

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEN

Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

ZAIR Redouane

**Modification du poly(acrylamide) par le p-
phénylenediamine -application à la rétention des colorants**

Soutenu à Tlemcen le 26 Juin 2016 devant le jury composé de:

Mr. MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr. BENABADJI Ismet	Maitre de Conférences A	Université de Tlemcen	Examineur
Mr. BOURAS Brahim	Maitre de Conférences B	Université de Tlemcen	Encadreur

Année Universitaire 2015-2016

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organique (LAEPO), de l'Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, sous la direction de de Monsieur le Professeur Ali MANSRI.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le Directeur du laboratoire le Professeur Ali MANSRI, pour m'avoir accepté et accueilli dans le master de Chimie macromoléculaire et pour m'avoir fait l'honneur d'être mon Co-encadreur de ce mémoire de master. Je lui exprime ma grande reconnaissance pour le meilleur accueil qu'il m'a réservé pendant ces deux ans. Sa grande rigueur scientifique et sa bienveillance resteront pour moi un exemple. Qu'il trouve ici toute mon estime et ma respectueuse gratitude.

Je suis très reconnaissant à mon encadreur Monsieur BOURAS BRAHIM, Maître de conférences B à l'Université de Tlemcen, pour son assistance permanente, sa disponibilité et son accompagnement dans la réalisation expérimentale de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement, tous mes enseignants du département de chimie et mes enseignants de l'année théorique qui ont contribué à ma formation dans le domaine des polymères. Que ce travail soit un témoignage de notre estime et ma sincère reconnaissance.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur HOSINE TAYEB pour sa bonne humeur et sa disponibilité J'en suis très reconnaissant envers lui pour son aide, et sa haute modestie.

Mes sincères remerciements vont également à Monsieur, A. MANSRI Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de master et aussi à MONSIEUR K. ISMET BENAADJI Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également tous les membres du laboratoire LAEPO sans aucune exception, surtout les doctorants et à toutes les personnes avec qui j'ai passé ces dernières années ; GHALEM ZOULAHKHA, ASSIA ZENAGUI , YASSMIN BENOUDA ,

*HANANE BENNACER, HANANE BENSLIMAN, AMIN BENJEBOUR,
ZAKARIYA BAOUCH, MOUHAMED TOUMI pour leurs bonnes humeurs et leurs
soutiens pendant ces deux ans et d'avoir été là dans les bons et les mauvais moments.*

*J'adresse également un grand merci au personnes du laboratoire des technologies
deséparation et de purification.*

...Bref, un grand merci à tous...

Dédicaces



**A MES
PARENTS**



**A MON
FRÈRE ET
MA SŒUR**



**A L'HOMMAGE
DE MON FRÈRE**

A TOUT MA FAMILLE ET MES AMI(E)S

A TOUS CEUX QUE ME SONT CHERS

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	Erreur ! Signet non
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3
Chapitre I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Partie I : Les colorants.....	4
I.1 Introduction.....	5
I.3.1 Classification technologique.....	5
I.4.2 Classification technique.....	5
I.5.3 Classification chimiques.....	6
I.6.4 Classification fonctionnel.....	9
I.3 Toxicité des colorants.....	12
I.6 Procédés de traitement des colorants.....	12
Partie II : polyacrylamide et bentonite.....	12
II.1 L'acrylamide.....	13
II.1.1. Identification.....	13
II.1.2. Propriétés physico-chimiques.....	13
II.1.3. Polymérisation de l'acrylamide.....	14
II.2 Techniques de polymérisation.....	15
II.2.1. Polymérisation en masse.....	15
II.2.2. Polymérisation en solution.....	15
II.2.3. Polymérisation en émulsion inversée.....	15
II.2.4. Polymérisation en suspension.....	15
II.2.5. Polymérisation par précipitation.....	16
II. 3 Les modifications sur le polyacrylamides.....	16
II. 4 Domaine d'application de polyacrylamide et de polyacrylamide modifié.....	16
II. 5 Le para-phénylènediamine.....	16
II. 6 Bentonite.....	17
Partie III:coagulation/floculation.....	19
III.1 Généralités.....	19
Conclusion	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	21

Chapitre II : Méthodes et Matériel

II.1 Introduction	23
II.2 pH mètre	23
II.3 Spectrophotomètre UV	23
II.4 La Spectroscopie infra rouge A Transforme De Fourier(FTIR)	24
II.5 Spectroscopie de Resonance MagnetiqueNucleaire (RMN)	25
II.6 Analyse thermique (ATG, DSC)	27
II.7 JAR -TEST	28
II.8 Turbidité	28
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	30

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

III.1 Introduction	31
III.2 Synthèse du copolymère modifié (AD37-PPD)	31
III.2.1. Produit et matériels	31
III.2.2. Mode opératoire	31
III.3 Test de solubilité	32
III.4 Caractérisation de copolymère modifié (AD37-PPD).....	32
III.4.1. Spectroscopie RMN ¹ H	32
III.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge(FTIR).....	34
III.4.3. Analyse thermogravimétrique	36
III.4.4. Analyse Enthalpique Différentielle DSC	37
III.5 Conclusion.....	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1 Introduction	39
IV.2 Etude de la décantation naturelle des suspensions de la bentonite	39
IV.3 Application du copolymèreAD37-PPD à l'élimination des turbidités de suspensions de bentonite par coagulation/floculation.....	41
IV.3.1. Mode opératoire de JAR-TEST	41
IV.3.2. Effet de pH et de concentration de l'AD37-PPD sur la décantation de bentonite	43
IV.3.3. Etude de la cinétique de floculation des suspensions de bentonite.....	44
IV.4 Application du copolymère AD37-PPD à l'élimination de colorant bleu de méthylène.....	44
IV.4.1. Le bleu de méthylène(BM)	46

IV.4.2. Effet de pH et de la concentration de l'AD37-PPD sur l'élimination BM	48
IV.5 Application du copolymère AD37-PPD à l'élimination de bleu de méthylène en présence de bentonite	51
IV.6 Elimination de bleu de méthylène par la bentonite seul	52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54
CONCLUSION GENERALE ET PERCPECTIVES	56

Liste de figures

Chapitre I

Figure I.1 : Molécule d'un colorant azoïque.....	6
Figure I.2 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.....	7
Figure I.3 : Structure du colorant triphénylméthane.....	7
Figure I.4 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3 one (nom IUPAC).....	8
Figure I.5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	8
Figure I.6 : Structure de phtalocyanine de cuivre.....	8
Figure I.7 : Structure d'un colorant nitros.....	9
Figure I.8 : Les groupes réactifs d'un colorant réactif.....	9
Figure I.9 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....	11
Figure I.10 : Polymérisation de l'acrylamide.....	14
Figure I.11 : Mécanisme de polymérisation radicalaire.....	15
Figure I.12 : La molécule para-phénylènediamine.....	17
Figure I.13 : Schématisation cristallin selon HOFFEMAN.....	18
Figure I.14 : Le procédé de coagulation/floculation.....	20

Chapitre II

Figure II.1 : Le pH mètre OHAUS STARTER 2C (LAEPO).....	23
Figure II.2 : Appareillage UV-Visible OPITEZN 2120 UV (LAEPO).....	24
Figure II.3 : Appareillage FTIR CARY 600 SERIES FTIR (LAEPO).....	25
Figure II.4 : Appareillage RMN Bruker Avance 400 spectrometer	26
Figure II.5 : Appareillage DSC/ATGTA instrument de type Q600 (LEAPO).....	27
Figure II.6 : Photo du jar test utilisé pour traitement.....	28
Figure II.7 : Turbidimètre Hanna dans labo LAEPO.....	29

Chapitre III

Figure III. 1 : Spectre RMN ^1H de polyacrylamide hydrolysé (AD37) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$	32
Figure III. 2 : Spectre RMN ^1H du copolymère modifié (AD37-PPD) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$	33
Figure III. 3 : Spectre IR (FTIR)des copolymères.....	34
Figure III. 4 : Thermogrammes des copolymères.....	36
Figure III. 5 : Courbe de DSC de copolymère modifié (AD37-PPD)	37

Chapitre IV

Figure IV.1 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation.....	40
Figure IV.2 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de pH et de la concentration de l'AD37-PPD.....	42
Figure IV.3 : Cinétique de la décantation de la bentonite en présence de différentes concentrations de l'AD37-PPD à pH = 2,36.....	44
Figure IV.4 : Structure chimique du bleu de méthylène (BM).....	44
Figure IV.5 : Variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) de bleu de méthylène pour différentes concentrations.....	45
Figure IV.6 : Variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) de bleu de méthylène pour différentes valeurs de pH.....	46
Figure IV.7 : Variation du pourcentage de rétention de BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.....	47
Figure IV.8 : Variation de taux d'élimination de BM en fonction de la concentration de L'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH et en présence de bentonite.....	49
Figure IV.9 : Turbidité éliminé de la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.....	50
Figure IV.10 : Turbidité éliminé en fonction de la concentration de bentonite à pH=2,36...51	51
Figure IV.11 : Pourcentage d'élimination de BM en fonction de la concentration de bentonite.....	52
Figure IV.12 : Floccs formés à la fin de procédé coagulation/floculation.....	53

Figure IV.13 : Floccs formés à la fin de procédé de coagulation/floculation de BM avec la bentonite seul.....	53
--	----

Liste de tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	4
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimiques de l'acrylamide.....	13
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimie de p-phénylènediamine	17

Chapitre III

Tableau III.1 : Tests de solubilité du copolymère modifié (AD37-PPD) à froid et à chaud..	32
Tableau III.2 : Caractéristiques RMN ¹ H des copolymèresAD37 et AD37-PPD.....	33
Tableau III.3 : Attribution des différentes bandes de vibration des polyacrylamides partiellement hydrolysés AD37[5]et de Copolymère modifié (AD37-PPD).....	35

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Suivi de décantation naturelle des solutions de bentonite en fonction du temps.....	40
Tableau IV.2 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de pH et de la concentration de l'AD37-PPD.....	42
Tableau IV.3 : Cinétique de décantation de la bentonite en présence de différentesConcentrations de l'AD37-PPD à pH= 2,36.....	43
Tableau IV.4 : Pourcentage de rétention de BM en fonction dela concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.....	47
Tableau IV.5 : Pourcentage d'élimination de BM en fonction de la concentration de l'AD37PPD ajouté pour diférentes valeurs de pH et en présence de bentonite.....	48

Tableau IV.6 : Valeurs de turbidité de la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.....50

Tableau IV.7 : Résultats de élimination dans la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de bentonite à pH = 2,36.....51

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [1]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé.

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la coagulation/ floculation et la biodégradation [2].

L'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite sont des méthodes efficaces de décoloration, mais ne sont pas souhaitables à cause de leur forts coûts en équipement et fonctionnement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir des chlore résiduel [3].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus fiable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [4].

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par les quels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alumine sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents

Introduction générale

textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer [5].

Les polyacrylamides présentent des grandes importances technique et académique, leurs plus grandes applications industrielles sont dues à leur solubilité dans l'eau. Les usages les plus importants de ces polymères sont des floculants des minéraux, additifs en papier, agents épaississants, utilisés dans le domaine de la clarification des eaux résiduaires et la récupération assistée du pétrole [6, 7].

La paraphénylènediamine (PPD) a des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau benzénique. Elle est soluble dans les alcools, les acides et peu soluble dans l'eau.

Un autre intérêt est de pouvoir étudier les conséquences de l'existence des deux sites dans une même macromolécule polyacrylamide hydrolysé modifié (AD37-PPD) synthétisé en milieu aqueux. C'est dans ce contexte que se situent les travaux qui font l'objet de ce mémoire. Ces objectifs étaient donc de définir une nouvelle catégorie de copolymères de fortes masse set les tester dans quelques applications.

Ce document sera présenté en quatre grands chapitres, le premier chapitre est dédié à une synthèse bibliographique des colorants, des polyacrylamides, la bentonite et les procédés de coagulation/floculation.

Le second chapitre présente l'ensemble des principes et techniques expérimentales utilisées dans la réalisation de ce travail.

Le troisième chapitre décrit la synthèse et la caractérisation de copolymère qui sera utilisé par la suite.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats de l'application de ce copolymère à l'élimination de la turbidité et la rétention du colorant bleu de méthylène par coagulation/floculation.

Nous terminons par une conclusion générale ainsi que des perspectives.

Introduction générale

Références bibliographiques :

- [1] Raymond Desjardins. Le traitement des eaux.,304, 1997.
- [2] ALIOUCHE SIHEM. ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN COLORANT PAR DIFFERENTES METHODES PHOTOCHIMIQUES EN MILIEU AQUEUX., 01, 2007.
- [3] Lamri NAIDJA. ELIMINATION DU COLORANT ORANGE II EN SOLUTION AQUEUSE, PAR VOIE PHOTOCHIMIQUE ET PAR ADSORPTION.,03, 2010.
- [4] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 9-14 317 2012.
- [5] BOULAL Abdessalam et BOUACHEMA Mustapha. ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION D'UN COLORANT PAR OXYDATION. 01, 2013.
- [6] J. N. Kapoor, D. P. Mathur, Fert. News., 28: 40, 1983.
- [7] E. Pfefferkorn, J. Colloid Interface Sci., 216: 197, 1999.

CHAPITRE I
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : RAPPELS SUR LES COLORANTS

I.1. Introduction

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [1]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés dans le Tableau I.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes. Les chromophores sont des groupes aromatiques (système conjugué), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [2].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores. Les Auxochromes ont des structures aromatiques conjuguées (cycles

benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [3].

I.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques,etc.). On retrouve plusieurs classifications :

I.2.1. *classification technologique*

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- ✓ Le nom générique de la classe d'application.
- ✓ La couleur.
- ✓ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ".

I.2.2. *classification technique*

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [4]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

➤ *Colorants naturels*

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des

traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

➤ *Colorants synthétiques*

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [5]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [6]. Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple: R = red ; Y = Yellow ou G= green; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière) [7].

1.2.3. classification chimiques

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1).

➤ *Les colorants azoïques*

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [8,9].

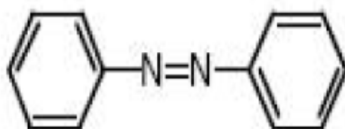


Figure I.1 : Molécule d'un colorant azoïque.

➤ *Les colorants anthraquinoniques*

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose [10].

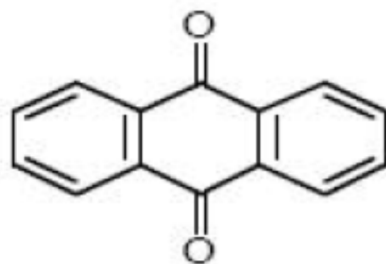


Figure I.2 : Molécule d'un colorant anthraquinonique

➤ *Les colorants triphénylméthanés*

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

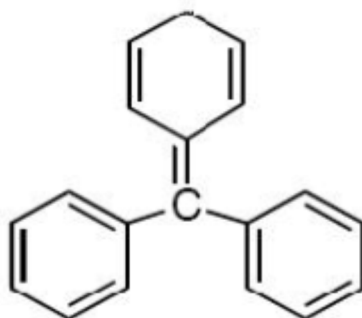


Figure I.3 : Structure du colorant triphénylméthane.

➤ *colorants indigoïdes*

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [11]. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

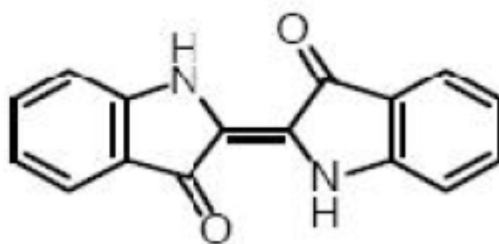


Figure I.4 : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

➤ *Les colorants xanthènes*

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Il est peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [12,13].

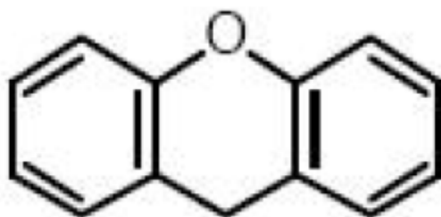


Figure I.5 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

➤ *Les phtalocyanines*

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [14].

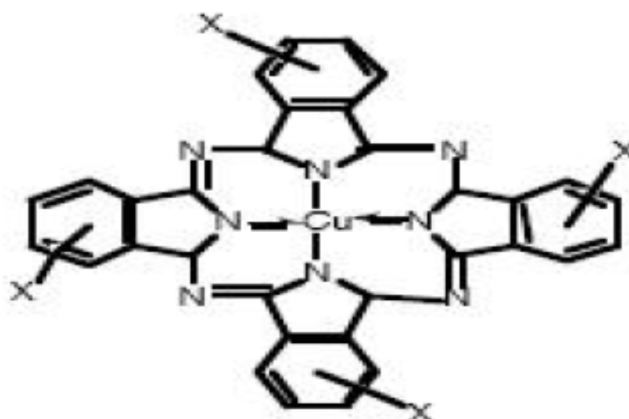


Figure I.6 : Structure de phtalocyanine de cuivre.

➤ *Les colorants nitrés et nitros*

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

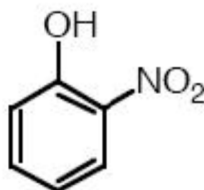


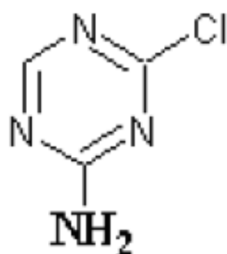
Figure I.7 : Structure d'un colorant nitros

1.2.4. Classification fonctionnel

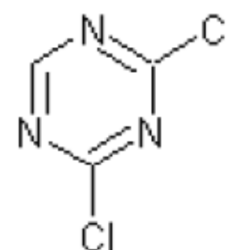
On distingue 7 familles de colorants dans cette classification selon leurs comportements pour réaliser une teinture :

➤ *Colorants réactifs*

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement(s) réactifs électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose, les NH₂ et les NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [15].



a) Monochlorotriazine



b) Dichlorotriazine

Figure I.8: Les groupes réactifs d'un colorant réactif.

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude-caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [16]. Ces colorants ont les structures indiquées dans la figure I.8.

➤ *Colorants directs*

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$). Ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [17].

➤ *colorants dispersés*

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) . Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-SO_3Na$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, ...etc. Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

➤ *colorants acides ou anioniques*

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques

fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

➤ *colorants basique ou cationique*

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

➤ *colorant à mordant*

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

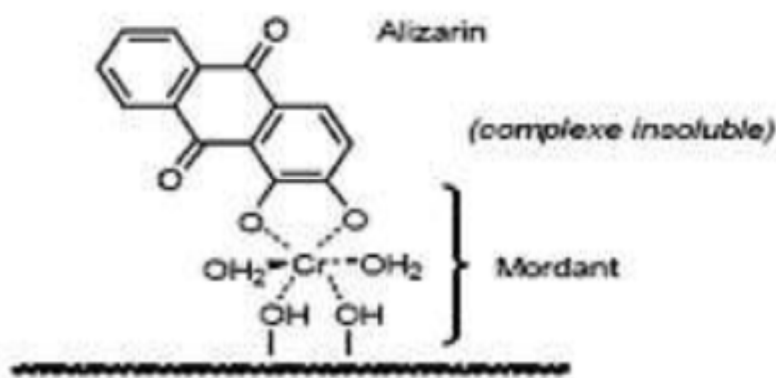


Figure I.9 : Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

➤ *colorants de cuve*

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [18].

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [19].

I.3. Toxicité des colorants

Les colorants sont-ils sans danger ? Pour répondre à cette question, des études faites sur divers colorants commerciaux et les résultats obtenus confirment que les colorants sont très dangereux et parfois même cancérigènes et surtout de types azoïque et de types basique. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [20].

I.4. L'utilisation des colorants

Les colorants ont un rôle très importants dans la vie humaine soit dans l'industrie, la chimie, en biologie,...

I.4.1. Dans l'industrie

- ✓ Dans l'industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires)
- ✓ Dans l'industrie alimentaire comme un conservateur.

I.4.2. Dans la chimie

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie.

I.4.3. En biologie

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones.

I.5. Procédés de traitement des colorants

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires se base sur trois méthodes qui sont :

1.5.1. Physique

- ✓ Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- ✓ Adsorption (sur charbon actif).
- ✓ Osmose inverse, filtration.
- ✓ Incinération.

1.5.2. Chimique

- ✓ Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂).
- ✓ Réduction (Na₂S₂O₄).
- ✓ Méthode complexométrique.
- ✓ Résine échangeuse d'ions.

1.5.3. Biologique

- ✓ Traitement aérobie.
- ✓ Traitement anaérobie.

Partie II : Polyacrylamide et Bentonite**II.1. L'acrylamide*****II.1.1. Identification***

Le monomère d'acrylamide se présente sous forme des cristaux blancs, il appartient à la classe des composés organiques appelée « énamides », c'est un produit chimique industriel extrêmement important. L'acrylamide est un produit de synthèse, toxique et neurotoxique. Sa nomenclature selon IUPAC est 2-propénamide.

II.1.2. Propriété physico-chimique**Tableau I. 2 : Propriétés physico-chimiques de l'acrylamide**

Formule brute	C ₃ H ₅ NO
Masse molaire	71,08 g/mol
Température de fusion	84,5 °c
Température d'ébullition	192.6 °c
Solubilité	2040 g / l a 25°c
Masse volumique	1,13 g/ cm ³
Température d'auto-inflammation	424

II.1.3. Polymérisation de l'acrylamide

Le polyacrylamide se prépare par la polymérisation d'acrylamide, un nombre important des polyacrylamides a été préparé. L'acrylamide peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [21]. La polymérisation de l'acrylamide conduit à des polymères à haut poids moléculaire, et les méthodes de synthèse ont été examinées [22]. Concernant cette polymérisation, deux choix s'offraient à nous: Une polymérisation par voie anionique d'une part, et par voie radicalaire d'autre part.

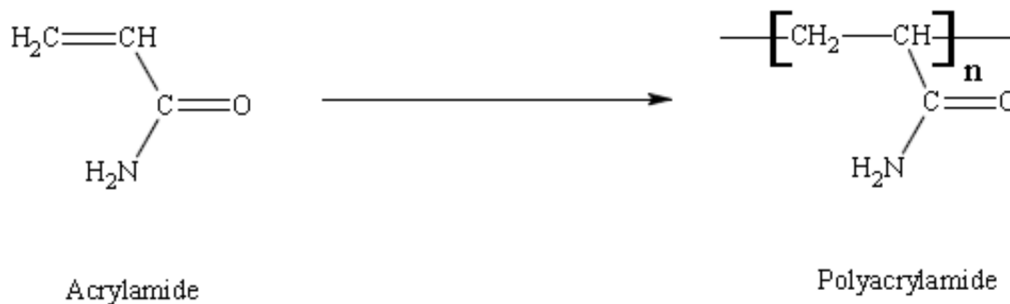


Figure I.10 : Polymérisation de l'acrylamide.

➤ **polymérisation anionique**

Cette méthode a pour avantage de donner des chaînes de tailles bien spécifiques et très mono disperses, mais elle est assez longue et délicate à réaliser.

➤ **polymérisation radicalaire**

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop polydisperses ($p \approx 2$). Le polyacrylamide issu de la polymérisation radicalaire de l'acrylamide est un solide amorphe de $T_g \approx 188^\circ\text{C}$, cette valeur élevée étant due à la présence des liaisons hydrogène.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes, les persulfates, les composés azoïques, les systèmes redox. Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel.

Cette polymérisation s'effectue selon le mécanisme réactionnel suivant :

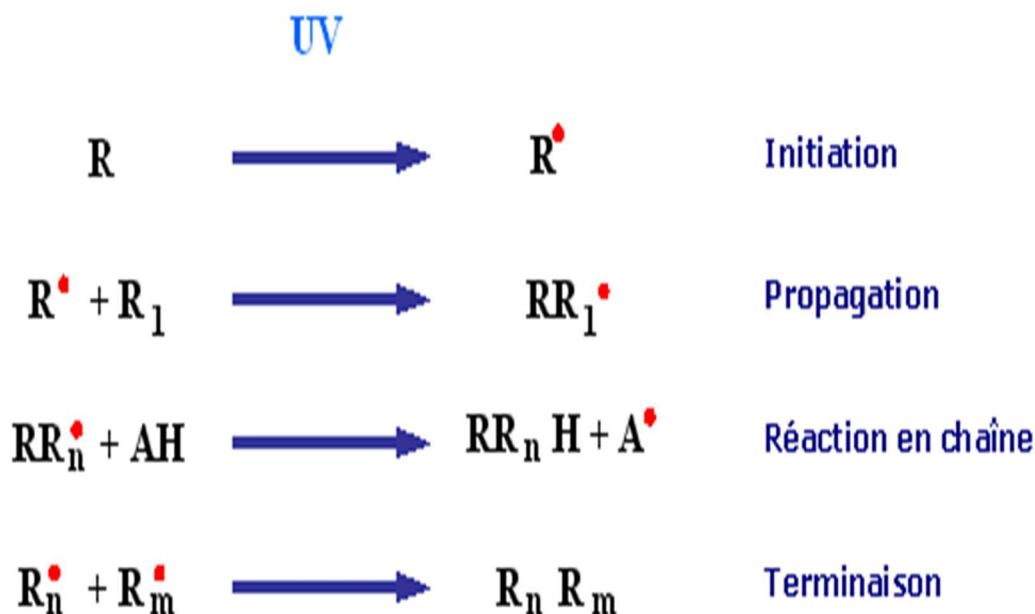


Figure I.11 : Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire.

II.2. Techniques de polymérisation

La polymérisation de l'acrylamide peut s'effectuer par plusieurs modes, nous citons :

II.2.1. Polymérisation en masse

La polymérisation des cristaux de monomère conduit à un polymère cristallin et stéréorégulier, les impuretés provenant du solvant, du catalyseur et d'initiateur peuvent être évitées.

II.2.2. Polymérisation en solution

La polymérisation de l'acrylamide en solution aqueuse est la méthode la plus ancienne, elle est connue par sa production des polymères de haut poids moléculaire.

II.2.3. Polymérisation en émulsion inversée

La polymérisation en émulsion inversée est utilisée pour la préparation des polymères de très grandes masses moléculaires, elle s'appelle aussi « polymérisation en dispersion ».

II.2.4. Polymérisation en suspension

Pour la polymérisation en suspension, le système initial est obtenu par la dispersion d'une solution aqueuse de monomère dans un liquide organique, en présence d'un stabilisateur

II.2.5. Polymérisation par précipitation

Le processus de la précipitation a lieu durant la polymérisation et la réaction s'effectue sous des conditions hétérogènes. L'avantage de cette méthode est que le milieu ne devient jamais visqueux, et le polymère sera facile à isoler et à sécher.

II.3. Les modifications sur le polyacrylamide

Le polyacrylamide est l'un des polymères les plus connues dans l'industrie, en biologie, le traitement des eaux,...etc. Il existe plus de mille types de polyacrylamide selon les modifications applicables sur ce dernier. On constate trois grandes familles les polyacrylamides neutre, anionique et cationique. Quelque modification sur le polyacrylamide :

✓ Dans un premier travail **Samaneh Saber-Samandari et al [23]** présente est un nouveaux copolymère « **Pullulan-graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel** ». Le copolymère est synthétisé par un voie radicalaire en présence d'un agent réticulant le (N,N'-methylene bis-acrylamide). L'hydrogel « pullullan-grafet-polyacrylamide » a une très bonne capacité de rétention des colorants (cationique et anionique). La régénération de ce matériau ne cause pas de problème sur sa stabilité et sa fonctionnalité originale.

✓ Le deuxième travail est de monsieur **Ali Mansri et al [24]**, ils ont synthétisés un copolymère « **poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)** » dans un milieu aqueux utilisant le persulfate d'ammonium comme amorceur. Le copolymère synthétisé est utilisé dans la rétention de colorant (bleu d'aniline) et comme inhibiteur de corrosion.

II.4. Domaine d'application de polyacrylamide et de polyacrylamide modifié

La disponibilité de l'acrylamide et La facilité d'obtention de polyacrylamide et ces dérivées donne une grande importance à ces derniers. Elle ouvre les ports de les utilisées dans plusieurs domaines telle que la purification de l'eau potable, la floculation des eaux usées, la récupération des hydrocarbures, l'amendement du sol dans l'agriculture et les purifications biomédicales.

II.5. La Para-Phénylènediamine

La paraphénylènediamine (PPD) est un colorant noir essentiellement présent dans des teintures capillaires, mais aussi certains cosmétiques, textiles, caoutchoucs, cuirs, fourrures,

bois teintés, peintures, encres de tatouage, ou encore dans certains gas-oils. Elle peut également être utilisée :

- ✓ Dans l'industrie du caoutchouc, comme accélérateur de cuisson.
- ✓ Dans l'industrie plastique comme antioxydant.
- ✓ En imprimerie dans les encres et procédés de photocopie.
- ✓ Comme agent de développement photographique.
- ✓ Dans l'industrie des pesticides.

La PPD est choisie pour les propriétés exceptionnelles qu'elle apporte, telles que stabilité à haute température, haute résistance physique, chimique et électrique.

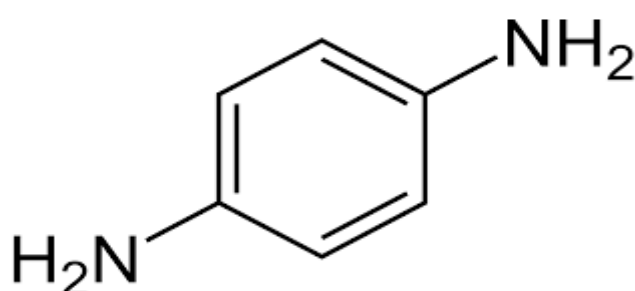


Figure I.12 : La molécule para-phénylènediamine.

Le tableau I.3 regroupe quelques propriétés physico-chimie de p-phénylènediamine

Tableau I.3 : Les propriétés physico-chimie de p-phénylènediamine

Formule brute	C ₆ H ₈ N ₂
Masse molaire	108,1411± 0.0058 g/mol
T° fusion	140,85°C
T° ébullition	267,05°C
Solubilité	47 g. l ⁻¹ (eau 25 °C)

II.6. Bentonite

II.6.1. Les argiles montmorillonitiques (bentonites)

L'utilisation des argiles dans divers domaines de l'industrie fait l'objet de nombreuses études. Son intérêt est orienté vers la détermination et l'amélioration des performances

qu'elles peuvent offrir. Parmi ces argiles qui constituaient le substrat de base de plusieurs recherches, c'est celle dénommée bentonite. Cette dernière a été découverte vers la fin du 19^e siècle près de Fort-Benton dans le Wyoming. Elle fait partie des sortants qui connaissent actuellement un grand essor dans différents domaines d'application telles que l'épuration des eaux. Décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, l'industrie des savons et détergents et dans l'industrie pétrolière [25].

II.6.2. Aspects, structure et composition

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau. Elle est constituée principalement, par un minéral argileux appelé Montmorillonite, dont la structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celle d'Hoffmann et de Mc Conald.

II.6.3. Hypothèse d'Hoffman

D'après Hoffman et ces collaborateurs, la montmorillonite est un aluminosilicate, composé d'unités structurales dites << feuillets. Celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (fig I.13).

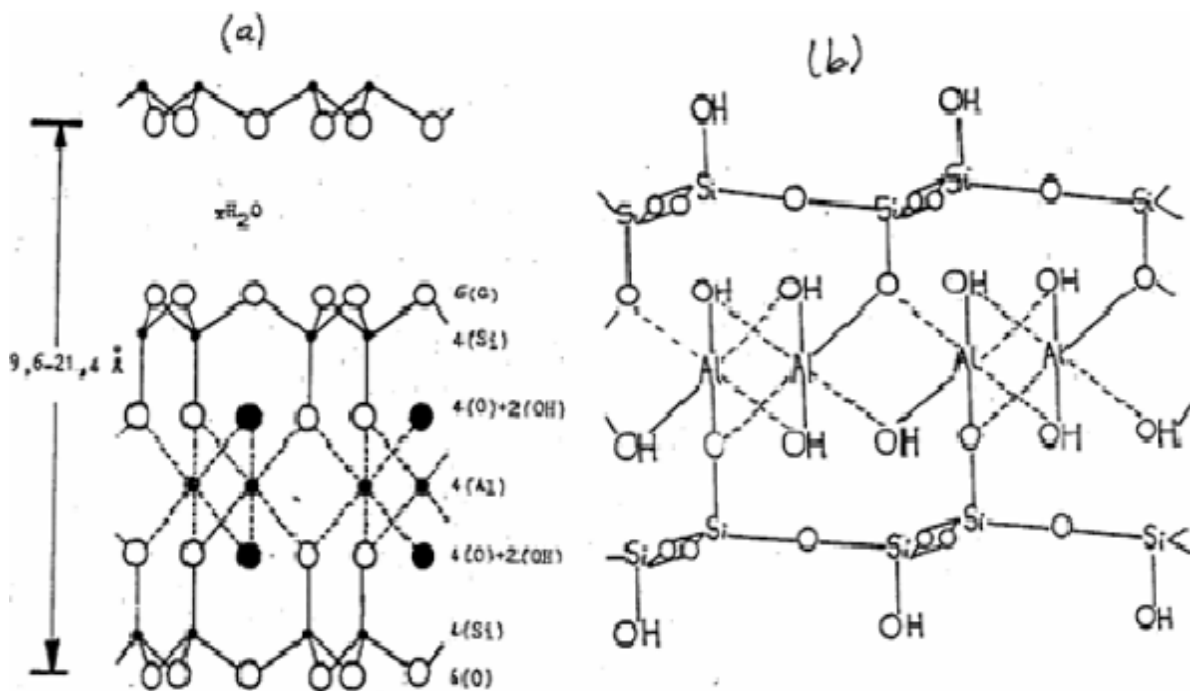


Figure I.13 : Schématisation cristallin selon HOFFEMAN.

II.6.4. Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter-foliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries inter-foliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [26].

Partie III : Coagulation / Flocculation**III.1. Généralité**

La coagulation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques amenant une suspension stable de particules de très petite taille en solution - les colloïdes - à se séparer en deux phases distinctes. La flocculation est l'ensemble des phénomènes physico-chimiques menant à l'agrégation de particules stabilisées pour former des flocons ou « flocs ». Ce phénomène est réversible, c'est à dire que l'on peut casser ces agrégats, par exemple en agitant fortement le liquide, pour retrouver la solution de colloïdes initiale. La coagulation-flocculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration. C'est donc un traitement physique qui permet d'éliminer tous ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulières inertes ou vivantes, les fractions flocculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. La Coagulation et la flocculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats. En effet, la flocculation permet la croissance des agrégats et accélère la séparation des phases.

Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier coagulé ayant un diamètre de 10 mm et une surface spécifique de $6.10^2 \text{ m}^2/\text{m}^3$ à 20 ans pour du colloïde de $10\text{-}2\mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm .



Figure I.14 : Le procédé de coagulation/floculation.

Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage [27].

La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

Références bibliographiques

- [1] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161
- [2] Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, , Culture et technique. (1999)
- [3] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October, Rome.(2000)
- [4] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Edition Paris(1989)
- [5] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition industrie textile (1982)
- [6] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984)
- [7] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991)
- [8] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Appl. Surf. Sci. 167, 51-58. (2000)
- [9] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158 27-36. (2003)
- [10] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999)
- [11] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43; 109–142. (1991)
- [12] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [13] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, CancerRes.39. 4412-4417. (1979).
- [14] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130.(2001)
- [15] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. (1988)
- [16] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, (1976)
- [17] F.P.Vandese, Anaerobic azodyreduction, Wageningen University, Pays-Bas (2002)
- [18] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielle. Tome 2.Edition Masson Paris, (1995)
- [19] T.R. Wallace. Biological Treatment of a Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds ,Institut Polytechnique Juin(2001)
- [20] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358. (2000)

- [21] Muller, G., Laine, J.P., and Fenyo, J.C., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., vol. 17, pp. using Fe(III) coagulant, Color. Technol. 116, 352-358. (2000)659-672 (1979).
- [22] Klein, J. and Heitzman, R., Makromol. Chem., vol. 179, no. 8, pp. 1895-1904 (1978).
- [23] S. Saber-Samandari & H. Ozan Gulcan, Efficient Removal of Anionic and Cationic Dyes from an Aqueous Solution Using Pullulan-graft-Polyacrylamide Porous Hydrogel, Springer International Publishing Switzerland; 09; (2014)
- [24] A.Mansri, k. Medjahed , L. Tennouga , Poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) containing quaternary alkyl bromide; synthesis and characterization, Research on Chemical Intermediates; 04; (2013).
- [25] M. Deribere, A. Esme, La bentonite/ Les argiles colloïdales et leurs emplois Ed. Dunod, 25, 175, 198, (1941).
- [26] C. Bilgic, « Investigation of the factors affecting organic cation adsorption on some silicate mineral », Journal of colloid and Interface Science ; 281, 33-38, (2005).
- [27] L.Bouazza. . Effet de la coagulation-floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz ; 32 ; (2011).

CHAPITRE II
METHODES ET
MATERIEL

II.1. Introduction

Cette partie présente les techniques et le matériel utilisé pour la synthèse et la caractérisation du poly(acrylamide) hydrolysé modifié par la para-phénylènediamine, la caractérisation de la bentonite et les méthodes d'analyse utilisées.

II.2. pH métrie

II.2.1 Principe et méthodes

Les méthodes analytiques basées sur les mesures de potentiel sont appelées méthodes potentiométriques. La mesure d'un potentiel d'électrode permet d'évaluer la concentration des analytes impliqués. Les titrages potentiométriques fournissent des données plus fiables que celles obtenues en utilisant des indicateurs chimiques. Ils sont particulièrement utiles si la solution est colorée ou trouble. Ils impliquent la mesure du potentiel d'une électrode indicatrice en fonction du volume de titrant ajouté.

II.2.2 Appareillage

Les mesures du pH sont effectuées avec un pH-mètre OHAUS STARTER 2C Scientifique à électrode combinée.

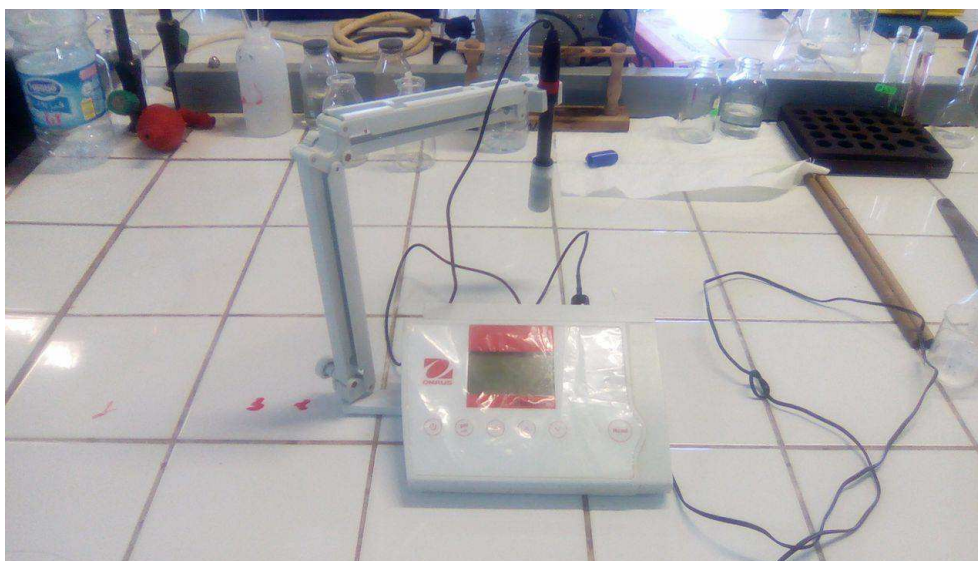


Figure II.1 : Le pH mètre OHAUS STARTER 2C (LAEPO).

II.3. Spectrophotométrie UV-Visible

II.3.1 Principe et méthodes

Il s'agit d'une méthode optique d'analyse qui utilise la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée, lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise.

II.3.2. Appareillage

Les mesures du spectrophotométriques UV-Visible sont effectuées avec un spectrophotomètre OPTIZEN 2120 UV.

La comparaison entre l'absorbance initiale et l'absorbance finale nous permet de déduire le pourcentage de rétention du colorant bleu de méthylène (BM).



Figure II.2 : Appareillage UV-Visible OPTIZEN 2120 UV dans labo LAEPO.

II.4. LA SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (FTIR)

II.4.1. Principe et méthode

Dans les molécules, les liaisons vibrent à une fréquence bien déterminée qui dépend des atomes de la liaison mais aussi de l'environnement de la liaison. Pour une fréquence donnée, ces liaisons rentrent en résonance, l'énergie apportée est alors consommée. Les molécules absorbent et la transmission diminue. Si on représente sur un graphe l'évolution de la transmission en fonction de la fréquence, ou plus généralement (pour des questions pratiques) du nombre d'onde (la fréquence divisée par la vitesse de la lumière dans le milieu), on observe des variations. Chaque pic (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison [1]. Il existe différents types de vibrations :

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

II.4.2. Appareillage

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à double faisceau CARY 600 SEIES FTIR couplé à un ordinateur Digital permettant le tracé des spectres entre 4000 et 200 cm^{-1} .



Figure II.3 : Appareillage FTIR CARY 600 SERIES FTIR dans labo LAEPO

II.5. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

II.5.1. Principe et méthodes

La spectroscopie 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 RMN¹H pour la caractérisation de nos copolymères modifiés (AD37-PPD) et non modifié (AD37) pour des raisons de comparaison [2].

II.5.2 Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker Avance 400 spectrometer, Le solvant est le mélange ($\text{D}_2\text{O}/\text{DCI}$).



Figure II.4 : Appareillage Bruker Avance 400 spectrometer .

II.6. Analyse thermique

II.6.1. LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence (par exemple alumine, mais peut aussi être de l'air).

II.6.2. ANALYSE THERMOGRAVITRIQUE (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode permettant de suivre une réaction de décomposition grâce à l'évolution de la masse de l'échantillon testé au cours du temps ou en fonction de la température. Elle permet de mettre en évidence les effets thermiques de cette réaction liés aux variations d'enthalpie correspondant à des phénomènes physiques ou chimiques. La technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) donne la variation de la masse qui permet de déterminer la température minimale de dégradation des composés.

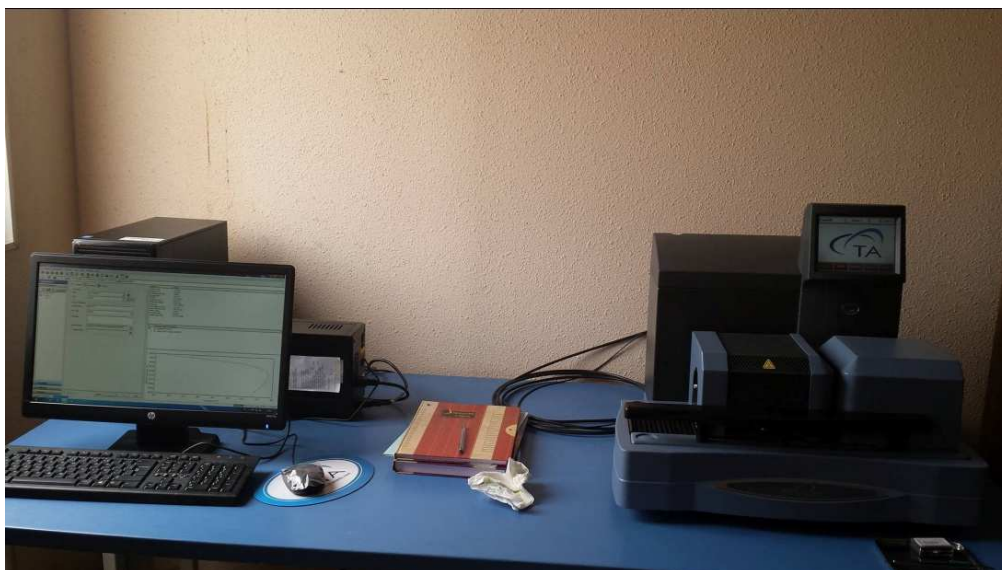


Figure II.5 : Appareillage DSC/ATG TA instrument de type Q600 dans laboratoire LEAPO.

II.6.3. Appareillage

Nous avons utilisé un appareil TA instrument de type Q600, cet instrument consiste à placer dans un creuset en platine une masse de l'échantillon à analyser. Un second creuset vide servant de référence est placé à côté du premier sur une microbalance, elle-même introduite dans un four. L'expérience est réalisée sous atmosphère d'azote avec un débit de

gaz de 100 cm³ /min pour la DSC et l'ATG, l'échantillon est chauffé jusqu'à 700°C avec une montée en température de 10°C/min.

II.7 JAR TEST

II.7.1 Principe et méthodes

Le Jar-test est un appareil qui permet de déterminer la concentration optimale du coagulant pour le processus de coagulation/ floculation.

II.7.2. Appareillage



Figure II.6 : Photo du jar test utilisé pour traitement.

Les manipulations ont réalisés sur un JAR TEST de type Conventional Jar-Test de six compartiments avec une vitesse maximum de 250 tr/min.

II.8. Turbidité

II.8.1 Principe et méthodes

La mesure de la turbidité permet de préciser les informations visuelles sur l'eau. La turbidité traduit la présence de particules en suspension dans l'eau (débris organique, argile, organisme). Les désagréments causés par une turbidité auprès des usagers sont relatifs, car certaines populations sont habituées à consommer une eau plus ou moins trouble et n'apprécient pas les qualités d'une eau très claire. Cependant une turbidité forte peut permettre à des micro-organismes de se fixer sur des particules en suspension. La turbidité est en fonction des particules en suspension. Elle se mesure sur le terrain à l'aide d'un turbidimètre [3].

II.7.2. Appareillage

Les mesures de turbidité sont effectuées avec un turbidimètre Hanna.



Figure II.7 : Turbidimètre Hanna dans labo LAEPO.

Références bibliographiques

[1] Mme. MANSRI Asma, Composites à base de copolymères et de bentonite pour la rétention des polluants et pour l'inhibition de la corrosion, thèse doctorat, p 86, (2016).

[2] R.Houwink, J. Prakt Chem. 15, 157 (1940).

[3] L.Bouazza, Effet de la coagulation floculation sur la qualité des eaux épurées de la STEP de Ain El Houtz, mémoire de magister, p 39, (2011).

CHAPITRE III
SYNTHESE ET
CARACTERISATION

III.1 Introduction

Ce chapitre décrit la synthèse et la caractérisation des copolymères poly(acrylamide)hydrolysé para-Phénylénédiamine (AD37-PPD). Ce copolymère présente un autre intérêt découlant de l'omniprésence des trois sites important, en l'occurrence l'amine du (PPD), l'amide et les sites carboxylate qui pourrait se transformer en fonction carboxylique. La présence de ces sites nous permet de prévoir l'application de ces copolymères dans différents domaines tels que, l'inhibition de la corrosion et la coagulation/floculation.

Ensuite, nous essayerons d'exploiter les spectres obtenus par les différentes techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : Analyse Thermogravimétrique (ATG), la Spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF), Spectroscopie RMN¹H et DSC.

III.2. Synthèse du copolymère modifié(AD37-PPD)

III.2.1. Produit et matériels

- Le copolymère hydrolysé (AD37) est fourni par la société Rhône-Poulenc (France). Son taux d'hydrolyse est $\tau = 0,27$ déterminé par RMN ¹³C et potentiométrie. Sa masse macromoléculaire moyenne en poids (M_w) est estimée par diffusion de la lumière (DDL), $M_w = 5 \times 10^6$ g/mole [1-4].
- Le p-Phénylénédiamine ($\text{NH}_2\text{-}\phi\text{-NH}_2$) (PPD) est fourni par la société Aldrich. Il est peu soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol.
- L'éthanol absolu est utilisé comme non-solvant du copolymère. Il est fourni par la société Aldrich.
- L'eau bidistillée est utilisée comme solvant, son pH est de l'ordre de 6.

III.2.2. Mode opératoire

La synthèse de notre copolymère a été effectuée par modification du polyacrylamide hydrolysé (AD37) par le p-Phénylénédiamine (PPD) selon le mode opératoire suivant : Dans un bécher de 100 mL, introduire 2,5g du polyacrylamide hydrolysé (AD37) commercial contenant 30 ml d'eau distillée et laisser sous agitation pendant 24h. Dans une fiole de 25mL, on prépare une solution aqueuse de p-Phénylénédiamine ($\text{NH}_2\text{-}\phi\text{-NH}_2$) (PPD) acidulée de concentration 5%. On ajoute 10 mL de la solution aqueuse de PPD à la solution aqueuse d'AD37 contenant dans le bécher. Appliquer une agitation et un léger chauffage pendant 2h. Laver le copolymère formé dans l'éthanol plusieurs fois. Filtrer et sécher le copolymère dans l'étuve.

III.3. Test de solubilité

Le produit obtenu est testé dans les solvants suivants (l'eau distillé, éthanol, acétone) à froid et à chaud. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Tests de solubilité du copolymère modifié (AD37-PPD) à froid et à chaud

Solvants	Eau distillé	Ethanol	Acétone
A froid	Soluble	Insoluble (grains durs)	Insoluble (grains mous)
A chaud (50°C)	Soluble	Insoluble (grains durs)	Insoluble (grains mous)

III.4. Caractérisation de copolymère modifié (AD37-PPD)

III.4.1. Spectroscopie RMN¹H

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker 400 MHz. Le solvant utilisé est un mélange de D₂O/DCl. La figure III.1 représente le Spectre RMN ¹H du copolymère modifié (AD37-PPD) et La figure III.2 représente celui de polyacrylamide hydrolysé (AD37) dans un mélange de solvant D₂O/DCl.

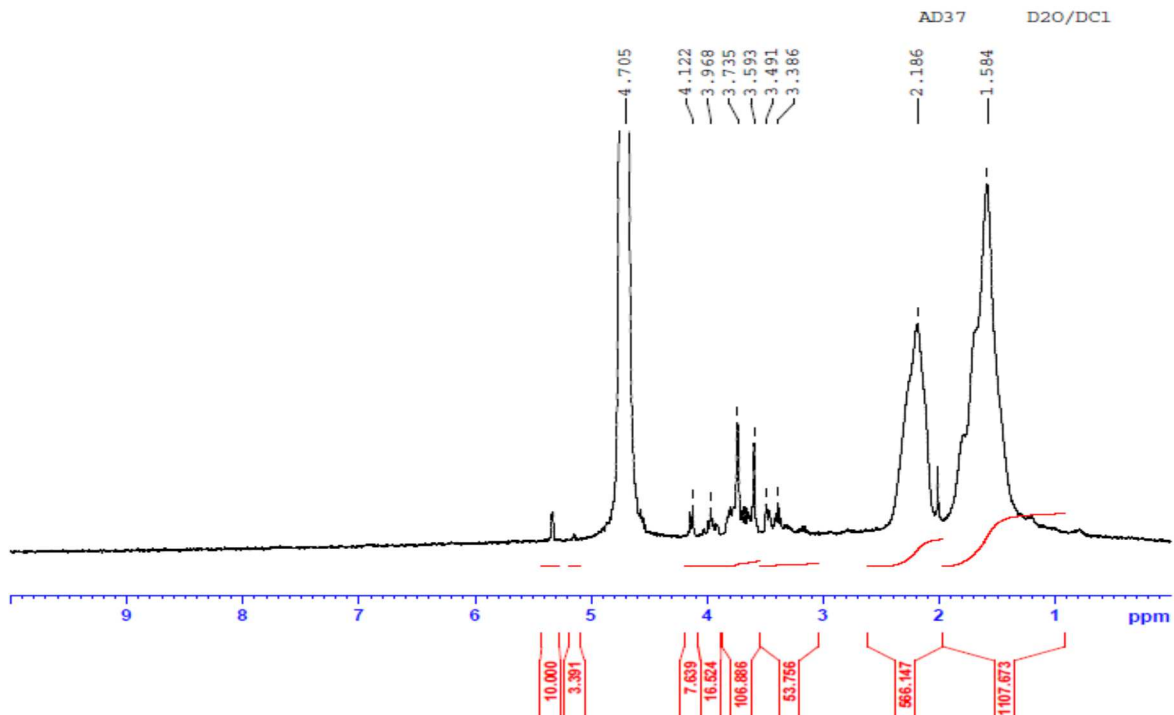


Figure III.1: Spectre RMN ¹H de polyacrylamide hydrolysé (AD37) dans D₂O/DCl.

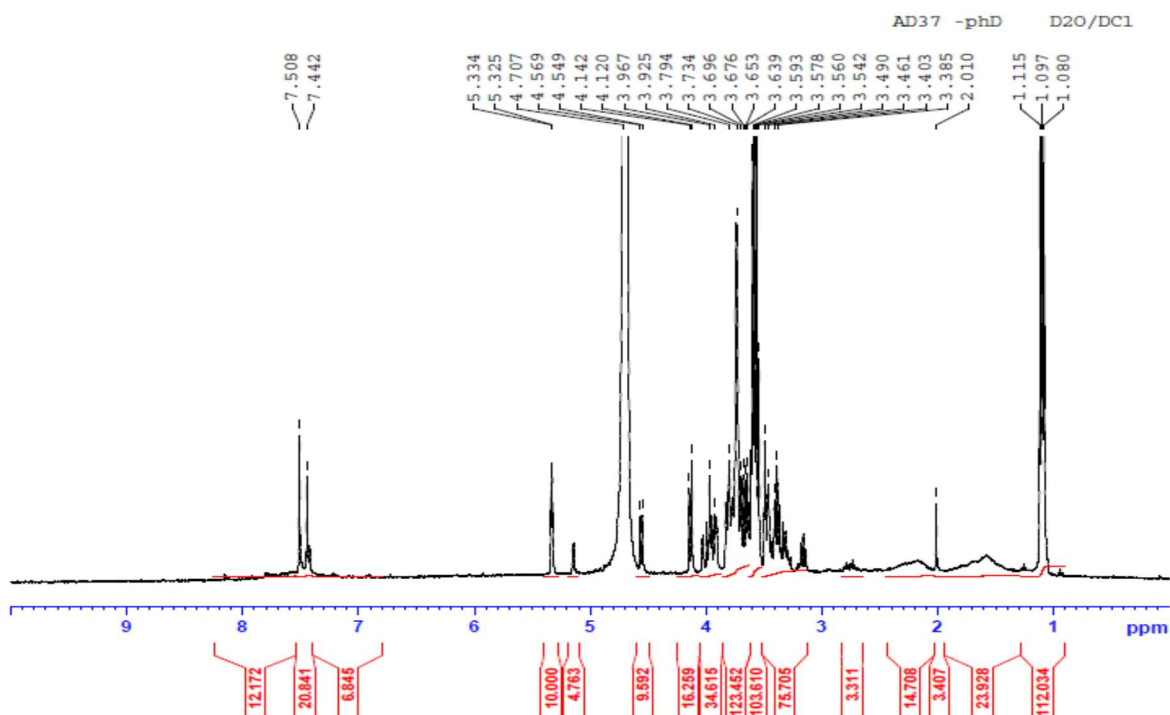


Figure III.2: Spectre RMN ¹H du copolymère modifié (AD37-PPD) dans D₂O/DCI.

Tableau III.2:Caractéristiques RMN ¹H des copolymèresAD37 et AD37-PPD[1-4].

AD37		AD37-PPD	
δ (ppm)	Attributions	δ (ppm)	Attributions
1,584	protons – CH ₂ – du squelette copolymère	Entre 1,080 – 1,115	protons – CH ₂ – du squelette copolymère
Entre 3,386 – 4,122	protons – NH ₂ – de la fonction – CONH ₂	Entre 3,385 – 4,707 (plus intense)	protons – NH ₂ – de l’AD37 et de PPD
Entre 3,386 – 4,122	protons – NH ₂ – de la fonction – CONH ₂	Entre 3,385 – 4,559 (plus intense)	protons – NH ₂ – de l’AD37 et de PPD
4,705	protons du solvant D ₂ O/DCI	Entre 4,769 – 4,707	protons du solvant D ₂ O/DCI
		Entre 5,325 – 5,334	protons – NH ₂ – de de PPD
		Entre 7,442 – 7,508	Protons aromatique de cycle phénylique PPD

Le but de cette étude RMN ^1H est de confirmer la structure du copolymère. On remarque la présence de plusieurs pics. Ils sont attribués aux différents protons, ce qui confirme la présence des molécules de p-Phénylènediamine (PPD) dans le copolymère modifié (AD37-PPD).

Les deux spectres se composent par des pics en commun et d'autres spéciales pour le copolymère modifié les résultats sont regroupés dans le tableau III.2 précédent:

III.4.2. Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR):

La spectroscopie Infra-Rouge à la transformée de Fourier a été utilisée pour observer la modification du copolymère en le comparant avec celle de départ. Les Spectre Infra-Rouge du copolymère modifié (AD37-PPD) et du polyacrylamide hydrolysé (AD37) sont représentés dans La figure III.3.

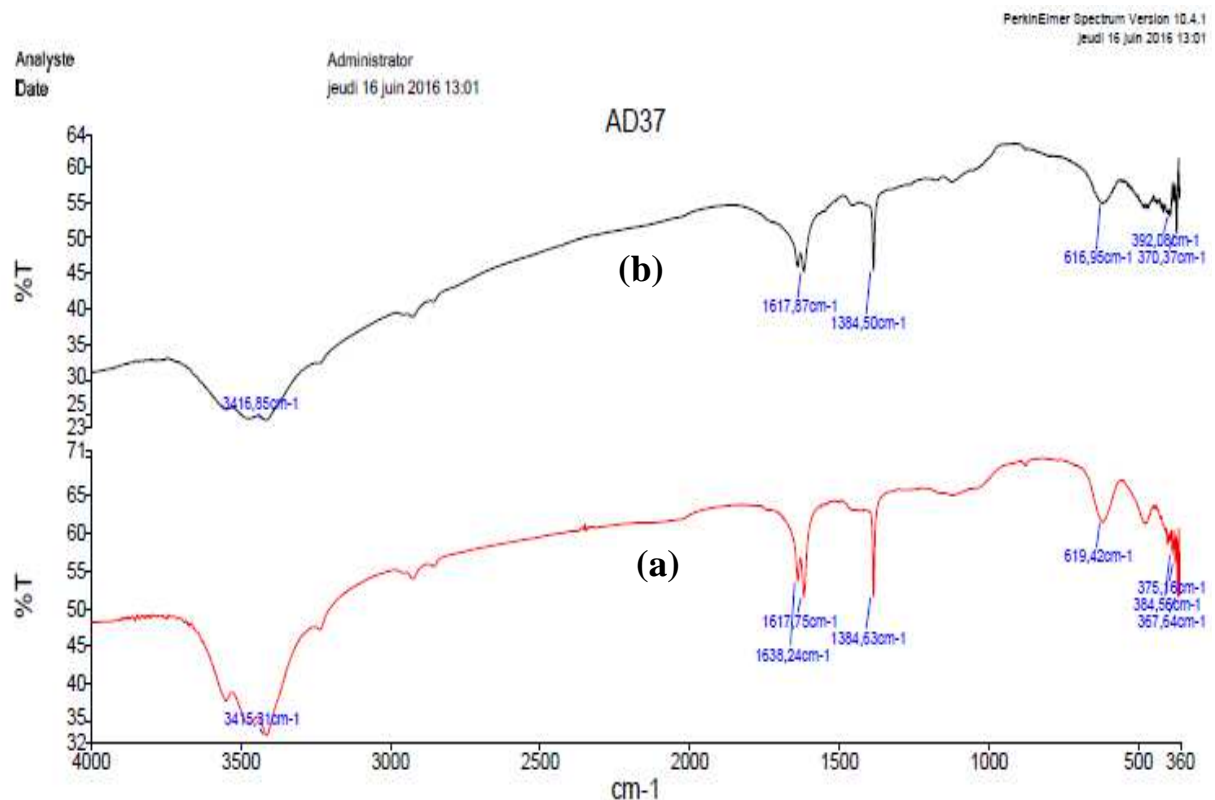


Figure III.3: Spectre IR (FTIR) des copolymères

(a) Copolymère modifié (AD37-PPD) ; (b) Polyacrylamide hydrolysé (AD37).

Le tableau III.3 regroupe les attributions de bandes représentées sur le spectre de la figure III.3.

Tableau III.3: Attribution des différentes bandes de vibration des polyacrylamides partiellement hydrolysés AD37[5] et de Copolymère modifié (AD37-PPD).

Fréquence ν (cm ⁻¹)		Attribution	Nature
AD37	AD37-PPD		
3417	3415	N-H	Elongation
2930	2930	C-H	Elongation
1618	1617	C=O	Elongation
	1638	C=C	Elongation
1384	1384	C-N	Elongation
617	619	C-C	Elongation
392	384		
370	375		

Les deux spectres sont presque identiques la zone d’empreinte digitale pour les élongations des liaisons simples comme C-Celle s’interprète pas généralement < 900.

Dans ce cas on peut discuter :

- ✓ l'intensité de la bande $3415-3417\text{cm}^{-1}$, cette dernière est plus intense dans le cas de l'AD37-PPD que dans le cas de l'AD37. Elle est relative à une quantité importante en NH par rapport à celle qu'existe sur le copolymère AD37.
- ✓ La bande à 1617cm^{-1} est reliée à C=C de cycle aromatique de copolymère modifié.

On peut dire que l'IR a donné des informations importantes qui peuvent prouver la modification.

III.4.3. Caractérisation par ATG

L'analyse thermogravimétrique est une méthode importante pour l'étude de la stabilité thermique de ce copolymère. Le thermogramme du copolymère du copolymère modifié (AD37-PPD) et de polyacrylamide hydrolysé (AD37) sont comparés et donnés sur la figure III.4. Malgré, le séchage des deux copolymères par différentes techniques, telle que l'aspiration sous vide pendant plusieurs jours, les traces de solvants de lavage et de précipitation demeurent inévitables. En effet, une perte de masse importante est observée jusqu'à 100°C dans le cas de l'AD37-PPD et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que l'éthanol et l'eau.

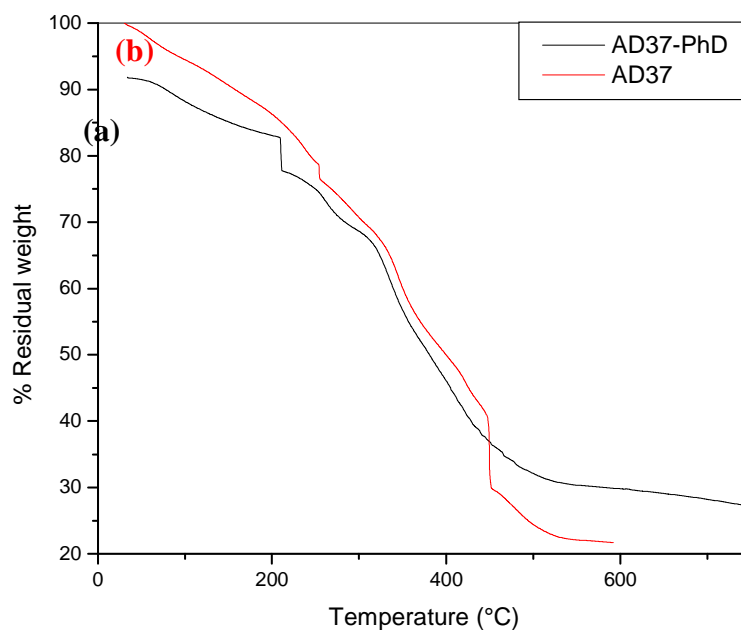


Figure III.4: Thermogrammes des copolymères

(a) Copolymère modifié (AD37-PPD) ; (b) Polyacrylamide hydrolysé (AD37).

La décomposition de l'AD37 commence à environ 253°C jusqu'à 450°C avec une perte de poids d'environ 50 %. Le copolymère est complètement décomposé à environ 600°C . Tandis que la décomposition de l'AD37-PhD commence à environ 210°C jusqu'à 500°C avec une perte de poids de 52%. Le polymère est entièrement décomposé à environ 700°C .

Ainsi, il a une stabilité thermique plus élevée par rapport au copolymère AD37. Cela peut résulter de la modification de l'AD37 par le PhD.

III.4.4. Analyse Enthalpique Différentielle DSC

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux. Le thermogramme du copolymère du copolymère modifié (AD37-PPD) est donné sur la figure III.5.

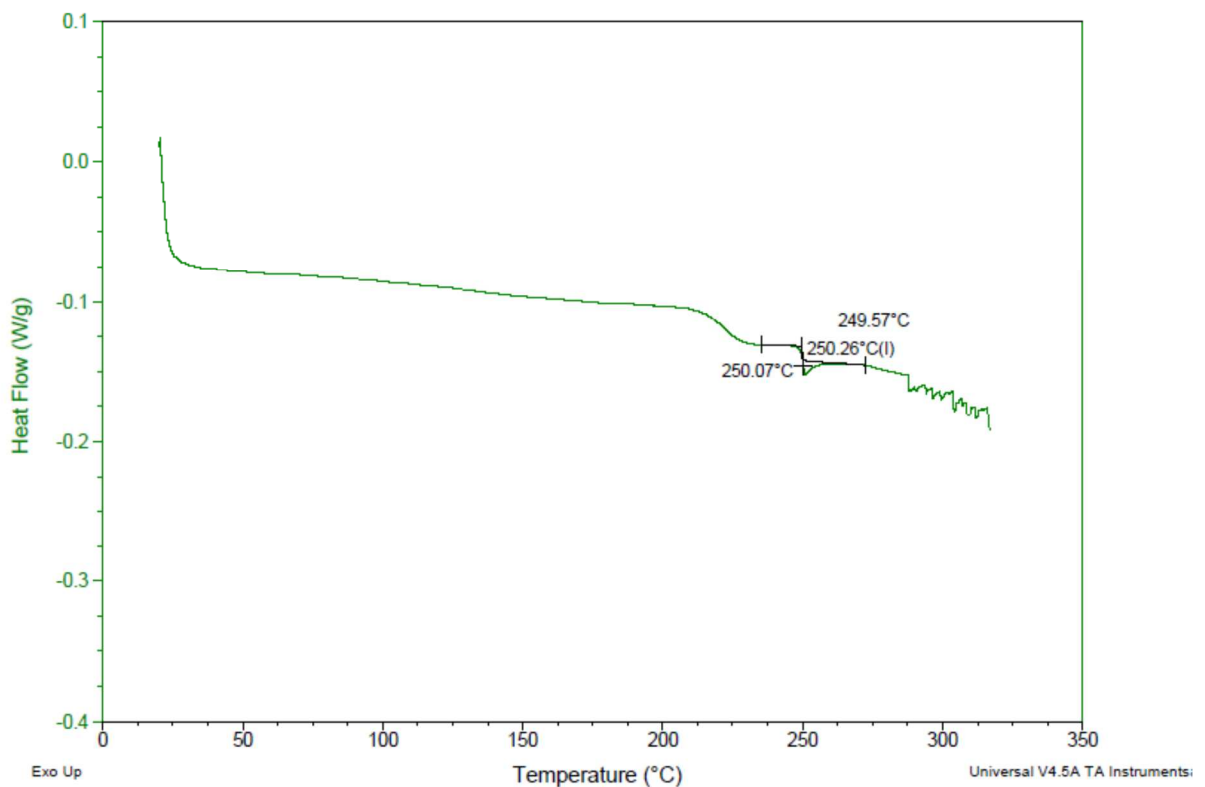


Figure III.5: Courbe de DSC de copolymère modifié (AD37-PPD)

A partir de cette courbe on peut lire la valeur de la température de transition vitreuse T_g pour le copolymère modifié (AD37-PPD). Elle est de l'ordre de 250°C. En effet celle polyacrylamide hydrolysé (AD37), elle a une valeur de T_g ≈ 188°C.

Conclusion

Cette étape de la synthèse décrit comment nous avons obtenu ce nouveau copolymère AD37-PPD. Toutes les techniques de caractérisation confirme la présence de modifiant. L'AD37 a été modifié par la PPD. Le copolymère obtenu reste aussi hydrosoluble.

Références bibliographiques

- [1] B. Bouras, A. Mansri, L. Tennouga, B. Grassl. Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 5839.
- [2] B. Grassl, G. Clisson, A. Khoukh, L. Billon, Eur. Polym. J., 44 (2008) 50.
- [3] S. Belkaid, K. Tebbji, A. Mansri, A. Chetouani, Res. Chem. Intermed., 4, (2012) 0547.
- [4] Z. Gui, J. Qian, Q. An, H. Xu, Q. Zhao, Eur. polym. J., 45 (2009) 1403.
- [5] E. Arinaitwe, M. Pawlik. Int. J. Miner. Process. 91 (2009) 50.

CHAPITRE IV
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

IV.1. Introduction

L'AD37 solide est complètement sec, blanc et non toxique, contrairement à son propre monomère. Commercialement, l'acrylamide est disponible comme poudre blanche. Les polyacrylamides sont des produits qui peuvent contenir des petites quantités d'additifs ce qui aide leur stabilité et leur dissolution dans l'eau. La présence des groupements amides ($-\text{CONH}_2$) dans les chaînes de polyacrylamide leur confère la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [1].

La coagulation/ floculation d'une eau est un procédé de traitement des eaux qui consiste à éliminer la partie la plus fine de la phase en suspension. L'application du procédé de coagulation/ floculation pour le traitement des rejets des eaux constitue une alternative intéressante tant que le traitement est rapide, économique et permet l'obtention d'une eau parfaitement limpide capable de remplir le déficit hydrique en eau surtout en agriculture et en industrie. De manière générale, on ajoute, en premier lieu, un agent coagulant et l'on soumet l'eau usée à certaines conditions de brassage puis, on ajoute un flocculant qui viendra agréger les agrégats déjà formés par le coagulant. L'intensité du brassage est habituellement faible lors du processus de floculation afin que les particules entrent en contact plus facilement. En augmentant la taille des particules, le procédé de floculation accroît le taux de captage des floes lors du traitement de filtration.

Dans ce chapitre on a regroupé les résultats obtenus pendant les manipulations. La recherche bibliographique nous a aidés beaucoup dans la discussion de ces résultats.

IV.2. Etude de la décantation naturelle des suspensions de bentonite

Le suivi de la cinétique de décantation de la bentonite en fonction du temps a été étudié avec différentes concentrations initiales en bentonite (50, 100 et 150 mg/l) ayant respectivement les turbidités suivantes (10, 28 et 35 NTU). Pour cela on utilise des bécher de 1 L et on met dans chacun 300 mL de chaque concentration, on effectue des prélèvements pour mesurer la turbidité résiduelle. Le tableau IV.1 nous donne les résultats de la turbidité éliminée en fonction du temps pour les différentes concentrations initiales en bentonite.

Tableau IV.1 : Suivi de décantation naturelle des solutions de bentonite en fonction du temps.

Temps (heures)		1	2	3	8	24	48	72	168
		Taux de décantation (%)							
Concentration (mg/l)	50	2	4	7	9	10	10	11	13
	100	4	7	8	12	13	15	15	15
	150	7	9	12	17	21	23	24	26

La figure IV.1 Représente la cinétique de la décantation naturelle des suspensions de bentonite pour les différentes concentrations.

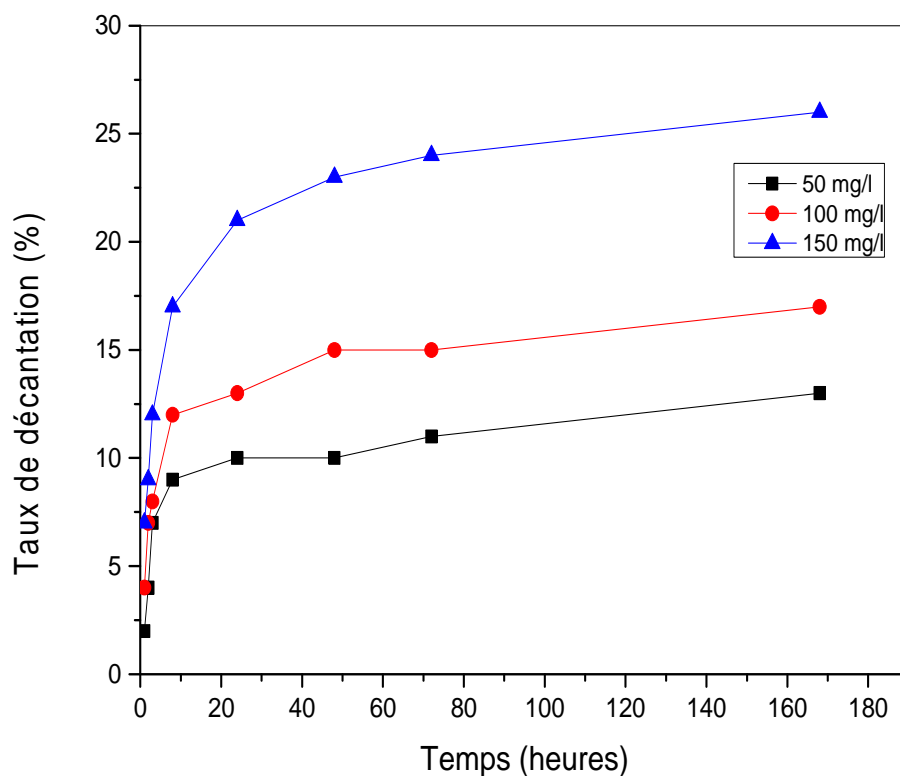


Figure IV.1 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction du temps de décantation.

On peut conclure que la décantation naturelle des suspensions de bentonite est un phénomène très lent dont un maximum de 26 % a été éliminé après une semaine de décantation pour une concentration de 150 mg/L. on note que plus la concentration de bentonite est élevée plus la décantation est lente ce qu'est en accord avec les résultats de la littérature [2].

IV.3. Application du copolymère AD37-PPD à l'élimination des turbidités de suspensions de bentonite par coagulation/floculation

IV.3.1. Mode opératoire de JAR-TEST

Dans le but d'évaluer le pouvoir coagulant/ floculant de notre copolymère synthétisé précédemment, nous utilisons un appareil JAR-TEST.

Dans les expériences suivant chaque test de coagulation/ floculation est fait de la manière suivante :

- ✓ Mise en suspension de l'échantillon bentonite par dispersion à l'aide d'un agitateur mécanique.
- ✓ Ajustement de pH de la suspension à la valeur voulue en utilisant du HCl ou de NaOH 1 N.
- ✓ Suivi par l'ajout d'une quantité de solution de l'AD37-PPD
- ✓ Réduction de la vitesse d'agitation à 50 rpm pendant 5 min (c'est l'étape de la floculation).
- ✓ Arrêt d'agitation et début de la décantation: des prélèvements de 10 mL du surnageant et mesure de la turbidité.

IV.3.2. Effet de pH et de concentration de l'AD37-PPD sur la décantation de bentonite

Le copolymère AD37-PPD est utilisé comme un floculant dans le but d'éliminer la turbidité des suspensions de bentonite, pour cela le mode opératoire de JAR-TEST décrit précédemment est respecté durant toute la partie expérimentale. Pour évaluer l'effet de pH sur l'efficacité du coagulation/floculation et déterminer le pH optimal, on a réalisé la coagulation /floculation d'une suspension de bentonite sodique à une concentration de 100 mg/L, on ajoutant différentes concentrations de AD37-PPD (0,33 ; 0,67 ; 2 ; 3,33 ; 6,66 ; 13,33 mg/L) pour différentes valeurs de pH (2,36 ; 4,18 ; 6,15 ; 8,07 ; 11,28). La turbidité initiale est prélevée à l'aide de turbidimètre ($T_0 = 28$ NTU). A la fin de l'opération les solutions sont laissées décanter et la turbidité du surnageant est mesurée après 10 min. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de pH et de la concentration de l'AD37-PPD.

Concentration (mg/l)		0,33	0,67	2,00	3,33	6,67	13,33
		Turbidité éliminé (%)					
PH	2,36	69,48	84,19	95,67	78,82	45,57	38,78
	4,18	53,64	81,41	87,23	69,55	39,40	33,12
	6,15	25,66	29,17	32,15	26,33	22,09	21,35
	8,07	15,62	18,13	21,56	19,94	17,88	16,57
	11,28	4,87	5,98	6,32	5,88	5,12	4,24

Les résultats obtenus sont représenté dans la figure IV.2, le pourcentage de la turbidité éliminée est tracé en fonction des concentrations du copolymère à des différents pH.

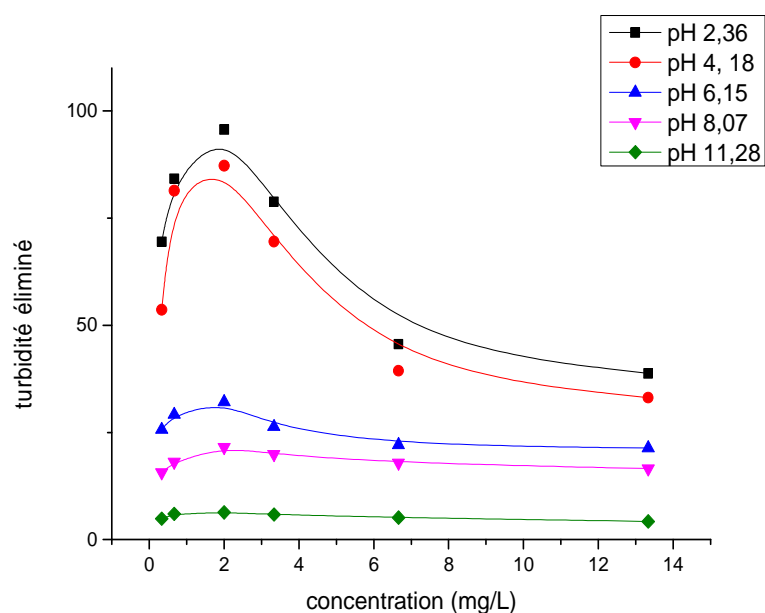


Figure IV.2 : Pourcentage d'élimination de la turbidité en fonction de pH et des concentrations en l'AD37-PPD.

Le copolymère AD37-PPD montre une faible efficacité d'élimination de la turbidité dans le milieu basique ($\text{pH} > 6,15$) dont un maximum de 32,15% avec une concentration de 2 mg/L.

A $\text{pH} = 6,15$ que peut être traduit par une absence des sites positivement chargés qui jouent le rôle principale dans le mécanisme d'élimination des particules de bentonite négativement chargé par annulation de charge [3]. Un bon pouvoir flocculant est montré par le

copolymère AD37-PPD en acidifiant le milieu de départ, un pourcentage de 95,67 % est atteint avec une concentration de 2 mg/L pour un pH= 2,36, un résultat assuré par l'adsorption des particule de bentonite négativement chargé à la surface sur les sites ammonium – NH_3^+ créés sur le copolymère par l'ajout de l'acide HCl.

IV.3.3. Etude de la cinétique de floculation des suspensions de bentonite

Pour étudier l'évolution de procédé coagulation/floculation dans l'élimination de la turbidité, on mesure la turbidité de surnageant sur des temps différents, le tableau IV.3 suivant résume les résultats obtenus.

Tableau IV.3 : Cinétique de décantation de la bentonite en présence de différentes Concentrations de l'AD37-PPD à pH= 2,36.

Temps (min)		10	30	45	60	90	120	150	180
		Turbidité éliminée (%)							
Concentration (mg/l)	0,33	59,47	69,48	74,56	75,44	77,23	77,66	77,71	77,71
	0,67	81,72	84,19	87,14	87,98	88,08	88,11	88,11	88,11
	2,00	93,88	95,67	96,11	96,79	97,22	97,28	97,30	97,32
	3,33	73,25	78,82	81,04	83,56	84,23	84,77	85,33	85,40
	6,66	43,28	45,57	47,59	48,74	48,98	49,06	50,11	50,25
	13,33	34,56	38,78	40,52	43,13	44,58	45,17	45,31	45,27

Les résultats de tableau IV.3 sont illustrés sur la figure IV.3. Ces résultats montrent une faible amélioration avec toutes les concentrations de copolymère en fonction du temps ce qui nous permet de dire aussi que les floes formés sont stables et ne se détruisent pas par la suite.

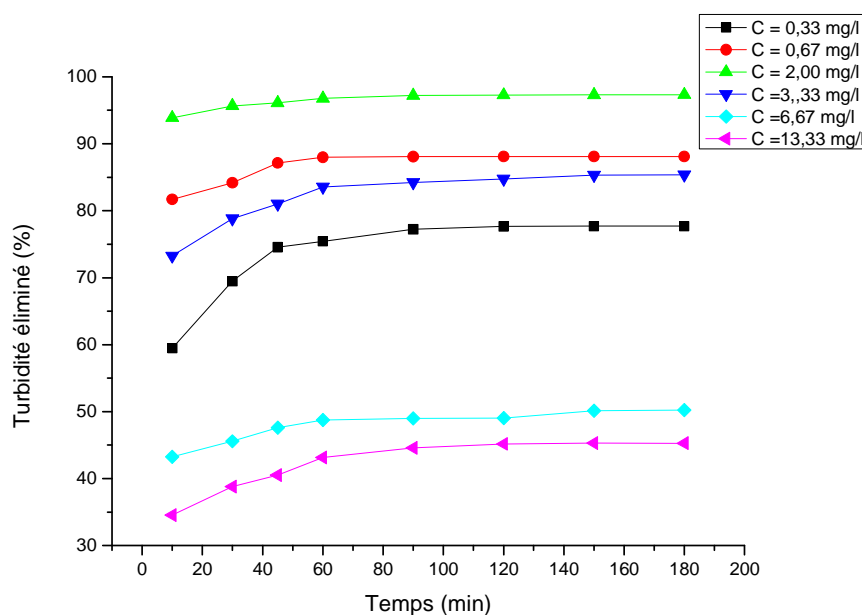


Figure IV.3 : Cinétique de la décantation de la bentonite en présence de différentes concentrations de l'AD37-PPD à pH = 2,36.

IV.4. Application du copolymère AD37-PPD à l'élimination de colorant bleu de méthylène

IV.4.1. Le bleu de méthylène (BM)

➤ Généralité

Le bleu de méthylène (BM) est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [4]. Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Sa structure est représentée sur la figure IV.4.

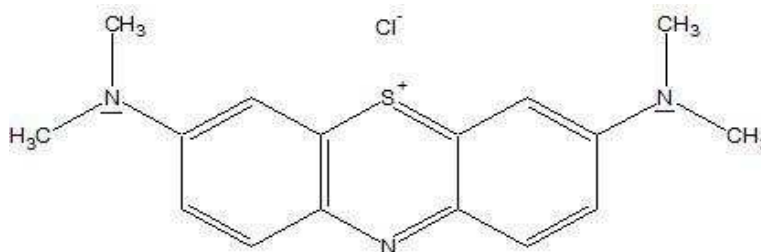


Figure IV.4 : Structure chimique du bleu de méthylène (BM).

➤ *Etude spectrophotométrique UV-Visible du colorant BM*

Une série des spectres UV-Visible a été enregistrée pour les solutions de colorant bleu de méthylène avec les concentrations suivantes (10, 25 et 50 ppm). La concentration de 10 ppm est utilisée pendant toute la partie expérimentale de mon travail. La figure IV.5 suivante regroupe les spectres enregistrés.

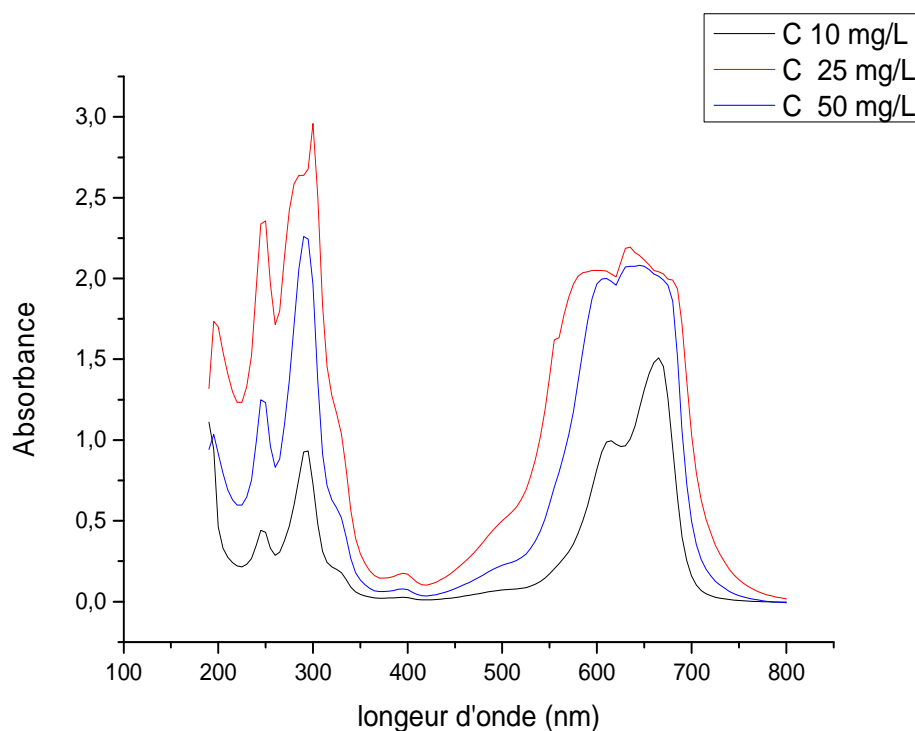


Figure IV.5 : Variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) de bleu de méthylène pour différentes concentrations.

Dans le but d'étudier l'influence du pH sur l'absorbance UV-Visible du bleu de méthylène, on effectue une série d'analyse sur la solution de BM de concentration 10 ppm pour une gamme du pH allant de 2,2 à 11. Les solutions de HCl (1N) et NaOH (1N) sont utilisées pour l'ajustement de pH des solutions. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure IV.6.

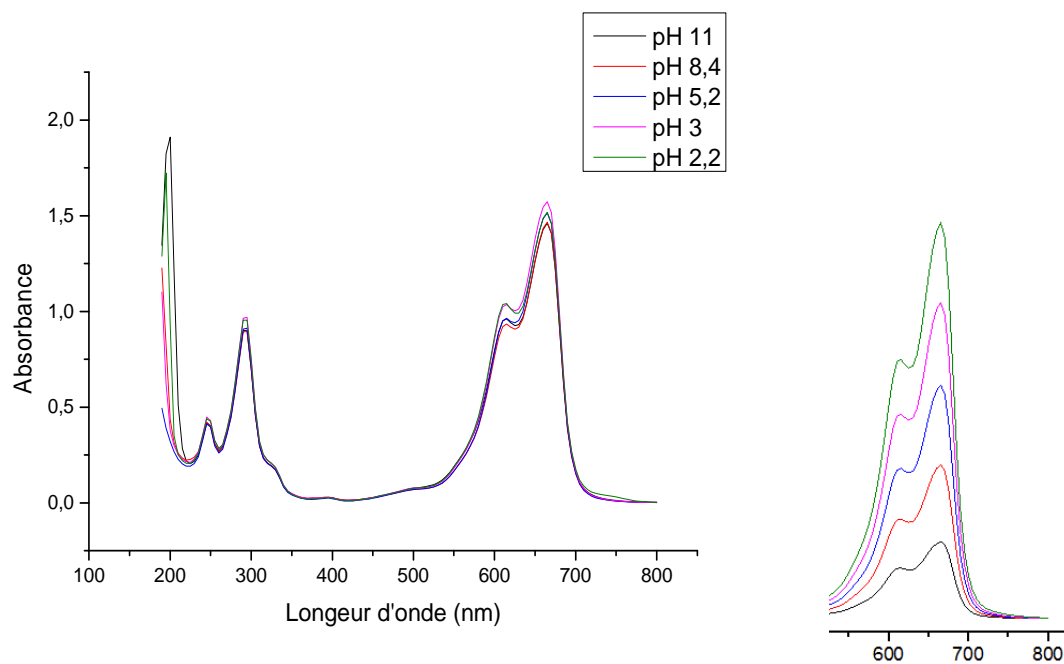


Figure IV.6 : Variation de l'absorbance (A) en fonction de la longueur d'onde (λ) de bleu de méthylène pour différentes valeurs du pH.

Dans les spectres précédents du bleu de méthylène, on peut dire que la valeur de pH (2,2-11) n'a aucun effet bathochrome ou isochrome sur la valeur de l'absorbance maximale $\lambda_{\max} = 664$ nm ce qui confirme la stabilité de groupe chromophore de ce colorant.

IV.4.2. Effet de pH et de la concentration de l'AD37-PPD sur l'élimination de BM

Le tableau IV.4 regroupe les résultats obtenus de l'élimination de colorant BM par le copolymère (AD37-PPD) en utilisant le procédé coagulation/floculation. On réalise le mode opératoire décrite en IV.2 (mode opératoire en JAR TEST). La concentration de la solution de colorant (BM) utilisée est égale à 10 ppm. Elle a une absorbance initiale $A_0 = 1,541$. Le pH de milieu est ajusté par une solution basique de NaOH de concentration 1M et par une solution acide HCl concentré.

Tableau IV.4 : Pourcentage de rétention de BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH

Concentration de l'AD37-PPD ajouté		0,33	0,67	2	3,33	6,66	13,33
		Pourcentage de rétention (%)					
pH	2,36	5,48	6,33	6,66	7,42	7,08	5,78
	4,18	7,67	8,08	10,32	11,65	11,71	9,81
	6,15	4,37	13,54	16,77	21,6	20,09	18,51
	8,07	9,23	11,83	13,39	25,22	16,65	12,94
	11,23	10,45	15,26	18,74	22,34	17,78	14,9

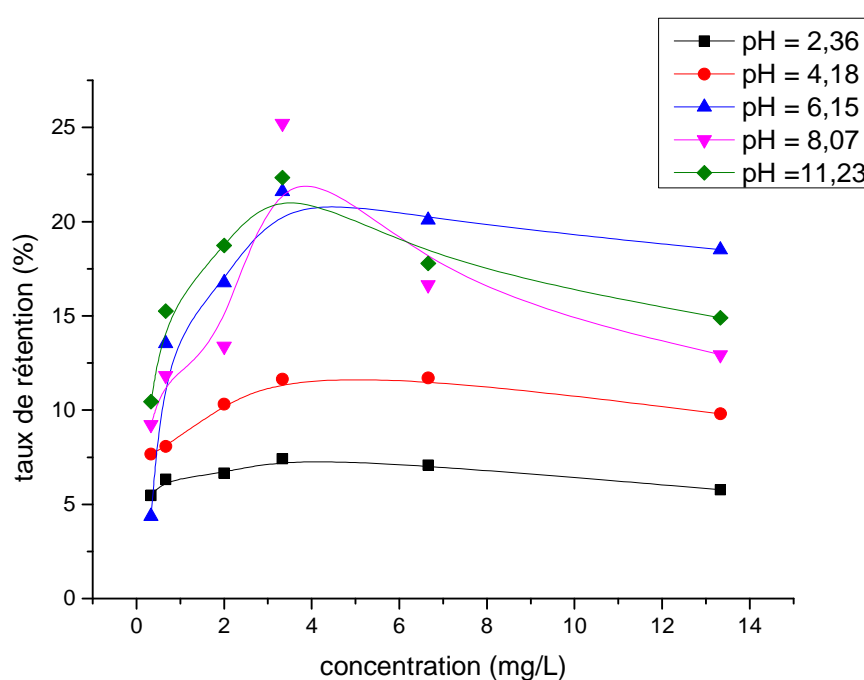


Figure IV.7 : Variation du pourcentage de rétention de BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.

Il s'avère, au regard de cette figure, que l'élimination de BM dans les cinq pH est faible. Le taux de rétention maximum obtenu est égale à 25,22 % à pH = 8,07. Le BM c'est un colorant cationique, dans les pH < 6,15 aucun l'efficacité signalée pour le copolymère a cause de la présence des charges positives ($-NH_3^+$) sur ces chaines et a cause de

l'encombrement crée sur les sites négatifs de ce copolymère ($-\text{COO}^-$) par les ions H^+ présent dans le milieu pour cela le taux de rétention de BM ne dépasse pas le 11,71 % à $\text{pH} = 4,18$. Le cas, pour des $\text{pH} > 6,15$ on a atteint la valeur de 25,22 % à $\text{pH} = 8,07$. Ce résultat, d'une part confirme la discussion précédente et d'autre part nous informe que dans ce copolymère il existe des interactions inter et intra chaînes plus importantes que les interactions colorant BM copolymère AD37-PPD.

IV.5. Application du copolymère AD37-PPD à l'élimination de bleu de méthylène en présence de bentonite

Dans le but d'améliorer les résultats précédents, le même protocole expérimental a été refait en présence de bentonite, on utilise dans cette étape une solution de BM de concentration 10 ppm et une concentration de bentonite de 100 mg/L. La concentration en colorant ainsi que la turbidité résiduelle sont mesurées et représentées dans les tableaux IV.5, IV.6 et les figures IV.8, IV.9 respectivement. La solution colorant/bentonite a une turbidité et une absorbance initiale $T_0 = 69$ NTU et $A_0 = 0,294$ respectivement. Les résultats obtenus sont regroupés dans les deux tableaux suivants :

Tableau IV.5 : Pourcentage d'élimination de BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH et en présence de bentonite

Concentration de l'AD37-PPD ajouté		0,33	0,67	2	3,33	6,66	13,33
		Pourcentage de rétention (%)					
pH	2,36	81,56	88,64	97,22	92,87	91,88	70,23
	4,18	77,69	85,17	94,55	92,85	85,36	68,61
	6,15	3,21	5,08	7,45	2,98	-4,56	-6,23
	8,07	-8,49	-11,56	-16,56	-24,38	-30,81	-34,15
	11,23	-7,67	-13,46	-18,93	-23,65	-35,66	4,88

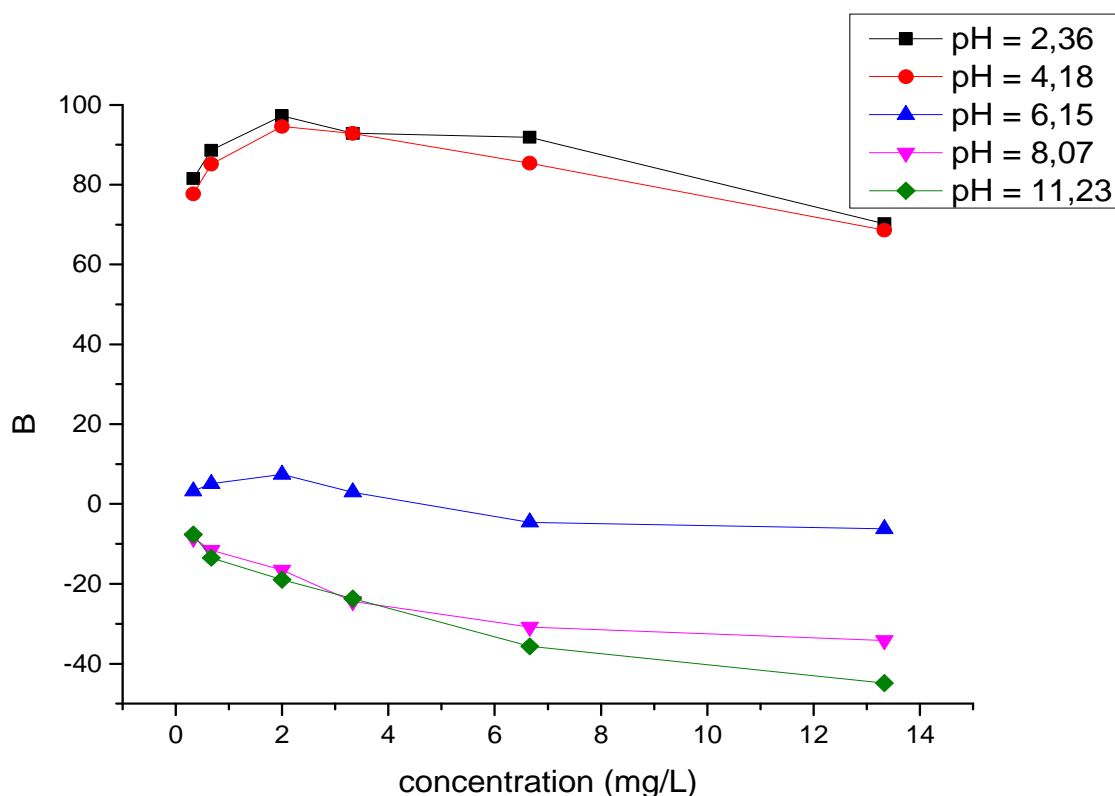


Figure IV.8 : Variation de taux d'élimination de BM en fonction de la concentration de L'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH et en présence de bentonite.

D'après les résultats représentés dans le tableau IV.5 et la figure IV.8, on constate que dans le milieu acide (pH = 2,36), on a une rétention de BM maximale. Elle atteint la valeur de 97,22 %. Les résultats montrent qu'il existe une interaction entre les particules négatives en suspension de bentonite, les sites positifs sur la chaîne de copolymère et le BM (colorant cationique) favorable en milieu acide ce qui conduit à piéger les molécules de BM entre la bentonite et le copolymère en formant des floes assez grandes et rigides. Contrairement, une faible élimination est signalée dans les milieux légèrement acides. Elle atteint un maximum de 7,45 à pH = 6,15. Ces résultats, sont la cause de l'absence des charges positives sur la chaîne de copolymère et à l'encombrement créé sur la charge positive de colorant par les OH⁻ présents dans le milieu. En milieu basique, on a constaté une augmentation dans l'absorbance, de ces résultats on peut dire que l'augmentation signalé $A_T > A_i$ est causé par la présence. A partir copolymère (solution violette).

Tableau IV.6 : Turbidité éliminée de la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.

Concentration de l'AD37-PPD (mg/L)		0,33	0,67	2	3,33	6,66	13,33
		Turbidité (NTU)					
pH	2,36	7,84	5,14	2,00	6,05	14,56	26,11
	4,18	12,52	9,16	3,23	8,18	21,56	32,41
	6,15	52,00	49,00	41,08	44,00	56,00	61,00
	8,07	59,00	63,00	67,00	74,00	86,00	93,00
	11,23	62,00	67,11	74,15	85,00	90,00	98,00

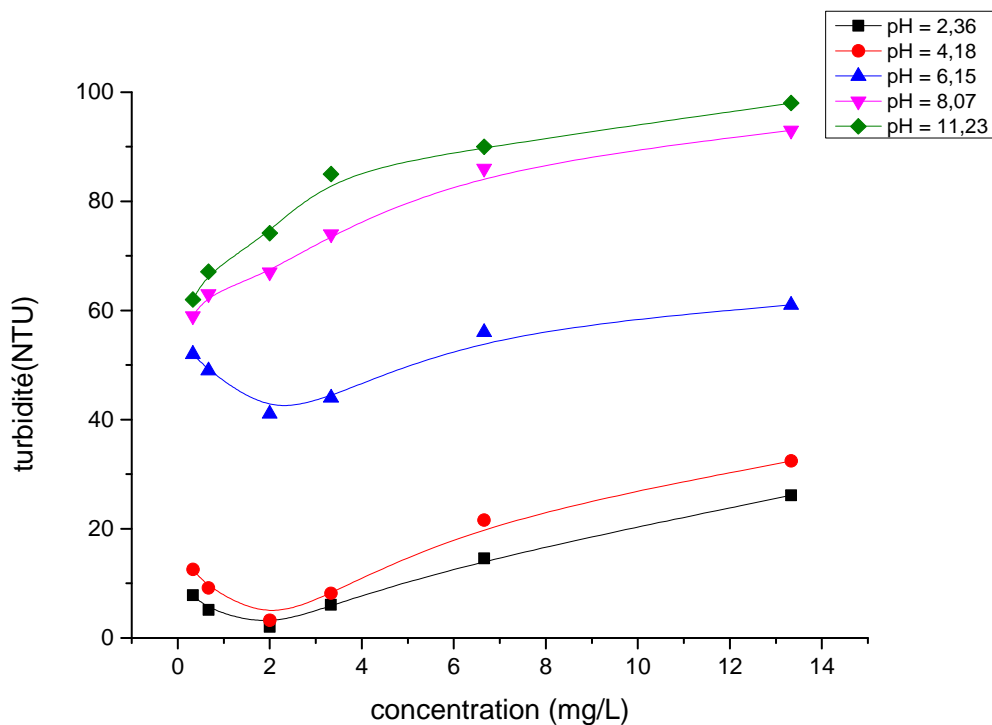


Figure IV.9 : Turbidité éliminée de la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de l'AD37-PPD ajouté pour différentes valeurs de pH.

D'après cette figure, nous observons que la turbidité résiduelle dans le milieu acide est très faible, ce résultat confirme les interactions entre les trois compartiments bentonite, copolymère et colorant.

IV.6 Elimination de bleu de méthylène par la bentonite seul

L'expérience précédente montre que la bentonite a joué un rôle très important dans l'élimination du colorant BM. Une série de concentrations en bentonite à été préparé (50 ; 70 ; 100 ; 150 ; 200) mg/L ayant respectivement les turbidités suivant (48 ; 54 ; 69 ; 72 ; 86) NTU. La concentration de BM est de 10mg/L, Les solutions bentonite/BM préparé ayant les absorbance initiale suivant (0,256 ; 0,283 ; 0,294 ; 0,298 ; 0,326). Pour cette manipulation on a fixé le pH à 2,36. Les turbidités et les absorbance finales sont regroupés dans les deux tableaux suivant :

Tableau IV.7 : Résultats de l'élimination dans la solution bentonite/BM en fonction de la concentration de bentonite à pH = 2,36.

Concentration (mg/L)	50	70	100	150	200
Taux d'élimination (%)	67,54	81,14	95,45	74,76	57,52
Taux de rétention (%)	82,41	88,75	94,52	91,21	57,81

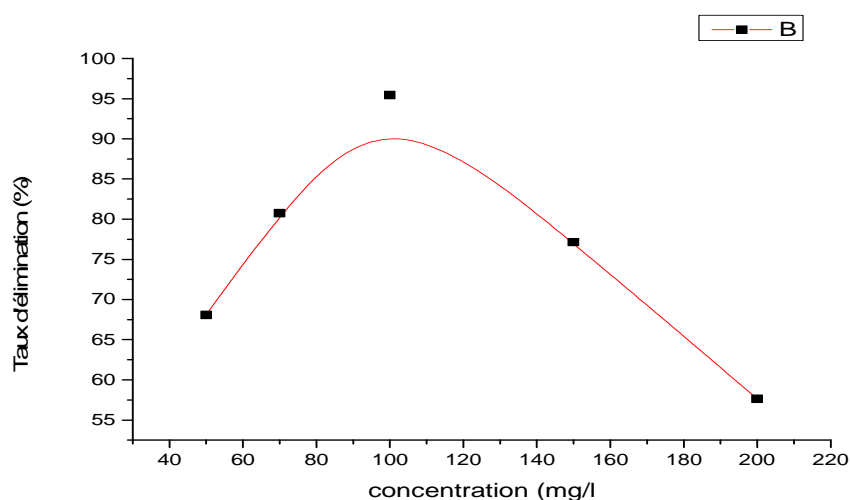


Figure IV.10 : Turbidité éliminée en fonction de la concentration en bentonite à pH=2,36.

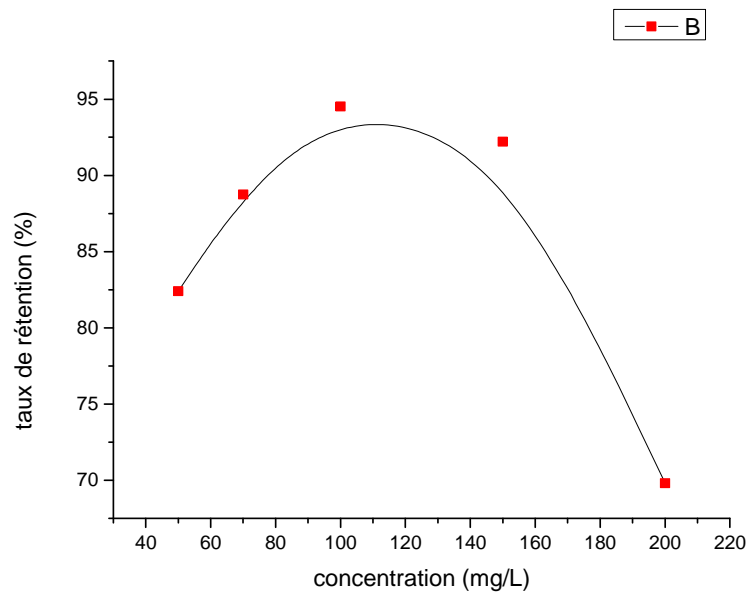


Figure IV.11 : Pourcentage d'élimination de BM en fonction de la concentration de bentonite.

Les résultats montrent que l'élimination de la turbidité et la rétention de BM atteint un maximum de 95,45% et 94,52 respectivement, la conclusion principale de cette étude c'est qu'il existe des interactions entre les particules négatives de bentonite et le colorant cationique (BM). La bentonite dispersée au niveau de la matrice solution permet d'éliminer dans un temps très court (10min). Il faut noter dans ce cas que la taille des floccs est petite et que par faible agitation la solution devient turbide.

IV.7.Conclusion

Dans les cas d'élimination de bentonite ou la rétention de BM. L'efficacité de ce copolymère a été discutée selon trois paramètres :

- ✓ La concentration optimum de l'AD37-PPD est de 2,00 mg/L, la taille et la rigidité des floccs formés pendant ce procès sont photographié sur la figure IV.12.



Figure IV.12 : Floccs formés à la fin de procès coagulation/floculation

(a) Bentonite avec l'AD37-PPD ; **(b)** BM avec l'AD37-PPD en présence de la bentonite

- ✓ Le paramètre de temps ; nous avons obtenu une élimination de 97,22% de bentonite et 94,55 % de BM en 10 min.
- ✓ Le pH de milieu, qui doit être fortement acide, de l'ordre de 2,4.

En effet, dans le cas de l'élimination de BM par la bentonite seule, la formation des floccs très fins et instables (figure IV.13).



Figure V.13 : Floccs formés à la fin de procès de coagulation/floculation de BM avec la bentonite seule.

Référence bibliographique

- [1] J.Halambek, K.Berkovic, Vorkapic´-Furac J., Corros. Sci., 53 978(2010).
- [2] M.Ferht, co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence d'un flocculant minérale et biologique, 103,(2012).
- [3] Z.Yang, H.Yang,Z.Jiang ,flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solution by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosane-grafet-polyacrylamide, Journal of hazardous materials 254, 36, 45 (2013).
- [4] Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. Appl Clay Sci., 20, 295-300. (2002).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale et perspectives

Au cours de ce travail, un procédé de modification chimique de polyacrylamide hydrolysé (AD37) par La p-phénylènediamine (PPD) a été étudié, seuls ou combinés avec la bentonite de Maghnia et d'apporter une contribution à la compréhension de leurs comportements en solution aqueuse afin de les utiliser ultérieurement comme matériaux de base pour différentes applications.

Cette étude a été réalisée en trois étapes :

La première est la synthèse de copolymère modifié AD37-PPD à partir de polyacrylamide hydrolysé et la para phénylènediamine.

La seconde étape est la caractérisation de copolymère obtenu par différentes techniques à savoir la RMN¹H, par infrarouge à transformée de Fourier FTIR, par l'analyse thermogravimétrie (ATG) et enfin par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Toutes les techniques de caractérisation confirme la présence de modifiant. L'AD37 a été modifié par la PPD. Le copolymère obtenu reste toujours hydrosoluble.

La troisième étape est l'application de copolymère polyacrylamide hydrolysé p-phénylènediamine (AD37-PPD) à l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite et la rétention du colorant bleu de méthylène (BM).

Le procédé coagulation/ floculation est utilisé pour évaluer l'efficacité de cette élimination ou rétention. L'application de ce copolymère à l'élimination des particules en suspension de bentonite montre une grande efficacité. Elle atteint une valeur l'ordre de 95% d'élimination. En effet, le copolymère AD37-PPD montre une faible interaction avec le colorant bleu de méthylène (BM) et par conséquent une faible efficacité de rétention de ce colorant. Pour améliorer ce phénomène de rétention du colorant BM, nous avons combiné notre copolymère AD37-PPD avec la bentonite pour différents pH de milieu. Les résultats obtenus montrent une bonne amélioration de la rétention du colorant BM. Dans le milieu acide (pH = 2,36), nous avons obtenu une rétention de BM maximale qui atteint la valeur de l'ordre de 97 %. Celamontre qu'il existe une interaction entre les particules négatives en suspension de bentonite, les sites positifs sur la chaine de copolymère et le BM (colorant cationique) favorable dans le milieu acide ce qui conduit à piéger les molécules de BM entre la bentonite et le copolymère en formant des flocs assez grandes et rigides. On peut dire que notre copolymère AD37-PPD et la bentonite ont un effet de synergie dans la rétention de BM. Cependant, Cette rétention demeure faible dans les milieux légèrement acides ou basiques.

Conclusion générale et perspectives

Perspectives

Ce travail prévoit un bon nombre de perspectives. Il serait intéressant d'explorer les copolymère a base de polyacrylamide dans l'adsorption des colorant et des cations métallique. Il sera très intéressant de synthétiser des copolymère polyacrylamide/polysaccharide par pour la préparation des membrane.

ملخص

ان الطلب المتزايد على المرسبات المستعملة في اليات المحافظة على البيئة أدت الى ارتفاع تدريجي في أسعارها . مؤخرا تم دمج ابحاث تكميلية من اجل تحضير مرسبات جديدة اكثر فعالية و اقل تكلفة و ذلك باستعمال مشتقات البترول مثل الاكريلاميد. من اجل تحسين النتائج المعطاة من قبل المرسبات التقليدية قمنا بتحضير مركب جديد اعتمادا على AD37 و Para-phénylenediamine . لقد تمت معايرة هذا المركب الجديد ب: FTIR, ATG, RMN¹H و DSC , مجموعة من العوامل تمت دراستها تمثلت في pH , تركيز المركب المستعمل , تركيز ازرق الميثيلين, تركيز البنتونيت و وقت الترسيب. استعمل جهاز قياس العكارة لقياس عكارة الوسط, اما بالنسبة لقياس تركيز ازرق الميثيلين في الوسط التجريبي استعملت تقنية الأشعة فوق بنفسجية UV-Visible . لقد تم استعمال هذا المركب في ترسيب البنتونيت فظهر جودة عالية بنسبة 95.67% و كما استعمل كذلك في ترسيب ازرق الميثيلين بحضور البنتونيت بنسبة 97.22%.

الكلمات المفتاحية: المرسبات , ازرق الميثيلين , اكريلاميد

Résumé

La demande croissante des flocculants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix augmente de plus en plus. En effet, une recherche complémentaire pour la synthèse de nouveaux flocculants moins coûteux et plus efficace à partir des dérivés pétroliers (acrylamide) a été lancée.

Dans le but de l'amélioration, nous avons synthétisé un copolymère à basse de polyacrylamide hydrolysé et la p-phénylènediamine (AD37-PPD). Ce copolymère a été caractérisé par RMN¹H, IR, DSC et ATG. L'AD37-PPD est utilisé comme flocculant pour la purification des eaux des particules en suspension (bentonite) et à l'élimination du colorant bleu de méthylène (BM). L'influence des différents paramètres tels que, le pH, la concentration de copolymère ajouté, la concentration de bleu de méthylène, de bentonite et le temps de contact ont été étudiés. Les turbidités ont été mesuré à l'aide d'un turbidimètre cependant, les mesures des absorbances sont effectués par UV-Visible. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de ce matériau atteint la valeur de 95,67% d'élimination de la turbidité et la valeur de 97,22% de rétention de colorant bleu de méthylène en présence de bentonite.

Motsclés : Flocculant, Colorant BM, Bentonite, Poly(acrylamide), p-Phénylènediamine.

Abstract

The increasing demand of flocculants used in the environmental protection methods has their price increases more and more. Indeed, further research for the synthesis of new flocculants less costly and more efficient from oil derivatives (acrylamide) was launched.

In this work, we have synthesized an hydrolyzed polyacrylamide-p-phenylenediamine copolymer (AD37-PPD). This copolymer was characterized by ¹H NMR, IR, DSC and TGA. The AD37-PPD is used as a flocculant for water purification of the suspended particles (bentonite) and the removal of methylene blue dye (BM). The influence of different parameters such as pH, the concentration of copolymer added, the concentration of methylene blue, bentonite and the contact time were studied. The turbidity was measured using a turbidimeter, however, the absorbance measures are performed by UV-Visible. The results obtained show that the efficiency of this material reaches the value of 95.67% in the removal of turbidity and the value of 97.22% in the retention of blue dye methylene in the presence of Clay.

Key words: Flocculent, Dye BM, Clay, Poly(acrylamide), p-Phénylènediamine.