillonite est généralement constituée par l'association de plusieurs particules primaires, dont l'extension latérale est particulièrement importante [26-28]. Ces auteurs avaient été amenés à concevoir une juxtaposition, par les bords, des cristallites présentant une légère désorientation les unes par rapport aux autres. Toujours dans le cas de la montmorillonite, Aylmore et Quirk [29] avaient introduit la formation, par chevauchement face-face à partir de particules libres ou primaires, d'édifices à extension latérale considérable : les "domaines".

Si nous nous limitons à la dimension des particules dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets, l'épaisseur de ces particules a été évaluée, par l'analyse classique aux Rayons X des réflexions 001, à une dizaine de feuillets maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur **Figure. I.13**. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [3, 10, 30]. D'autre part, la montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique [4]. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan latéral mais sont tous perpendiculaires à la direction z [31].

Cela a été bien confirmé dans le cas des montmorillonites calciques fortement hydratées en utilisant l'analyse de la diffusion aux petits angles et la microscopie électronique à transmission [26, 32]. Ces auteurs ont défini la particule comme étant un empilement parallèle quel que soit le degré d'ordre dans la répétition de ces feuillets à l'intérieur de l'empilement. Comme nous le verrons plus loin, ces particules constituent les "parois" du

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

réseau de pores développé au sein de l'échantillon et ont une épaisseur extrêmement variable en fonction de la teneur en eau de l'échantillon.

Dans la littérature, on trouve souvent des travaux sur des bentonites constituées par des minéraux non homogènes dites "interstratifiées" [1,11]. Ces particules d'argile sont constituées par la superposition de feuillets qui sont :

- (i) soit de nature différente (illite-smectite, vermiculite-smectite, etc..),
- (ii) soit de même nature mais qui diffèrent par leurs remplissages interfoliaires comme le cas de la montmorillonite hydratée où l'espace interfoliaire peut contenir une, deux, trois ou quatre couches d'eau ou par la nature et le remplissage interfoliaire à la fois, comme le cas de l'illite-smectite avec des feuillets de smectite dans des états d'hydratation variables [3, 27].

Parmi ces minéraux, les interstratifiés illite/smectite sont les plus étudiés. On les trouve dans des bentonites couramment utilisées dans les boues de forage [1, 3, 17].

Dans le cas des minéraux interstratifiés, l'empilement se caractérise essentiellement par le mode de succession des feuillets de nature différente suivant la normale à leur plan. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

- (i) **Ségrégés** : une particule donnée présente des séquences AAABBB **Figure I.14.a**. Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants,
- (ii) **Réguliers** : une particule donnée comporte des séquences ABABAB...AB **Figure I.14.b**. Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît ($d_T = d_A + d_B$). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à d_T ,
- (iii) **Aléatoires** : tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment **Figure I.14.c**.

Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (001) irrationnelles [15, 33] et leur interprétation est très délicate.

➤ **L'agrégat**

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns comme il est montré sur la **Figure I.13** [10]. Il s'agit d'un assemblage de particules dont l'arrangement est gouverné par le type de forces résultant des interactions entre particules (et du degré de compaction).

En effet, lorsque les forces répulsives sont dominantes, les particules s'orientent parallèlement et la structure est dite dispersée.

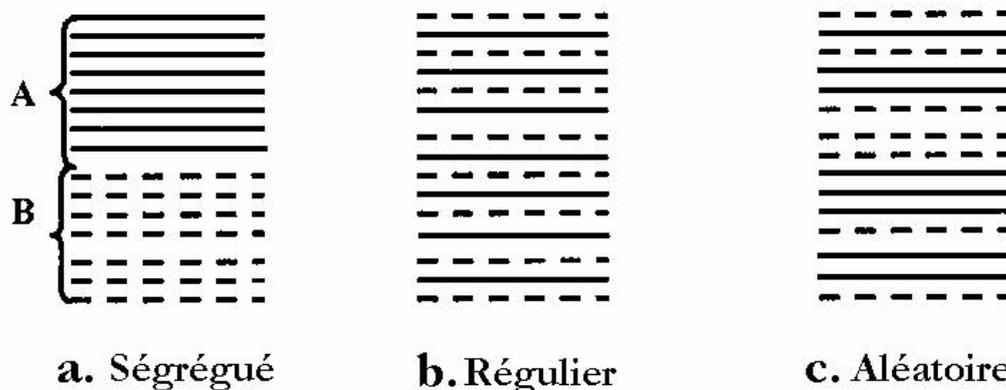


Figure I.14 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée

Ces particules s'assemblent au sein d'agrégats, plus au moins denses selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre celles-ci. Tessier [34], en prenant pour référence les données de Mering et Oberlin [25] et de Van Olphen [35], portant sur les minéraux expansibles, a proposé une nomenclature pour nommer les différents modes d'association des particules (détaillés plus loin) : l'agrégat constitué de plusieurs particules primaires a été nommé unité morphologique ; le dernier niveau d'organisation est constitué par les super-agrégats, où se regroupent les agrégats.

Selon la quantité d'eau présente au sein du système et la nature de l'argile considérée, l'organisation sera plus ou moins variée. Il en résulte différents types de structuration comme, par exemple, dans le cas de la montmorillonite, qui possède des unités morphologiques très déformables. Ces déformations sont probablement plus aisées que dans les autres phyllosilicates, même si elles sont relativement limitées du fait que les particules possèdent une certaine rigidité [3,4].

On en conclut que l'organisation de la microstructure de la bentonite (du feuillet à l'assemblage d'agrégats) ne peut être interprétée que si l'organisation de l'espace poral est

prise en considération. La dimension, la forme et la distribution des espaces poraux dépendent de la granulométrie de l'argile, de son caractère gonflant et aussi du fluide interstitiel et des contraintes auxquelles la bentonite est soumise. Touret *et al.* [36] ont décrit l'existence de trois types d'espaces liés à l'organisation de la phase solide dans des argiles **Figure I.15** :

- (i) **L'espace interfoliaire** sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée (1 à 4) et des cations échangeables, et son épaisseur moyenne est comprise entre 1,5 et 2,5 nm.

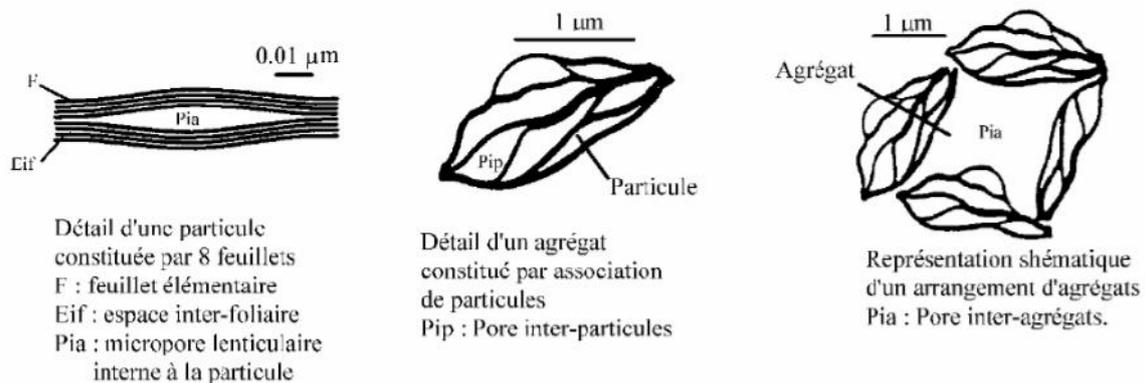


Figure I.15 : Les différents types d'espaces poraux [36]

- (ii) **L'espace interparticulaire** séparant les particules argileuses qui forment les agrégats. Il est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [37]. Dans ce type d'espace, la double couche, qui sera traitée en détail plus loin, peut se développer. Les micropores lenticulaires sont intérieurs aux particules, à l'échelle de quelques nm.
- (iii) **L'espace interagrégat** a une section moyenne comprise entre 1,6 et 16 nm où l'eau circule librement (eau libre) limitant les effets électrostatiques de la double couche.

I.3.6 Propriétés des argiles

Capacité d'échange cationique (CEC)

- La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre 7.

Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g). Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC.

Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation. On mesure ensuite la quantité de cations libérés [38].

On réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC. La CEC de la montmorillonite oscille généralement entre 70 et 120 meq/100g [39, 40].

➤ Gonflement des argiles

Les forces de Van der Waals (attraction électrostatique entre les feuillets) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces interfoliaires, des argiles, l'intercalation des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires conduit à un écartement des feuillets, qui peuvent glisser les uns par rapport aux autres.

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau **Figure I.16**. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées « argiles gonflantes ».

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables qui attirent les atomes d'oxygène de l'eau dans les galeries interfoliaires.

Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement.

Chapitre I : Etude bibliographique

Les argiles

Les substitutions octaédriques favorisent le gonflement car l'interaction que les feuillets développent alors avec les cations compensateurs est réduite par un effet d'écran de la couche tétraédrique. C'est pour cette raison que les montmorillonites et les hectorites sont les phyllosilicates possédant les meilleures propriétés de gonflement [41].

➤ **Colloïdalité**

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées [42].

➤ **Adsorption**

Si l'espace interfoliaire était accessible, les argiles peuvent développer de grandes surfaces spécifiques, de l'ordre de 800m²/g (cas de la montmorillonite). Les argiles naturelles spécifiques de l'ordre de quelques dizaines de m²/g alors que les argiles échangées avec les cations lourds et volumineux ou pontées peuvent avoir des surfaces spécifiques de quelques centaines de m²/g [43].

➤ **Charge de la surface**

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre.

Il existe deux types de charge:

- ✓ une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al³⁺ pour Si⁴⁺ dans T, Mg²⁺ ou Fe²⁺ pour Al³⁺ dans O), de signe négatif;
- ✓ une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse de liens rompus entre Si-O et Al-OH le long des surfaces. A faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique: H⁺ se lie davantage par rapport à OH⁻, une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe: Les OH⁻ se lient davantage que H⁺ et une charge négative se développe **Figure I.16**. A l'équilibre ou " au point de charge zéro " (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange. Cette explication est schématisée sur la **Figure I.17** [44].

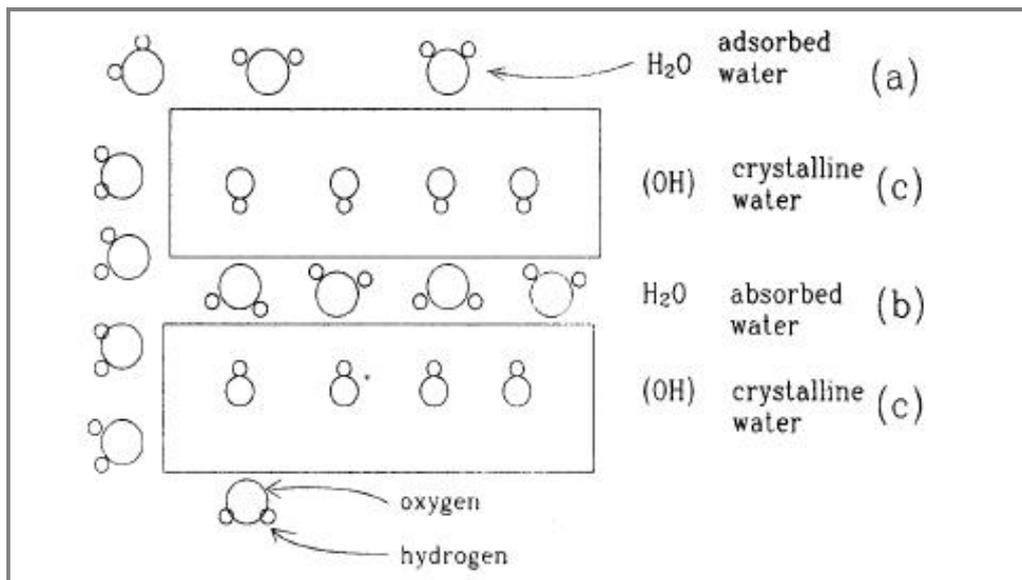


Figure I.16 Phénomène de gonflement d'une particule argileuse [45].

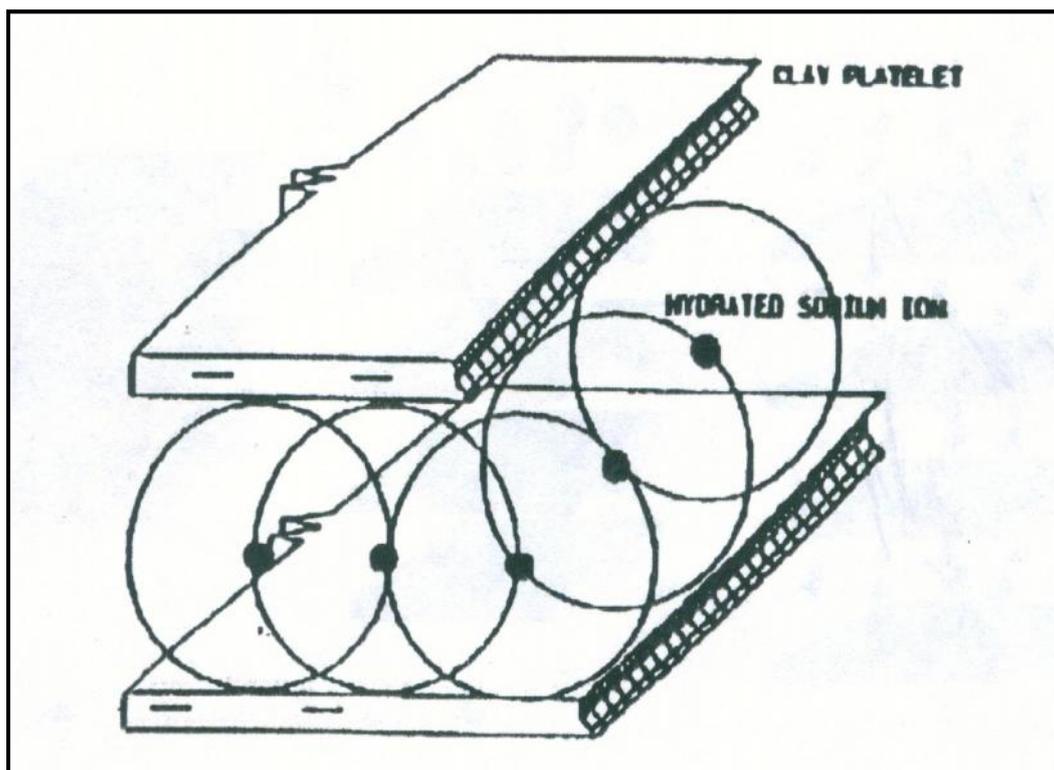


Figure I.17 : Montmorillonite naturelle hydratée [46]

Chapitre I : Etude bibliographique
Les argiles

References:

- [1] Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Arighuib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" *Rheol. Acta* (2005) 44, p 262-269.
- [2] Besq A., Monnet Ph., Pantet A., Flow Situations of drilling muds – Effects of thixotropic property ; (2000) Flucome Euro.
- [3] Nevila Jozja , Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, Carole Burgevin. Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* (2003) 335, n° 9 p 729-736.
- [4] Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions" *Adv. Colloid Interface Sci.* (1999) 82, p 43-92.
- [5] O Bouras, T Chami, M Houari, H Khalaf, JC Bollinger, M Baudu Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental technology* (2003) 23, p 405-411.
- [6] Boutaric, A. et Fabrys, S. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, (1946) 27 , p 621.
- [7] Meunier, P et vinet, A. *Bull.Soc.Chim.Biol.*, (1946) 25.,p 327.
- [8] Iarocca, J et Buriage , H. M. J. *Amer. Pharm., Assoc. Scient.* (1945) Ed., 34, p 302.
- [9] F. Mohellebi, A. Benchechou, N. Harbi, R. Hadjouj, et C.E. Chitour,. Etude de la purification d'huiles usagées de type « moteur » au moyen d'une argile montmorillonitique. Laboratoire de valorisation des énergies fossiles, Département Génie Chimie, Ecole nationale polytechnique. BP 182 Alger- Algérie. (1999), *Oil and gas science technologie*.
- [10] D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 278, Issue 1, 1 October 2004, Pages 26-39
- [11] Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, "*Minéralogie des argiles*" Masson, (1982) Tomes 1 et 2, p 184 et 189.
- [12] Mering, J. and G. Pedro, "Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1." *Bulletin du groupe français des argiles* (1969), 21, p 1-30.
- [13] Brindley, G. W., " Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates." *Clays and Clay Minerals* (1966), 14, 27-34.
- [14] Mc Kenzie, R. C., "The classification of soil silicates and oxydes" in "Soil Components Inorganic Components". Gieseking J. E. eds. *Spring-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg*, (1975), p 1-25.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les argiles

- [15] Pédro, G., "Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol)". Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris, (1994), 665 p 47-64.
- [16] Hélène Viallis-Terrisse, André Nonat, Jean-Claude Petit, Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations, *Journal of Colloid and Interface Science*, (2001), 244, p 58-65.
- [17] M'bodj, O., N. K. Ariguib, M. T. Ayadi and A. Magnin, "Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan" *J. Colloid Interface Sci.* (2004), p 675-684.
- [18] Glaeser, R., "Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables., (1953) " *Thèse de doctorat d'état de Université Paris VI* .
- [19] Langmuir, D., "Aqueous Environmental Geochemistry" Prentice Hall, (1997), p 600.
- [20] Didier, G., "Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision," (1972) *Thèse de l'Université Claude Bernard, Lyon*.
- [21] Durán, J. D. G., M. M. Ramos-Tejada, F. J. Arroyo and F. Gonzalez-Caballero, "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interface Sci.* (2000), 229, p 107-117.
- [22] Tombácz, E. and M. Szekeres, "Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes" *Appl. Clay Sci.* (2004), 27, p 75-94.
- [23] Pons, C. H., "Mise en évidence des relations entre la texture et la structure dans les systèmes eausmectites par diffusion aux petits angles du rayonnement synchrotron," (1980) *Thèse de doctorat de L'Université d'Orléans*.
- [24] Le Pluart, L., J. Duchet, H. Sautereau, P. Halley and J.-F. Gerard, "Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors" *Appl. Clay Sci.* (2004), 25, p 207-219.
- [25] Mering, J. and A. Oberlin, "The smectites" in "The Electron-Optical Investigation of Clays". J. A. Gard Eds., Mineralogical Society, London. (1971) pp195.
- [26] Pons, C. H., F. Rousseaux and D. Tchoubar, "Utilisation du rayonnement synchrotron en diffusion aux petits angles pour l'étude du gonflement des smectites; II, Etude de différents systèmes eau-smectites en fonction de la température" *Clay Minerals* (1982), 17, p 327-338.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les argiles

- [27] Ben Rhaïem, H., D. Tessier and C. H. Pons, "Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques" *Clay Minerals* (1986), 21, p 9-29.
- [28] Tessier, D., "Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux. Hydratation, gonflement et structure au cours de la dessiccation et de la réhumectation, (1984) " *Thèse de doctorat de l'Université de Paris VII*.
- [29] Aylmore, L. and J. P. Quirk, "Domains and quasicrystalline regions in clay systems" *Soil. Sc. Soc. Amer. Proc.* (1971) 35, p 652-654.
- [30] Mathieu-Sicaud, A. and J. Mering, "Etude au microscope de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations" *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* (1951), 74, p 439-455.
- [31] Didier G, Soyez B, Héritier B, Parez L. Etude à l'œdomètre du gonflement des sols. *Comptes rendus du 9ème Congrès Européen de Mécanique des Sols et des Travaux de Fondations*, (1987), 5, p 549-552.
- [32] Pons, C. H., H. Ben Rhaïem, D. Tessier and C. Clinard, "Apport de la diffusion aux petits angles de rayons X à l'étude de la microstructure des matériaux argileux" dans "Micromorphologie des sols, *Proc. VII Int. Meet. Micromorphology*", (1987) p 37-42.
- [33] Mering, J., "L'interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée." *Acta Cryst.* (1949), 2, p 371-377.
- [34] Tessier, D., "Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles. Application à l'étude de 4 pâtes argileuses "calciques" en voie de dessiccation, (1975) " *Thèse ingénieur CNAM, Paris*.
- [35] Van Olphen, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" *Ed. Inter science*, New York (1963).
- [36] Touret, O., C. H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy, "Etude de la repartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau" *Clay Minerals* (1990), 25, p 217-233.
- [37] Pusch, R., "Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite" *Can. Geotech. J.* (1982), 19, p 381-387.
- [38] S.H. Lee, D.I. Song & Y.W. Jeon, , An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite, *Environ. Technol.*, (2001) 22, p 247-254.
- [39] O. Bouras, Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, (1992) *Thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida, Algérie*.

Chapitre I : Etude bibliographique
Les argiles

- [40] H. Khalaf, O. Bouras & V. Perrichon, , Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Algerian bentonite, *microporous mater.*, (1997), 8,p 141-150.
- [41] Velde. Introduction to clay minerals. *Chapman and Hall* (1992).
- [42] J. Thorez. Argilloscopy of weathering and sedimentation. Bull. Soc. Geol. Belgique (1989) 98, p 245-267.
- [43] A.Azouz, *physicochimie des tamis moléculaires*, (1994).
- [44] Grim R.E. (1968), *Clay Mineralogy*, Mc Graw-Hill, New York, 2nd Edition., p 596.
- [45] Velde, Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. *Springer*, (1995).
- [46] F.Cadena,. J. Environ. Engineering. (1989), 115, p 756-767.

Chapitre II
Matériels et méthodes physiques
d'analyses

Chapitre II : Matériels et méthodes physiques d'analyses

Dans ce chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux des différentes techniques utilisées dans la réalisation de ce travail.

II.1 L'ANALYSE ELEMENTAIRE :

L'analyse élémentaire CHNS-O permet la détermination du C,H,N,S et O dans tout type de matrice dans une gamme de concentration allant de 100 ppm à 100% à partir de prélèvements analytiques de l'ordre du milligramme (analyse C, H, N,S et O) ou quelques mg (analyse S). Cette spécificité implique une parfaite homogénéité des échantillons.

Le principe de l'analyse élémentaire CHNS-O se base sur la combustion totale du prélèvement analytique à 1050°C sous courant d'oxygène et sous pression. Le carbone, l'hydrogène, l'azote et le soufre des échantillons sont respectivement transformés en dioxyde de carbone, en eau, en dioxyde d'azote et en dioxyde de soufre. Les produits sont séparés sur une colonne chromatographique et mesurés sur un détecteur à conductibilité thermique

II.2 SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET (UV-VIS)

II.2.1 Principe

Un spectre dans l'UV-Vis 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 (λ_{\max}) correspond à la longueur d'onde de la radiation dont l'énergie provoque la transition électronique.

Plusieurs techniques instrumentales reposent sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge nommé l'UV-Visible, soit entre 180 nm et 1100 nm.

Cette partie du spectre qui englobe les radiations visibles pour l'œil humain, a été abondamment étudiée du point de vue fondamental. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés. Par contre l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée de manière intensive en analyse quantitative par l'application de la loi de Beer - Lambert.

2.2.2 Spectres Electroniques

Le spectre, document de base fourni par le spectrophotomètre correspond au tracé des variations d'absorbance en fonction de la longueur d'onde exprimée en (nm). Lorsque les atomes s'unissent pour former des molécules, il apparaît des orbitales moléculaires (O.M). A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent des orbitales dont les énergies sont les plus basses. L'absorption de photons se traduit par des transitions des électrons engagés dans les O.M. et qui sont situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités. [1]

Les transitions possibles sont :

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La grande stabilité des liaisons σ des composés organiques se traduit par un écart important entre les niveaux orbitales frontières correspondants. Cette transition demande beaucoup d'énergie

- Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition est associée aux groupes carbonyle, thiocarbonyle, nitroso. Elle résulte du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire liant n à un O.M. antiliant π^* . Ce type de transition est rencontré dans le cas des molécules comportant un hétéroatome porteur de doublet électronique appartenant à un composé insaturé. (exemples cités ci dessus)

- Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le transfert d'un électron d'une paire libre (doublet n) des atomes tels que O, N, S, X (halogène) à un niveau σ^* est observé pour les alcools vers 180 nm. Cette transition est d'intensité moyenne.

- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés, qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption.

On voit couramment réunies les quatre types des transitions ci- dessus sur un unique diagramme énergétique.

Energie

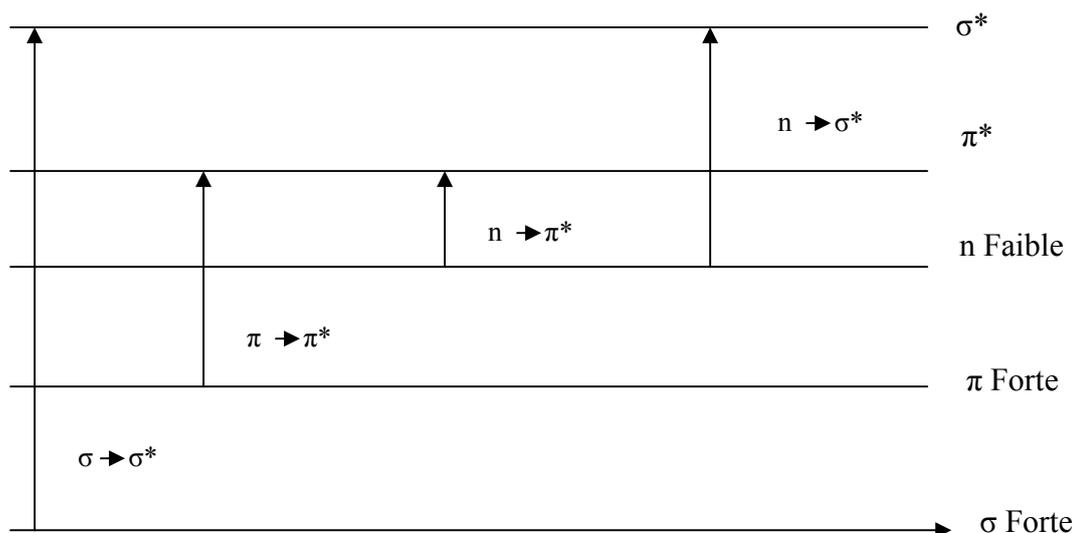


Figure II.18 : Graphe comparatif rassemblant les transitions les plus souvent rencontrées dans les composés oxygénés ou azotés.

II.3 CONDUCTIMETRIE

La conductimétrie est une méthode de mesure qui renseigne directement sur la variation de mobilité des entités porteuses de charges au sein de la solution. Nous avons utilisé cette technique pour estimer le taux de quaternisation par mesure du taux de bromures dans l'échantillon de résine.

II.4 Analyse thermogravimétrique

II.4.1 Principe

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon tandis à des températures variables et/ou contrôlées. La perte en masse peut être également mesurée en fonction du temps à température constante. L'utilisation de la TGA dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités. Sur les thermogrammes typiques, la variation en poids est fonction de la température, une perte en poids initiale, comme indiqué de W à W_0 , résulte généralement de la désorption du solvant. Si elle se produit près de 100°C , elle ne peut être associée qu'à la perte d'eau. Sur l'exemple de la figure, une décomposition importante se produit à T_1 correspondant à la perte en poids $W_0 - W$. Entre T_2 et T_3 , une autre phase stable qui donne une autre

décomposition plus importante. Quelques thermogrammes typiques sont indiqués sur la Figure II.20.

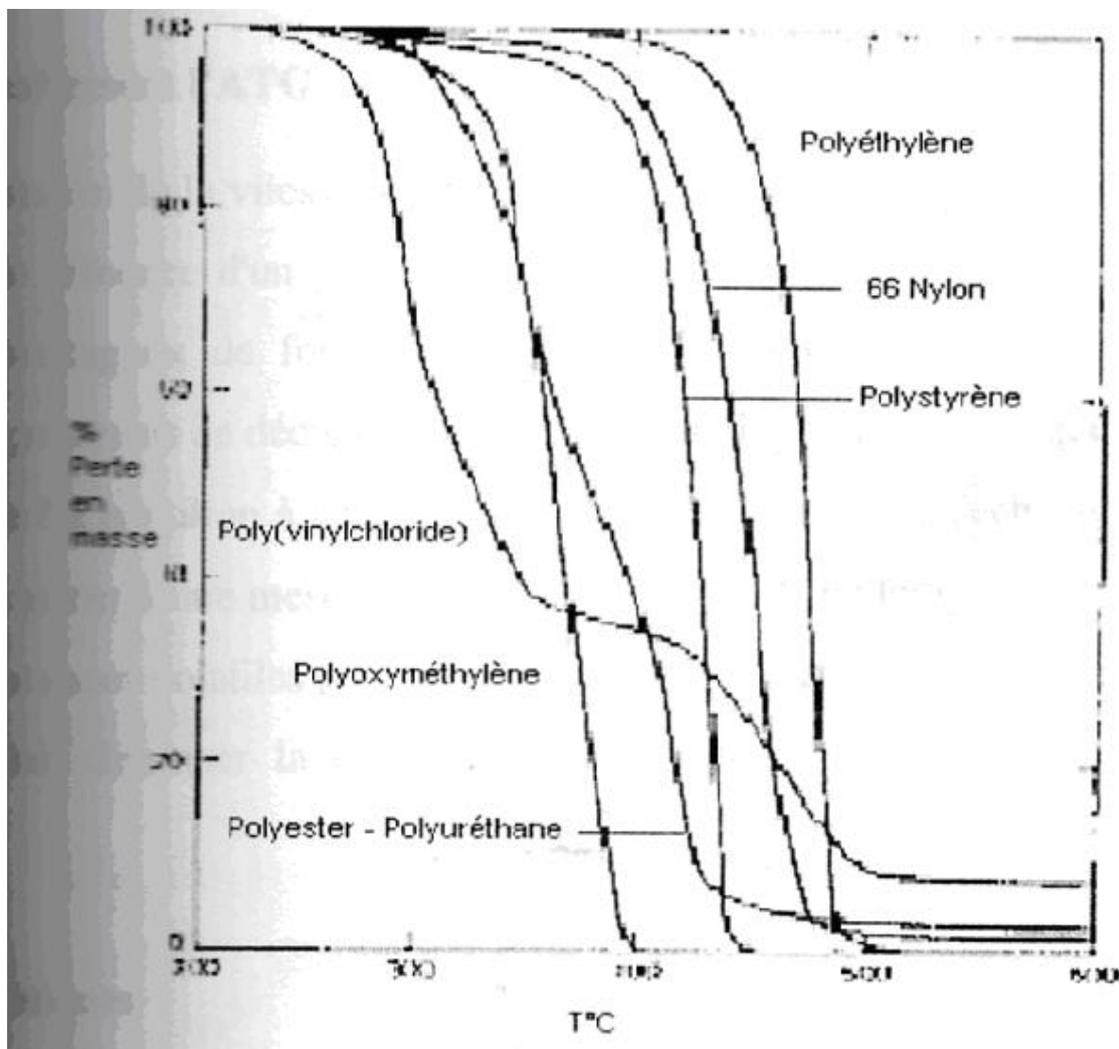


Figure II.19 : Thermogrammes de quelques polymères. Vitesse de Chauffage 10°C/min, sous helium

Sur quelques thermogrammes, les phénomènes de décomposition sont presque identiques qu'il est difficile de désigner les températures appropriées. Il est plus facile de le faire avec le tracé de la courbe différentielle : la vitesse de changement en poids par rapport à la température **Figure II.19**.

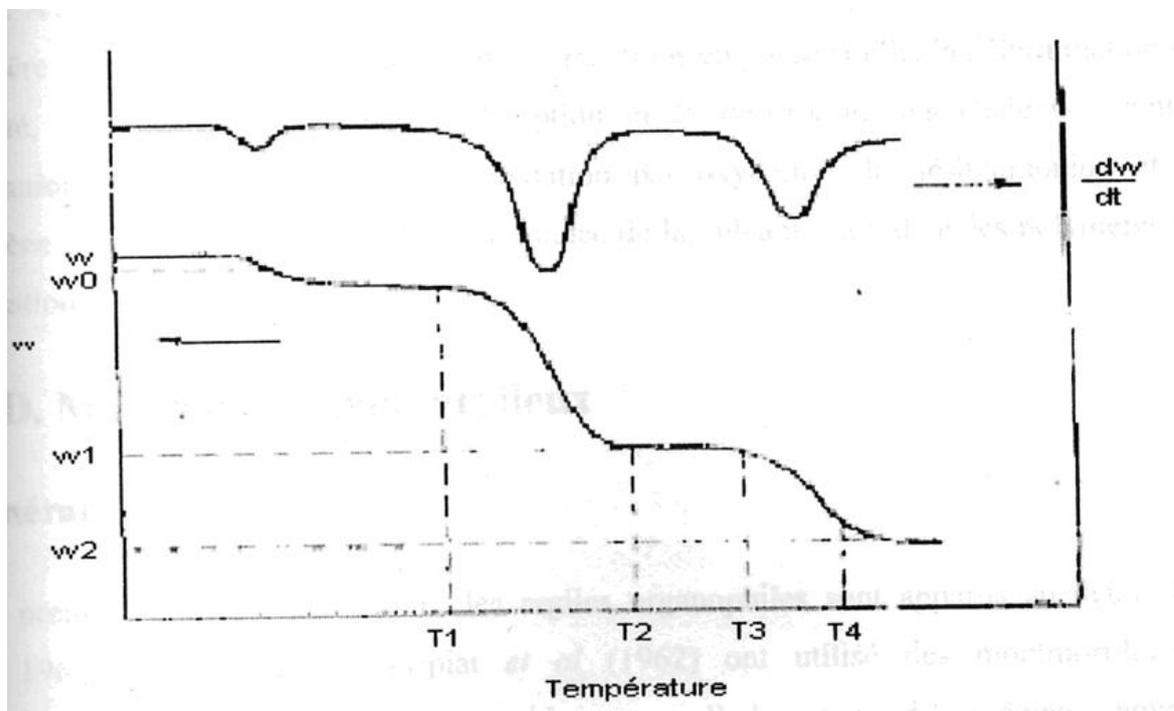


Figure II.20 : Croquis d'un thermogramme typique TGA

II.4.2 Facteurs affectant la TGA

L'augmentation de la vitesse de chauffage fait augmenter la température apparente de décomposition, la présence d'un gaz vecteur peut rendre difficile les détails du processus, souvent il est avantageux de fournir un petit flux d'un gaz inerte dans la chambre de combustion. Les processus de décomposition en analyse thermogravimétrique dépendent de la surface interne de l'échantillon à analyser.

Des particules larges de l'échantillon, ou de fines sections peuvent mener à une mesure inefficace de gradients de température. Le problème de diffusion des substances volatiles peut aussi se produire. En général, la diminution de la taille de la particule fait diminuer la température au départ et à la fin de la décomposition thermique.

II.4.3 Paramètres Cinétiques

La forme des thermogrammes est fonction de la cinétique de décomposition de la réaction en particulier de son ordre, l'énergie d'activation et le facteur de l'équation d'Arrhénius.

II.4.4 Applications

La TGA est idéale pour l'étude de la stabilité et de la décomposition sous air ou sous atmosphère inerte, en plus des phénomènes des réactions en phase solide, la détermination de l'humidité, les substances volatiles, l'adsorption et la désorption, les chaleurs latentes d'évaporation ou de sublimation, la dégradation par oxydation, la déshydratation et le phénomène d'hygroscopie, mesure de l'importance de la vulcanisation dans les polymères de condensation.

II.5 Infra Rouge A Transformée De Fourier

II.5.1 Principe

L'IRTF est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé: à une fréquence de vibration est associée un groupe moléculaire particulier. Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 2.5 et 25 μm (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces des liaisons et sur les interactions inter et intramoléculaires.

II.5.2 Théorie classique des interactions vibrationnelles

Les bandes d'absorption situées dans le moyen infrarouge proviennent de l'interaction de la composante électrique E des radiations électromagnétiques avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Si on admet que le dipôle électrique d'une liaison oscille à sa fréquence de vibration, la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison, à condition qu'il y ait résonance entre les deux fréquences, mécanique et électromagnétique. Les fréquences caractéristiques de vibration des liaisons peuvent être représentées simplement par le modèle d'un oscillateur harmonique. L'aspect mécanique d'une liaison covalente est alors représenté par un ressort

reliant deux masses pouvant glisser sans frottement sur un plan. Si deux forces égales sont exercées en sens opposé aux extrémités du ressort, les deux masses s'écartent d'une distance x_0 en gardant le centre de gravité du système fixe. A la suppression des deux forces, les masses se mettent à osciller avec une période, fonction de la constante raideur K du ressort et des masses en présence. La fréquence de vibration est définie par la relation approchée :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{0.5} \quad \text{Avec} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad \mu \text{ étant la masse réduite}$$

L'énergie de vibration acquise au cours de l'élongation x_0 peut varier de manière continue :

$$E = \frac{1}{2} kx_0^2$$

Ce modèle est applicable à l'échelle de la molécule en faisant intervenir l'aspect quantique de l'atome. Une liaison de fréquence ν ne peut absorber une radiation caractérisée par la même fréquence, ainsi l'énergie de la liaison s'accroîtra de $\Delta E = h\nu$. D'après les conditions de normalisation de la théorie quantique, les valeurs possibles des énergies de vibration d'une liaison sont:

$$E_{\text{vib}} = h\nu (V + 0.5)$$

V nombre quantique de vibration (en absorption $\Delta V = +1$)

Les fréquences caractéristiques d'une molécule donnée sont donc déterminées par la masse des atomes constitutifs, leur arrangement spatial et la force des liaisons.

Les fréquences de vibrations moléculaires et par la même, celles des radiations, sont comprises entre 400 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} .

II.5.3 Les modes de vibration

Des molécules linéaire et non linéaire formées de N atomes possèdent respectivement $3N-5$ et $3N-6$ fréquences de vibrations dites fondamentales. Les vibrations les plus étudiées sont les vibrations de valence (symétrique ou stretching et asymétrique) et les vibrations de déformations angulaires.

II.6 Résonance Magnétique Nucléaire

II.6.1 Principes 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. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

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 : c'est le phénomène de déblindage ou s'opposer au champ extérieur : c'est 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, nous avons utilisé une référence. Nous utilisons par exemple le signal que donnent les protons du tétraméthylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ que nous introduisons en petite quantité (1 à 2 %) dans l'échantillon. Cet étalon interne présente de nombreux avantages : les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est utilisable en faible quantité car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des cas donc son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, il présente une grande inertie chimique vis-à-vis de la grande majorité des échantillons. Il est très volatil ($T_{\text{eb}} = 20^\circ\text{C}$) et s'évapore facilement de l'échantillon. Pour un proton, l'écart entre la valeur du champ pour lequel il résonne et cette origine constitue son déplacement chimique par rapport au TMS. Cette différence peut être exprimée soit en unités de fréquences (Hertz) soit avec une grandeur sans unité appelée le déplacement chimique (δ) qui s'exprime en ppm parties par million [1]. Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de nos copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle).

Chapitre II : Matériels et méthodes physiques d'analyses

II.6.2 Appareillage

Pour la caractérisation de nos matériaux nous avons utilisé un spectromètre Bruker 300 MHz.

Références bibliographiques

[1] 1. A. Skoog, F. Holler, A. Nieman. Principes d'analyse Instrumentale France, De Boeck, Paris (2003).

Chapitre III

Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

III.1 Modification et caractérisation de la β -cyclodextrine par tosylation

Les modifications sélectives des cyclodextrines natives sont rendues laborieuses par des facteurs stériques et statistiques résultants du nombre élevé d'hydroxyles renfermés (de 18 à 24). Des dérivés homologues avec des degrés de substitution variables peuvent être obtenus lors des synthèses. Le fait que les hydroxyles présents dans les différentes positions (2, 3, 6) entrent en compétition lors des réactions accroît considérablement le problème.

Un nombre important d'isomères positionnels peut être ainsi créé, d'où des opérations de purification laborieuses. Le recours aux chromatographies (CCM, HPLC, GPC), à la RMN haute résolution et à la spectrométrie de masse permet d'établir le degré de pureté des échantillons isolés.

Les facteurs principaux régissant la chimie des cyclodextrines sont les différences de nucléophilicité et d'acidité des groupes hydroxyles en fonction de leur position, et la potentielle formation de complexes avec les réactifs. Toute modification de cyclodextrine native se fait au niveau de ses groupes hydroxyles. Comme cette dernière fonction est nucléophile par nature, toute réaction initiale consiste forcément en une attaque nucléophile.

Des trois types d'hydroxyles présents dans les cyclodextrines, ceux en position 6 sont les plus basiques (de ce fait également les plus nucléophiles), ceux en position 2 les plus acides, et ceux en position 3 les moins réactifs à cause de l'existence de ponts hydrogène entre les hydroxyles en 3 et les oxygènes en 2 rendent difficile l'accès direct à la position 3 des cyclodextrines. Une régiosélectivité peut donc être induite par un choix judicieux des conditions expérimentales et du réactif. Ainsi, les électrophiles forts, réagiront indistinctement avec tous les hydroxyles. Par contre, les réactifs moyennement électrophile et fortement encombré, se fixeront sélectivement en position 6. Les travaux de *Cramer et al* sur la spectroscopie et la conformation des glucoses de la Cyclodextrine [1] et de *Takeo et al* sur la Modification chimique sélective de la Cyclodextrine par l'intermédiaire de tert-ButylDimethylSilyl. [2] constituent une bonne illustration de cette flexibilité.

Les hydroxyles en position 2 étant les plus acides seront déprotonés en premier [3-5]. L'alcoxyde ainsi formé sera plus nucléophile que les OH primaires non déprotonés. Cependant, les transferts de protons entre ces deux positions peuvent compliquer sérieusement cette stratégie de synthèse. L'optimisation des conditions réactionnelles (choix du solvant, de la base, de l'électrophile,...) peuvent permettre de conserver cette sélectivité. L'accès sélectif aux groupements OH secondaires en position 3, les moins réactifs, se fait généralement lorsque les homologues en 2 et en 6 ont été préalablement bloqués [6].

Une autre propriété régit la chimie des cyclodextrines est leur capacité de former des

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

complexes. Quand un réactif électrophile interagit avec la cyclodextrine, son orientation au sein du complexe peut s'avérer être un paramètre décisif pour la détermination du site réactionnel. En l'absence de ce phénomène (très grande majorité des cas), c'est la nucléophilie relative des groupes hydroxyles qui sera le facteur principal régissant la structure du produit final. Le choix du solvant influence énormément l'énergie de formation de tels complexes. Le chlorure de tosylate, par exemple, réagit avec l' α -cyclodextrine pour donner le produit tosylé en position 6, alors que la même réaction effectuée en milieu aqueux favorise la formation du produit substitué en position 2 [7]. La taille de la cavité joue également un rôle. Ceci peut être expliqué par le fait que l'orientation du complexe est influencée par le degré de pénétration de l'électrophile dans la cavité. Les cyclodextrines α , β , et γ pourront générer des produits différemment substitués dans des conditions réactionnelles pourtant identiques. Même les hydroxyles en position 3, d'accès généralement difficile, peuvent être ainsi sélectivement modifiés [8].

Une autre stratégie de synthèse, pour éviter la formation de produits avec des substitutions non désirées, est fréquemment utilisée. Elle est basée sur une suite de protections et déprotections successives. Il s'agit dans un premier temps de protéger sélectivement les sites de réaction non désirés. Ces derniers n'étant plus disponibles, l'électrophile est amené à réagir avec les groupements hydroxyles restés libres. Un exemple spécifique et bien connu de ce genre d'approche est la peralkylation de la face secondaire. Une protection préalable des hydroxyles des positions 6 est nécessaire, par exemple par silylation. Les hydroxyles en position 2 et 3 sont ensuite amenés à réagir avec des halogénures d'alkyles. Une déprotection de la face primaire fournit ensuite le produit désiré [9]

L'élaboration de structures macromoléculaires covalentes comportant des unités cyclodextrines pontées, implique inévitablement leur monofonctionalisation à un certain stade du schéma synthétique. La littérature abondante et relative à ce sujet atteste de la nécessité à pouvoir disposer de méthodes hautement sélectives. Les alternatives possibles étant nombreuses et ayant été récemment passées en revue [10-12], nous nous sommes attachés à décrire les plus couramment utilisées. La tosylation de cyclodextrines est un processus non sélectif et produit habituellement un mélange d'oligosaccharides tosylés sur les sites primaires et secondaires ainsi que des dérivés di- et tritosylés.

Cette opération requiert généralement des opérations de purification fastidieuses. Le rendement final en produit désiré est souvent limité à cause des réactions d'échange avec les ions chlorure ou d'élimination (formation d'alcènes ou de composés 3,6-anhydro). Toutefois, l'utilisation de pyridine comme solvant, à la place du DMF par exemple, permet de diriger

plus spécifiquement la réaction sur les hydroxyles en position 6. Ceci est dû à la formation d'un complexe pyridinium au sein de la cavité, qui oriente favorablement le réactif électrophile. Malgré les inconvénients relatifs à leur obtention, les monotosylates ont été largement utilisés [10] et de nombreuses améliorations des conditions réactionnelles ont été proposées.

III.1.1 Choix de la méthode de modification de la β -Cyclodextrine

III.1.1.1 Modification sélective d'un hydroxyle en position 6 sur une β -cyclodextrine

Deux facteurs sont à prendre en considération pour la modification sélective des cyclodextrines : la nucléophilie des fonctions hydroxyles et la capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion avec les réactifs. Toutes les modifications de cyclodextrines se font sur ces fonctions hydroxyles. Puisque ces fonctions sont nucléophiles par nature, la première étape de la synthèse, qui oriente la régiosélectivité et la multiplicité de la modification pour la suite (mono, di, tri, etc...), est une attaque électrophile sur ces positions.

Parmi les trois types d'hydroxyle présents sur une cyclodextrine, celui en position 6 est le moins acide (et sa base conjuguée la plus nucléophile) **Figure III.21**, celui en position 2 le plus acide et celui en position 3 le moins accessible. [13]

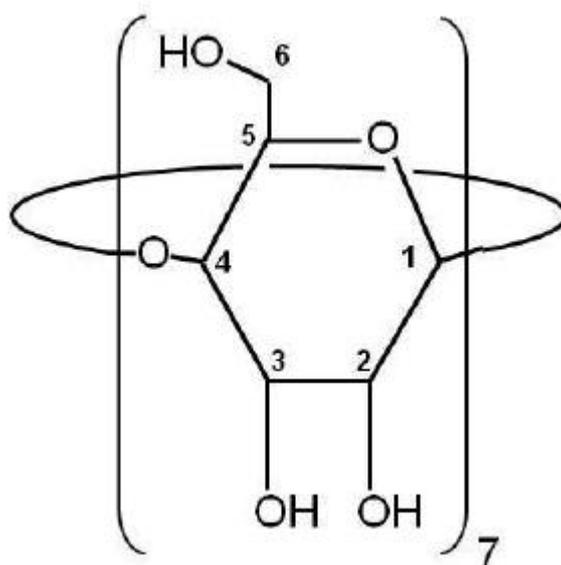


Figure III.21 : Assignation des fonctions hydroxyles dans une cyclodextrine

Ainsi, dans des conditions standards, un réactif électrophile sera attaqué en premier par les hydroxyles en positions 6. Si ce réactif est trop électrophile (comme le chlorure de triméthylsilyle (TMSCl) par exemple), il réagira avec tous les hydroxyles sans discernement (positions 2, 3 et 6). [14] Si le réactif est moins électrophile (comme le chlorure de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSCl) par exemple), il réagira préférentiellement avec les hydroxyles en position 6. [15]

De plus, comme les fonctions hydroxyles en position 2 sont les plus acides, ce seront les premières à être déprotonées. [16] L'alcoolate ainsi formé est plus nucléophile que la forme protonée en position 6. Cependant, le transfert de proton entre ces deux positions peut conduire à un mélange de produit constitué de cyclodextrines modifiées en position 2 et/ou 6.

Cependant, la capacité des cyclodextrines à former des complexes d'inclusion avec des molécules organiques a permis la mise en place de stratégies spécifiques pour la modification sélective des cyclodextrines. En effet, si le réactif électrophile forme un complexe d'inclusion avec la cyclodextrine, l'orientation du réactif dans le complexe introduit un nouveau facteur de discrimination lors de la modification de la cyclodextrine. La méthode la plus courante pour synthétiser une cyclodextrine modifiée sur une seule position 6 est la méthode de tosylation décrite par Martin et Czarnik. [17] Elle consiste à faire réagir une β -cyclodextrine avec un équivalent de chlorure de tosylo (ou chlorure de *p*-toluènesulfonyle ou *p*-TsCl) en milieu aqueux basique pendant un temps relativement court (2 h) et sous très vive agitation pour obtenir la mono-6-désoxy-6-(*p*-toluènesulfonyl)- β -cyclodextrine (β -CDOTs)

Figure III.22

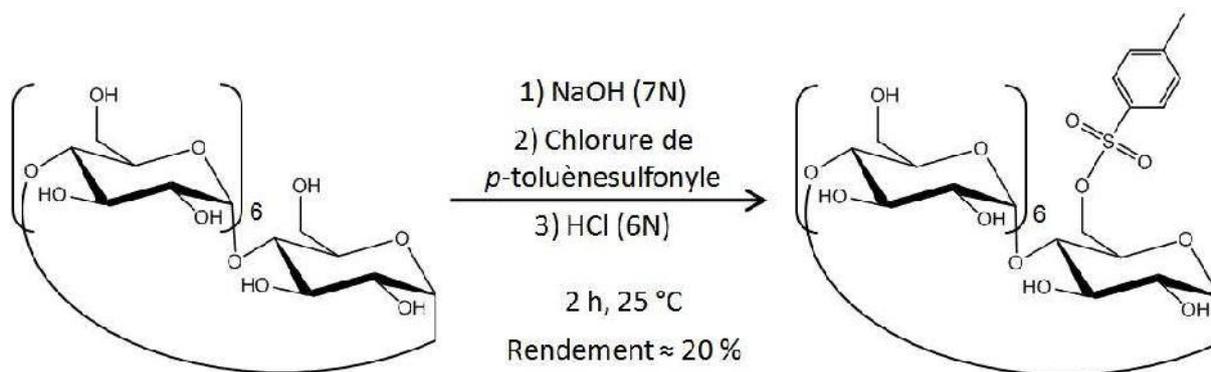


Figure III.22 : Synthèse de la β -CDOTs

Dans ce cas, la mono-tosylation sur la face primaire est attribuée à la formation d'un complexe d'inclusion entre la cyclodextrine et le réactif avant que la réaction de substitution ne se fasse. [18] En effet, le chlorure de tosylo s'inclut dans la cavité de la cyclodextrine en présentant son groupement sulfonyle vers la face primaire de la cyclodextrine.

La réaction de substitution "intra-complexe" se produit alors avec une fonction hydroxyle en position 6 **Figure III.23**.

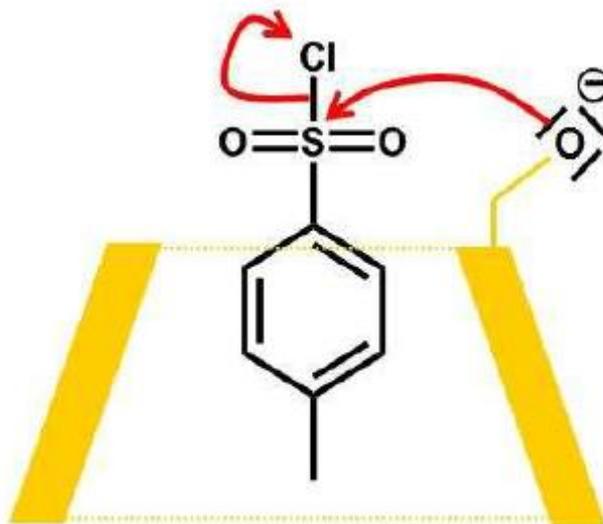


Figure III.23 : Substitution intra-complexe face primaire

Une fois le groupement tosylate greffé sur le macrocycle, la cavité de la cyclodextrine est occupée, empêchant en principe tout risque de formation d'un nouveau complexe β -cyclodextrine/*p*-TsCl.

III.1.2 Synthèse de la mono-6-O-Tosyl- β -Cyclodextrine

III.1.2.1 Purification de la β -cyclodextrine native par recristallisation

La purification de la cyclodextrine tire avantage de la faible solubilité dans l'eau de cette dernière par rapport à leurs homologues α et γ . Leur modification par un groupement peu soluble dans l'eau diminue encore leur solubilité et permet de les purifier par recristallisation.

Un échantillon de 10g de β -cyclodextrine est dissout dans 100ml d'eau distillée. Chauffer alors à 80°C, après complète dissolution, filtrer la solution à chaud (sur verre fritté porosité 2). Le filtrat est laissé à température ambiante pendant 1heure puis une nuit à 5°C dans un réfrigérateur. La β -cyclodextrine est récupérée par filtration sur verre fritté et lavée à l'eau distillée glacée. Le produit obtenu est séché sous vide à 70°C pendant 48 heures.

III.1.2.2 Stratégie de synthèse pour obtenir le dérivé mono-tosylé

Différents auteurs ont proposé une mono tosylation régiospécifique en position C6, en solution aqueuse à pH 12-13 [6-11]. Le temps de réaction est court et le rendement est raisonnable, nous avons choisi la méthode décrite par C. Pean en 1999 [9] en milieu aqueux.

Dissoudre partiellement 7g de β -cyclodextrine dans 53ml d'eau. Agiter vigoureusement et additionner 2,4ml d'une solution de soude (NaOH, 8N). La solution devient limpide, elle est ensuite refroidie dans un bain eau glace. On ajoute alors goutte à goutte 1,2eq soit (1,412g dans 3,5ml) de chlorure de tosyloxy (Aldrich 98%) en solution dans l'acétonitrile (Doesder). La solution devient trouble. Dès la fin de l'addition, ajuster le pH de la solution à 1,3 à l'aide d'acide chlorhydrique HCl (37% Prolabo) 6N. Un précipité blanc apparaît, laisser recristalliser une nuit au réfrigérateur. Filtrer sous vide et sécher jusqu'à masse constante.

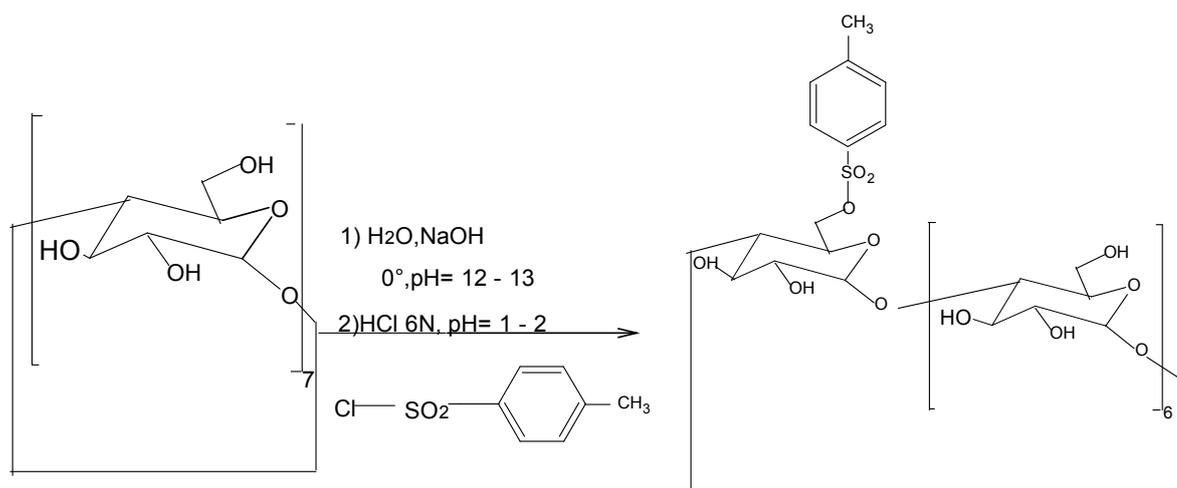


Figure III.24 : Synthèse de la β -CDOTs

La mono-6-tosyl β -cyclodextrine (β -CDOTs) ainsi synthétisée est caractérisée par différentes méthodes spectroscopiques et volumétriques

III.1.3 Caractérisation du dérivé mono-tosylé

III.1.3.1 Estimation de la tosylation par analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de la β -CDOTs a donné les résultats décrits dans le

Tableau III.4 :

M β -CDOTs = 1289 g/mol.

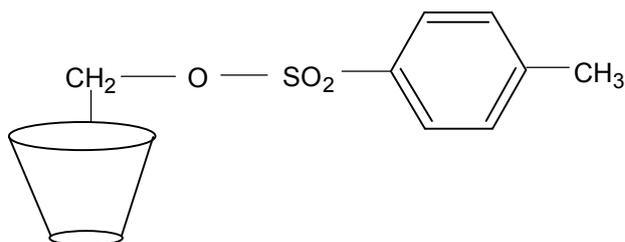


Tableau III.4 : résultats de l'analyse élémentaire de la β -CDOTs

	Eléments dosés				
	S	Cl	H ₂ O	H	C
% calculé	2,4869	00	1,396	5,89	45,611
%trouvé	2,38	4,46	8,52	/	/

L'analyse élémentaire a révélé un taux élevé en chlore. Pour vérifier la nature du chlore en excès nous avons procédé à un dosage conductimétrique par une solution de nitrate d'argent AgNO_3 10^{-2}M .

On a supposé que le chlore présent dans la solution est entièrement sous forme de chlorures.

III.1.3.2 Dosage conductimétrique

Préparation des solutions pour le dosage

Un échantillon de 30mg de β -CDOTs est dispersé dans 3ml d'eau bisdistillée, les ions chlorures sont dosés à l'aide d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (10^{-2} M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale des chlorures. Le pourcentage de chlorure trouvé est comparé à celui de l'analyse élémentaire.

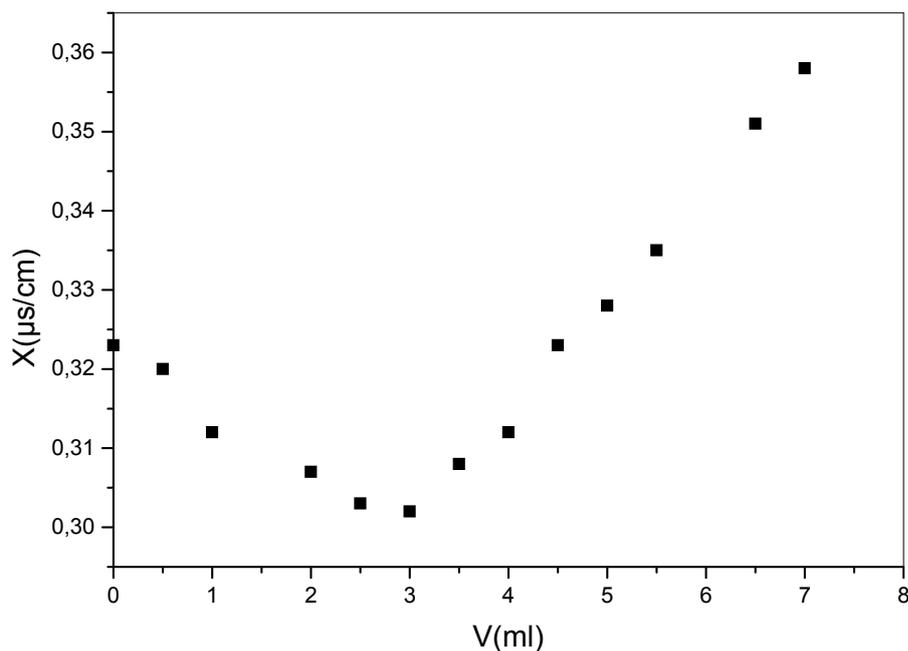


Figure III.25 : Titration conductimétrique des ions chlorures.

Calcul du taux des chlorures dans l'échantillon de β -CDOTs

$C_{(\text{AgNO}_3)}$: concentration de AgNO_3 .

$m_{(\text{Cl}^-)}$: masse des chlorures

$V_{\text{eq}} = 3\text{ml}$.

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{V_{\text{eq}} \times C_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{3 \times 10^{-2}}{1000} = 3 \times 10^{-5} \text{ moles dans un litre de solution.}$$

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

$$m \text{Cl}^- = n \text{Cl}^- \times M \text{Cl}^- = 1,05 \times 10^{-3} \text{g}$$

$$\% \text{ de chlorure} = \frac{m \text{Cl}^-}{\text{masse de la } \beta\text{-CDOTs}} = \frac{1,05}{30 \times 10^{-3}} = 3,55\%$$

Tableau III.5 : Résultats de la conductimétrie

% de Cl ⁻ dans la β-CDOTs estimé par conductimétrie	% de chlore dans la β-CDOTs trouvé par analyse élémentaire.
3,55	4,46

Cette comparaison montre que notre hypothèse émise concernant la nature chimique des chlorures (100% sous forme Cl⁻) présents dans la β-CDOTs est confirmée. Les ions Cl⁻ dans l'échantillon proviennent de l'acide chlorhydrique utilisé pour la neutralisation pendant le traitement de purification du produit de tosylation final.

III.1.3.3 Dosage par UV Visible du taux de tosylation de la β-CD

➤ Préparation des solutions pour le dosage

Un échantillon de 10mg de β-CDOTs est dissout dans 5ml de méthanol. Le même solvant est pris comme référence pour le dosage. Le coefficient d'extinction moléculaire $\epsilon = 581 \times 1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 261 \text{ nm}$ dans le méthanol comme solvant.

Dans la molécule β-CDOTs, sauf le groupement tosyloxy absorbe en UV.

Confirmation de la tosylation de la beta-cyclodextrine

0.01g dans 5ml correspond à 2g/l

β-CDOTs → OTs

M=1289g/mol → M=155g/mol

$$K_1 = \frac{155}{1289} = 0.12,$$

K_1 : constante représentant le taux de tosyloxy fixé sur la beta-cyclodextrine théoriquement.

Ce rapport suppose la fixation d'un seul groupement tosyloxy sur une seule molécule de beta-cyclodextrine.

(β -CDOTs, $A=1.294$) représente l'absorbance du tosyle fixé sur la beta-cyclodextrine

Pour calculer la concentration du tosyle fixé sur la beta-cyclodextrine, on applique la loi d'absorbance de Beer-Lambert, $A=\epsilon \cdot l \cdot C$

$C_1 = \frac{1,294}{581} = 2.2 \times 10^{-3}$ mole/l, On peut alors calculer la masse de tosyle fixé sur la betacyclodextrine

$$m = C_1 \times M \text{ tosyle} = 2.2 \times 10^{-3} \times 155 = 0.34\text{g}$$

$$K_2 = \frac{0.34}{2} = 0.17 \approx 0.12$$

Le dosage par UV montre et confirme la monotosylation par la voie de synthèse que nous avons suivi.

III.1.3.4 Caractérisation par Spectroscopie infra rouge (IRTF)

Nous reproduisons par les **Figure III.26 et III.27** les spectres IRTF des échantillons de β -cyclodextrine (β -CD) et de β -CDOTs obtenu par synthèse dans ce travail.

Le chlorure de tosyle comme la Cyclodextrine possède des groupes fonctionnels qui se caractérisent facilement en moyen Infrarouge, c'est la raison pour laquelle nous avons entrepris cette étude.

L'acquisition de ces spectres est réalisée sur une grande gamme de fréquence entre 500 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4, Les vibrations d'élongation (vibration de stretching) et les vibrations de déformation d'angle (vibrations de bending) seront signalées respectivement par les symboles ν et δ .

F : forte, f : faible, m : moyenne

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

Les principales bandes caractéristiques de la beta-cyclodextrine sont données sur le **Tableau III.6**.



Figure III.26 : Spectre IR de la β -cyclodextrine.

Tableau III.6 : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CD [19].

ν (cm^{-1})	Attribution
3381 (F)	ν O--H
1928 (m)	ν C—H
1651 (m)	δ H_2O l'eau de la cavité de la β -CD.
1418 (m)	ν C—H du CH_2
1337 (m)	δ C—H de (-O—CH-)
1302 (f)	δ -O-C-
1157 – 1028(F)	ν C—O
937 (f)	ν C—O—C (liaison α -1,4)
858 (f)	δ C ₍₁₎ --H

Les bandes qui apparaissent < 600 sont dues à la vibration du squelette.

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

L'attribution des bandes caractéristiques de la beta-cyclodextrine ressemble à celle décrite par T.N.T.Phan [18]. La bande à 3381cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de la beta-cyclodextrine. Les liaisons carbone-oxygène sont représentées sur le spectre par des bandes d'élongation et de déformation à $1157\text{-}1800$ et à 1302cm^{-1} respectivement.

L'oxygène qui forme un pont ($\alpha\text{-}1,4$) entre deux motifs glucose à une bande caractéristique carbone-oxygène-carbone vers 937cm^{-1} .

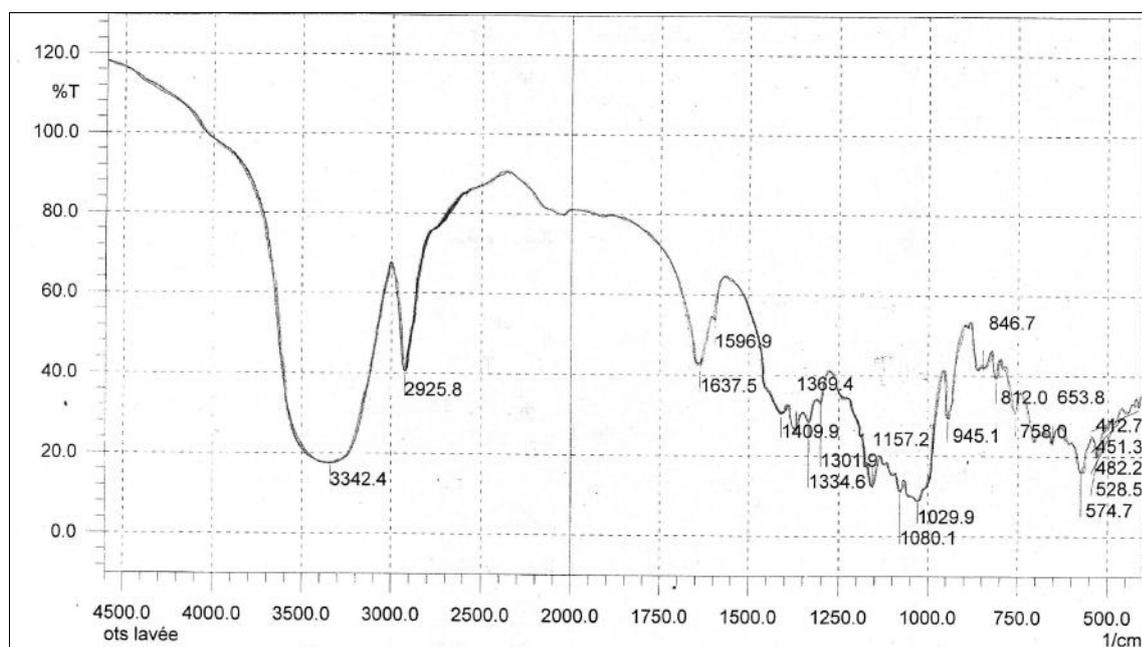


Figure III.27 : Spectre IR de la β -cyclodextrine tosylée

Le spectre de β -CDOTs est donné sur la Figure III.27. Nous constatons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption relatives aux fonctions du groupement tosyle fixé sur la β -CD. Les bandes à 1369cm^{-1} et à 1157cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence et de déformation du groupement SO_2 . Les liaisons benzéniques carbone-carbone apparaissent à 1597cm^{-1} . La modification de la β -CD est aussi confirmée par l'apparition des bandes de vibration de déformation à 847cm^{-1} et à 815cm^{-1} caractéristiques d'un benzène parasubstitué.

Les attributions des bandes caractéristiques qui apparaissent après tosylation sont regroupées dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Attribution des bandes caractéristiques de la β -CDOTs [19].

ν (cm ⁻¹)	Attribution
1597 (faible)	ν -C=C—C=(benzénique)
1369 (faible)	ν SO ₂ asymétrique
1366 et 1157 (moyenne)	ν SO ₂ symétrique
847 (moyenne) } 815 (moyenne) }	δ C—H (benzène para substitué)

Après l'identification du dérivé de la β -CD, nous avons procédé à l'analyse par spectroscopie infra-rouge de la résine obtenue après quaternisation de la P4VP par la β -CDOTs. Pour ce fait, le polymère est analysé en absence de l'agent quaternisant (β -CDOTs).

III.1.3.5 Caractérisation par résonance magnétique nucléaires (RMN)¹H

L'étude par spectroscopie RMN¹H et par spectroscopie Infra-rouge des produits obtenus démontre la réalité de la modification de la β -CD initiale. Le but de l'étude RMN¹H est de comparer les structures de la β -CDOTs et de la résine P4VP- β -CDOTs par rapport à la structure de la β -CD seule.

La β -CD possède 7 motifs glucose qui se ressemblent et qui portent des fonctions hydroxyles susceptibles de réagir avec le chlorure de tosyle. Il nous a paru intéressant d'élucider ces associations par spectroscopie RMN¹H en suivant le changement dans les déplacements chimiques de chaque espèce.

a) Le spectre RMN¹H de la β -cyclodextrine recristallisée

On rappelle que la β -cyclodextrine est une molécule comprenant six protons caractéristiques. La spectroscopie RMN¹H est capable de les différencier sauf les protons H₅ et H₆ dont les pics sont enchevêtrés. Les déplacements chimiques des six protons dans le D₂O sont donnés sur la **Figure III-28**. Les attributions des pics sont sur le **Tableau III-8**.

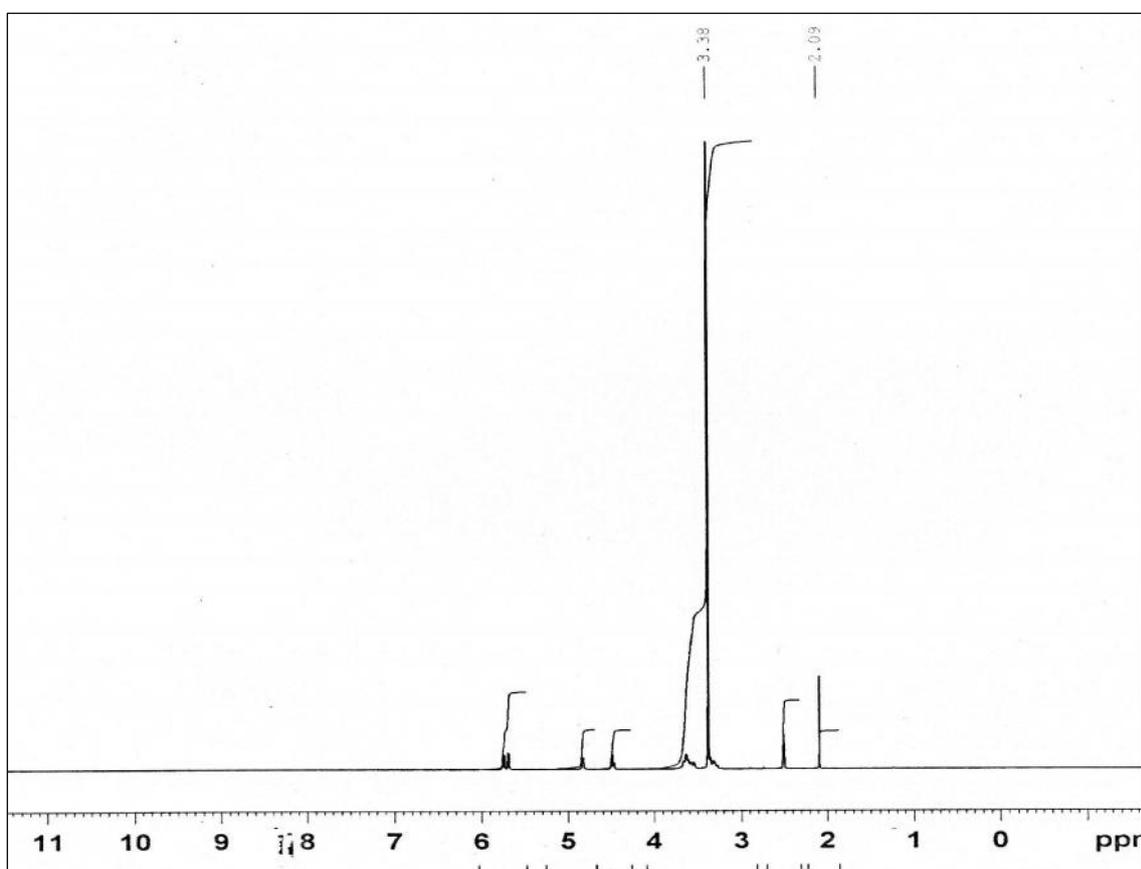


Figure III.28 : Spectre RMN ¹H de la β -cyclodextrine.

Tableau III.8: Attribution des pics de la β -cyclodextrine

Déplacement chimique δ (ppm)	Attributions
3,4	H ₂
3,5	H ₄ , H ₅
3,6	H ₃
3,7	H ₆
4,5	OH-6
4,8	H ₁
5,7	OH-3
5,8	OH-2

Pour pouvoir attribuer les pics de la β -CD, nous nous sommes référés aux travaux de Abdala et Tonelli [20]. **Figure III.29**.

Quand il y a inclusion d'une molécule, les protons H₃ et H₅ de la cavité ont leurs déplacements chimiques très affectés, alors que ce n'est pas le cas pour les autres protons. Par contre, si une association a lieu à l'extérieur de la cavité, ce sont les protons H₁, H₂, et H₄ qui seront touchés.

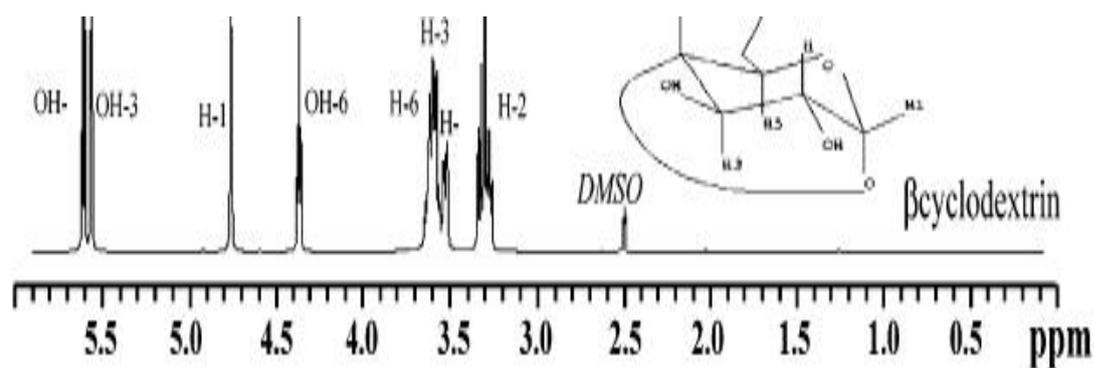


Figure III.29 : Spectre RMN ¹H de la β -cyclodextrine selon Abdala et Tonelli [20]

b) Le spectre RMN¹H de La mono-6-tosyl-β-cyclodextrine (β-CDOTs)

Le spectre RMN¹H, de la β-CDOTs fournit de précieuses informations sur la structure et permet de conclure de façon univoque quant à la position exacte du groupement tosyle.

Le passage de la cyclodextrine au dérivé monotosylé a pour conséquence une perte de la symétrie C₇. Les spectres RMN gagnent en complexité, ce qui indique un changement de conformation du macrocycle.

Une comparaison fine des spectres RMN¹H de la β-CD et de la β-CDOTs fournit des indications importantes concernant l'amplitude des déformations générées en fonction de la position du groupe hydroxyle.

La multiplicité des signaux des protons anomériques (aux environs de 5 ppm) est à ce titre très révélateur. Ceux-ci, nettement détachés des autres signaux, se révèlent particulièrement sensibles aux déformations que montrent les cyclodextrines lors de substitutions asymétriques.

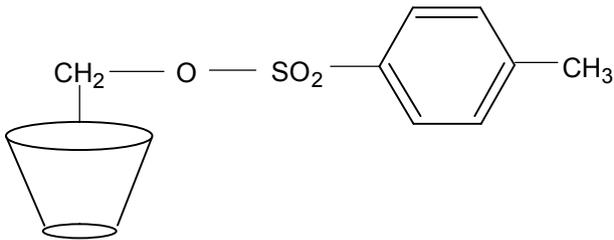
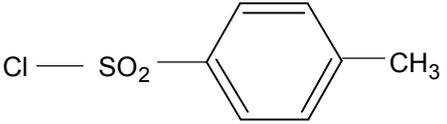
On a remarqué une complexité des spectres RMN pour tous les dérivés monosubstitués. Les nombreux signaux dus aux unités oligosaccharides dissymétriques de la β-CDOTS se superposent. Des traces de solvants piégés au sein de la cavité de la β-CDOTs peuvent encore compliquer l'interprétation.

Toutefois la présence de signaux caractéristiques isolés permet de tirer de précieuses informations, s'agissant de la nature et du nombre de sous unité constituant l'édifice macromoléculaire.

Pour tous les dérivés de la β-CD, les protons anomériques se détachent nettement et les protons benzéniques du groupement tosyle seul sont déplacés lorsque celui-ci est attaché à la β-CD.

Le **Tableau III.9** montre la différence des déplacements chimiques des protons benzéniques lorsqu'ils sont attachés à différents composés.

Tableau III.9 : Déplacements chimiques des protons benzéniques du chlorure de tosylo

Composé	Attribution des pics des protons benzéniques
POE-Ts « Me-(O-CH ₂ -CH ₂) _n -O-Ts » Les poly-oxydes d'éthylène tosylé	7,33-7,79ppm RMN ¹ H (d, syst A ₂ B ₂ aromatique)
	nos résultats 7,10-7,46ppm
Le chlorure de tosylo 	7,29-7,82ppm

On a synthétisé le dérivé de la β-CD. Il est représenté par le spectre RMN¹H de la **Figure III.30**. On remarque une dispersion des signaux par rapport à la référence β-CD seule. Cette dispersion des signaux s'observe en particulier dans la région où apparaissent les protons anomériques.

La formation d'un pont hydrogène intramoléculaire entre les positions 2 et 3 d'unités glucoses adjacentes est une cause possible de l'importante asymétrie moléculaire engendrée. En effet, des études RMN en fonction de la température ont montré que les OH en position 3 montrent un fort caractère donneur de proton, lors de la formation de ponts hydrogènes entre deux unités glycosidiques adjacentes [9].

Le spectre montre un doublet de doublet des protons du cycle benzénique à 7,48 et 7,45ppm caractéristiques d'un système parasubstitué. Le méthyle du groupement tosylo est aussi présent à 2,27 ppm. Ces pics prouvent la fixation du tosylo sur la β-CD. Le pic H₁ à 4,8ppm de la β-CD seule, sous l'effet de la tosylation, s'élargit entre 4,81 et 4,66ppm sous forme de massif. Ce résultat est comparable à celui de G.Crini [21].

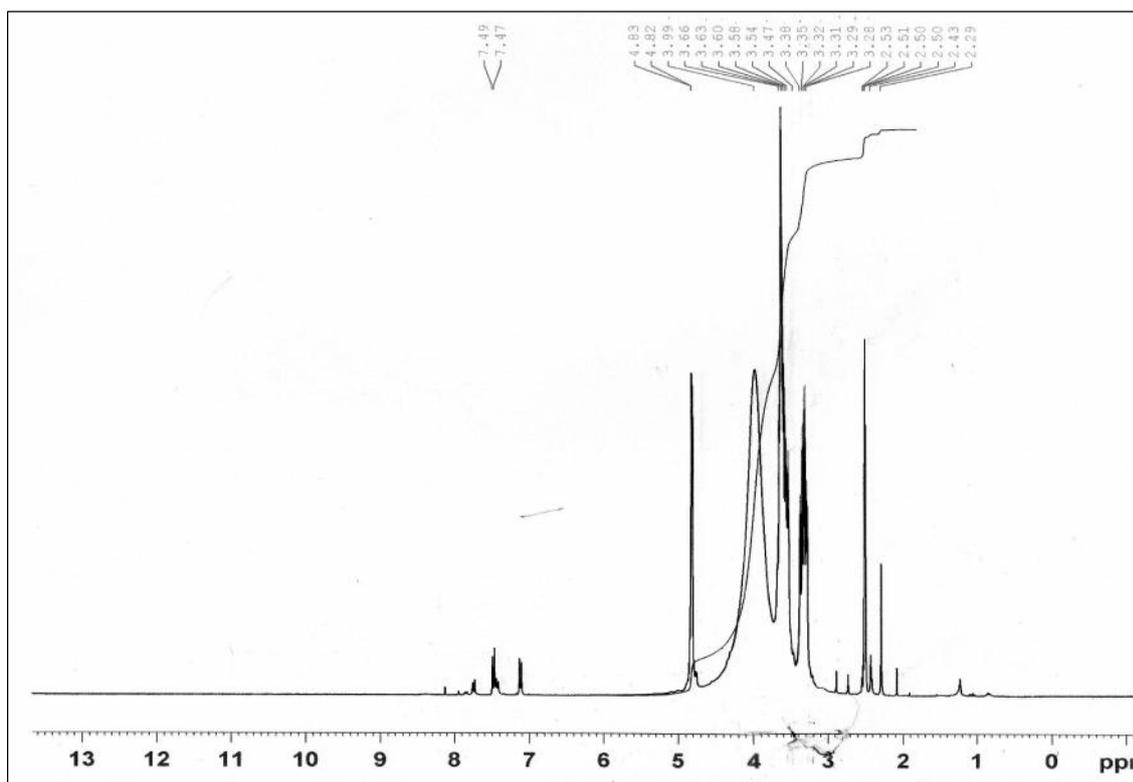


Figure III.30 : Spectre RMN¹H de la β-CDOTs

Sur le **Tableau III.10** sont donnés les différents déplacements chimiques des protons de la β-CDOTs.

Tableau III.10 : Attribution des pics RMN¹H de la β-CDOTs

(δ (ppm), multiplicité)	Intégration	Attribution
7.09-7.11, d	2Har	H ₉ '
7.44-7.47, d	2Har	H ₈ '
4.66, s	1H	H ₁ '
4.81, s	6H	H ₁
2.27, s	3H (CH ₃ du groupe tosylo)	H ₁₁ '
3,62 s	1H	H ₅ '
3.36-3,56, m	6H :H ₃ /1H :H ₃ ' /6H :H ₆	H ₃ /H ₃ ' /H ₆
3.33, s	6H	H ₅
3.05-3.3, m	6H :H ₂ /1H :H ₂ ' /6H :H ₄ /1H :H ₄ '	H ₂ /H ₂ ' /H ₄ /H ₄ '

d :doublet s :singlet m :massif

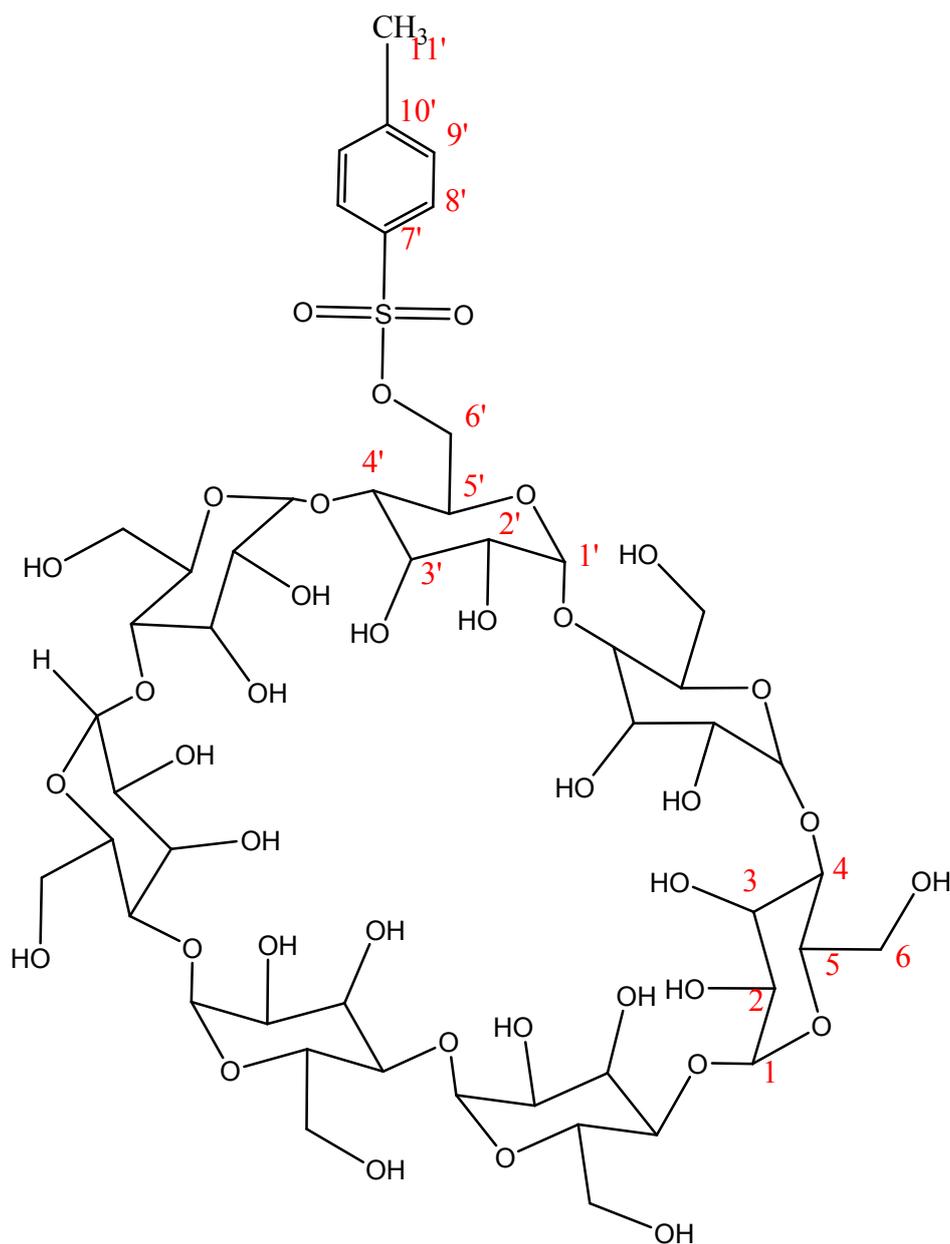


Figure III.31 : Structure de la β -CDOTs

c) Evaluation du taux de tosylation par dosage RMN¹H

Le mode opératoire adopté donne des β -CD monotosylées. Les spectres obtenus l'ont confirmé. Le calcul des rapports des intégrations des pics des hydrogènes de la β -CDOTs (sauf ceux des hydroxyles) et des benzéniques du groupement tosylo fixé montre bien la monotosylation.

Calcul des intégrations :

La somme des intégrations :

1,003 + 29,65 + 44,84 = 75,49 (c'est la somme des intégrations des hydrogènes de la β -CD H₁, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆)

Le nombre de protons dans la β -CD (sans compter les hydrogènes des hydroxyles) est 49 H.

Le nombre de protons dans la β -CD en comptant les hydrogènes des hydroxyles est 69H

$S_1 (-OH) = \frac{75,4982}{49} = 1,54 /H$ (surface sans prendre en considération les hydrogènes des hydroxyles).

$S_1 (+OH) = \frac{75,4982}{69} = 1,094 /H$ (surface en tenant compte des hydrogènes des hydroxyles).

Les protons benzéniques:

4 + 0,6786 = 4,6786 (c'est la somme des intégrations des hydrogènes du groupement tosyle)

Le nombre de protons dans le groupement tosyle est 4 H.

$S_2 = \frac{4,6786}{4} = 1,1696 /H$

Le calcul des rapports des surfaces nous donne le taux de tosylation

Sans OH: $\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,54}{1,169} = 1,31$

Avec OH: $\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,09}{1,169} = 0,93$

D'après les calculs tirés du spectre RMN¹H nous avons confirmé la monotosylation avec une petite quantité de chlorure de tosyle qui n'a pas réagit car nous avons remarqué un massif d'intensité faible caractéristique des protons benzéniques du chlorure de tosyle.

III.1.3.6 Caractérisation par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ¹³ C

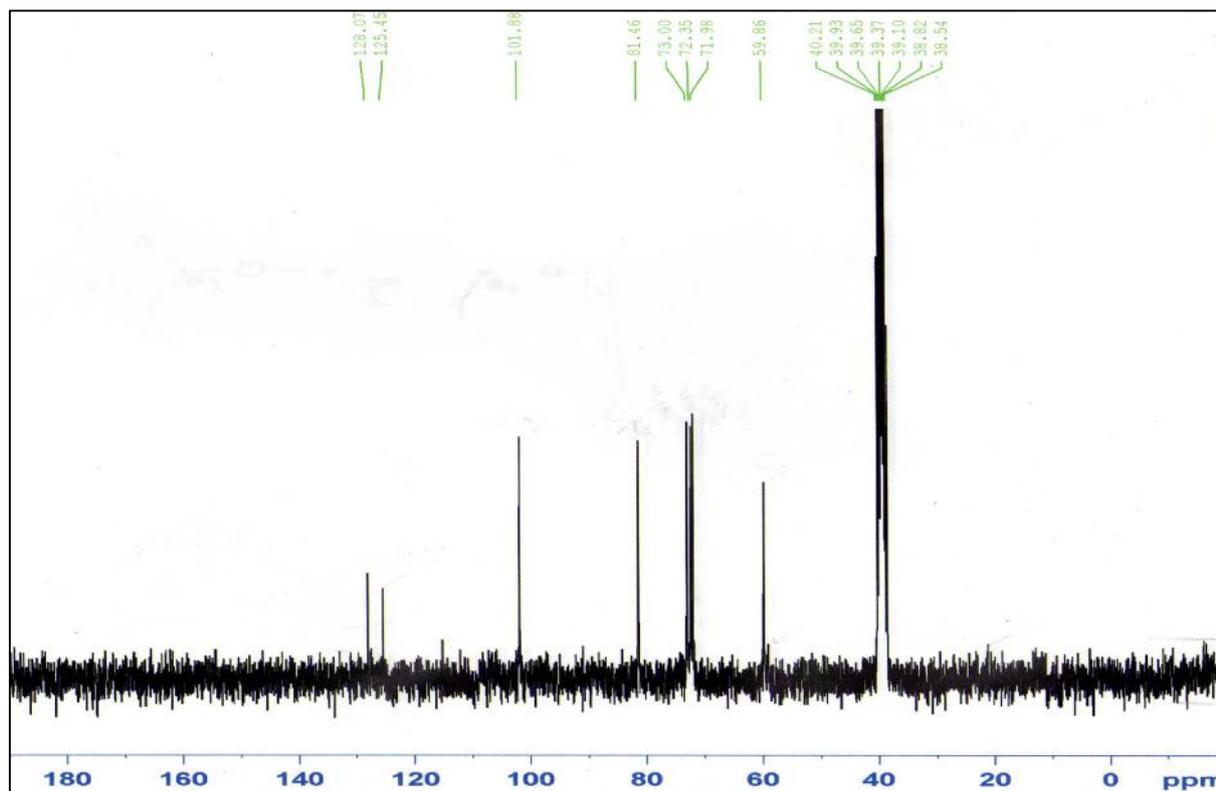


Figure III.32 : Spectre RMN ¹³C de la β-CDOTs

Tableau III.11 : Attribution des pics RMN ¹³C de la β-CDOTs

<i>Déplacement chimique δ (ppm)</i>	<i>Attribution</i>
128,07-125,45	Les carbones du cycle tosylo
101,88	C1 de la β-CD
81,46	C4
73	C2
72,35	C3
71,98	C5
59,86	C6
40,21	C1'
39,93	C4'
39,65	C2'
39,37	C3'
39,10	C5'
38,82	C6'
38,54	C(CH ₃) aryle

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

Cette technique permet l'attribution des principaux signaux de carbone et confirme la formation du produit tosylé. Les signaux correspondant aux résidus de glucose (C-1 à C-6) apparaissent clairement entre 59 et 110 ppm. Ce spectre confirme la présence de deux composés (β -CD et le chlorure de tosylate) dans le mélange.

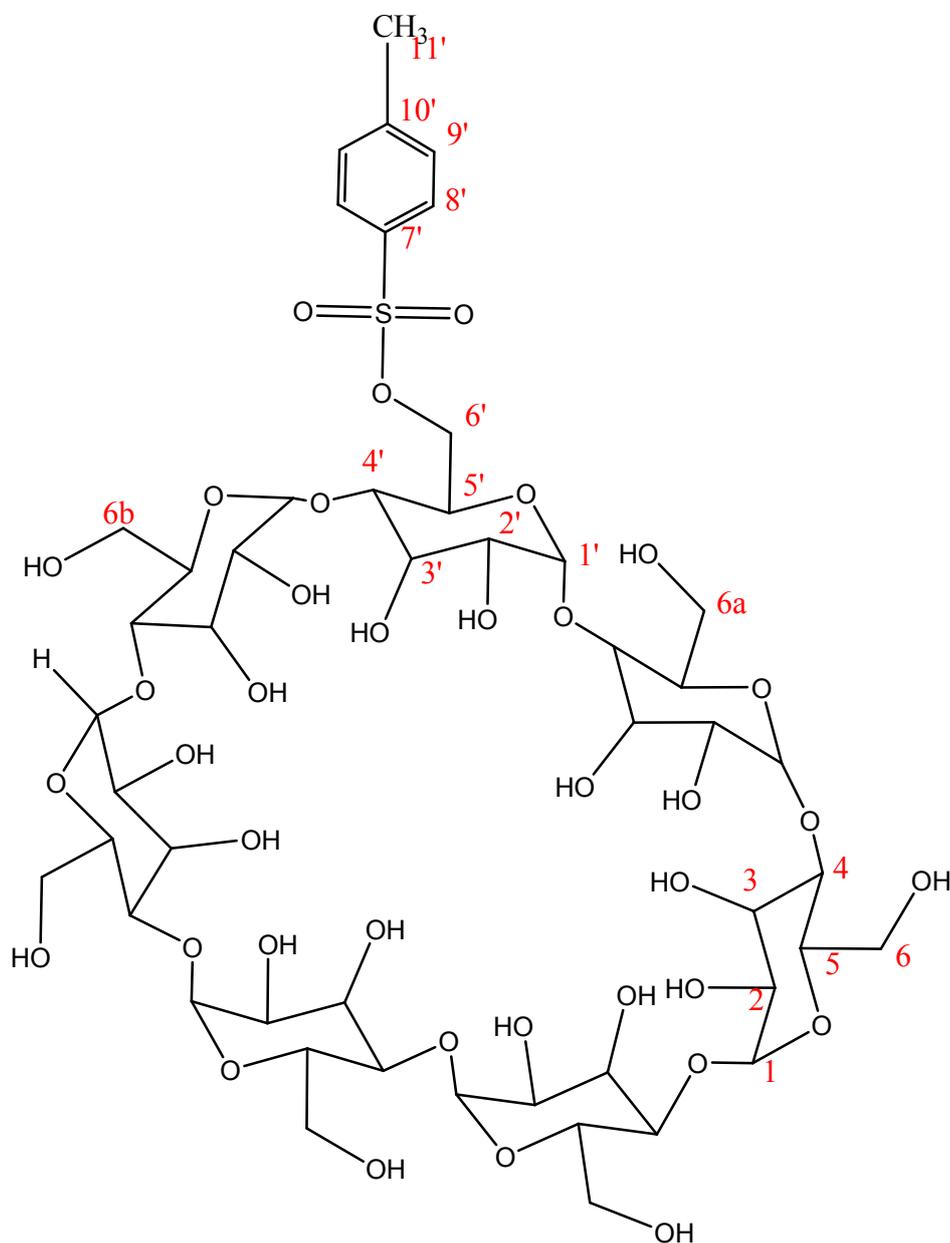


Figure III.33: Structure de la β -CDOTs

III.1.3.7 Analyse Thermogravimétrique

Elle consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon de masse connue en fonction de la température sous atmosphère contrôlée. C'est une méthode rapide reproductible et qui nécessite seulement une dizaine de milligrammes d'échantillon par mesure. Les analyses sont réalisées sur un appareil SCHIMATZU TGA51 cet appareil possède une grande sensibilité et haute résistance aux vibrations nous travaillons sous air et sous azote l'échantillon est chauffé de la température ambiante à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. La perte de masse de la β -CDOTs de la résine P4VP- β -CDOTs et du support BC-P4VP- β -CDOTs est attribuée à différents phénomènes la perte d'eau, la déshydratation des groupements d'alumine et silanol de surface et la décomposition des composés organiques fixés.

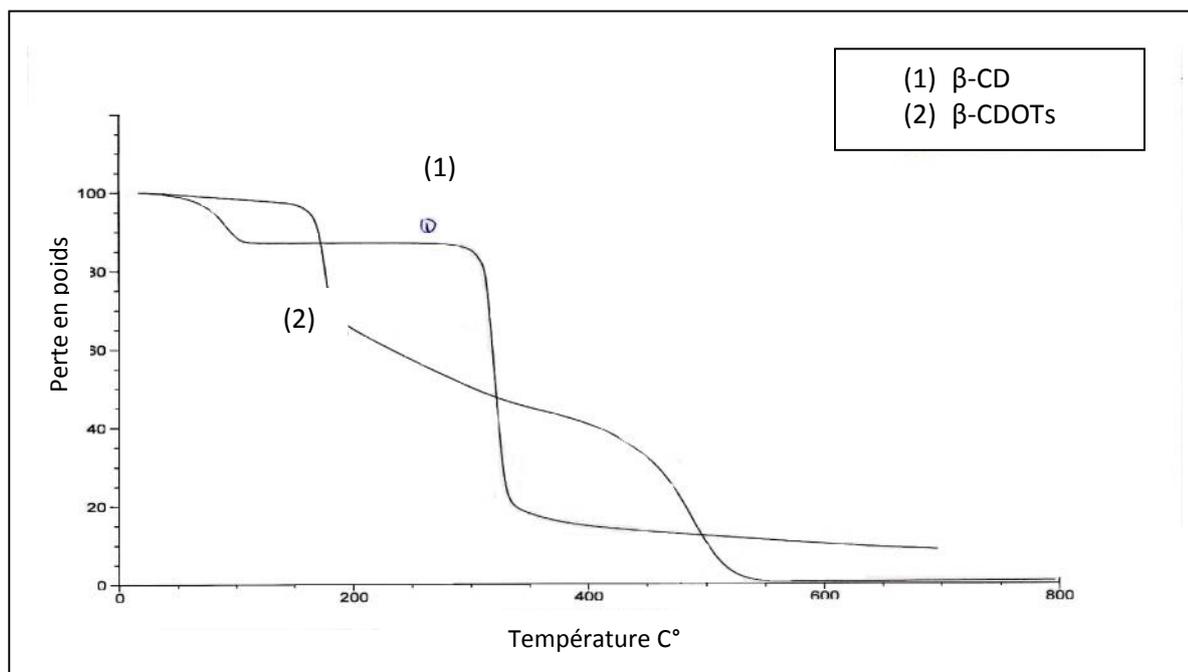


Figure III.34 : Superposition du thermogramme de la β -CD et de la β -CDOTs

Le thermogramme de la bentonite vierge présente une légère modification suite à la perte correspondant aux molécules d'eau adsorbées à la surface de la bentonite, cette perte ne dépasse pas les 5% en poids initial. Sur le thermogramme de la β -CD recristallisée **Figure III.34** sont représentés deux domaines de décomposition. Le premier domaine s'étend de la température ambiante à 100°C correspondant essentiellement à la perte de l'eau de la

recristallisation et le deuxième domaine correspond à dégradation de la Cyclodextrine, la dégradation effective de la β -CD commence à 334°C. Le thermogramme de β -CDOTs confirme quantitativement et qualitativement la fixation du groupe tosylé sur la β -CD. En effet le début de la décomposition du produit β -CDOTs commence à 160°C ceci prouve que le tosylé s'est fixé sur la β -CD.

III.2 Synthèse et caractérisation du copolymère P4VP greffé par la β -cyclodextrine tosylée : poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

L'immobilisation de CDs ou de dérivés de CDs sur un support a fait l'objet de nombreux travaux notamment en chromatographie et en remédiation.

Les travaux réalisés sur la quaternisation des poly(4-vinylpyridine)(s) sont nombreux. En effet, la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituants introduit de nouvelles propriétés chimiques dans ces macromolécules. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un polymère dont la chaîne principale est le poly(4-vinylpyridinium) et le substituant latéral est la cyclodextrine tosylée.

Cette modification permet d'introduire des propriétés nouvelles selon les besoins, nous avons ainsi pu obtenir des copolymères avec des charges fixes et permanentes et la réactivité du groupement fonctionnel présent dans ce copolymère est très modifiée par rapport à celui dans le polymère seul.

Le développement de nouveaux matériaux possédant de nouvelles propriétés ou des propriétés améliorées est un objectif essentiel de la recherche dans le domaine des polymères.

III.2.1 Mode opératoire de la quaternisation du polymère P4VP par la β -Cyclodextrine tosylée

a) Mode opératoire

Dissoudre 3g de poly(4-vinylpyridine) (160000g/mol) dans 60ml diméthylformamide (DMF).

Dans un autre récipient dissoudre 3g de mono-6-tosyl- β -cyclodextrine dans 60ml de diméthylformamide (DMF).

Introduire les deux solutions dans un erlenmeyer de 200 ml. Le mélange est porté à 55°C sous agitation pendant 10 jours.

b) Le schéma réactionnel

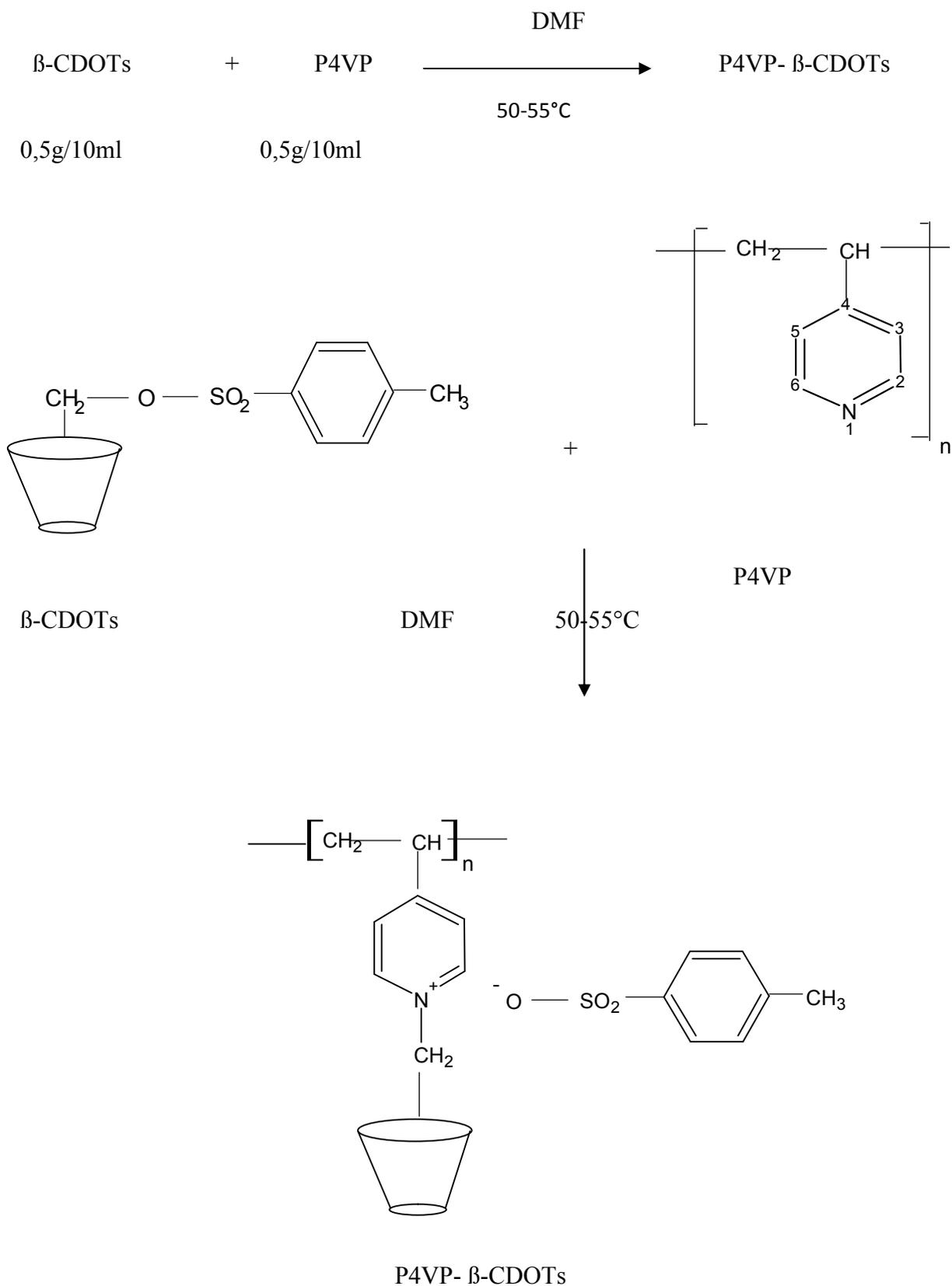


Figure III.35 : Quaternisation de la P4VP par la β -CDOTs

Chapitre III : Synthèse de greffon « Cyclodextrine modifiée et poly(4-vinylpyridine) »

La résine P4VP- β -CDOTs est récupérée par plusieurs cycles de dissolutions précipitations dans le couple de solvant /non solvant DMF/éther diéthylique et séchée à l'étuve à 70°C jusqu'à masse constante.

c) Tests de solubilité

Dans le but de purifier le produit obtenu nous avons procédé aux tests de solubilités regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.12 : résultats des tests de solubilité

Solvants	β-CD	Chlorure de tosyle	β-CDOTs	P4VP-β-CDOTs
Ether diéthylique	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Méthanol	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Ethanol	Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Diméthylformamide (DMF).	Soluble	-	Soluble	Soluble
Acétonitrile	-	Soluble	-	-

III.2.2 Caractérisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-omonotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

Après l'identification du dérivé de la β -CD, nous avons procédé à l'analyse par spectroscopie infra-rouge de la résine obtenue après quaternisation de la P4VP par la β -CDOTs. Pour ce fait, le polymère est analysé en absence de l'agent quaternisant (β -CDOTs). Le spectre infra-rouge du polymère est donné sur la **Figure III-36**.

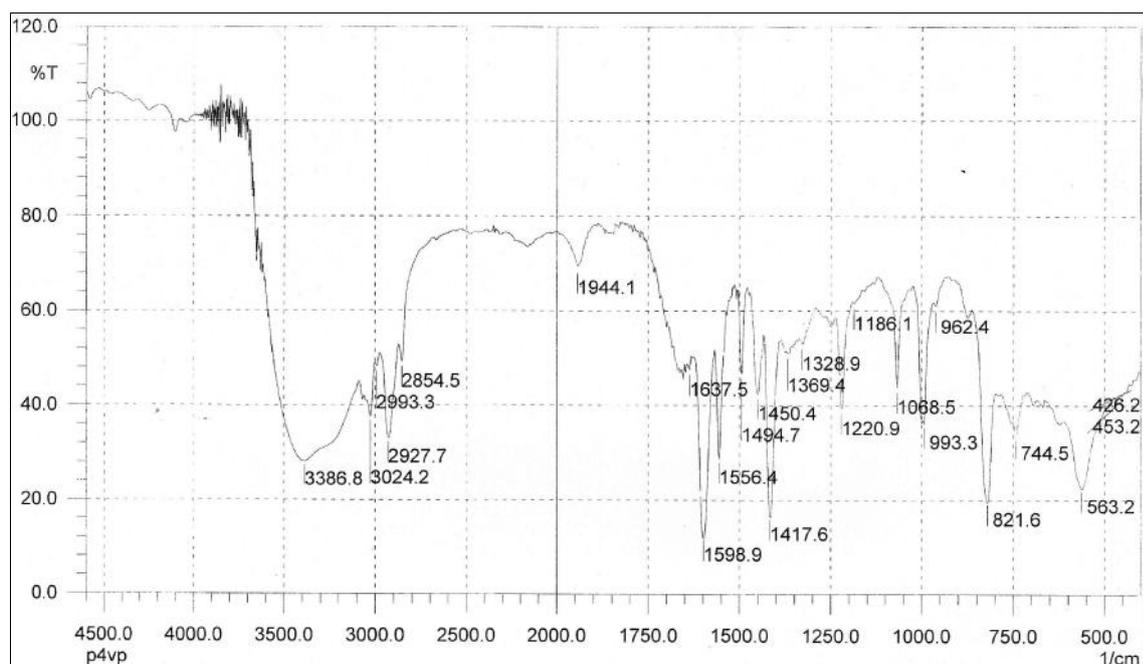


Figure III.36 : Spectre IR de la P4VP

Les principales bandes caractéristiques du polymère sont données sur le tableau III.13

Tableau III.13 : Attribution des bandes caractéristiques de la P4VP.

<i>Absorption (cm⁻¹)</i>	<i>Attribution</i>
1328	--C==N—
1417-1494	Cycle aromatique
2927	C—H aliphatique
993-1068	C—C aliphatique

Il apparaît sur le spectre **Figure III.36** la plupart des bandes caractéristiques du polymère. La bande à 1328 cm⁻¹ est attribué a liaison (-C=C-) dans une amine aromatique. Les bandes successives à 1417 et à 1494 cm⁻¹ sont caractéristiques d'un noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatique apparaissent à 993-1068 cm⁻¹. La bande à 2927 cm⁻¹ correspond à l'élongation des C-H aliphatiques.

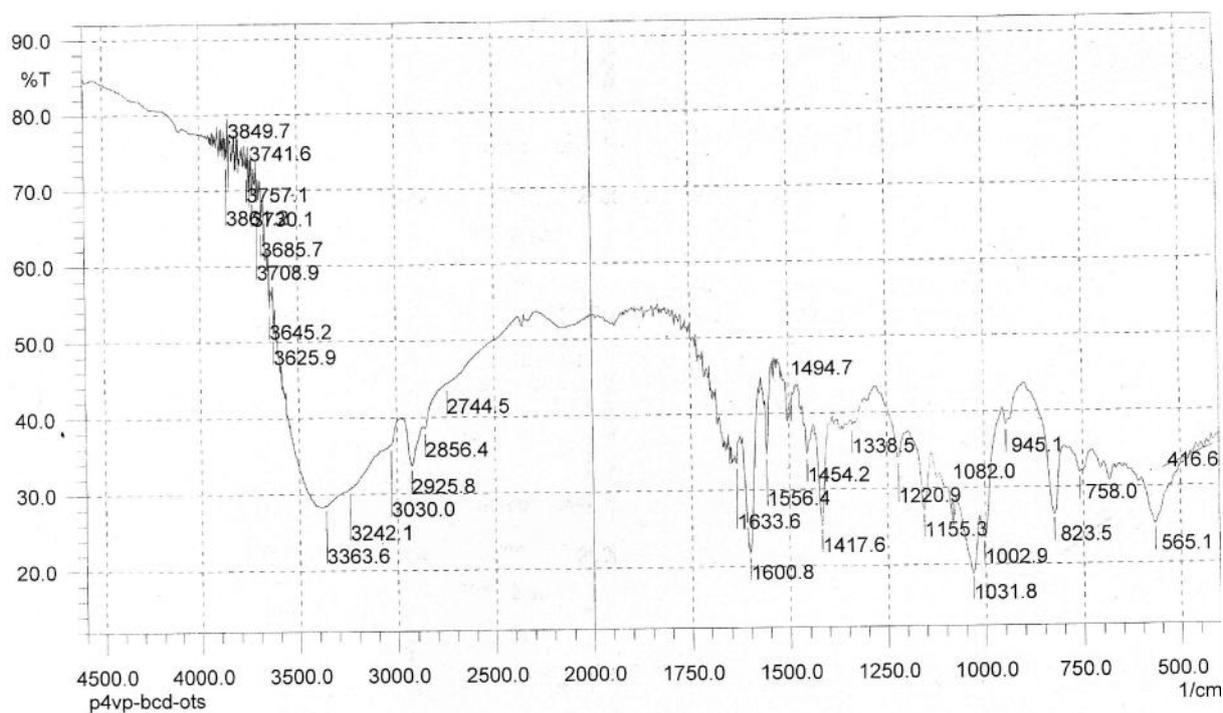


Figure III.37 : Spectre IR de la P4VP-βCDOTs

La Figure III.37 représente le spectre de la P4VP-β-CDOTs. La quaternisation du polymère par la β-CDOTs est montrée par l'apparition d'une nouvelles bande caractéristique (C—N au environ de 1338 cm^{-1}) et la liaison à 1633 cm^{-1} caractéristique d'une pyridine quaternisée ces deux bandes sont absente sur le spectre de la P4VP seule absente sur le spectre de la P4VP seule, ce qui confirme la formation du copolymère P4VP-βCDOTs.

III.2.2.1 Le spectre RMN¹H de La résine (P4VP-β-CDOTs)

RMN¹H : La Quaternisation du premier produit tosylé a aboutit au spectre RMN suivant :

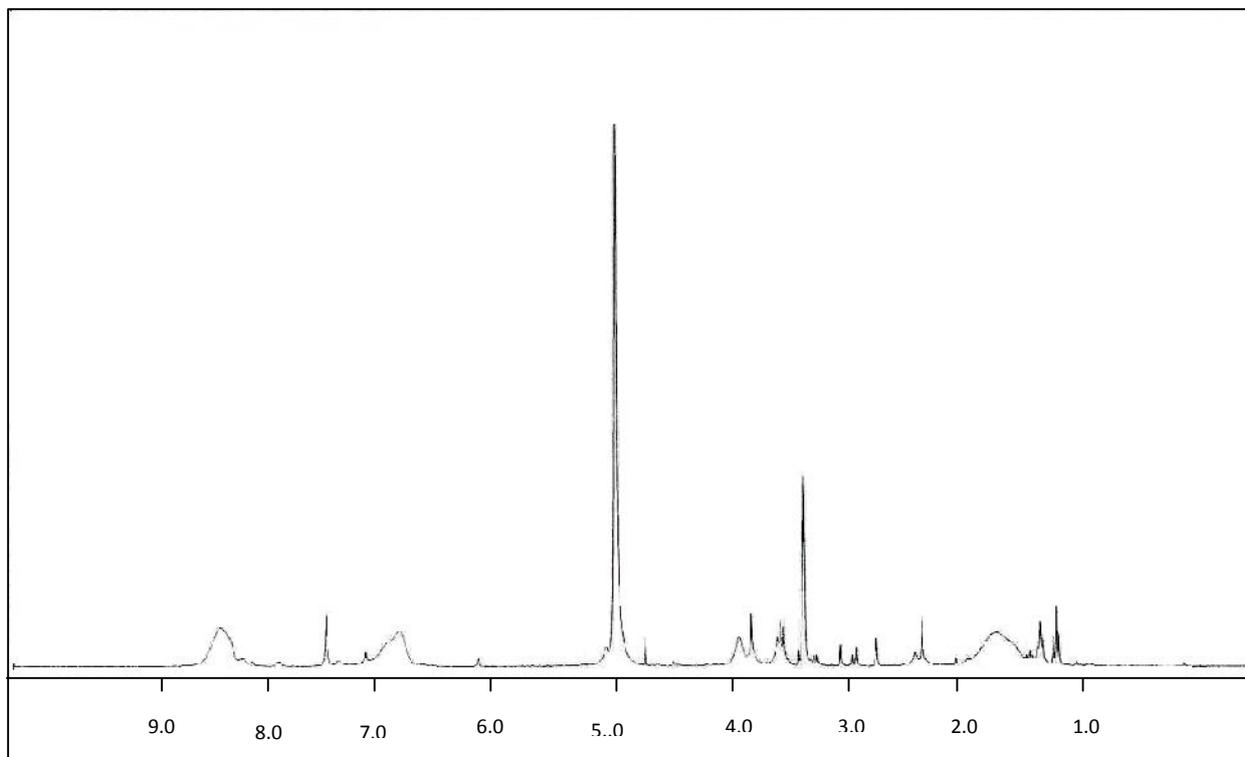


Figure III.38 : spectre RMN ¹H de la résine P4VP-β-CDOTs

Attribution des pics caractéristiques

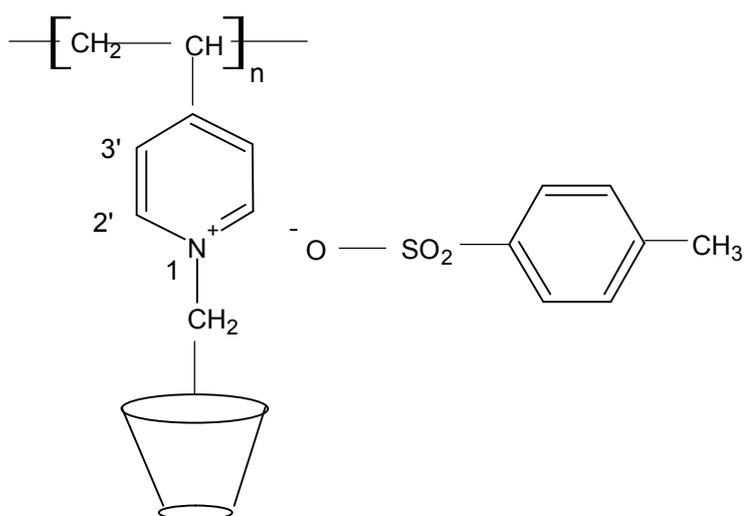


Tableau III.14 : Attributions des pics caractéristiques de la résine P4VP- β -CDOTs

δ (ppm) multiplicité	attributions
Entre 1 et 2 massif	$-(\text{--CH}_2\text{---CH--})-$
Entre 3 et 4 massif	$\text{H}_2', \text{H}_4', \text{H}_2, \text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_3, \text{H}_3', \text{H}_4, \text{H}_5'$ de la cyclodextrine
4,63	$\text{CH}_2\text{--N}$
4,89	H_1
6	H_3 aromatique du cycle non quaternisé
6,71	H_3' du cycle quaternisé
7,34	H_2 aromatique du cycle non quaternisé
8,23	H_2' du cycle quaternisé

Pour pouvoir attribuer les différents déplacements chimiques du copolymère on a fait une comparaison entre les spectres de la β -CDOTs et du P4VP vierge qui nous a servi pour l'interprétation.

Le massif situé entre 1 et 2ppm est attribué au radical $\text{--CH}_2\text{---CH--}$ du copolymère formé, entre 3 et 4ppm ce sont les protons de la β -CDOTs l'agent quaternisant qui sont déjà attribués dans le paragraphe 2.5.2

A 4,63ppm on observe un singulet qu'on attribue aux protons du CH_2 liés directement a l'atome de l'azote, a 4,89ppm c'est la zone des protons anomériques de la β -CDOTs, pour les protons benzéniques on a distingué quatre types ce qui est normale car durant le processus de Quaternisation il y'a des cycles qui sont accessible a l'agent quaternisant et par conséquent leur protons seront shiftés et d'autres cycles qui ne sont pas concernés par la quaternisation.

III.2.2.2 Analyse thermogravimétrique

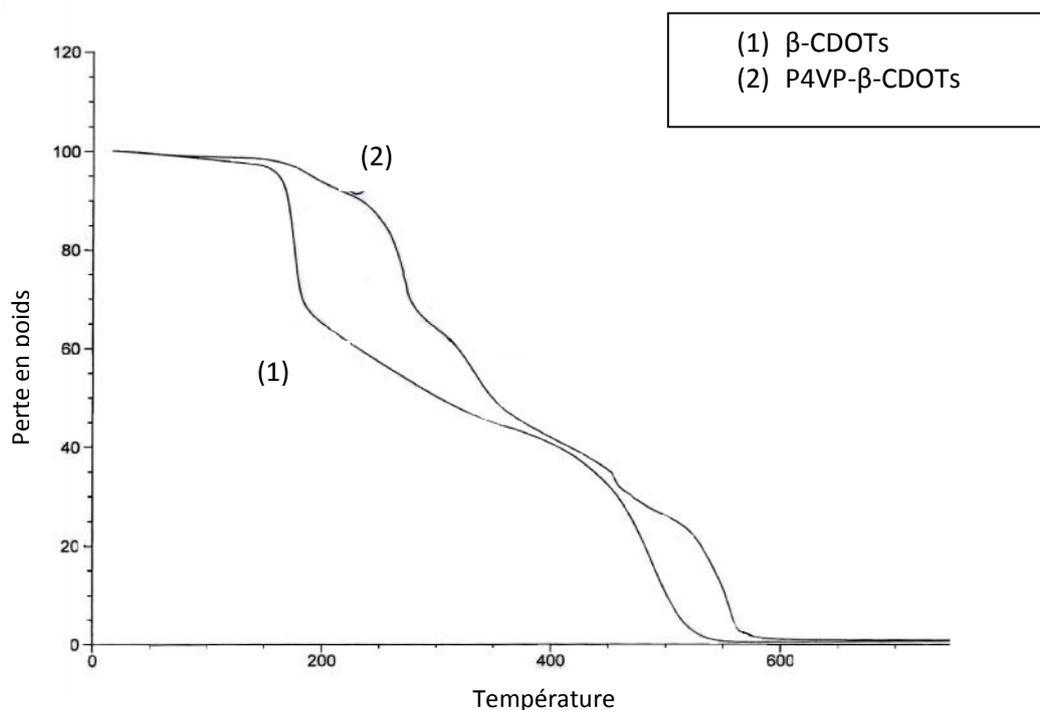


Figure III.39: Superposition des thermogrammes de la P4VP-β-CDOTs et de la β-CDOTs

Par thermogravimétrie on peut doser la quantité de β-CDOTs fixée sur le polymère P4VP et sur les supports BC-P4VP-βCDOTs.

Sur le thermogramme de P4VP- β-CDOTs on peut doser la quantité de β-CDOTs fixée sur le polymère la P4VP se décompose à 350°C.

La P4VP-βCDOTs renferme d'après le thermogramme environ 43% de β-CDOTs ceci est calculée à partir de la différence de perte en masse entre 160°C et 350°C.

On peut calculer le pourcentage de P4VP, P4VP-βCDOTs fixé sur la bentonite. Le thermogramme de la bentoniteP4VP-βCDOTs on peut lire le pourcentage de β-CDOTs qui s'est fixée sur l'argile. Le support argileux renferme 13,5% de P4VP-βCDOTs

Références bibliographiques

- [1] F. Cramer, G. Mackensen, K. Kense, *Chem. Ber.*, **(1969)**, 102, p 494-510.
- [2] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *Carbohydr. Res.*, **(1989)**, 187, p 203-221.
- [3] J. Pitha, C. T. Rao, *Carbohydr. Res.* **(1991)**, 220, p 209-213.
- [4] J. Pitha, C. T. Rao, L. Lindberg, B. Lindberg, *Carbohydr. Res.*, **(1992)**, 223, p 99-107.
- [5] J. Pitha, C. T. Rao, B. Lindberg, P. Seffers, *Carbohydr. Res.* **(1990)** 200, p 429-435.
- [6] H. Cousin, P. Cardinael, H. Oulyadi, X. Pannecoucke, J. C. Combret, *Tetrahedron: Asymmetry*, **(2001)**, 12, p 81-88.
- [7] K. Fujita, S. Nagamura, T. Imoto, *Tetrahedron Lett.* **(1984)**, 25, p 5673-5676.
- [8] V. T. D'Souza, S. Tian, H. Zhu, P. Forgo, *J. Org. Chem.* **(2000)**, 65, p 2624-2630.
- [9] Manuel Tharin : « *Synthèse de polyéthers linéaires et cycliques substitués par des cyclodextrines. Applications en chromatographie gazeuse et électrophorèse capillaire* »
Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel
- [10] J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. Macnicol, F. Vögtle 'Comprehensive Supramolecular Chemistry Vol.3 : Cyclodextrins', Pergamon; Exeter, 1996.
- [11] V. T. D'Souza, A. R. Khan, P. Forgo, J. Stine, *Chem. Rev.* Vol 98, P. 1977-1996. 1998.
- [12] C. J. Easton, S. F. Lincoln, Imperial College Press, Singapore, **(1999)**.
- [13] A.R. Khan, P. Forgo, K.J. Stine, V. D'Souza, *Chem. Rev.* **(1998)**, 98, p 1977
- [14] F. Cramer, G. Mackensen, K. Kense, *Chem. Ber.* **(1969)**, 102, p 494.
- [15] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *J. Carbohydr. Chem.* **(1988)**, 7, p 293.
- [16] D. Rong, V.T. D'Souza, *Tetrahedron Lett.* **(1990)**, 31, p 4275.
- [17] K.A. Martin, A.W. Czarnik, *Tetrahedron Lett.* **(1994)**, 35, p 6781.
- [18] K. Takahashi, K. Hattori, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **(1984)**, 25, 3331.
- [19] Thi Ngoc Trang Phan, Maryse Bacquet, Michel Morcellet, The removal of organic pollutants from water using new silica-supported β -cyclodextrin derivatives, *Reactive and functional polymers*, **(2002)**, 52, p 117-125.
- [20] Ahmed A. Abdala, Alan E. Tonelli, and Saad A. Khan, *Modulation of Hydrophobic Interactions in Associative Polymers Using Inclusion Compounds and Surfactants.* **(2003)**.
- [21] G Crini, G Torri, M Guerrini, B Martel, Y Lekchiri, M Morcellet, Linear Cyclodextrin-Poly(Vinylamine): Synthesis And Nmr Characterization, *European Polymer Journal*, **(1997)** 33, p 1143-1151.

Chapitre IV

**Enrobage de la bentonite par le
copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-
monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))**

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

IV.1 Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

Différentes études ont été menées avec des supports tels que des surfaces métalliques [1], des polymères [2] ou des supports inorganiques [3-9], mais on constate que la modification d'adsorbants classiques, tels que des charbons actifs reste moins étudiée. Parmi les supports inorganiques, la bentonite est la plus fréquemment utilisée et représente un bon exemple des techniques mises au point.

L'un des objectifs de ce travail est d'améliorer les capacités de rétention des supports solides vis-à-vis d'un polluant organique. Le moyen adopté pour aboutir à cet adsorbant solide modifié est la fixation en surface de polymères sur la matrice solide. Cependant le support solide de base doit présenter certaines caractéristiques tels que:

- Posséder des groupements fonctionnels permettant une modification chimique du support solide par adsorption de polymère à sa surface.
- Une faible solubilité dans les solvants.
- Un faible gonflement en solution.
- Une bonne résistance mécanique du support afin qu'il conserve ses caractéristiques physicochimiques.

Différents supports solides sont disponibles dont les plus courants sont la bentonite qui a été déjà discutée en détail dans le chapitre III, les zéolithes, les oxydes d'aluminium. Le choix de la bentonite dans cette étude a aussi été guidé de par son abondance et son faible coût.

L'utilisation de la bentonite à l'état brut en vue de la dépollution des eaux usées chargées de polluants organique, a montré beaucoup de limites en ne donnant pratiquement aucun résultat, de par le très faible pouvoir de rétention envers ces espèces. Cependant, comme mentionné dans le chapitre précédent, la présence des motifs cyclodextrines permet de modifier aisément la surface afin d'améliorer son pouvoir de rétention.

IV.1.1 Méthodes de modification des phyllosilicates

Il est essentiel qu'il y ait compatibilité entre le polymère et l'argile pour obtenir des matériaux nanocomposites bien dispersés. Cependant, la nature hydrophile de l'argile empêche sa dispersion homogène dans la matrice organique. Deux possibilités sont envisageables pour surmonter ce problème :

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

1) créer des groupes polaires sur les chaînes polymère : par exemple, les groupes polaires oxazoline dans un copolymère styrène – méthyl vinyl oxazoline [10] conduit à une compatibilisation matrice polymère argile.

2) rendre organophile la surface de la galerie de l'argile avant son introduction dans une matrice polymère. La modification a lieu essentiellement dans la galerie interfoliaire et dans une moindre mesure sur la surface externe des feuillets [11].

Deux principaux procédés sont retenus pour modifier les silicates lamellaires par cette voie :

- L'échange cationique des ions présents (sodium ou calcium) dans l'espace interfoliaire avec des cations organiques connus, le plus souvent des sels d'ammonium quaternaires ou de phosphore.

- Le greffage d'organosilanes sur les bords des feuillets (présence de groupes silanol)

D'autres modifications originales sont possibles comme l'utilisation d'ionomères ou de copolymères à blocs.

IV.1.1.1 L'échange cationique

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio-actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge [12].

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée [13] mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent. La substitution est réalisée en milieu aqueux, car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkylammonium au sein des galeries interfoliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkylammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile. De plus, leur intercalation dans les galeries augmente la distance interfoliaire, ce qui facilite l'introduction de monomères ou de polymère fondu entre les feuillets [14].

a. Influence de la structure hôte

La quantité d'ions modifiants adsorbée à la surface des feuillets dépend du nombre de sites accessibles, donc de la CEC et de la structure du minéral argileux. Ainsi, lors d'un

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

échange cationique, la quantité d'ions adsorbée augmente avec la densité de charges de l'argile. Cependant dans le cas des micas, cette quantité adsorbée reste faible malgré une plus forte densité surfacique de charges.

Ceci est dû aux fortes interactions entre feuillets, dues à la localisation des substitutions isomorphes dans la couche tétraédrique. Ce phénomène empêche l'hydratation des cations, l'ouverture des galeries interfoliaires, et donc l'aptitude à l'échange cationique des micas [15]. Dans le cas des vermiculites, les cations compensateurs peuvent être hydratés, car la densité de charges est moins importante que dans le cas des micas. Cependant la CEC des vermiculites est très élevée (environ 200 meq/100g) et un échange cationique trop important peut également être contraignant pour la réalisation de nanocomposites. En effet, la diffusion de monomères dans les galeries peut être limitée par un encombrement stérique trop important [16]. Les substitutions isomorphes de la montmorillonite se situent dans les couches octaédriques. Les interactions électrostatiques avec les cations compensateurs sont donc atténuées par la couche tétraédrique. Elle présente le compromis le plus intéressant entre une CEC suffisamment importante pour permettre une modification organophile de qualité sans encombrer stériquement les galeries interfoliaires, et suffisamment faible pour permettre la séparation des feuillets en milieu aqueux. C'est pour cette raison que la montmorillonite est le phyllosilicate de prédilection pour la réalisation de nanocomposites polymère/argile. L'hectorite possède la même prédisposition que la montmorillonite à l'échange cationique mais son facteur de forme plus faible fait que son utilisation dans les matrices polymères est moins fréquente.

b. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galeries et sont moins facilement échangeables. Plus le cation est mobile et facilement hydratable, plus l'échange est facilité. Ainsi, les cations de type K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances interfoliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique.

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mc Atee [17].

Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il reste limité à 70 ou 80 % avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $\text{Cs}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

c. Influence du type d'ion alkylammonium

Le type d'ion alkylammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée, la taille et la forme de la tête polaire, ainsi que les groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de l'échange.

L'augmentation de l'espace interfoliaire, et donc l'amélioration de la dispersion dans un polymère et des propriétés du matériau final, sont liées à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium [18-20]. Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals. Cependant, d'après Grim *et al.* [21], Jordan [22] et Cowan *et al.* [23], l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany [24], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées. Enfin, l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique pour un même pourcentage molaire initial. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après Rowland et Weiss [25]. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte.

De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee [17] ont montré que les ions issus

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygène de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile. On l'utilise, comme nous l'avons déjà vu, pour des mesures de surface spécifique mais également comme agent d'intercalation en vue de l'incorporation dans des nanocomposites (Planomers commercialisés par TNO Materials, Eindhoven, Pays Bas).

Le choix des groupements organiques portés par la chaîne carbonée de l'ion est également crucial en vue de l'incorporation de l'argile organophile dans une matrice polymère. On peut ainsi créer des interphases argile/polymère aux propriétés différentes, selon le choix de ces groupements :

- Dans le cas d'un alkylammonium simple à chaîne carbonée non réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison ionique avec le feuillet et interagit avec la matrice par des liaisons de type Van der Waals. On veillera dans le choix de l'ion alkylammonium, à ce que les groupements organiques de la chaîne carbonée favorisent la compatibilité de l'argile avec les monomères que l'on souhaite introduire dans les galeries interfoliaires [12, 26-28].
- Dans le cas d'un ion alkylammonium possédant une fonction réactive, l'ion modifiant peut établir une liaison covalente avec la matrice. On utilise ce procédé pour initier la réaction de polymérisation au sein de l'espace interfoliaire (fonction styrène réactive lors de la polymérisation du polystyrène [29-30] ou méthacrylate pour celle du PMMA [31] par exemple). On peut également utiliser ce procédé pour coupler la charge à la matrice lors de la polymérisation au sein des galeries d'un réseau en choisissant pour l'ion modifiant une fonction réactive vis à vis de l'un des monomères du réseau [32,33].

d. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [14, 34]. Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant de la concentration initiale en alkylammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals et suivent des lois d'adsorption classiques. Lagaly [14] décrit les conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche (**Figure IV.40a**), en bicouche (**Figure IV.40b**), suivant un arrangement pseudotrimoléculaire (**Figure IV.40c**) ou de type paraffinique (**Figure IV.40d**).

On parle de monocouche interdigitée lorsque les ions adsorbés à la surface d'un feuillet couvrent moins de la moitié de la surface de celui-ci. Dans ce cas, les ions substitués de deux feuillets adjacents se situent dans le même plan et se confondent en une monocouche organique. Cette structure est caractérisée par une distance interfoliaire d'environ 14 Angströms et est observée pour des ions modifiants dont la chaîne carbonée possède moins de dix groupements méthylène. Lorsque la surface couverte par les ions est supérieure à la moitié de la surface du feuillet, les ions alkylammonium de deux feuillets en vis à vis s'organisent en bicouche. La distance interfoliaire est alors d'environ 18 Angströms. Cet incrément de 0,4 nm correspond à "l'épaisseur" des groupements méthylène de la chaîne alkyle. Si les ions alkylammonium substitués possèdent de longues chaînes carbonées, pour des raisons d'encombrement stérique, ces chaînes s'organisent dans un arrangement pseudotrimoléculaire. La distance interfoliaire est dans ce cas d'environ 22 Angströms. Enfin, on parle d'arrangement de type paraffinique lorsque la quantité d'ions adsorbés est importante et que l'encombrement stérique (lié à la longueur de la chaîne et à la présence de groupements ou de molécules interagissant avec la surface du feuillet) entraîne un redressement des chaînes carbonées. La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi-, ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

alkylammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

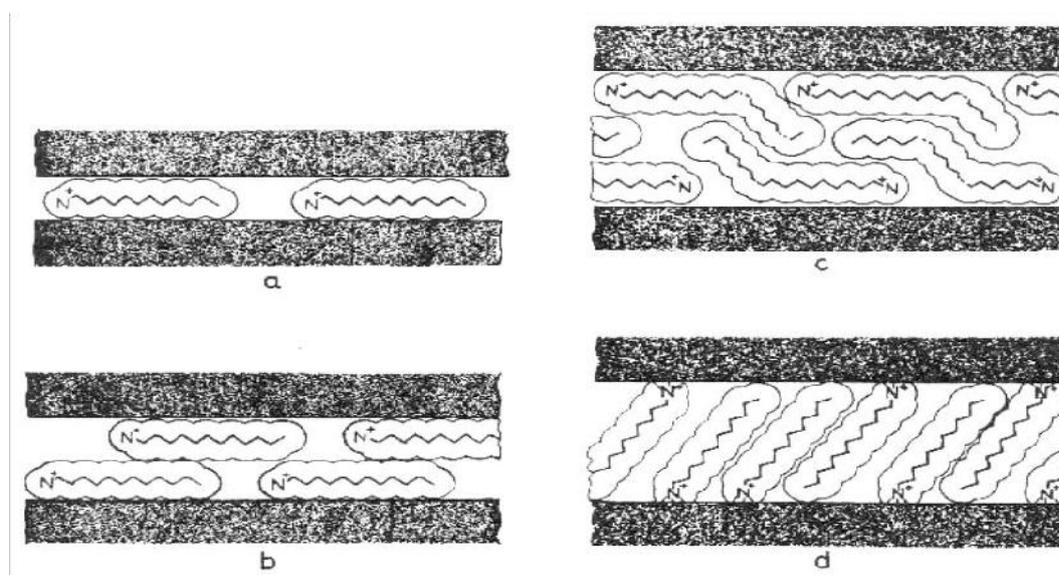


Figure IV.40 : Représentation des différentes conformations des ions alkylammonium au sein de la galerie interfoliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudotrimoléculaire et d) arrangement paraffinique, d'après Lagaly [14]

Ainsi, Gherardi [35] décrit l'organisation d'ions alkylammonium (dont les chaînes carbonées possèdent plus de douze groupements méthylène) dans le cadre d'adsorptions supérieures à la CEC et ses conséquences sur l'organisation multi-échelle des montmorillonites en solution aqueuse. Elle constate que si la concentration initiale en ions est égale à la CEC de la montmorillonite, l'argile est totalement hydrophobe et flocule du fait des interactions entre chaînes carbonées. Les particules primaires sont alors composées de 7 à 8 feuillets. En revanche, lorsque la concentration est supérieure à la CEC de la montmorillonite (jusqu'à 1,5 fois la CEC), un réarrangement se produit dans les galeries conduisant à une organisation paraffinique qui donne une structure plus aérée. Les distances interfoliaires augmentent jusqu'à 20 Angströms. Les particules primaires sont composées d'un nombre plus réduit de feuillets (4 à 5). De plus, avec un tel excès d'ions, une deuxième couche vient s'adsorber sur les surfaces extérieures des particules par des liaisons de Van der Waals [36-38]. Cette couche d'ions recombines à leur contre ion peut rendre un caractère hydrophile ou polaire à la surface des particules de montmorillonite et faciliter leur redispersion dans l'eau.

Enfin, pour des concentrations initiales en ions allant de 1.5 à 2 fois la CEC, la surface externe des agrégats est totalement recouverte par la seconde couche adsorbée et on constate une distribution des distances interfoliaires bimodale, centrée sur deux valeurs : 20 et 35

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

Angströms. La montmorillonite est alors quasiment délaminée (3 feuillets par particule). Ce résultat indique une réorganisation partielle des ions au sein des galeries entraînant une structure interstratifiée. Cependant, les points de connexion interparticulaires et interagrégats sont persistants, c'est pourquoi les montmorillonites ainsi modifiées ne se dispersent pas dans l'eau [35].

Les interprétations et les propositions de conformations des chaînes faites par Lagaly utilisent uniquement des mesures de diffraction des rayons X et se basent sur l'hypothèse du cas idéal d'un arrangement des carbones de la chaîne alkyle en conformation trans. Vaia *et al.* [39] ont démontré en mesurant par spectrométrie infra-rouge les variations des longueurs d'ondes associées aux vibrations des groupements méthylène, que cette hypothèse n'était pas vérifiée. Ils relient la quantité de carbones en conformation gauche à l'état plus ou moins ordonné des chaînes alkyle au sein des galeries. Ainsi, les chaînes alkyles peuvent se trouver dans des états liquide, liquide cristal ou solide en fonction de la densité d'ions modifiants dans les galeries, de leur longueur de chaîne et de la température. Ils précisent que différents états peuvent conduire à des distances interfoliaires identiques, c'est pourquoi selon eux la déduction d'une structure de galeries à partir de la seule mesure de la distance interfoliaire est abusive.

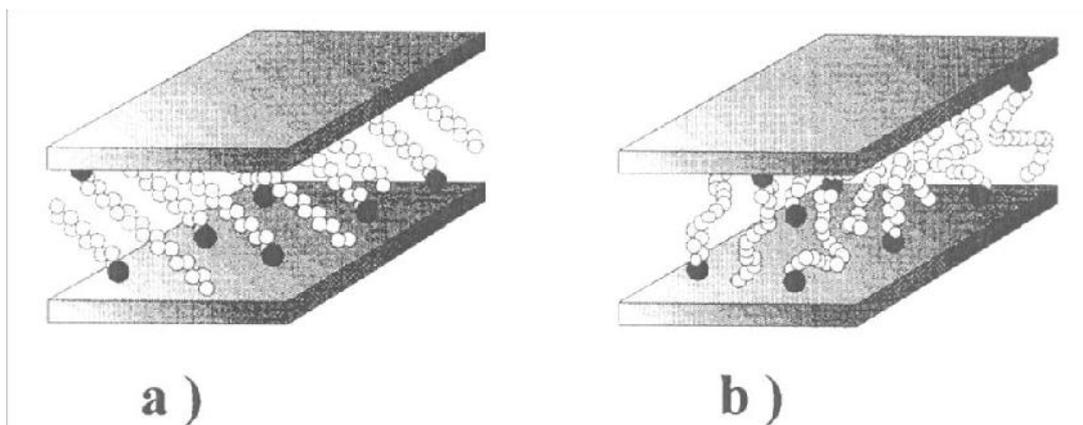


Figure IV.41 : Différentes organisations des chaînes alkyle des ions modifiants au sein des galeries interfoliaires conduisant à la même distance interfoliaire : (a) les carbones sont tous en conformation trans, (b) les carbones présentent de nombreuses conformations gauche.

D'après Vaia *et al.* [41]

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par Lagaly dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett *et al.* [34] ont montré

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

que les chaînes alkylammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance interfoliaire augmente, afin obtenir une structure plus stable énergétiquement.

Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudotrimoléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie. Pospisil *et al.* [40] ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement. Enrobage de la bentonite par la résine même si l'état des chaînes alkyles dans les galeries interfoliaires est toujours sujet à de nombreuses recherches, il est communément admis que l'obtention, après l'échange cationique, d'une montmorillonite possédant une distance interfoliaire et un taux d'ions modifiants élevés va favoriser sa dispersion en milieu organique et sa capacité à être exfoliée par un polymère.

IV.1.1.2 Greffage d'organosilanes

Certains travaux réalisent la modification de silicates lamellaires par des organosilanes [41-46]. Toutefois, ce greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques comme la montmorillonite. L'enjeu d'une telle modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilane et la charge. En effet, après hydrolyse, des organosilanes peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements hydroxyle (silanols) les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Lorsque l'organosilane ne possède qu'une chaîne carbonée sans groupement réactif, des liaisons de type Van der Waals avec la matrice polymère seront créées avec une éventuelle interdiffusion de cette chaîne alkyle de l'organosilane avec les chaînes macromoléculaires de la matrice.

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

En revanche, lorsque l'organosilane présente un groupement fonctionnel susceptible de réagir avec la matrice (ou avec ses monomères), il peut assurer un couplage covalent entre le silicate et le polymère à l'interface. Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface par un traitement acide ou par hydrolyse est une étape nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée [47,54].

La caractérisation de l'efficacité du greffage est généralement effectuée par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire du silicium ou par mesure de l'énergie de surface. Cependant, ces techniques ne permettent pas de savoir si le greffage s'est produit à l'intérieur ou à l'extérieur des galeries interfoliaires. En effet, l'accessibilité des groupements hydroxyle au sein des galeries et la possibilité de les faire réagir avec des organosilanes n'a pas encore été clairement prouvée [48].

IV.1.2 Utilisation de polymères polaires ou d'ionomères

Le principe de ces deux types de modification est le même. Il consiste à utiliser des interactions attractives entre le phyllosilicate et le polymère sans utiliser d'ions modifiants. Ces méthodes n'ont néanmoins été que peu développées dans la littérature en vue d'une introduction dans un autre polymère.

L'introduction d'un polymère polaire au sein des galeries de montmorillonite pourrait faciliter par la suite l'introduction d'un autre polymère avec lequel il serait miscible. Nous allons prendre l'exemple du Poly(oxyde d'éthylène) (ou PEO) mais d'autres polymères polaires ont été utilisés comme les poly(vinylpyrrolidone) (ou PVP), poly(alcool de vinyle) (ou PVA), polyacrylamide ou polylactide [49]. Le PEO, polymère fortement polaire, et hydrophile, s'adsorbe spontanément à la surface des feuillets en solution [50] comme à l'état fondu [51].

L'adsorption en solution est régie par le gain d'entropie, lié à la désorption des molécules d'eau, et est favorisée par une augmentation de la masse molaire du polymère [15,52]. Les chaînes polymères se trouvent généralement en conformation complètement étendue dans les galeries (en raison des interactions qu'elles développent avec la surface du feuillet) et non pas sous forme de pelote statistique. Toute adsorption supplémentaire se fait par le biais de liaisons hydrogène entre chaînes polymères [52]. Il est difficile d'en intercaler une grande quantité par cette méthode puisque la présence du polymère dans les galeries entraîne une contraction des doubles couches électriques et la floculation de la

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

montmorillonite. Les chaînes peuvent créer des contacts entre particules primaires entraînant l'agrégation des particules de montmorillonite [49]. Une autre voie est l'introduction du polymère à l'état fondu. Ainsi, Shen *et al.* [53] ont réussi à intercaler du PEO (masse moléculaire 400000 g.mol⁻¹) à l'état fondu et à obtenir les mêmes dimensions de galerie et conformations du polymère que par une intercalation en solution. Ils n'ont cependant pas réussi à insérer plus d'une chaîne de polymère entre les feuillets. Dans aucun de ces travaux, où l'intercalation de polymères polaires a été réalisée avec succès, les composites obtenus n'ont été ensuite dispersés dans une matrice polymère.

Les ionomères ont également été peu utilisés pour compatibiliser la montmorillonite. Néanmoins, on peut citer les travaux de Biasci *et al.* [31] qui ont fait polymériser des monomères méthylméthacrylate avec des sels d'ammonium quaternaires porteurs de fonctions acrylate. Cette réaction permet de synthétiser un poly(méthylméthacrylate) porteur de groupements ammonium et de l'introduire dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite gonflée par un mélange eau/acétonitrile. Elle a conduit à l'obtention de nanocomposites intercalés à partir d'une montmorillonite sodique. Le même principe a été utilisé par Hoffmann *et al.* [54] qui ont modifié une argile de synthèse par échange cationique avec du polystyrène fonctionnalisé ammonium. Cette charge organophile a ensuite été incorporée dans du polystyrène par intercalation directe de polymère fondu et a permis d'obtenir des nanocomposites exfoliés. Ces méthodes restent cependant marginales, car coûteuses et difficilement reproductibles à grande échelle, pour la compatibilisation des argiles en vue de leur introduction dans des polymères.

IV.1.3 Utilisation de copolymères à blocs

Il est possible, afin de compatibiliser la charge et la matrice, d'utiliser des copolymères à blocs comme l'ont fait Fischer *et al.* [55]. En effet, si ces copolymères possèdent à la fois une extrémité ou partie de chaîne "compatible" avec l'argile (PEO, Poly[acide méthacrylique], ou poly[2-vinylpyridine] par exemple) et un autre compatible avec la matrice, il est possible d'améliorer la dispersion des feuillets au sein de la matrice. Fischer *et al.* Procèdent à une pré-intercalation du copolymère à bloc dans la montmorillonite sodique, grâce aux interactions attractives entre le bloc polaire et la montmorillonite. En adaptant le bloc lipophile à la matrice, il est possible d'obtenir des nanocomposites exfoliés lorsque cette charge organophile est dispersée dans le polymère par mélangeage dans l'extrudeuse. L'obtention d'une morphologie exfoliée dépend des masses de chaque bloc. Un bloc polaire

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

court ($M_w=1000 \text{ g.mol}^{-1}$) combiné à un bloc lipophile plus long ($M_w =3000 \text{ g.mol}^{-1}$) permet d'obtenir de bons états de dispersion, sans utiliser d'ions alkylammonium. Cependant cette méthode de compatibilisation de l'argile avec la matrice reste très peu utilisée et relativement onéreuse.

Tous les moyens de compatibilisation présentés dans cette partie permettent une bonne dispersion de la montmorillonite au sein de la matrice. Notons encore que certains auteurs n'utilisent pas d'ions modifiants et se servent du pouvoir gonflant de la montmorillonite sodique dans l'eau pour réaliser de la polymérisation en émulsion. De tels essais ont été menés avec du PMMA [56], du polystyrène [57], de la polyaniline [58], mais ces différents essais n'ont conduit jusqu'à présent qu'à l'obtention de nanocomposites intercalés.

IV.2 Caractérisation de la terre décolorante

IV.2.1 Caractérisations physico-chimiques

Dans cette étude la bentonite utilisée est la terre décolorante (BC), pour bien définir le phénomène d'adsorption du polymère sur la terre décolorante, et celui de la rétention du polluant organique p-Nitrophénol par le système polymère-argile il est nécessaire de mettre en évidence les propriétés structurales et texturales de la terre décolorante. Pour cela la terre décolorante a été caractérisée par plusieurs techniques physico-chimiques à savoir la mesure de la composition chimique, la granulométrie la diffraction des rayons X, spectroscopie infra-rouge, mesure des surfaces spécifiques, thermogravimétrie, et microscopie électronique à balayage.

IV.2.1.1 Analyse de la composition chimique par fluorescence X

L'échantillon de la bentonite (BC) a été fourni par une entreprise locale connue sous le nom de l'ENOF. La bentonite (BC) est obtenue par traitement à l'acide sulfurique de la bentonite de forage qui est obtenu par traitement industrielle au carbonate de sodium de l'argile naturel provenant du gisement de Hammam Bouhrara-Maghnia-Algérie. Les différents éléments chimiques de la bentonite ont été transformés en oxydes. La composition chimique par fluorescence de rayons X (laboratoire central de l'ENOF) permet de déterminer les constituants de l'argile en oxyde dont les teneurs sont évalués en pourcentages massiques. Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique que l'argile présente une teneur élevée en SiO_2 à tendance aluminique. Les résultats sont donnés dans le **Tableau IV.15**. Ces résultats confirment que la bentonite utilisée est essentiellement constituée de montmorillonite, puisque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 4,52 elle appartient à la famille des

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

Phyllosilicates. Ces résultats sont en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5.5. [59].

Tableau IV.15 : Analyse chimique de la terre décolorante utilisée (% en poids)

Constituant	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF	SiO ₂ / Al ₂ O ₃
% (w/w)	65,4	14,46	1,19	1,93	2,03	2,15	0,08	0,11	12,1	4,52

PF : perte au feu

Ce traitement préliminaire permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (< 2 μm), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique [60]

VI.2.1.2 DIFFRACTION DES RAYONS X

Des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées dans notre laboratoire pour la bentonite acide activée (TD). [61]

Nous obtenons le spectre suivant présenté sur la **Figure IV.42**.

L'intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan d₍₀₀₁₎ du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire. Les distances mesurées peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux.

Dans une seconde étape l'interprétation qualitative et quantitative du diagramme de DRX permet d'identifier la composition minéralogique par comparaison avec les données disponibles dans la littérature [62,63]

. La valeur de la distance d₀₀₁ de la terre décolorante est mentionnée dans le **Tableau IV.16**.

Tableau IV.16 : Distance interfoliaire de l'argile (terre décolorante).

Type d'argile	d ₀₀₁ (Å)
Terre décolorante (TD)	12.62

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

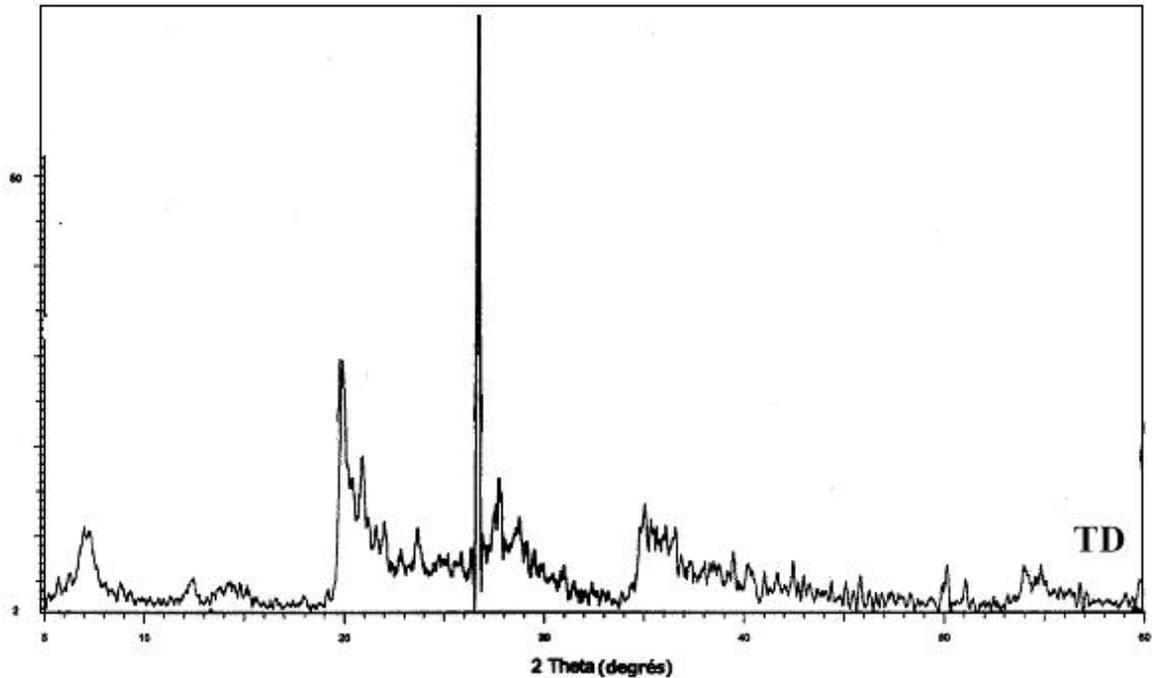


Figure VI.42 : Diffractogrammes de la terre décolorante (TD).

Sur le **Tableau IV.17** on peut lire les attributions des différents pics obtenus sur le diffractogramme de la terre décolorante (TD).

Tableau IV.17 : Distances inter réticulaires des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans la terre décolorante (TD).

Minéraux argileux	Terre décolorante (TD) d (Å)
Montmorillonite	4.47, 3.76, 3.44
Illite	2.56, 1.69
Quartz	4.23, 3.34, 3.2, 2.45
Feldspath	6.50
Dolomite	4.03, 2.88

D'après les valeurs de la distance inter-réticulaire ou inter-foliaire, on peut conclure que :

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

- La bentonite renferme dans sa structure la montmorillonite comme constituant principal. Ce spectre indique aussi la présence de quartz, de calcite, de feldspath et de dolomite.

- La bentonite activée (TD) présente d'une manière générale le même diffractogramme que la bentonite naturelle (BF), ce qui montre que notre argile a conservé sa structure après activation acide. Ces mêmes observations ont été faites par [64] Krishna et al. (2007)

Remarque : l'attribution des distances inter réticulaires à la phase correspondante est basée sur des cartes originales des groupes de minéraux argileux.

IV.2.1.3 ANALYSE INFRA-ROUGE

Nous reproduisons par la **Figure IV.43** le spectre IRTF de la terre décolorante.

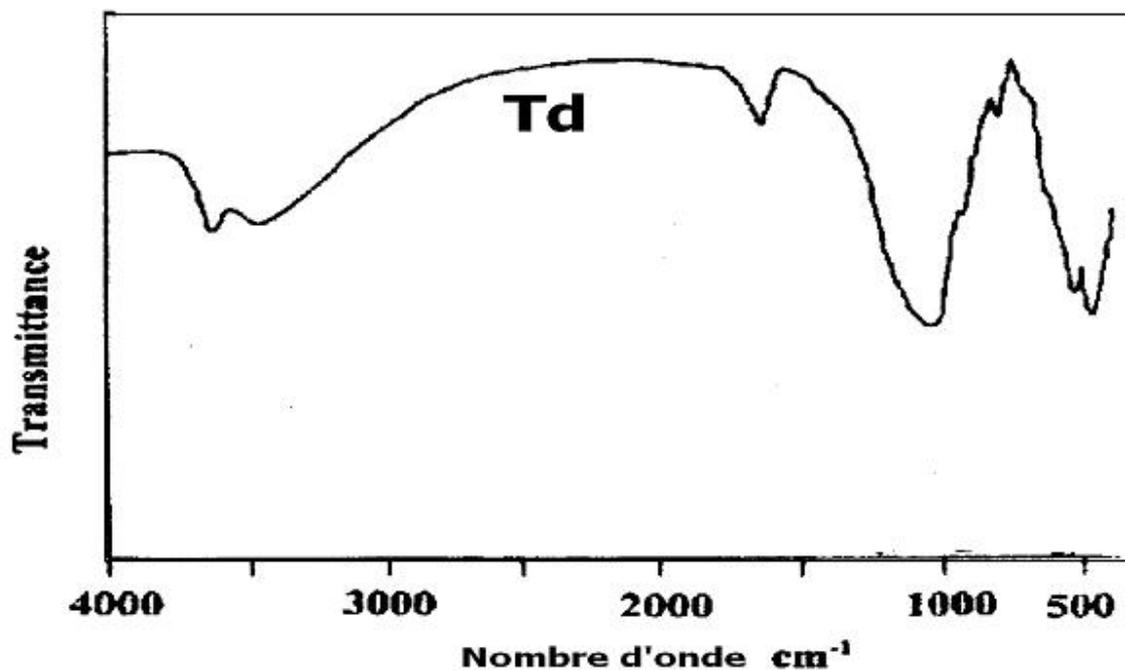


Figure VI.43 : Spectres infra rouge de l'argile utilisée.

L'examen des spectres enregistrés entre 4000 et 400cm⁻¹ fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

Groupements OH :

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- La bande située à 3425 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de OH de l'eau (OH impliqués dans une liaison hydrogène).
- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3630 et 3425 cm^{-1} caractérise la montmorillonite, et correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique.

(Type Al-OH-Al)

- la bande centrée vers 1635 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes :

- la bande intense située entre 900-1200 cm^{-1} et centrée vers 1043 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.
- une très faible bande à 796 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons Si-O du quartz

Notons que ces valeurs sont en bon accord avec les travaux déjà réalisés sur la terre décolorante. [65].

La mesure de la surface spécifique de la terre décolorante a été effectuée dans notre laboratoire [61]

La valeur de la surface mesurée présentée sur le **Tableau IV.18**.

Tableau IV.18 : Les surfaces spécifiques des argiles utilisées.

Type d'argile	Surface spécifique (m^2/g)
Terre décolorante (TD)	92

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que l'argile traitée à l'acide présente une surface spécifique plus grande que celle de la bentonite de forage qui est de 27.

VI.2.1.4 ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES

Le thermogramme de la terre décolorante (TD) est représenté sur la **Figure IV.44**. La terre décolorante a été préalablement séchée à 100°C pendant 48 heures avant l'analyse.

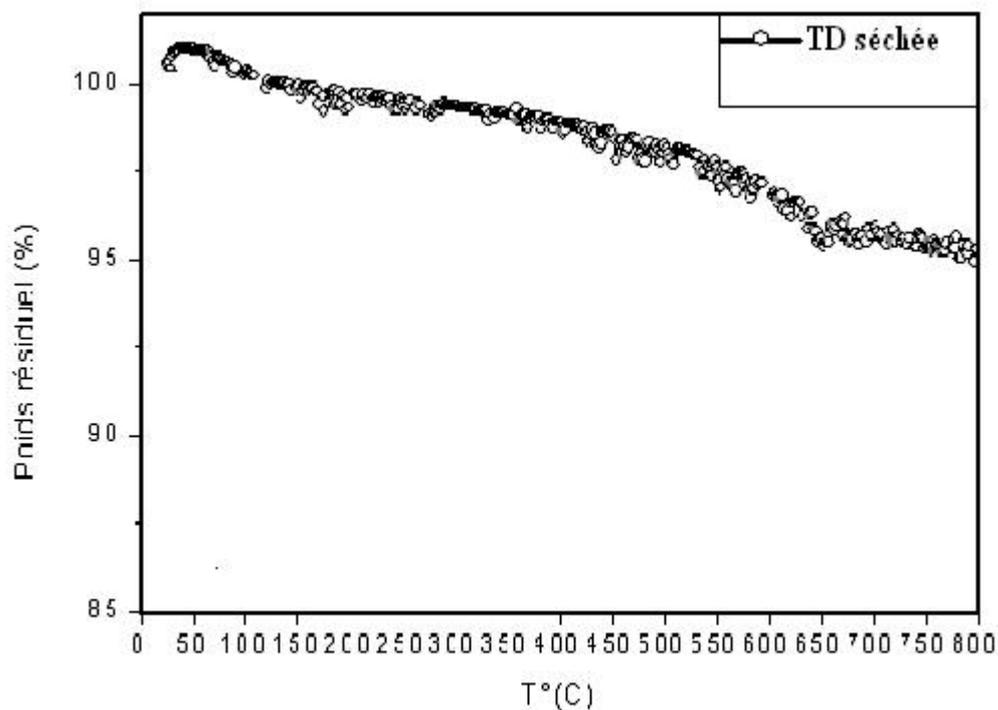


Figure IV.44 : Courbes thermogravimétriques de l'argile utilisée.

Une perte de masse est observée dans le domaine de 20 à 200°C. Cette perte est due essentiellement à l'évaporation d'eau contenue dans l'argile, que l'on qualifie d'hydratation. Il s'agit d'une eau physiquement adsorbée sur les surfaces externes des feuillets et dans les espaces inter-foliaires.

Une autre décomposition est aussi observée entre 380 et 650°C et correspond à la libération d'eau formée par la condensation des groupements silanol. Il s'agit de l'eau issue de la déshydroxylation des feuillets. [66].

Les pertes de masses sont données sur le **Tableau IV.19**.

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

Tableau IV.19 : Pourcentages de perte de masse de la terre décolorante (TD) préalablement séchée.

Echantillon	Perte de masse (%)		Perte de masse totale (%)
	entre 20 et 800°C	entre 300 et 800°C	entre 20 et 800°C
Terre décolorante (TD)	0.5	3.94	4.44

VI.2.1.5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Une analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de terre décolorante, montre la présence des éléments suivants : Al, Si, Mg, K, Ca, Fe, O, S.

On retrouve les résultats de l'analyse chimique. La différence réside dans le fait que l'analyse chimique considère les oxydes de ces métaux soit le, Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO et K_2O .

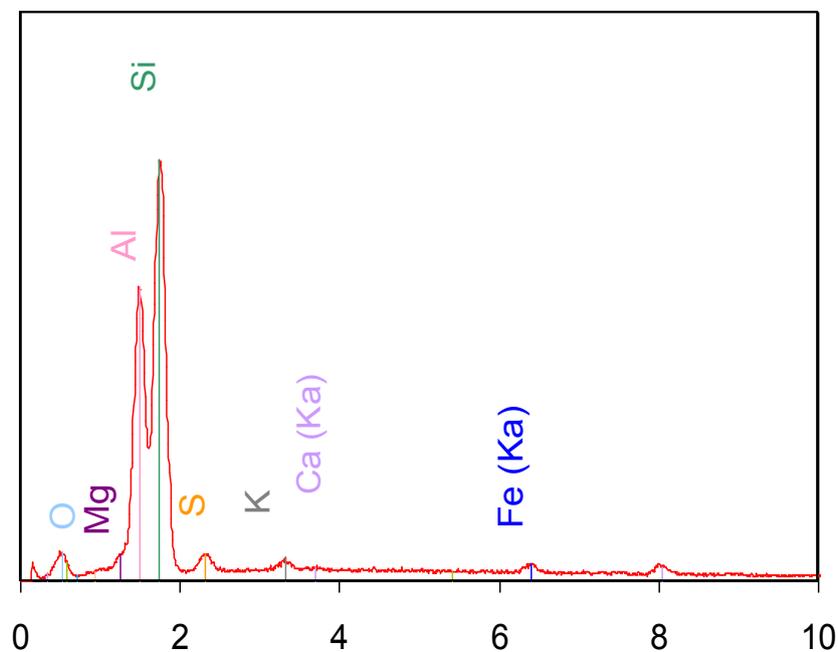


Figure I.V.45 : Analyse semi-quantitative par MEB d'un échantillon de terre décolorante.

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

Les **Figures 46a, 46b et 46c** montrent des images obtenues par microscopie électronique à balayage d'un échantillon de terre décolorante avec différents grossissements.

La terre décolorante se présente sous forme de particules de diamètres inférieurs à 100µm. Sur les images avec un grossissement de 2500 et 8000 fois, on peut observer la disposition sous forme de feuillets dans une particule.

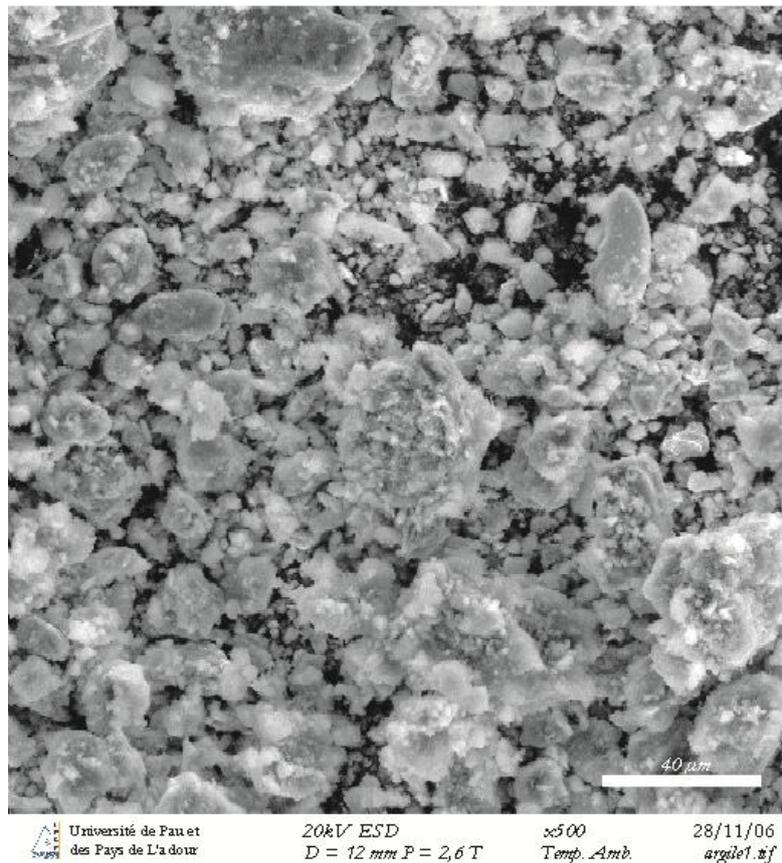


Figure IV.46a : Photographie générale d'un échantillon de terre décolorante (grossissement x500).

Chapitre IV : Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

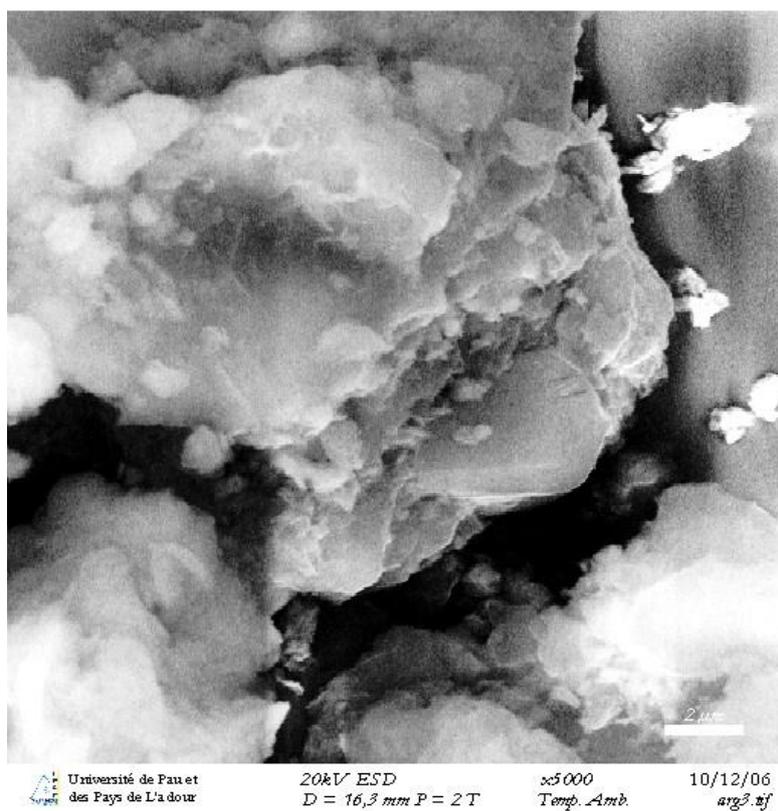


Figure IV.46b : Vue spécifique des agrégats de la terre décolorante grossissement (x2500).

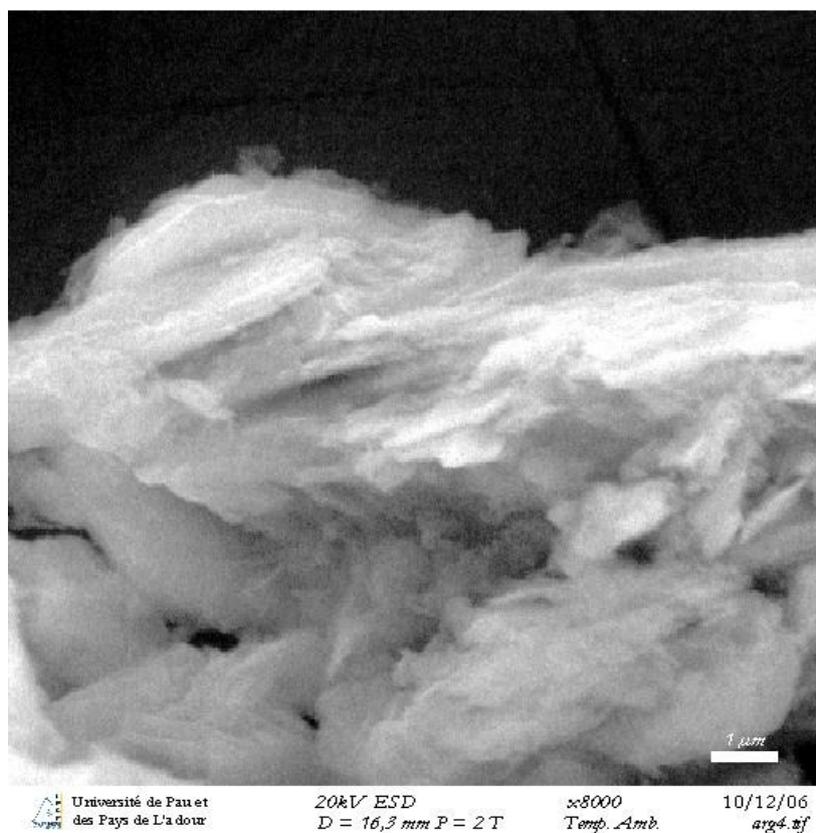


Figure IV.46c : Vue spécifique des agrégats de la terre décolorante grossissement (x8000).

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

IV.2.1 Processus d'enrobage

Prendre 2g de bentonite dans 20ml de DMF. Sous agitation barboter la solution avec de l'azote.

Dans un autre erlenmeyer dissoudre 0,2g de P4VP-β-CD dans 2,8ml de DMF.

Laisser sous agitation jusqu'à obtention d'une solution limpide.

Barboter toujours avec de l'azote et ajouter goutte à goutte cette dernière à la suspension de bentonite.

Barboter pendant 10mn avec de l'azote et laisser agiter pendant 24 heures.

Centrifuger la solution obtenue, décanter le surnageant et garder le précipité

IV.2.2 Résistance de la résine adsorbée aux agents acide, basique

- **Lavage acide** : Ajouter une solution de HCl 10% et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures, centrifuger la solution et laver à l'eau.
- **Lavage basique** : Ajouter une solution de NaOH (2N) et laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures. Centrifuger la solution et laver à l'eau.

Laisser sécher à l'étuve à 70°C. [67]

IV.2.3 Caractérisation de la bentonite enrobée

Le thermogramme de la bentonite vierge présente une légère modification suite à la perte correspondante aux molécules d'eau adsorbée à la surface de la bentonite, cette perte ne dépasse pas les 5% en poids initial.

L'analyse Thermogravimétrique permet la quantification de la quantité de P4VP immobilisée sur la bentonite.

Le P4VP pur se décompose au delà de 220°C. Une fois immobilisée sur la bentonite, la décomposition de P4VP commence à 340° seulement, indiquant une stabilisation de la chaîne de polymère. À partir de la perte de poids la quantité de P4VP immobilisée peut être déterminée.

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

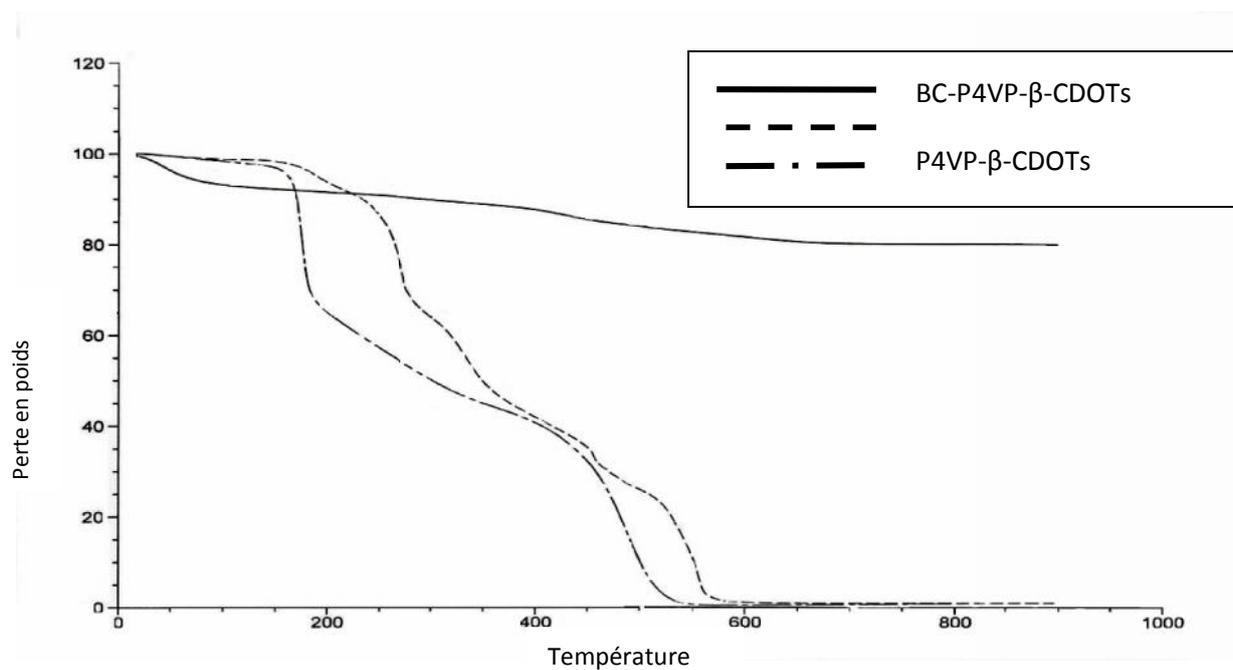


Figure IV.42: Superposition des trois thermogramme de la β -CDOTs, résine P4VP- β -CDOTs et supports BC- β -CDOTs

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

References bibliographiques

- [1] D. Velic, G. Köhler, *Chem. Phys. Lett.*, **(2003)**, 371, p 483.
- [2] I. Tabushi, N. Shimizu, K. Yamamura, *U.S. Patent 4169079*, **(1979)**.
- [3] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *J. Inclusion Phenom.* **(2000)**, 38, p 345.
- [4] T.N.T. Phan, M. Bacquet, M. Morcellet, *React. Funct. Polym.* **(2002)**, 52, p 117.
- [5] R. Hucq, L. Mercier, P.J. Kooyman, *Chem. Mater.*, **(2001)**, 13, p 4512.
- [6] C.C. Wang, C.I. Li, Y.H. Lin, L.K. Chau, *Appl. Spectrosc.*, **(2000)**, 54, p 15.
- [7] A. Ponchel, S. Abramson, J. Quartararo, D. Bormann, Y. Barbaux, E. Monflier, *Microporous Mesoporous Mater.*, **(2004)**, 75, p 261.
- [8] S.Touil, S. Tingry, J. Palmeri, S.Bouchtalla, A.Deratani, *Polymer*, **(2005)**, 46, p 9615.
- [9] V.N. Belyakov, L.A. Belyakova, A.M. Varvarin, O.V. Khora, S.L. Vasilyuk, K.A. Kazdobin, T.V. Maltesa, A.G. Kotvitsky, A.F. Danil de Namor, *J. Colloid. Interface Sci.*, **(2005)**, 285, p 18.
- [10] N. Hasegawa, H. Okamoto, M.Kawasumi et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **(1999)**, 74, p 3359-3364.
- [11] M. Alexandre, P. Dubois, *Mater. Sci. Eng. Reports.* **(2000)**, 28, p 1-63.
- [12] J. G. Doh, I. Cho, *Polym. Bull.* **(1998)**, 41, p 511-518.
- [13] C.A.Wilkie, J. Zhu, F. Uhl, *Polymer preprints.* **(2001)**, 42, p 392.
- [14] G. Lagaly, *Solid State Ionics.* **(1986)**, 22, p 43-51.
- [15] P.F. Luckham, S. Rossi, *Adv. Colloidi. Interf. Sci.* **(1999)**, 82, p 43-92.
- [16] T. Lan, P.D. Karivatna, Pinnavaia, *Chem. Mater.* **(1995)**, 7, p 2144-2150.
- [17] J.L. Mac Atee. *Am. Mineral.* 44, 1230-1236 (1959)
- [18] T.J. Pinnavaia, T. Lan, P.D. Karivatna, Z. Wang, H. Shi, *ACS Polymeric Materials: Science and Engineering.* **(1996)**, 74, p 117-118.
- [19] T. Lan, P.D. Karivatna, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **(1994)** 6, p 573-575.
- [20] C. Zilg, R. Muelhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.* **(1999)**, 200, p 661-670.
- [21] R. Grim, W.H. Allaway, F.L. Cuthbert, *J. Am. Ceram. Soc.* **(1947)**, 30, p 137-142.
- [22] J. W. Jordan, *Mineral. Mag. J. M. Soc.* **(1949)**, 28, p 598-605.
- [23] C.T. Cowan, D. White, *T. Faraday Soc.* **(1958)**, 54, p 691-697.
- [24] A. Patzko, I. Dekany, *Colloid Surface A.* **(1993)**, 71, p 299-307.
- [25] R.A. Rowland, E.J.Weiss, *Clay Clay Miner.* **(1963)**, 10, p 460-468.
- [26] R.A. Vaia, H. Ishii, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* **(1993)**, 5, p 1694-1696.
- [27] G. Chen, G.Yao, J. Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.* **(1999)**, 73, p 425-430.

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-o-monotosyl-6-desoxy- β -cyclodextrin))

- [28] M. Kawasumi, N.Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, *Macromolecules*. **(1997)**, 30, 6333-6338.
- [29] A. Akelah, A. Moet, *J. Mater. Sci.* **(1996)**, 31, p 3589-3596.
- [30] M. Laus, M. Camerani, M. Lelli, K. Sparnacci, F. Sandrolini, O. Francescangeli, *J. Mat. Sci.* **(1998)**, 33, p 2883-2888.
- [31] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, *Polymer*. **(1994)**, 35, p 3296-3304. [34]. P.B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* **(1994)**, 6, p 1719-1725.
- [32] C. Zilg, R. Thomann, R. Muelhaupt, J. Finter. *Adv. Mater.* **(1999)**, 11, p 49-52.
- [33] E. Hackett, E. Manias, E.P Giannelis, *J. Chem. Phys.* **(1998)**, 108, p 7410-7415.
- [34] B. Gherardi, Thèse de doctorat. Orléans **(1998)**.
- [35] G. Kahr, F.T. Madsen, *Appl. Clay Sci.* **(1995)**, 9, p 327-336.
- [36] H. Favre, G. Lagaly, *Clay Miner.* **(1991)**, 26, p 19-32.
- [37] W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.P. Pan, R.Vaia, D. Hunther, A. Singh, *Thermochim. Acta.* **(2001)**, p 339-350.
- [38] R.A. Vaia, R.K.Teukolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.***(1994)**, 6, p 1017-1022.
- [39] M. Pospisil, P. Capcova, Z. Weiss, Z. Malac, J. Simonik, *J. Colloidi. Interf. Sci.* **(2001)** 245, p 126-132.
- [40] N. Negrete- Herrero, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, s. Langmuir. **(2004)**, 20, p 1564-1571.
- [41] M. Park, I. K. Shim, E. Y Jung, *J. Phys. Chem. Solids*, **(2004)**, 65, p 499-501.
- [42] X. Kornmann, L.A. Berglund, J. Sterte, E.P. Giannelis, *Polym. Eng. Sci.***(1998)**, 38, p 1351-1358.
- [43] J.C. Dai, J.T. Huang, *Appl. Clay Sci.* **(1999)**, 15, p 51-65.
- [44] M. Ogawa, S. Okutomo, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.***(1998)**, 120, p 7361-7362
- [45] Y. Ke, J. Lu, X.Yi , J. Zhao , Z. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* **(2000)**, 78, p 808-815.
- [46] J. Duchet, J.F. Gerard, J.P. Chapel, B. Chabert, *J. Adhes. Sci. Technol.***(2000)**, 14, p 691-718.
- [47] H. He, J. Duchet, J. Galy. *J. Colloidi. Interf. Sci.* **(2005)**, 288, p 171-176.
- [48] G. Lagaly, *Appl. Clay Sci.* **(1999)**, 15, p 1-9.
- [49] N. Ogata, S. Kawakage, T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.* **(1997)**, 66, p 573-581.
- [50] S. Zhiqui Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, *Journal of Australian Ceramic Society.* **(1998)**, 34, p 1-6.
- [51] C. Breen, *Appl. Clay. Sci.* **(1999)**, 15, p 187-219.
- [52] Z. Shen, G.P. Simon, Y.B. Cheng, *Polymer.* 43, 4251-4260 (2002)

Chapitre IV :Enrobage de la bentonite par le copolymère poly(4-vinylpyridine-G-(6-*o*-monotosyl-6-desoxy-β-cyclodextrin))

- [53] B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Thomann, C. Friedrich, R. Muelhaupt, *Macromol. Rapid. Comm.* (2000), 21, p 57-64.
- [54] H.R. Fischer, L.H. Gielgens, T.P.M. Koster, *Acta. Polym.*(1999), 50, p 122-126.
- [55] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* (1996), 61, p 1117-1122.
- [56] M. W. Noh, D. C. Lee, *Polym. Bull.* (1999), p 619-626.
- [57] Q. Wu, Z. Xue, Z. Qi, F.Wang, *Polymer.* (2000), 41, p 2029-2032.
- [58] D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.* (1998), 68, 1997-2005.
- [59] Nevila Jozja , Patrick Baillif, Jean-Claude Touray, Charles-Henri Pons, Fabrice Muller, Carole Burgevin. Multiscale impacts of a (Mg,Ca)-Pb exchange on the permeability increase of a bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* (2003) 335, n° 9 p 729-73
- [60] O Bouras, T Chami, M Houari, H Khalaf, JC Bollinger, M Baudu Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite. *Environmental technology* (2003) 23, p 405-411.
- [61] Benabadji Kamel Ismet *these de doctorat a l'université de Tlemcen* (2009).
- [62] Davies, S.N. and R.C.M.De Wiest, *Hydrogeology. Edtion Wiley, New York* (1966).
- [63] Manceau, M., M. Schlegel, D. Chateigner, B. Lanson, C. Bartoli and W.P. Gates, "Synchrotron X-ray methods in clay science" *Clay Minerals.* (1999), 9, p 69-76.
- [64] Krishna Bhattacharyya, G. and S.S. Gupta, "Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II)from water on montmorillonite: Influence of acid activation" *J. Coll. Int. Science.* (2007), 310, p 411-424.
- [65] Cases, J.M., F. Villiéras and L. Michot, "Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides" *Geochemistry.* (2000), 331, p 763-773.
- [66] Souza Santos, P., *Cienciae Tecnologia de Argilas. Sao Paulo: Edgard Blucher;* (1992).
- [67]M.Bacquet, B.Martel, M.Morcellet, K.I.Benabadji, K.Medjahed
Adsorption of poly(4-vinylpyridine) onto bentonites.

Chapitre V

**Application des deux matériaux
copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -
CD à la rétention d'un polluant
organique aromatique le para-
Nitrophénol(p-NP)**

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux, etc.

Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels.

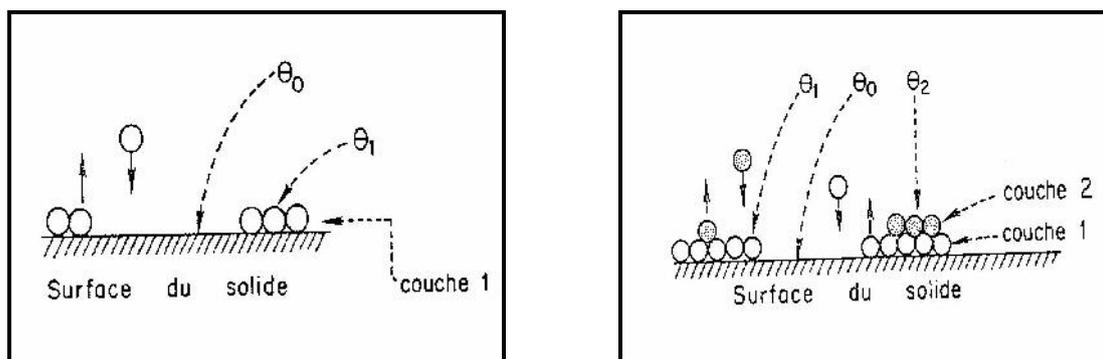
Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

V.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est définie comme un domaine à l'interphase. On considère une molécule de liquide ou gaz (adsorbat) attirée par une autre située dans un solide (adsorbant), ces deux molécules vont trouver une position énergétiquement plus favorable à l'interphase et ce phénomène est appelé :

« **Adsorption** ».

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)



Toute surface de solide ou liquide possède des forces d'attraction. Une molécule frappant une surface est attirée par celle-ci et trouve un site où sa position d'équilibre est à un minimum de potentiel d'énergie, appelé chaleur d'adsorption. La capacité d'adsorption d'un adsorbant vis à vis d'un corps déterminé dépend des paramètres suivants :

- La surface développée du matériau,
- La composition de la substance en solution,
- Des caractéristiques hydrodynamiques,
- L'énergie de liaison, qui dépend de l'affinité de la surface pour les substances choisies, cette dernière est souvent en fonction du pH.

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons chimiques ou physiques et on parle alors de *chimisorption* et *physisorption*.

V.1.1 Chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création d'une véritable liaison chimique entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être élevées et les énergies d'interactions sont élevées (de **40kJ** à **400kJ**). C'est le cas par exemple du charbon actif ou de l'alumine activée.

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- ✓ soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- ✓ soit une liaison covalente.

Dans des applications spécifiques, il est souvent intéressant d'obtenir ce type d'interactions. À cause de la formation d'un lien chimique entre la molécule d'adsorbât et un site spécifique sur la surface, l'adsorbât n'est plus libre de migrer sur la surface. Ceci permet de déterminer le nombre de sites actifs sur la surface d'un catalyseur uniquement en mesurant la quantité de gaz chimisorbé.

Le processus n'est pas toujours immédiat. La molécule peut être physisorbée, puis avec faible énergie, elle peut être chimisorbée. Il s'agit là d'une chimisorption activée.

V.1.2 Physisorption

Dans l'adsorption physique, les liaisons mises en jeu sont analogues aux liaisons intermoléculaires dans les liquides qui font intervenir des forces de Van Der Waals. La physisorption offre des caractéristiques tout à fait intéressantes pour déterminer la surface spécifique.

- La physisorption s'accompagne de faibles chaleurs d'adsorption sans changement violent ou structurel sur la surface (les énergies associées à ces liaisons de *Van Der Waals* sont relativement faibles, et ne dépassent guère 21K J/mol (5 Kcal/mol).
- Contrairement à la chimisorption, la physisorption peut conduire à une couverture de la surface par plus d'une couche. Donc les pores peuvent être remplis par l'adsorbât, ce qui permet la mesure du volume poreux.
- À haute température la physisorption n'a pas lieu (ou alors si peu) ce qui permet de préparer des surfaces suffisamment propres pour y faire des mesures précises.
- La physisorption est réversible ce qui permet d'étudier à la fois l'adsorption et la désorption.

Les molécules ainsi adsorbées ne sont pas limitées à des sites particuliers et sont libres de couvrir toute la surface. Pour cette raison, on peut calculer la surface plutôt que le nombre de sites.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.2 Les molécules Nitro-aromatiques

Les composés nitroaromatiques sont largement distribués dans l'environnement dû à leur utilisation étendue comme herbicides, fongicides, insecticides, explosifs, et précurseurs pour des colorants et des plastifiants.[1] Les nitro-aromatiques peuvent provoquer l'écotoxicité, mutagénicité, carcinogénèse, immunotoxicité, toxicité reproductrice et tumeurs de l'appareil urinaire. [2, 3]

Plusieurs nitroaromatiques sont bioactifs pour produire des carcinogènes et des promutagènes une fois métabolisé dans le foie et/ou dans l'intestin par la flore microbienne. [4] Habituellement, ils sont mal dégradés dans les systèmes de traitement biologiques conventionnels, mais peuvent l'être par adsorption sur le charbon actif. [5]

Parmi les mononitrophénols, le para-Nitrophénol (p-NP, aussi connu sous le nom de 4-nitrophénol ou 4-NP), est le plus commun et le plus important polluant de l'environnement (en termes de quantités construites).

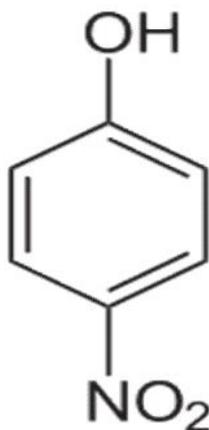
V.2.1 Les nitrophénols

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs. Ils peuvent être des intermédiaires environnementaux de transformation des herbicides phénoliques. L'exposition aux nitrophénols peut causer des effets néfastes aux algues et aux organismes aquatiques. La biodégradation de ces composés n'empêche pas leur accumulation dans le sol et les eaux souterraines pendant les mois d'hiver, qui peuvent endommager le développement des plantes pendant le printemps. Une voie alternative de transformation des nitrophénols dissouts dans les eaux de surface est représentée par les processus photochimiques, parmi eux la photolyse. [6]

V.2.2 Le para-nitrophénol

Le 4-Nitrophénol (4-NP) aussi appelé *p*-nitrophénol (p-NP) est un composé phénolique qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur le cycle benzylique. Sa formule moléculaire est $C_6H_5NO_3$.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)



Le 4-Nitrophénol est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparait sous forme de cristaux jaunes pâles.

Utilisation

Le 4-NP rentre dans la fabrication des teintures, des textiles comme Il sert de précurseur pour la synthèse de la phénétidine et de l'acétophénétidine, d'indicateur et de matière première pour les pesticides (comme le parathion et le méthyl -parathion). Il est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation des produits pharmaceutiques (exemple: paracétamol). Dans la synthèse de peptides, les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol peuvent servir d'activants.

Toxicité. Le p-NP peut atteindre l'être humain, comme produit hydrolytique, pendant la dégradation de plusieurs pesticides. [2]

Le 4-Nitrophénol, le phénol et l'aniline sont les polluants communs trouvés en particulier dans les effluents des pesticides, des produits pharmaceutiques, des substances pétrochimiques et d'autres industries. En raison de leur toxicité et leur réactivité, la présence des composés de phénol dans l'environnement a suscité une grande préoccupation.

Dans le sol, le destin des pesticides est régi par la conservation, la transformation, les procédés de transport, et l'interaction de ces processus. En raison de la contamination agricole et industrielle des eaux souterraines par les produits chimiques organiques, l'attention accrue a été prêtée à ces facteurs influençant la réactivité et la mobilité des composés organiques par des sols. [17,18]

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.3 Application à l'adsorption

V.3.1 Choix de la molécule organique étudiée

Nous avons examiné l'adsorption, sur les deux produits préparés, d'un micropolluant organique susceptible de polluer les eaux. L'adsorbats utilisé est un polluant défini comme prioritaire.

Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par son caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de son dosage dans l'eau et par sa grande solubilité dans l'eau.

Dans un premier temps, l'adsorption du composé organique de la famille des micropolluants va être examinée (paranitrophénol).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et/ou de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation étant en général supérieurs à 0,90.

Nous nous intéresserons à la fin de ce travail aux isothermes d'adsorption de p-NP.

Dans cette étude, la concentration initiale C_0 et la longueur d'onde de dosage en UV sont respectivement de 15ppm et de 317 nm

La formule chimique et les propriétés du paranitrophénol sont représentées dans le **Tableau V.20**.

Tableau V.20 : les principales caractéristiques du paranitrophénol.

Structure chimique	
Masse molaire (g/mol)	139
Aspect physique	Poudre cristalline brune
Densité (g/cm ³)	1,27
Température de fusion (C°)	113-114
pKa	6,9
Solvants	Eau, éther, alcools, chloroforme.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.3.2 Préparation des solutions de para-Nitrophénol (p-NP)

Les solutions du micropolluant organique utilisé sont préparées à des concentrations inférieures à sa solubilité qui est de l'ordre 12,4 g/L à 25°C dans des flacons teintés ou sombres. L'eau utilisée est une eau bidistillée.

V.4 Méthodes de dosage.

V.4.1 Spectroscopie UV-VISIBLE

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre SPECTRONIC UNICAM UV1. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues par balayage automatique du domaine spectral 200-400 nm ; des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés pour vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

V.4.2 Etalonnage des solutions

Nous avons utilisé la méthode classique qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée en para-Nitrophénol puis par dilutions successives, une série de solutions filles. Les lectures de la densité optique de ces solutions sont faites sur le spectromètre calibré au λ_{\max} du para-Nitrophénol.

Le volume de liquide prélevé doit être choisi de façon à ce que la concentration calculée coïncide avec les concentrations limites du domaine de la gamme étalon. Cette concentration calculée correspondra par la suite à la concentration diluée C à partir de la loi de Beer Lambert $D.O = \epsilon l.C$

La courbe d'étalonnage représentant la densité optique D.O en fonction de la concentration en produit sera établie.

V.4.3 Protocoles expérimentaux

La méthodologie suivie consiste à introduire une quantité précise des supports dans des flacons en verre rempli de 20 ml de solution aqueuse de para-Nitrophénol, de concentration initiale fixée C_i (ppm).

A cet effet, nous avons utilisé des flacons en verre fermés hermétiquement abandonnés sous agitation électromécanique.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Les concentrations relatives de para-Nitrophénol sont déterminées à des intervalles de temps réguliers, avec un temps de contact jusqu'à 6 heure d'agitation grâce à un spectrophotomètre UV.

Les concentrations en micropolluant, les masses des adsorbants et les flacons sont tous identiques et un tube témoin sans adsorbat a servi de référence. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis.

Les essais d'adsorption ont été réalisés, sauf indication contraire à $\text{pH} = 5 \pm 0,1$.

Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $q_e = f(t)$ montrent que l'équilibre est généralement atteint au bout d'une heure de contact **Figure V.44**

V.4.4 Protocole d'adsorption

L'adsorption est réalisée suivant le mode opératoire présenté ci-dessus.

- Solution de p-NP dans l'eau de concentration initiale $1,07 \cdot 10^{-4}$ mol/l soit 15ppm. Le pH de la solution a une valeur fixé égale à 5.
- Les temps de contact varient de 15 minutes à 6 heures.
- Les supports utilisés pour ces tests sont P4VP- β -CDOTs et la bentonite enrobée par la même résine (BC-P4VP- β -CDOTs)

V.4.5 Influence du pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. Le choix de la gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium (Prolabo) ou de l'acide chlorhydrique (Prolabo) et son évolution est contrôlée en fonction du temps.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée. Dans cette étude, nous nous limitons à examiner uniquement le phénomène en milieu acide $\text{pH}=5$.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.5 Cinétique d'adsorption

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide. Or l'interprétation dépend de la nature du système étudié. Une représentation simple peut se faire par trois systèmes modèles.

➤ Système 1

Il correspond à une suspension d'un matériau solide adsorbant non poreux dans une solution contenant un soluté. Si la solution est agitée mécaniquement, on peut admettre que les molécules de soluté se trouvent très rapidement au voisinage de la surface à proximité des sites d'adsorption. La vitesse de la réaction d'adsorption est déterminée par celle avec laquelle les molécules atteignent la surface par diffusion moléculaire à travers le film liquide qui entoure les particules. Dans ce cas, elle est probablement très grande, du moins pour une adsorption de type physique. Pour une adsorption de type chimique, l'existence d'une énergie d'activation peut être à l'origine de vitesse de réaction plus petite.

Dans ce système l'adsorption est très rapide et peut être considérée comme instantanée. Cette situation est rencontrée avec des suspensions de particules de kaolinite, d'oxydes métalliques bien cristallisés et de tout matériau non poreux qui ne possède que des surfaces externes.

➤ Système 2

Il représente aussi une suspension mais avec des particules poreuses. Même avec une agitation mécanique, les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. Les surfaces situées à la périphérie des particules le sont directement comme le cas du système 1, contrairement aux surfaces des parois des pores qui ne sont accessibles que par la diffusion des molécules. Dans ce cas, Il peut être constaté que la vitesse avec laquelle la concentration de la solution environnant les particules varie, dépend des vitesses de deux phénomènes : l'adsorption proprement dite et la diffusion dans les pores intra particulaires.

Cette situation assez fréquente est rencontrée avec les particules de minéraux argileux constituées de quasi cristaux et possédant des espaces inter foliaires accessibles, à tous les agrégats du sol, petits ou grands, mais aussi avec les particules organiques et en particulier les agrégats moléculaires de substances humiques.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

➤ Système 3

Ce modèle est un exemple des milieux poreux structurés où la situation est très complexe car il existe schématiquement deux phases liquides, l'une immobile dans les micropores et l'autre mobile dans les mésopores et macropores. La solution qui est au contact de la phase liquide immobile a une concentration qui est déterminée par le processus de convection -dispersion dans la phase mobile. Par conséquent, la vitesse d'adsorption sur les parois des micropores est déterminée, non seulement par la vitesse du phénomène d'adsorption mais aussi par la diffusion dans les micropores et par la convection -dispersion dans les méso et macropores. Il est donc difficile de déduire des informations sur les vitesses d'adsorption à partir des vitesses de variation de la concentration de la phase liquide mobile qui, seule, est accessible à la mesure.

V.5.1 Calcul des quantités adsorbées.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en μ moles, μ g ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \dots \dots \dots (1)$$

où les paramètres suivants représentent :

q_e : Quantité de polluant par unité de masse de support (en μ mol.g⁻¹, μ g.g⁻¹ ou mg.g⁻¹).

C_0 : Concentration initiale (μ mol.L⁻¹, μ g.L⁻¹ ou mg.L⁻¹)

C_e : Concentrations résiduelles à l'équilibre (μ mol.L⁻¹, μ g.L⁻¹ ou mg.L⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.5.2 Modélisation de l'adsorption

V.5.2.1 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 du solide. Elle se présente sous la forme

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

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

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \dots \dots \dots (3)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. 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 ($q_m F$) dans le domaine de concentration étudié.

V.5.2.2 Modèle de Langmuir (couche monomoléculaire)

Le développement de la représentation de **Langmuir**, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- la surface du solide est uniforme,
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide,
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique (surface homogène : tous les sites sont équivalents) et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (pas d'interaction entre molécules adsorbées), il n'y a pas de site d'adsorption privilégié,
- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche, il y a équilibre entre les molécules des deux phases

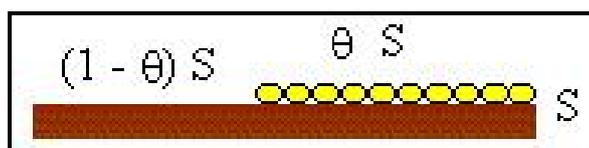


Figure V.48 : Représentation schématique du recouvrement monomoléculaire d'une surface

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Soient S la surface du solide et la fraction de ce solide recouvert par des molécules. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface du solide inoccupé et à la pression du gaz. La vitesse de désorption est proportionnelle à la surface occupée.

$$\text{vitesse d'adsorption} = \text{vitesse de désorption}$$

A l'équilibre la relation de Langmuir est la suivante :

$$K_L C_{eq} = \frac{\theta}{1 - \theta} \dots\dots\dots(4)$$

K_L : représente la constante de l'équilibre d'adsorption adsorbât-adsorbant selon Langmuir.

C_{eq} : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

θ : degré de recouvrement des sites de l'adsorbant.

En posant $\theta = \frac{q}{q_m}$ la relation (4) devient :

$$q = q_m \left(\frac{K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \right) \dots\dots\dots(5)$$

q : représente la quantité adsorbée par masse d'adsorbant.

q_m : capacité maximum d'adsorption.

La linéarisation de cette relation donne :

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \dots\dots\dots(6)$$

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Le tracé graphique de la relation $\frac{C_e}{q} = f(C_e)$, permet d'obtenir une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L \cdot q_m}$.

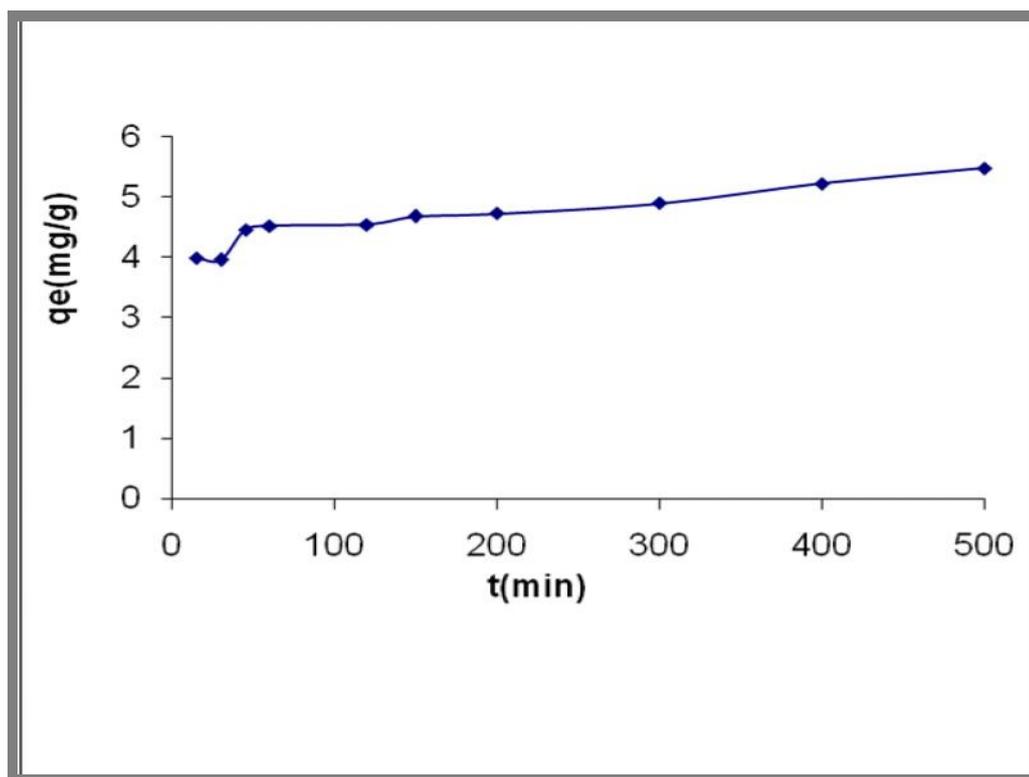


Figure V.49 : Cinétiques d'adsorption du para-Nitrophénol sur la résine P4VP- β -CDOTs évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.

Ci = 15 ppm, m= 40 mg, V=20ml, pH=5, T=25°C.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

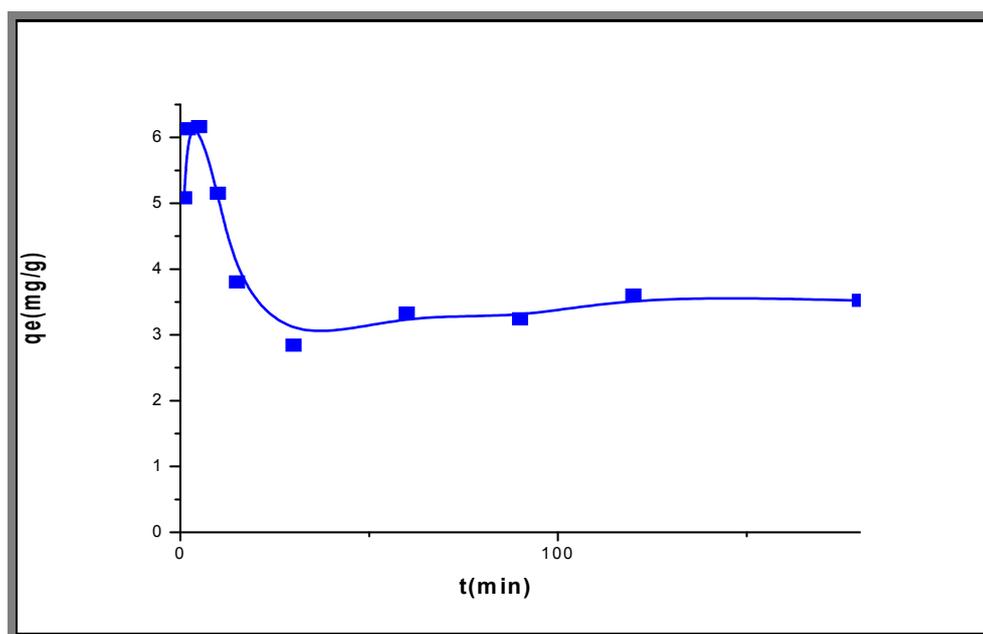


Figure V.50 : Cinétiques d'adsorption du paranitrophénol sur le support BC-P4VP- β -CDOTs évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps.

$C_i = 15$ ppm, $m = 40$ mg, $V = 20$ ml, $pH = 5$, $T = 25^\circ C$.

Les remarques suivantes peuvent être faites :

- Une adsorption relativement rapide est observée pour les deux adsorbants.
- Pour les deux matériaux, l'équilibre est atteint après 60 minutes de contact.

Ce temps sera considéré comme temps de contact pour la suite des expérimentations.

V.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer pour chaque support utilisé.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$; Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

La description et la caractérisation physique d'un adsorbant utilisent des grandeurs telles que la surface spécifique, le volume des pores, la distribution de taille de pores. Cette dernière quantité est discriminante puisque certains composés ne pourront être adsorbés si leur taille est plus grande que celle des pores de l'adsorbant.

Le charbon actif présente des distributions de taille de pore très dispersées, et ne peut que très rarement être employé comme adsorbant sélectif. En général, il est utilisé pour l'adsorption simultanée de mélanges de molécules de taille variable (solvants par exemple).

Ainsi, pour caractériser l'adsorption elle-même, nous avons besoin de connaître une grandeur plus que toute autre.

Il s'agit de la loi décrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en présence pour une température donnée.

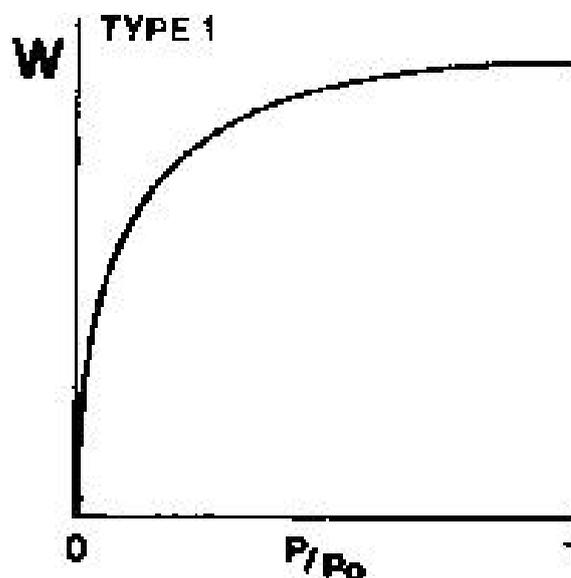
Cette loi peut prendre plusieurs formes. À pression constante, il peut s'agir d'un réseau d'isobares indiquant la variation de la quantité adsorbée en fonction de la température. De manière équivalente, à température constante, la variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration est appelée isotherme d'adsorption. En général, cette dernière loi est plus utilisée que les formes isobares ou isostères. Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être largement différente.

Brunauer, Deming et Teller, ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en 5 types. Voici les conditions qui mènent à leur apparition sachant que W représente la masse volumique et P/P_0 la pression relative

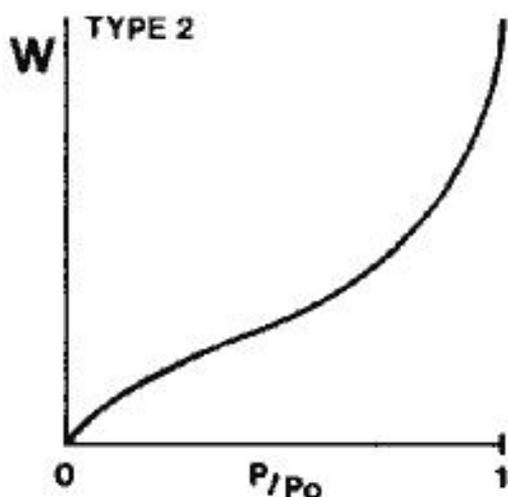
V.6.1 Les différents types d'isothermes

V.6.1.1 L'isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'il est relatif à une adsorption pour une monocouche monomoléculaire complète. On rencontre ce type d'isotherme dans le cas d'adsorption de gaz sur des surfaces de micas et de tungstène. Cette isotherme se rencontre aussi bien en physisorption qu'en chimisorption, comme nous le verrons par la suite, quand nous traiterons l'adsorption.



Cette isotherme est relative à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 environ ; puisque les diamètres des micropores sont du même ordre de grandeur que les dimensions d'une molécule de gaz, les pores se remplissent préférentiellement, même aux faibles pressions. Cette isotherme comprend trois parties : une partie linéaire où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression d'adsorption, une deuxième partie où la pente mesurant la dérivée de la quantité adsorbée à la pression, figure enfin une pente horizontale où la quantité adsorbée ne varie plus avec la pression.



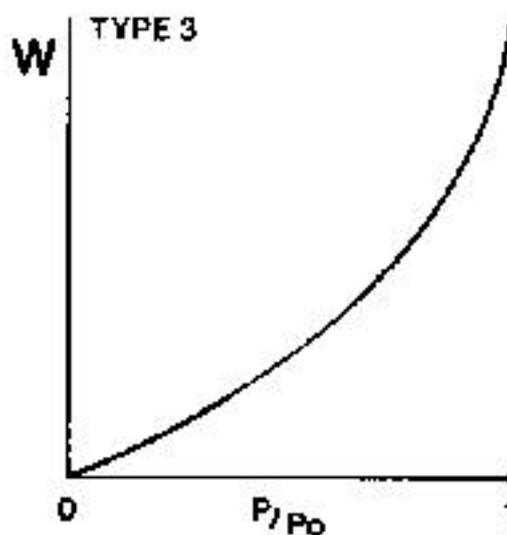
V.6.1.2 L'isotherme de type II

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500 environ)

Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée. La polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couche pouvant être très important.

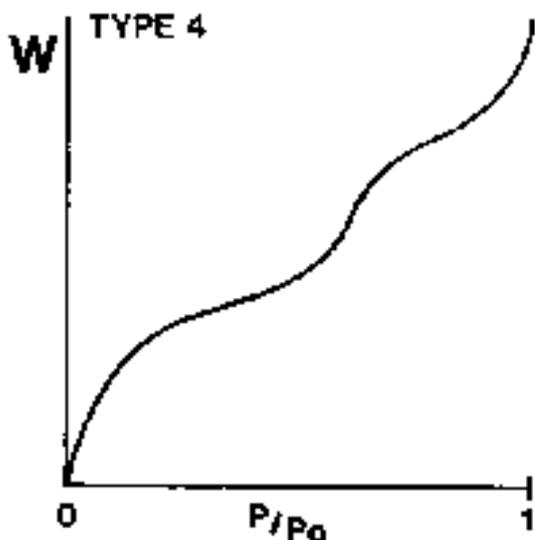
V.6.1.3 L'isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbant est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Elle est relativement rare, elle indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption, avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche monomoléculaire.



L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbant avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbant avec la surface adsorbante. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles. La désorption suit la même courbe l'adsorption.



V.6.1.4 L'isotherme de type IV

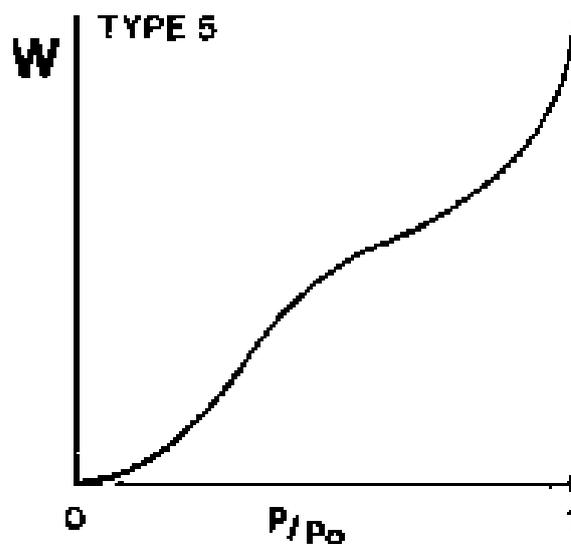
Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores, avec des diamètres compris entre 15 et 1000 Å. la pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée.

Quand on augmente la pression, des couches moléculaires se forment ; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres des pores pour que celles-ci se réunissent, et forment alors le ménisque de séparation des phases liquide et gazeuse, nécessaires, à une plus facile condensation du gaz dans les pores.

Quand on diminue la pression, il faut alors à la même température descendre plus bas, que la pression à laquelle s'était produite la condensation par suite de l'existence du ménisque, d'où l'hystérésis observée.

V.6.1.5 L'isotherme de type V

Cette isotherme donne aussi comme l'isotherme de type IV lieu à une hystérésis, elle similaire à l'isotherme de type III, c-à-d que la polycouche démarre bien avant que monocouche est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de types IV, nous verrons par la suite que la forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée à la géométrie des pores.



V.6.2 Isothermes d'adsorption

Pour pouvoir comparer les capacités d'adsorption des supports, nous avons tracé des isothermes d'adsorption auxquels nous appliquerons les modèles classiques d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées suivant le mode opératoire présenté dans la première partie avec les caractéristiques suivantes :

Les solutions aqueuses de polluant ont des concentrations initiales C_0 variant de 15 à 400 ppm avec un pH de 5

- Le temps de contact est fixé à 4 heures.

Les résultats obtenus sont représentés sous forme d'une courbe donnant la quantité de polluant adsorbé par gramme de support en fonction de la concentration du surnageant à l'équilibre :

$$q_e(\text{mg/g})=f(C_e,\text{ppm})$$

q_e est calculée à partir de C_e , directement obtenue par spectrométrie UV visible.

Ces flacons fermés sont placés sur un banc d'agitation avec une oscillation horizontale régulée pendant un temps de contact moyen de 1 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint.

Par la suite, le contenu du flacon est filtré et les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS aux longueurs d'ondes maximales appropriées.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

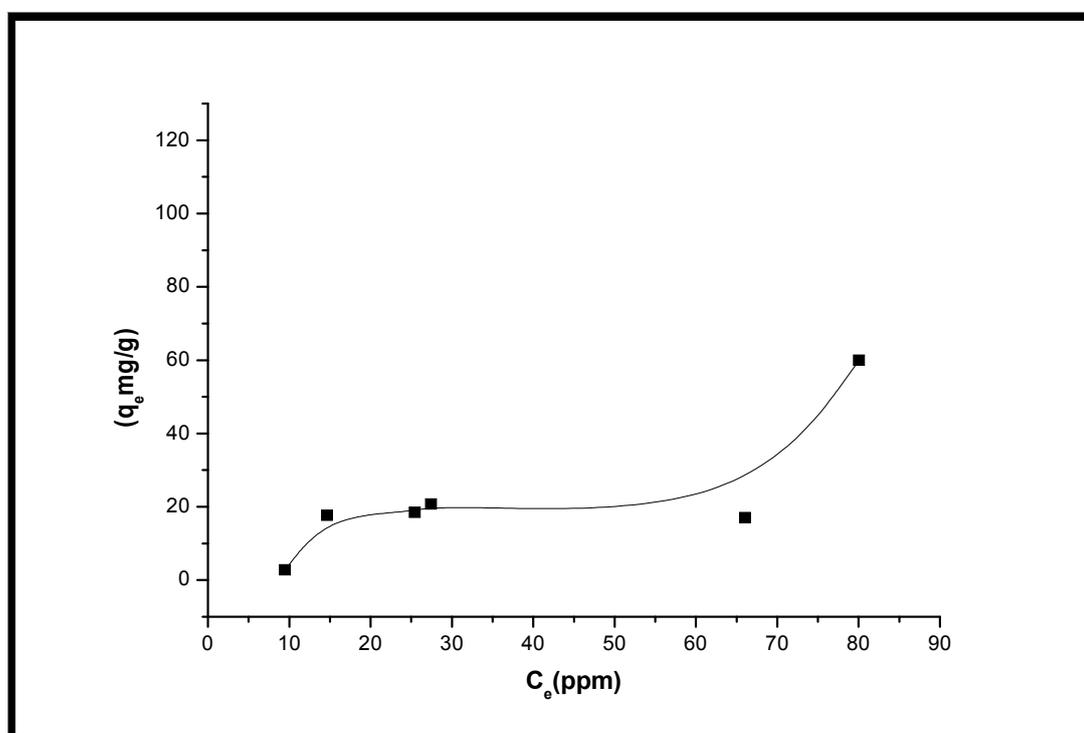
Les isothermes d'adsorption sont réalisées à température ambiante (20 ± 2 °C) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons c'est à dire une heure.

Les isothermes d'adsorptions sont évaluées par les tracées graphiques des relations $q_e = f(C_e)$. Les courbes obtenues sont présentées sur les **FigureV.51** et **FigureV.53**.

V.6.2.1 Interprétation des résultats

Globalement, l'ordre de réactivité du para-Nitrophénol vis avis des deux supports adsorbants obéit à l'ordre suivant :

L'inflexion observée vers la fin de la première couche prouve une adsorption complémentaire facilitée plus par les interactions adsorbat-couche adsorbée que par l'interaction adsorbat-surface adsorbante. Nous constatons en outre, que le plateau de saturation n'est pas parallèle à l'axe des abscisses pour les deux supports, ce qui indique que la grande majorité des micropores des argiles sont remplis pour des concentrations d'équilibre (C_e) élevées et que la présence des mésopores plus larges, influenceraient l'adsorption pour des concentrations d'équilibres supérieures, conduisant ainsi à un accroissement de l'adsorption lorsque la concentration augmente ; ce résultat nous oriente vers une adsorption de type physique.



FigureV.51 : Isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol sur P4VP- β -CDOTs
pH=5, V=20ml, C_0 =15 à 400ppm, temps de contact=4h

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

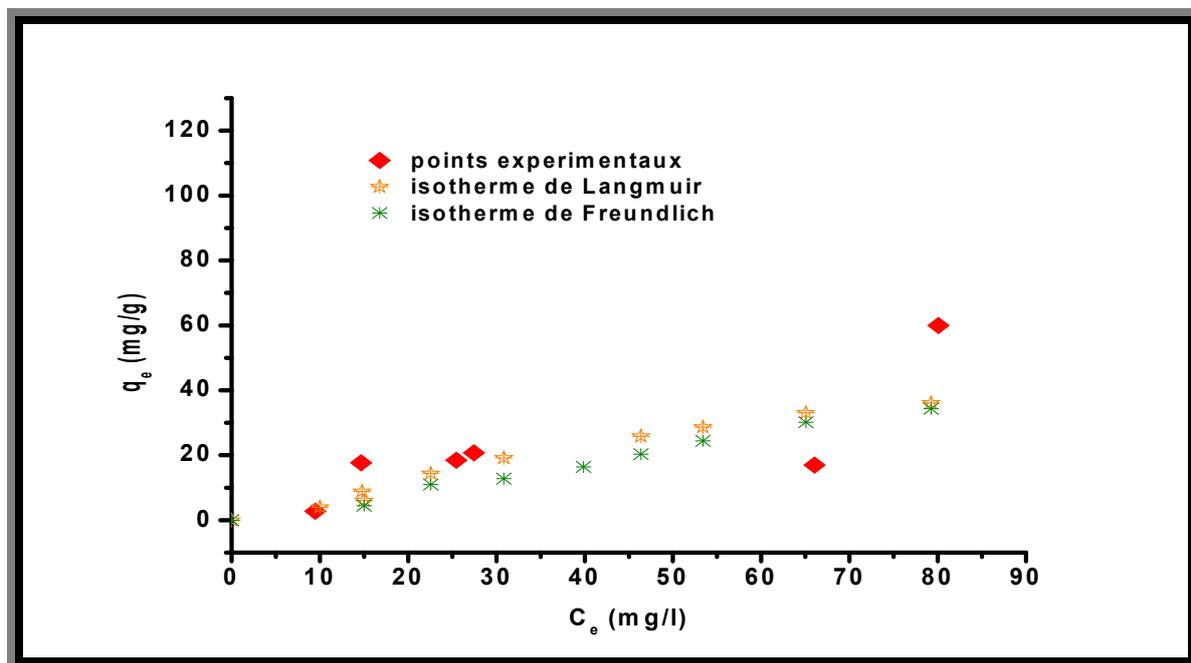


Figure V.52 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption de la résine P4VP- β -CDOTs avec l'isotherme de Langmuir et Freundlich

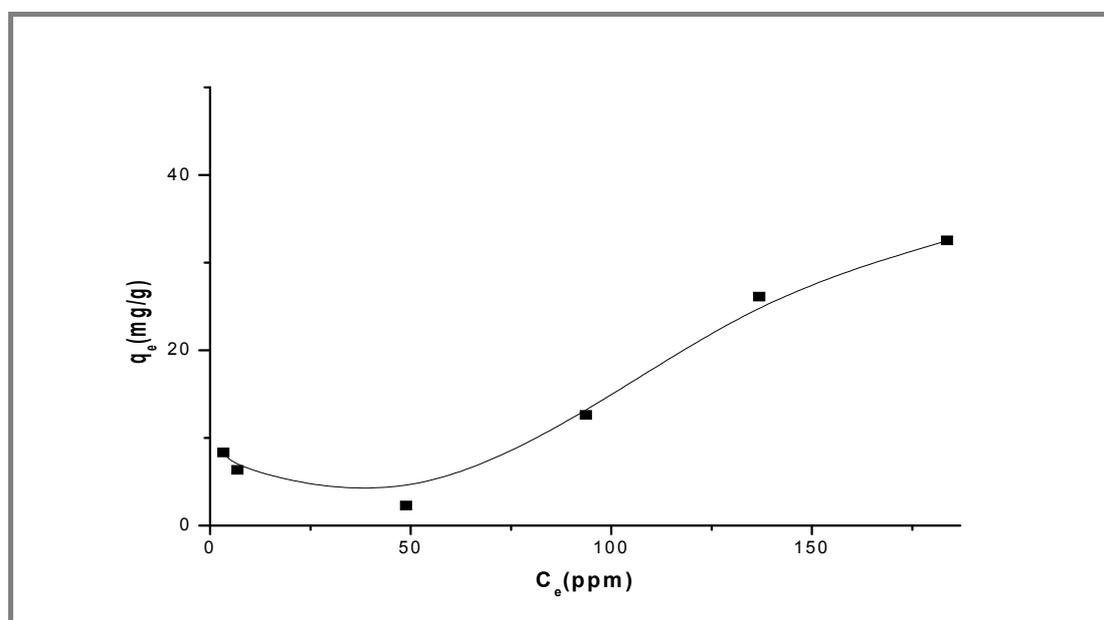


Figure V.53 : Isotherme d'adsorption du para-Nitrophénol sur le support BC-P4VP- β -CDOTs ; pH=5, V=20ml, C_0 =15 à 400ppm, temps de contact=4h

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

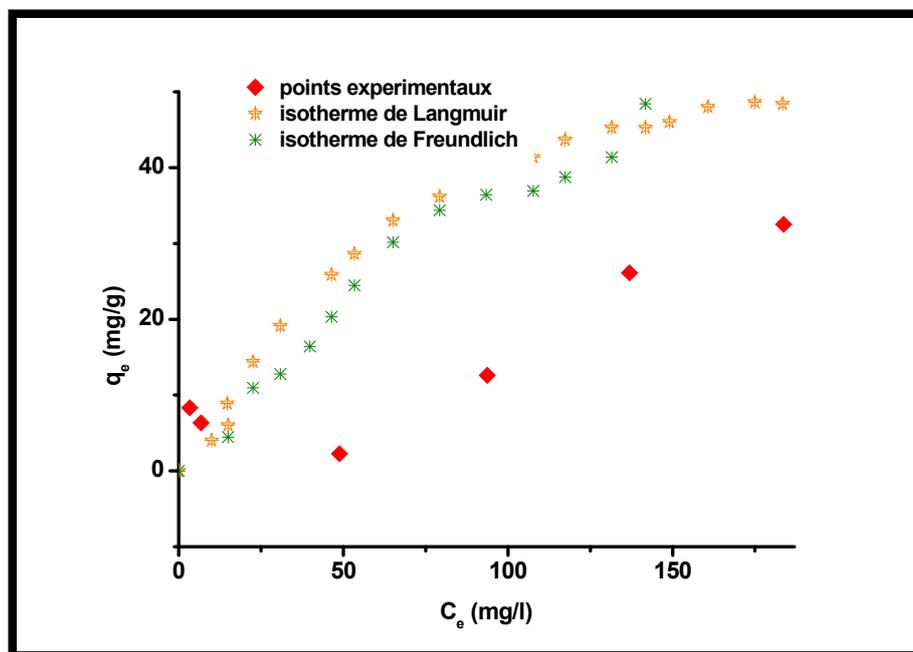


Figure V.54 : Comparaison de l'isotherme d'adsorption du support BC-P4VP- β -CDOTs avec l'isotherme de Langmuir et Freundlich

L'allure des graphes $q_e = f(C_e)$ semblent indiquer que l'adsorption obéit beaucoup plus à l'isotherme de Freundlich pour le support argileux c'est-à-dire que la surface argileuse est composée de sites hétérogènes, menant ainsi à une adsorption en multicouche de type physique.

V.6.3 Détermination des paramètres de Langmuir et Freundlich

V 6.3.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une surface d'adsorbant uniforme avec des sites d'adsorption équivalents. La capacité d'adsorption maximale à partir de l'ordonnée à l'origine représente le taux maximum de recouvrement de la surface. La pente permet de calculer la constante K_L (le coefficient d'affinité de Langmuir).

V.6.3.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est fondé sur l'hypothèse d'adsorption sur une surface hétérogène comprenant plusieurs sites d'adsorption. La linéarisation des équations de Freundlich donne des droites qui permettent de calculer la constante de Freundlich K et $1/n$, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption respectivement.

Les isothermes de Langmuir et Freundlich sont représentés sur les **FigureV.46** et **FigureV.48**.

Les paramètres de Langmuir et Freundlich (K_L, q_m, K_F et $1/n$) sont regroupés dans le tableau **Tableau V.21**.

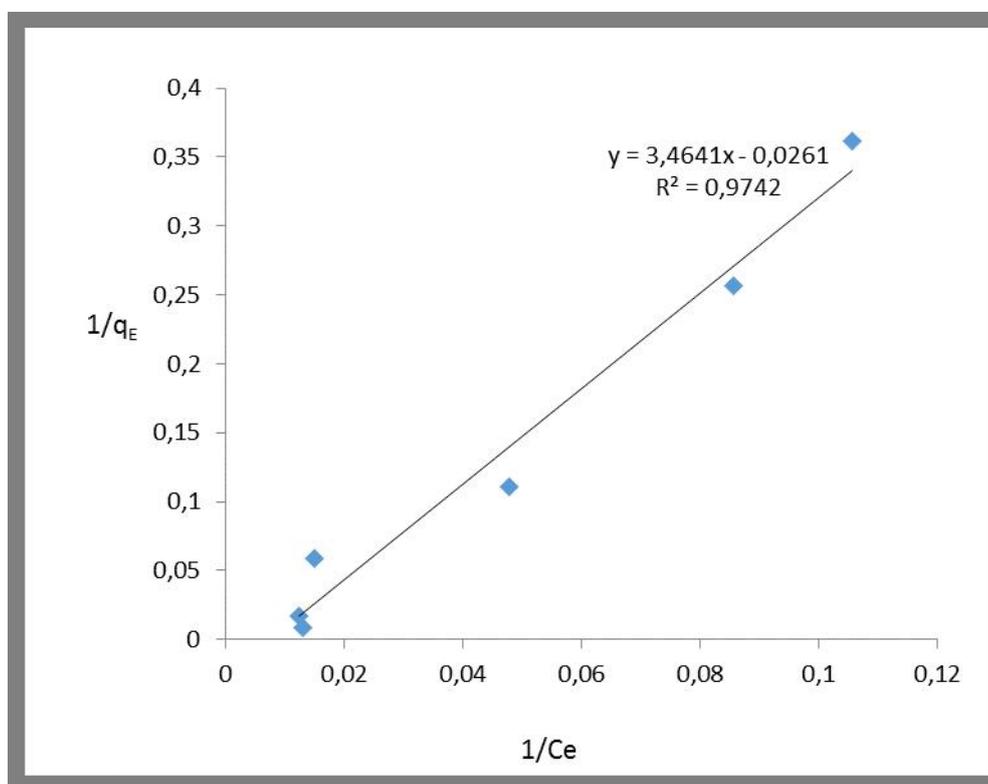


Figure V.55 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du support polymérique

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

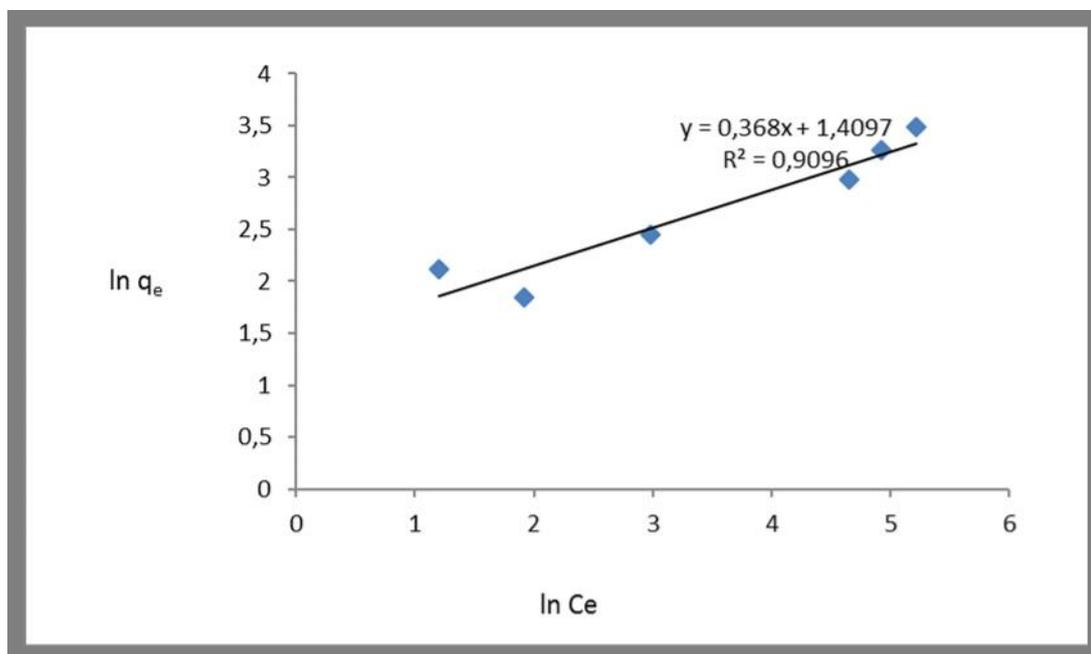


Figure V.56 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du support argileux

Tableau V.21 : Valeur des constantes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du p-Nitrophénol

support	modèle	r^2	Paramètre des équations
Résine /p-NP	Langmuir	0.9742	$q_m=3.64$ (mg/g)
Bentonite /p-NP	Freundlich	0.9096	$K_f=4,1$ mg/g. $(\mu\text{r/ml})^n$, $1/n=0.381$

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Interprétation

Les tracés des isothermes de Langmuir donnent de bons coefficients de régression proche de l'unité.

L'examen de ce tableau montre des différences notables au niveau des capacités maximales d'adsorption. Les argiles activées démontrent un caractère de meilleurs adsorbants par rapport aux argiles non activées, le coefficient K_F de Freundlich, confirme cette tendance ;

Dans le domaine de concentration étudié, l'isotherme d'adsorption sur l'argile calcique n'obéit pas au modèle de Langmuir, la courbe n'est pas représentative.

La valeur du coefficient de Freundlich $1/n$, obtenue avec l'argile est comprise dans l'intervalle prévu par Hassler 0.2-0.8.

Les isothermes d'adsorption suivent ainsi le modèle de Freundlich, ce qui indique que les sites d'adsorption sont hétérogènes et l'adsorption du para-Nitrophénol par l'argile est une adsorption de type physique.

V.7 Modèle cinétique de pseudo second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [6, 7]

Il a permis de décrire correctement la fixation du cuivre, du nickel et du plomb sur de la tourbe. En effet, l'hétérogénéité des sites réactionnels de ce type de matériau ne permet pas d'imaginer que la sorption des espèces métalliques est simplement d'ordre un.

Plus généralement Ho et al [7] recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur.

Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation. Ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases : une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

V.7.1 Equation du premier ordre

L'équation de Lagergren du premier ordre est exprimée par l'équation

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots(7)$$

Où q_e et q_t sont les quantités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , exprimées en (mg/g).

K_1 , est la constante de vitesse, exprimée en (mn^{-1}).

La cinétique du premier ordre dépend de la concentration en adsorbat qui peut être évaluée par intégration de l'équation et l'application des conditions aux limites :

$$\begin{array}{ll} \text{à } t = 0 & q_{(t=0)} = 0 \\ \text{et à l'instant } t & q = q_t \end{array}$$

La forme intégrée de l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \dots\dots\dots(8)$$

Le tracé graphique de l'équation $\ln (q_e - q_t) = f(t)$, donne une droite de pente $k_1/2.303$, et dont l'ordonnée à l'origine permet de déduire la valeur q_e .

V.7.2 Equation du deuxième ordre

Si la vitesse d'adsorption est du second ordre, l'équation peut alors être :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots(9)$$

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD

à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Où q_e et q_t sont les quantités d'adsorption à l'équilibre et à l'instant t , exprimées en (mg/g).

k_2 est la constante de vitesse du deuxième ordre, exprimé en ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$).

Après intégration de cet équation, et l'application des conditions aux limites

$$\begin{array}{ll} \text{à } t = 0 & \mathbf{q_{(t=0)} = 0} \\ \text{et à l'instant } t & \mathbf{q = q_t} \end{array}$$

La forme intégrée de l'équation devient :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \left(\frac{1}{q_e} \right) + k_2 t \dots\dots\dots(10)$$

La linéarisation de l'équation (IV.11) est :

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2} q_e^2 \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \dots\dots\dots(11)$$

Les courbes cinétiques selon le premier ordre et pseudo second ordre sont tracées sur les **Figure V.57** et **Figure V.58** et les résultats sont groupés dans le **Tableau V.22**.

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/β-CD et BC/ P4VP/β-CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

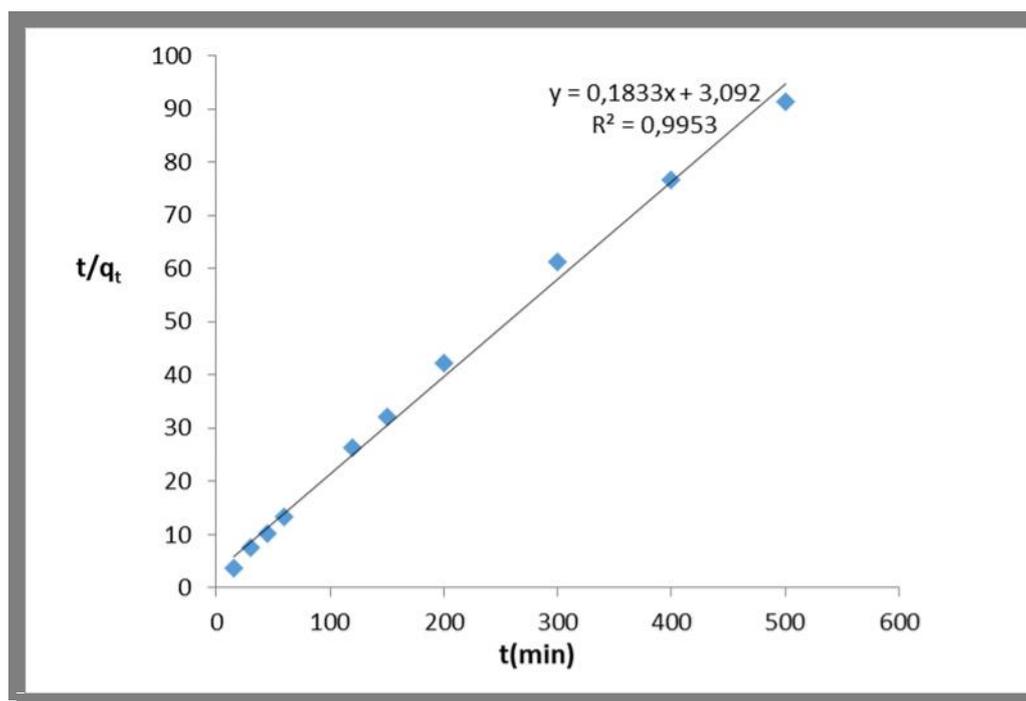


Figure V.57 : La cinétique d'ordre 2 de l'adsorption du Para-Nitrophénol sur la résine du support P4VP-β-CDOTs

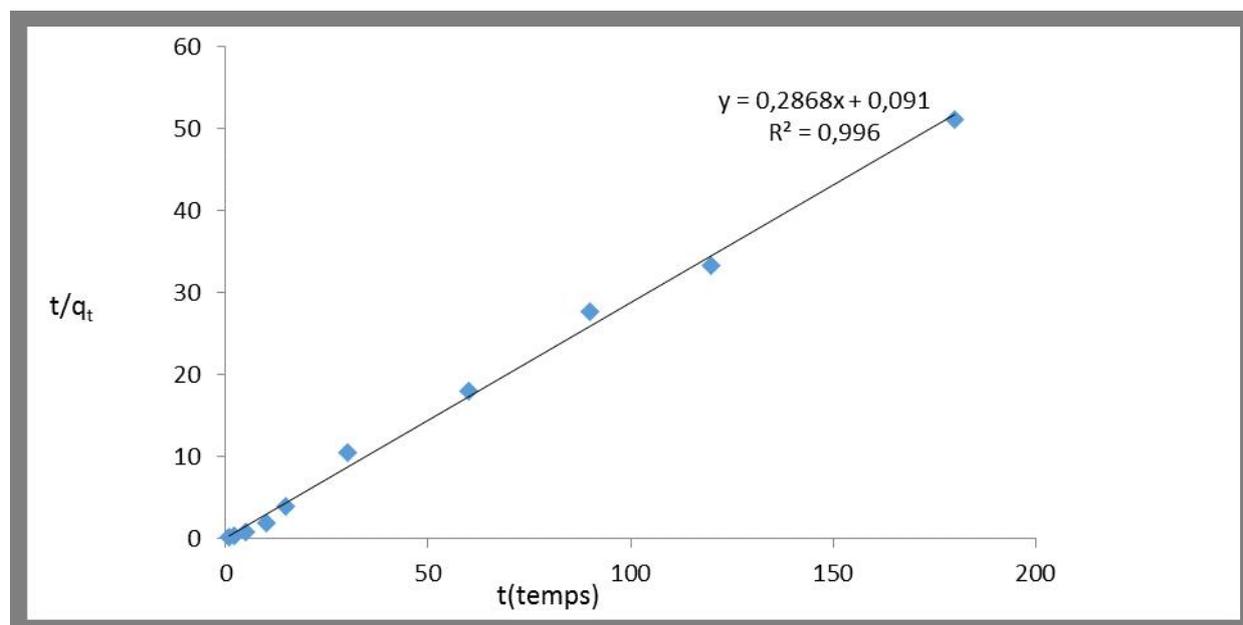


Figure V.58 : La cinétique d'ordre 2 de l'adsorption du Para-Nitrophénol sur le support BC-P4VP-β-CDOTs

Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)

Tableau V.22 : valeurs des constantes de vitesses d'adsorption du para-Nitrophénol

support	q_e (mg/g)	K_2 (gr/mg min)	R_2^2
Support du support BC-P4VP- β -CDOTs /p-NP	3,496	0,899	0,996
Resine P4VP- β -CDOTs /p-NP	5,46	$1,08 \cdot 10^{-2}$	0,995

Interprétation

Les résultats présentés sur **Tableau V.22**, permettent de faire les remarques suivantes :

- Les coefficients de régression sont plus élevés dans le cas des cinétiques du second ordre.
- Les valeurs expérimentales des quantités adsorbées à l'équilibre sont proches des valeurs calculées à partir des équations cinétiques du second ordre.

Ces paramètres conduisent à la conclusion suivante :

L'adsorption du para-Nitrophénol sur les adsorbants suit une cinétique du pseudo ordre.

**Chapitre V : Application des deux matériaux copolymère P4VP/ β -CD et BC/ P4VP/ β -CD
à la rétention d'un polluant organique aromatique le para-Nitrophénol(pNP)**

Références bibliographiques

- [1] Y. Du, M. Zhou, L. Lei, Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *Journal of Hazardous Materials B*, (2006)136, p 859–865.
- [2] Z. G. Pei, X. Q Shan, B Wen, S. Zhang, L. Yan, S. U. Khan, Effect of copper on the adsorption of p-nitrophenol onto soils, *Environmental Pollution*, (2006), 139, p 541-549.
- [3] D. Sreekanth, D. Sivaramakrishna, V. Himabindu, Y. Anjaneyulu, Thermophilic degradation of phenolic compounds in lab scale hybrid up flow anaerobic sludge blanket reactors, *Journal of Hazardous Materials* (2009), 164 , p 1532-1539.
- [4] N. S. Wan, J. D. Gu, Y. Yan, Degradation of p-nitrophenol by *Achromobacter xylosoxidans* Ns isolated from wetland sediment, *International Biodeterioration & Biodegradation*, (2007), 59, p 90-96.
- [5] Ö. Aktas, F. çeçen, Adsorption and cometabolic bioregeneration in activated carbon treatment of 2-nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, (2010), 17, p 956-961.
- [6] Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol.* (1996), 17, p 71–77.
- [7] Y.S. Ho, C.C. Wang, Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern, *Process. Biochem.* (2004), 39, p 759–763.

Conclusion générale

Conclusion générale

La contamination des eaux par des polluants organiques (pesticides) est une réalité de plus en plus préoccupante, l'introduction de tels produits dans le quotidien des populations menace leurs vies et la vie de l'écosystème dans sa globalité.

C'est pourquoi il est important, voir nécessaire de réagir pour réduire le taux de pollution par ces produits dangereux.

Ce travail de thèse avait un double objectif. D'une part, l'élaboration de nouveaux matériaux à base de polymère (p-4VP), de cyclodextrine et de bentonite, il s'agit d'étudier en détail, les mécanismes de formation, de les caractériser par différentes méthodes spectroscopiques et de tenter de dégager les nouvelles compositions qui en résultent.

D'autre part, d'examiner l'aptitude de ce type de matériaux à dépolluer une eau contaminée en p-Nitrophénol.

Les travaux effectués dans cette thèse nous ont permis d'estimer les performances d'adsorption du para-Nitophénol en solution aqueuse par deux supports β -CD-P4VP et β -CD-P4VP-Bentonite, en vue d'une transportation réelle de traitement des effluents des rejets industriels. Les propriétés adsorbantes de nos supports sont étudiées et comparés à partir des isothermes d'adsorption du polluant organique en solution aqueuse.

Les propriétés d'adsorption des deux supports encapsulant différents matériaux (cyclodextrine, bentonite) ont été étudiées. Pour se conformer aux exigences de la chimie pour le développement durable, la matrice des matériaux préparés est constituée d'un polysaccharide naturel et d'un composant naturel qui est la terre décolorante.

L'utilisation de ressources naturelles renouvelables, de faible coût et disponibles en grandes quantités, permet de développer un produit ayant un impact réduit sur l'environnement.

La stratégie que nous avons proposée a permis l'obtention de matériaux qui présentent des surfaces fonctionnelles, décorées de groupements capables d'apporter des comportements pluriels. C'est la nature même de l'architecture polymère qui est la clé de voute de cette stratégie. En effet, des processus contrôlés de modification ont permis l'obtention de nouveaux copolymères.

Nous avons réalisé, dans un premier temps, la synthèse du dérivé monotosylé de cyclodextrine, par de la modification chimique des groupements hydroxyles en position 6. Ce dérivé a servi comme agent de quaternisation de la poly(4-vinylpyridine).

Ce dernier polymère a été intercalé entre les feuillets de la bentonite pour aboutir à un autre matériau avec des propriétés nouvelles.

Nous sommes parvenus, grâce à des protocoles bien maîtrisés et issus de l'expérience du laboratoire, à préparer des polymères avec des propriétés bien ciblées.

La technique utilisée pour élaborer le support argileux est celle de l'enrobage de matériaux solides, comme la bentonite.

De par son importance dans ce travail, les caractéristiques de la bentonite ont été décrites en détail. Cependant, nous avons réalisé un travail de caractérisation des supports solides utilisés, par le biais de techniques connues comme l'infrarouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Par exemple, les observations microscopiques ont permis de voir comment se dépose le polymère à la surface des supports solides, confirmant l'opération d'enrobage qui permet d'envisager des perspectives assez prometteuses dans la fabrication d'adsorbants spécifiques.

L'expérience acquise dans la technique d'enrobage des supports solides, a encouragé l'application des supports synthétisés au traitement d'une eau polluée par le para-Nitrophénol.

Les premiers essais, ont permis de mettre en évidence une adsorption assez rapide du para-Nitrophénol et ce pour les deux supports testés (p-4VP- β -CD) et (BC- p-4VP- β -CD).

Les cinétiques d'adsorption déterminées sont assez rapides. Les isothermes d'adsorption pour le para-Nitrophénol permettant d'évaluer des valeurs de capacités d'adsorption, à saturation.

L'originalité dans ce travail, a été aussi le fait de soumettre à l'enrobage des matériaux naturels de moindre coût.

Ceci est très important point de vue économique puisque ces matériaux sont disponibles en abondance et ne présentent aucun coût. Une meilleure compréhension des interactions polluant-support et surtout de la localisation des sites sur le support solides permettraient d'orienter l'élaboration de la synthèse vers les systèmes plus performants.

Enfin, l'ensemble des résultats obtenus dans ce travail nous permettent de conclure, en effet que ces matériaux préparés constituent des capteurs efficaces pour l'élément polluant étudié en solution aqueuse.

En d'autre terme, les supports synthétisés gagneraient à être utilisés dans le domaine de l'environnement pour la rétention d'autres polluants industriels, même ions métalliques. Ceci peut constituer une perspective de développement de ce travail

Ces résultats, particulièrement encourageants, ouvrent la voie à d'autres études : le large choix de structures polymère organique polymère naturel et bentonite, la capacité de

jouer sur des paramètres à la fois moléculaires et techniques, permettent d'envisager de nombreuses autres fonctionnalités et par voie de conséquence, des applications diverses.

La modulation des paramètres thermodynamiques, la sensibilité des surfaces au pH ou à la température permettent d'imaginer la création de surfaces capables de mieux interagir avec les polluants.

ملخص

تم تحضير نوعين من الكوبوليميرات من نوع (BC- β -CDOTs ; P-4VP- β -CDOTs) عن طريق تربيع الوظيفة الأزوتية للبوليمار P-4VP و خلال هذا العمل إنصب إهتمامنا على تغيير تركيبة هذا البوليمار بواسطة مركب β -cyclodextrine و هو مادة طبيعية نحصل عليها من التحليل الأنزيمي للنشاء، و من اجل هذا الشأن قمنا بتلحيم جزيئات β -cyclodextrine على هيكل P-4VP و بعد حصولنا على هذه المادة المركبة الجديدة حاولنا إدخالها وسط طبقات الطين للحصول على مادة مركبة جديدة أخرى. حددت بنية كلتا المادتين بطرق تحليلية مختلفة، نذكر من بينها التجارب المغناطيسي النووي (RMN)، و لقد بينت لنا أيضا التحليل الحراري أنها مواد مستقرة تحت درجات حرارة عالية، في دراستنا النتائج المحصل عليها مشجعة و خاصة، إستعملت هذه المواد المركبة بعد دراستها بشكل مفصل في تصفية المياه بالتقاطها لجزيء p-NP و بعد دراسته المفصلة لطريقة امتصاص هذا الجزيء على المواد المركبة الجديدة و إستعمال النماذج المستخرجة من المراجع السابقة كنموذج Freundlich و Langmuir حصلنا على نتائج مشجعة تحفزنا على إستعمال هذه المركبات الجديدة لإمتصاص ملوثات أخرى مثل الملونات الإصطناعية و الكتيونات المعدنية.

الكلمات المفتاحية: Poly(4-vinylpyridine), تربيع الوظيفة, β -cyclodextrine, الطين, الإمتصاص, التقاط p-NP.

Abstract

New and not soluble poly(4-vinylpyridine) copolymer containing β -cyclodextrin [β -CD] side chain residues have been prepared using a quaternization method. For this purpose, we realised successfully, the cyclodextrin tosylation. Then, the copolymer has been obtained by side chain quaternization leading to the tosyl group liberation as organic anion. Copolymer was then cross-linked in order to realize the adsorbent system. The obtained copolymer has been characterised using ^1H NMR and FTIR spectroscopies, thermogravimetric analysis (TGA) and elementary analysis technics. The average molecular weight of used P4VP close to 64000g/mol and was determined by capillary viscosity technic.

The interactions copolymer/para-nitrophenol [pNP] have been studied. pNP is considered as a model molecule. In fact, the aim of this work is also to consider a potential application of this copolymer, specific material, as retentive agent or in the control release of organic molecules. For this purpose, the equilibria adsorption was established. Retention interactions were conducted at pH=5. High retention efficiency was observed with the prepared copolymer, knowing that the poly(4-vinylpyridine) homopolymer doesn't interact with the pNP.

The present study describes the synthesis and the characterization of the copolymer and shows interesting interactions using inclusion complex [β -CD/pNP].

Keywords: Poly(4-vinylpyridine), Quaternization, β -Kinetics, Isotherm, Adsorption, Retention and p-NP.

Résumé

Dans le but de quaterniser le squelette polymérique poly(4-vinylpyridine) [P4VP], la β -cyclodextrine [β CD] a été fonctionnalisée par tosylation d'un seul de ses groupes hydroxyles OH. La réaction fournit le dérivé monotosylé [β CD-Ts] capable de quaterniser les fonctions pyridiniques dans le polymère P4VP. La structure du produit β CD-Ts est établie par spectroscopie IR, RMN ^1H et ^{13}C , par UV Visible et par analyse élémentaire. Le copolymère P4VP- β CD-Ts est caractérisé par analyse thermogravimétrie (ATG), par spectroscopie IR, RMN ^1H et ^{13}C et par analyse élémentaire. Ces techniques nous ont permis le dosage de la quantité de la β CD-Ts dans le copolymère. Le copolymère P4VP- β CD-Ts est testé pour la rétention du paranitro-phénol [PNP] à partir des solutions aqueuses. Par la suite le copolymère sera intercalé entre les feuillets de bentonite afin d'améliorer son pouvoir de rétention vis-à-vis le p-Nitrophénol.

Mots clés : Poly (4-vinylpyridine), Quaternisation, bentonite, Cinétique, Adsorption, Isotherme, Rétention du p-NP.