

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM
Faculté des sciences
Département de Chimie

Mémoire de Master en chimie

Option : Chimie Macromoléculaire

Présenté par :

BENNACER Hanane

Modification de la P4VP par alkylation
Application à la rétention des micro-polluants

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

M ^r Mansri Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} Memou Cherifa Hakima	<i>Maitre de Conférences B</i>	UDL Sidi bel abbés	Examineur
M ^{me} Bouhadjer Soraya née Belkaid	<i>Maitre de Conférences B</i>	EPST Tlemcen	Encadreur

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ...

Mes parents

Ma mère, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Mon père, Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

Ma grand-mère

Que ce modeste travail, soit l'expression des vœux que tu n'as cessé de formuler dans tes prières. Que Dieu te préserve santé et longue vie.

Ma très chère sœur Bouchra

A toi ma sœur adorée, sur qui je peux toujours compter

Mes très chères frères Khalid et Amine

Je vous exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour.

Tous les membres de ma famille, petits et grands.

Mr Omar Kébiri, pour ses conseils et son soutien.

Mes chères amies

Amina, Ahlem, Mama, Soumia, Hafsa, Meriem et Rahima

Mes chères collègues et spécialement mes chères « Kopigims »

Hanane, Assia, Yasmine et Zouleykha

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

Remerciements

Tout d'abord je remercie Allah le tout puissant de la bonne santé, la volonté et de la patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

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

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

Je suis très reconnaissante aux membres de l'équipe de formation de Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Mr Brahim Bouras, Mr Ismet Kamel Benabadji, Mr Lahcène Tennouga et Mr Medjahed Kouider, Mr Faiçal Dergal, M^{me} Soraya Belkaid, M^{me} Cherifa Memou, M^{me} Radia Mahboub pour l'effort fourni pendant la durée des études.

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

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury: Mr Ali Mansri en tant que président de jury, M^{me} Cherifa Memou avoir mobilisé de son temps pour examiner et juger ce travail, entant qu'examinatrice.

Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, enseignants et doctorants en particulier Hanane Mahroug pour ses conseils et l'aide qu'elle m'a fourni durant toute la réalisation de ce mémoire. Nos discussions drôles et animées participent grandement au délicieux souvenir que je conserve de cette période.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation.

Et un grand remerciement également à tous mes amis chercheurs de l'équipe master pour leur sympathie durant le temps où on a travaillé ensemble et qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail d'équipe.

Sommaire

LISTE DES SYMBOLE

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I Etude Bibliographique

I. Rappel sur les poly4vinylpyridines (p4vp)	3
I.1.Introduction.....	3
I.2. Polymérisations des vinylpyridines	4
I.3. Modification du poly(4-vinylpyridine)(s)	7
I.4. Applications	11
II. Rappel sur les colorants textiles	12
II.1. Introduction	12
II.2. Généralités sur les colorants	12
II.3. Classification des colorants	13
II.4. Les colorants azoïques insolubles	17
II.5. Utilisation des colorants	17
II.6. Toxicité des colorants.....	17
II.7. Méthodes de traitements.....	17
III. Rappel sur l'adsorption	19
III.1. Introduction	19
III.2. Adsorption.....	19
III.3. Mécanismes d'adsorption.....	20
III.4. Isothermes d'adsorption	20

III.5. Modélisation de l'adsorption	22
---	----

REFERENCES BIBLIOGRAPHUES

Chapitre II Partie Expérimentale

II.1. Techniques expérimentales.....	27
II.2. Préparation du matériau adsorbant poly(4vinylpyridine-bromure hexadecyle) [P4VP-C ₁₆ Br-X].....	28
II.3. L'adsorbat.....	36

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre III Adsorption du colorant par le P4VP alkyl bromé

III.1. Suivi cinétique de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C ₁₆ Br-78%].....	44
III.1.1. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par le copolymère [P4VP-C ₁₆ Br-78%].....	44
III.1.2. Etude de l'influence de la masse du copolymère.....	47
III.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption...	55
III.1.4. Effet de la température sur l'adsorption du colorant par le copolymère [P4VP-C ₁₆ Br-78%].....	61

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

CONCLUSION GENERALE	67
---------------------------	----

Liste des symboles

P4VP: Poly(4-vinylpyridine)

P4VP-C₁₆Br: Poly(4-vinylpyridine-1-Bromohexadecyl)

AgNO₃: Nitrate d'argent

Ethanol: C₂H₆O

Chloroforme : CHCl₃

Hexane: C₆H₁₄

Toluène: C₇H₈

Ether diéthylique: C₄H₁₀O

T % : Taux de la quaternisation.

UV: Ultra-violet-Visible

A: Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ϵ : Constante d'extinction molaire

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

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

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R^2 : coefficient de corrélation

K_V : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

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

K_d : constante d'équilibre

T: Température

ΔH : variation de l'Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : variation de l'Entropie (Joule/mole K)

ΔG : variation de l'enthalpie libre(Joule/mole)

R: constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

k_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min^{-1})

k_2 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Introduction générale

Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont chargés en colorants [1,2]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [3,4].

Le traitement des eaux polluées par les colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux [5].

En effet, le traitement des rejets textiles, compte tenu de la composition très hétérogène de ceux-ci, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types : physiques, chimiques et biologiques [6].

Ces procédés incluent la floculation, la précipitation, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'irradiation, l'ozonation et la biodégradation microbienne. Cependant, ces procédés sont coûteux et conduisent à la génération de grande quantité de boues ou à la formation de dérivées [7]

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [8]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, la structure chimique du colorant et les conditions du milieu réactionnel [9,10]

En particulier, les propriétés physico-chimiques des colorants jouent un rôle important dans le type d'interactions moléculaires impliquées dans le mécanisme d'adsorption.

Les interactions entre la surface du matériau adsorbant et la molécule du colorant peuvent interagir par l'intermédiaire de divers mécanismes tels que les forces de Van der Waals, la liaison hydrogène et l'attraction électrostatique [11,12].

Les interactions adsorbat/adsorbant dépendent de la molécule du colorant, propriétés de la solution (température, pH, force ionique) et des propriétés de l'adsorbant. Ces paramètres déterminent l'efficacité de l'adsorption du colorant, qui sont également affectée par le mode de fonctionnement du système de traitement des eaux à savoir en batch ou en mode dynamique [13].

Notre objectif principal dans cette étude est de synthétiser de nouveaux matériaux appropriés pour l'adsorption des colorants, en utilisant des matériaux polymères à base de poly(4-vinylpyridine).

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.

Medjahed et coll [14] ont utilisé des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) de différentes tailles quaternisés par le bromodécane pour la rétention du colorant textile le bleu basique. Ils ont montré que Le taux d'interaction du colorant atteint son maximum pour un rapport colorant / polymère égal à $7,16 \times 10^{-4}$ et dans un délai de contact de 06 heures.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de modifier des polymères à base de poly (4-vinylpyridine) par des chaînes alkyles C_{16} bromées nommé poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [4VP- C_{16} Br-X]. Ces copolymères préparés sont appliqués la rétention du colorant anionique de textile l'Acide bleu 113.

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

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les poly{4-vinylpyridine} P4VP, Les colorants textiles et leurs applications et sur la théorie d'adsorption.
- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des méthodes de caractérisations telles que, la spectroscopie infra-rouge, le spectrophotomètre UV-visible, RMN¹H et ATG, la préparation du copolymère [P4VP- C_{16} Br-X], et les solutions du colorant Acide bleu 113.
- Le troisième chapitre présente l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP- C_{16} Br-X] préparé.

Chapitre I

Partie bibliographique

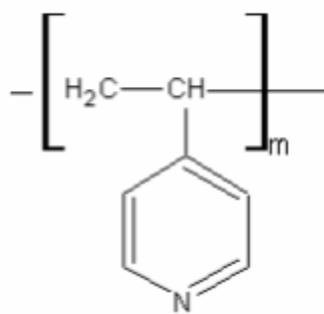
I. Rappel sur les poly4vinylpyridines (p4vp)

I.1. Introduction

La chimie des polymères s'est développée à un niveau tel qu'il ouvre désormais d'immenses possibilités à la créativité des chimistes. Elle consiste à la fabrication sur mesure de nouvelles substances macromoléculaires qu'on caractérise par leur masse molaire, leur structure et leurs propriétés en phase ou en solution. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

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

Le poly (4-vinylpyridine) est un polymère présentant de très grands intérêt de part le nombre important d'application auxquelles il a donné lieu [15-16]. Il présente de très bonne propriétés mécanique et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu.



Où m est le degré de polymérisation

Figure I.1: Structure des poly (4-vinylpyridine) (s)

I.2. Polymérisations des vinylpyridines :

La polymérisation des vinylpyridines se fait par voie anionique ou radicalaire. La structure et l'état électronique de la vinylpyridine ressemblent à ceux du styrène. Cependant, la présence de l'azote sur la vinylpyridine, introduit un facteur compliqué dans la polymérisation. Ainsi, la polymérisation cationique ne peut pas leur être appliquée à cause de leur caractère basique désactivant les catalyseurs cationiques.

I.2.1. Polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive R^* produite à partir d'un composé I appelé initiateur:



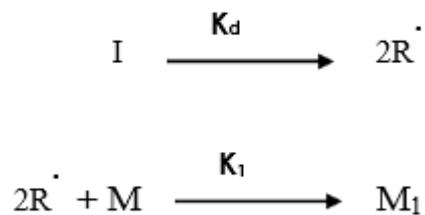
Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison $C = C$ pour former un nouveau radical.

Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

Etape d'amorçage

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



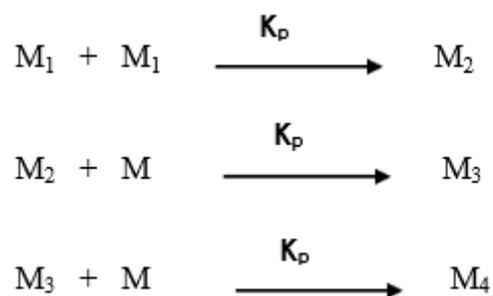
Où M: monomère

K_d : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

K_i : constante de vitesse de l'attaque des R^\cdot aux premiers monomères.

Etape de propagation

La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères M_i . Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus. Les additions successives peuvent être représentées par:



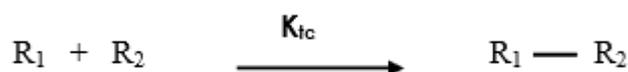
Et plus généralement par



Où k_p est la constante de vitesse de propagation.

Etape de terminaison

La terminaison se produit par la disparition des radicaux par recombinaison ou par réactions de dismutations bimoléculaires.



Où k_{tc} : constante de vitesse de terminaison par recombinaison.

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

I.2.2. Polymérisation anionique ou par coordination :

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

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

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [17].

I.2.3. Copolymérisation :

Les copolymères greffés et les blocks des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [18], des thermoplastiques [19] et des membranes [20]. Les copolymères en block sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques.

La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides.

La P4VP peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères; citons poly (4-vinylpyridine) et polystyrène [21] et le block copolymères poly (N-isopropylacrylamide)-block poly (4-vinylpyridine), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité [22].

I.2.4. Formation des complexes :

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons. Il forme facilement des liaisons de coordination avec les métaux [23]. Les complexes sont généralement insolubles et infusibles lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire.

I.2.5. Polymères stéréoréguliers :

La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [24]. La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP [25].

I.2.6. Polymérisation spontanée :

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études [26,27]. Elle fournit des polymères 100 % quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

I.3. Modification du poly(4-vinylpyridine)(s) :

I.3.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et de poly (4-vinylpyridine) :

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [28-30]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [31].

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

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

La quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudié en premier lieu par Coleman et Fuoss [32] en 1955. Par la suite plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, le rapport quaternisant/p4vp et surtout la nature du solvant.

I.3.2. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation des PVP :

I.3.2.1. Influence de la position de l'atome d'azote :

Loucheux et coll [33] ont étudié la cinétique de quaternisation des PVP par des alkyles bromés et les ont comparés à la cinétique des monomères correspondants. Les réactions de quaternisation des petites molécules A', B' et C' dans le sulfolane suivent toutes une cinétique du second ordre jusqu'à conversion complète, mais elles ont des constantes de vitesse différentes.

Le groupe éthyle ou méthyle ne favorise la basicité de l'azote que si ce dernier est placé en position ortho ou para. La faible réactivité de la molécule ne peut être expliquée que par les effets stériques.

Lors de la quaternisation du PVP, le monomère dont l'azote est en position para suit une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position méta. Lui-même suivant une cinétique d'ordre 2 plus longtemps que celui dont l'azote est en position ortho [34]. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante.

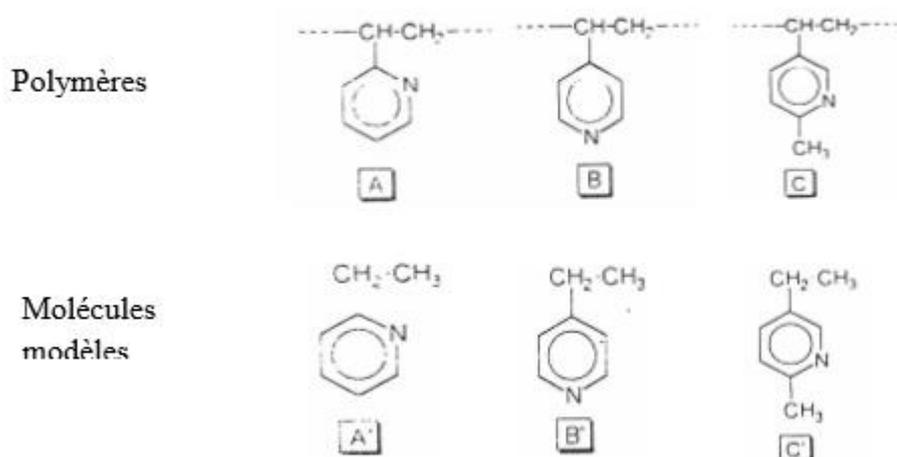


Figure I.2: Monomères et polymères correspondants selon la position de l'atome d'azote.

I.3.2.2. Influence de la taille de l'agent alkylant :

Boucher et Coll. [35,36] ont étudié la quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Ils ont constaté dans tous les cas, une décélération de la vitesse de réaction après un certain taux de conversion, et des taux de conversion d'environ 95 %. Ils ont remarqué que les courbes $F(T) = f(t)$ se composent en trois parties correspondant à trois constantes de vitesse différentes k_0 , k_1 et k_2 .

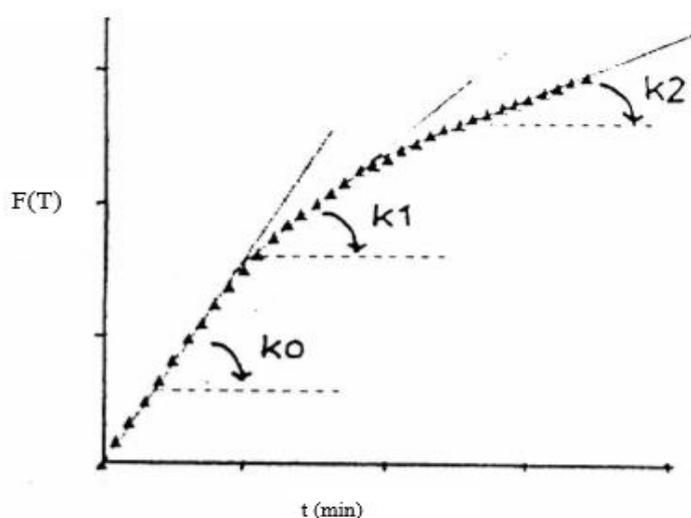


Figure I.3 : Type de courbe $F(T) = f(t)$. [37]

Gramain et coll. [38] ont étudié l'influence de la taille de l'agent alkylant sur la quaternisation de poly (4-vinylpyridine) par les bromures de ω (4' méthoxy - 4 - biphenyloxy) alkyle dans le sulfolane. Ils ont constaté que la longueur de la chaîne alkyle n'influe que très peu sur la réactivité et que les valeurs de k_0 sont pratiquement identiques.

I.3.2.3. Influence du solvant :

Fuoss et coll. [39] ont étudié la réaction de quaternisation des poly(vinylpyridine) par des halogénures d'alkyles dans différents solvants à constante diélectrique élevée et notamment dans le sulfolane ($\epsilon = 42$ à 50 °C).

Ils rappellent que pour réaliser une quaternisation relativement rapide, il est indispensable d'utiliser des solvants à constantes diélectrique élevée et qu'il faut aussi prendre en considération la réactivité de ces solvants.

Le solvant doit être polaire et de préférence aprotique [40]. Il doit également solubiliser le polymère neutre, le polymère quaternisé et le quaternisant. Le sulfolane est le meilleur solvant utilisé pour la quaternisation. Il pourrait éviter les réactions parasites qui se produisent lors de l'utilisation du DMF ou DMSO, qui sont pourtant des solvants couramment utilisés pour les réactions de quaternisation.

I.3.2.4. Influence du rapport quaternisant / P4 VP :

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse quaternisation.

Morcellet et al. [41] ont remarqué, lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, que plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine Boucher et al. [42] n'ont pas remarqué de variation significative de constante de vitesse (k_0) lors de la modification du rapport quaternisant/p4vp.

I.3.2.5. Influence de la conformation du polymère :

Gramain et coll. [43] ont remarqué, au cours des réactions de quaternisation, la formation d'agrégats qui dans leur cas ne semblent jouer aucun rôle dans la limitation du taux de conversion. Boucher et coll ont étudié ce comportement plus en détails en suivant l'influence de l'addition du sel au milieu réactionnel, lors de la quaternisation du p4vp par le bromure de propyle ou de butyle.

I.1.4. Applications :

Les copolymères dérivés des VP ont des utilisations dans les produits synthétiques, dans les caoutchoucs et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des flocculants ou des émulsifiants [44,45].

L'application importante du poly(vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [46]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C et une très bonne conductivité [47].

II. Rappel sur les colorants textiles

II.1. Introduction

La contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé.

II.2. Généralités sur les colorants

Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [48].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [49].

Les colorants rejetés par les industries textiles, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérogène [50].

La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [51].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 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. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après

absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [52].

Les molécules de colorants possèdent aussi des groupes dits auxochromes, sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produite par les doublets libres de l'auxochrome, lorsqu'un groupe donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [53].

Les auxochromes permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi qu'ils définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

II.3. Classification des colorants

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

II.3.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

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 ...).

II.3.2. Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [54]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse : Colorants naturels et colorants synthétiques

II.3.2.1. Les 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.

II.3.2.2. Les colorants synthétiques

Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). 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 [55].

II.3.3. Classification chimique

II.3.3.1. 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. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule.

II.3.3.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques représentent après les colorants azoïques, le groupe de matières colorantes le plus important. 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 trouvent une grande variété d'applications.

II.3.3.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage.

II.3.3.4. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. 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.

II.3.3.5. Les colorants xanthènes

Le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés 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.

II.3.3.6. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [56].

II.3.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Leur structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro (–NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

II.3.4. Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochrome.

II.3.4.1. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive destiné à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

II.3.4.2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($\text{R-SO}_3\text{Na}$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.

II.3.4.3. Colorants dispersés

Ce sont des composés non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

II.3.4.4. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates.

II.3.4.5. 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.

II.3.4.6. Les colorants à mordants

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.

II.3.4.7. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, mais ils deviennent solubles après réduction en milieu alcalin, ils possèdent une excellente solidité et stabilité à la lumière et au lavage c'est pour cette raison on les utilise comme pigments.

II.4. Les colorants azoïques insolubles

Ces colorants sont utilisés en teinture ou en impression des fibres cellulosiques. Dans notre étude on va s'intéresser à un colorant acide bleu d'érionyl.

- **Bleu d'érionyl (acide bleu 113)**

Acide bleu 113 est un colorant diazoïque ayant la formule moléculaire ($C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$) et le poids moléculaire de 681.65g/mole. AB 113 est soluble dans l'eau avec λ_{max} 560nm pour donner une solution colloïdale bleue et sa solubilité est meilleure dans les solvants organiques tels que l'éthanol. Il est utilisé pour la teinture des tissus et fibre de polyester.

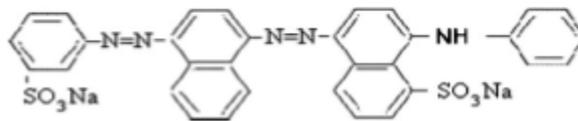


Figure II.8 : Structure chimique de acide bleu 113

II.5. Utilisation des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés : teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres, colorants pour toutes les techniques de la peinture,

II.6. Toxicité des colorants

De nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et de boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par action du vent, infiltration des colorants dans les nappes phréatiques ou par la chaîne alimentaire. L'accumulation des doses des colorants sur certains sites de l'organisme provoque des cancers [57].

II.7. Méthodes de traitements

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires de l'industrie textile se base sur l'utilisation des méthodes de traitements suivantes:

II.7.1. Méthodes biologiques

Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; où les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [58].

II.7.2. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

II.7.3. Méthodes physico-chimiques

Il comprend la coagulation et la floculation caractérisée par l'ajout du lait de chaux et du sulfate de fer. L'inconvénient de ce type de traitement est la production des boues assez hydrophiles et non valorisables [59].

II.7.4. Méthodes physiques

II.7.4.1. Filtration sur membranes

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. [60].

II.7.4.2. Adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de Génie Chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté (gaz ou liquide).

III. Rappel sur l'adsorption

III.1. Introduction :

Un grand nombre de procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issues des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

III.2. Adsorption:

De manière générale, l'adsorption est définie comme un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases.

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés: l'adsorption et la précipitation hétérogène. Cette dernière est un cas particulier de la précipitation.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques: acido-basique, d'oxydoréduction ou de complexation, ou à leur combinaison.

Il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée.

III.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée sans modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

La physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol⁻¹ au maximum. Le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [61].

III.2.2. Adsorption chimique :

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. Le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

III.3. Mécanismes d'adsorption

Les liaisons (composés-adsorbant) sont :

- Liaisons de fortes énergies ($>80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle,
- Liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [62]:

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

III.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant / adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existant à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

Expérimentalement, on distingue la classification suivante :

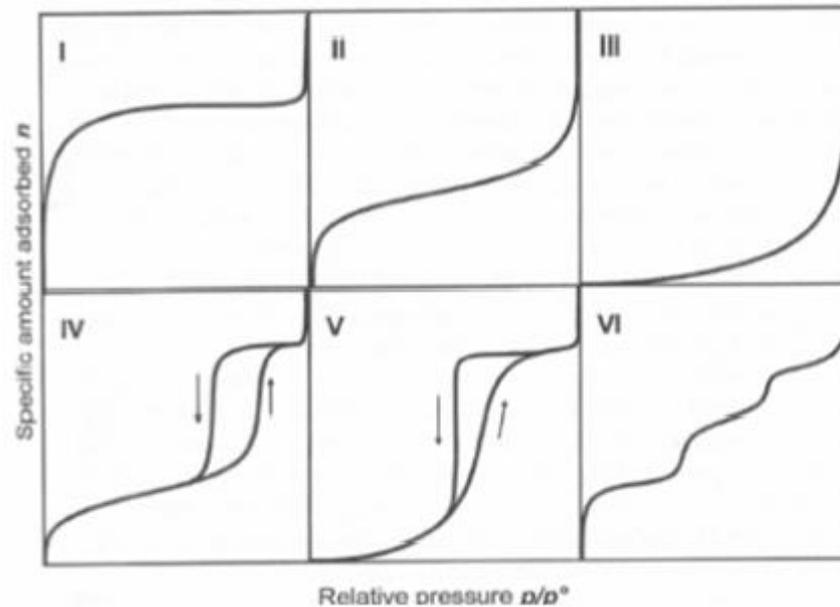


Figure III.1: Différents types d'isothermes suivant la classification de l'IUPAC

- *Type I* : Le milieu ne contient que des micropores saturés pour de faibles valeurs de p/p_s , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir des mésopores.
- *Type II* : Le milieu est non poreux ou macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaissement progressif de la couche adsorbée.
- *Type III* : Le milieu est de même type que pour les isothermes de type II mais les interactions milieu poreux : gaz adsorbé sont faibles, ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- *Type IV* : L'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire. Le phénomène n'est pas réversible, on observe en général un hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- *Type V* : Le milieu est de même type que pour les isothermes de type IV mais les interactions milieu poreux/gaz adsorbé sont faibles. Ce type d'isotherme est rarement rencontré.
- *Type VI* : Cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

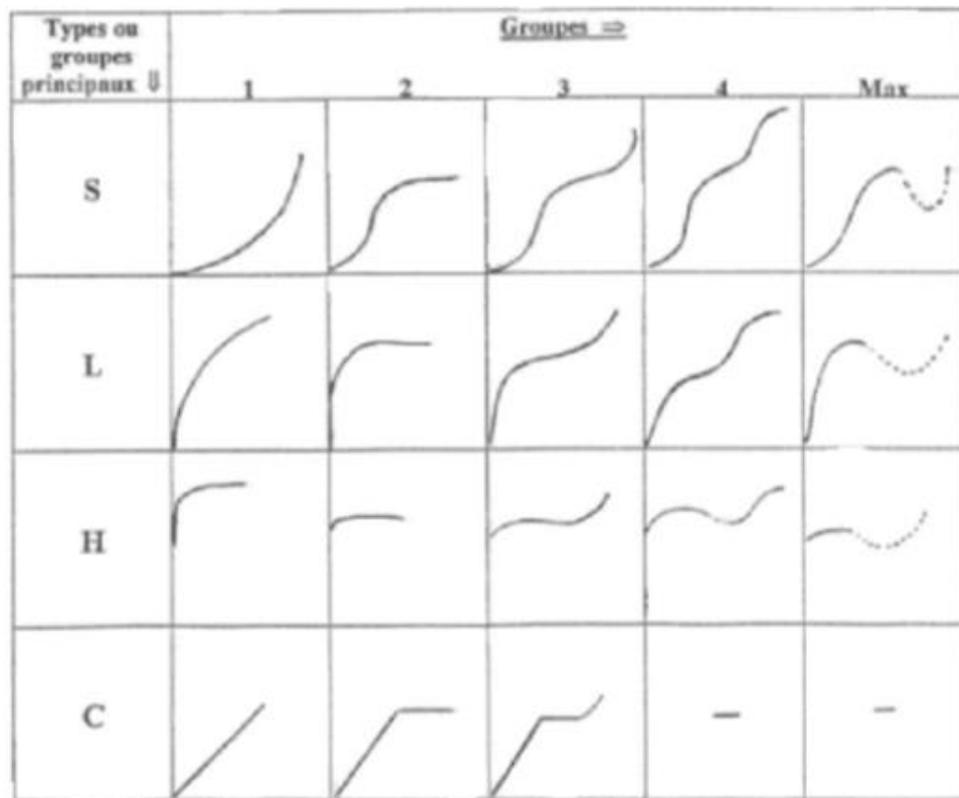


Figure III.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al

III.5. Modélisation de l'adsorption

III.5.1. Modèle de Freundlich

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH :

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

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

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + (1/n) \text{ log } C_e \quad (I.2)$$

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

III.5.2. Modèle de Langmuir

Moyennant les hypothèses suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- tous les sites sont identiques
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

LANGMUIR a pu exprimer l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent sur la surface et celles qui quittent la surface. Il a établi une équation de la forme

$$q_e = q_m \times \left[\frac{K \times C_e}{1 + K \times C_e} \right] \quad (I.3)$$

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

$$q_e = q_m \times K \times C_e \quad (I.4)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme $(K \times C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m . Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (I.5)$$

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

Références bibliographiques

1. H. Zollinger, Color Chemistry – Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, VCH Publishers, New York, 1987.
2. S. Souabi, Techniques Sciences Méthodes 3 (1996) 181.
3. K. Kadriavelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, Bioresource Technology 87 (1) (2003) 129.
4. A.K. Jain, V.K. Gupta, A. Bhatnagar, Suhas, Journal of Hazardous Materials B101 (2003) 31.
5. H.E. Reynal-Avila, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, Journal of Molecular Liquids 219 (2016) 425-434.
6. P. Nigam, G. Armour, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Bioresource Technology 72 (2000) 219-226.
7. Y. Xu, R.E. Lebrun, Sep. Sci. Tech 34 (1999) 2501-2519.
8. Y. Yang, D.T. Wyatt, M. Bahorshky, Chem Color 30 27 (1998) 35.
9. M.T. Yagoub, T.K. Sen, S. Afroz, H.M. Ang, Adv. Colloid Interface Science 209 (2014) 172-184.
10. H. Metivier-pignon, C. Faur, P.L. Cloirec, Chemospher 66 (2007) 887- 893.
11. R. Ahmad, R. Kumar, Appl. Surf. Sci. 257(2010) 1628-1633.
12. T. Maneerung, J. Liew, Y. Dai, S. Kawi, C. Chong, C.H. Wong, Bioresource Technology 200 (2016) 350-359.
13. H.E. Reynal-Avila, D.I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-petriciolet, Journal of Molecular Liquids 219 (2016) 425-434.
14. Medjahed.K, Tennouga L. Mansri A., Chetouani A., B. Hammouti & J. Desbrières Interaction between poly(4-vinylpyridinegraft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study.(2012).
15. V.K. Gupta, B.A. Rastogic, S. Agarwald, A. Nayaka, J. Hazard.Mater. 186(2011) 891.
16. M.R. Samarghandi, M. Shirzad Siboni, S.J. Jafari, S.Rahimi, Iran. Environ. Health Sci. Eng. 8 (2011) 101.
17. M. Shirzad Siboni, M.R. Samarghandi, S. Azizian, W.G. Kim, S.M. Lee, Environ. Eng. Res. 16 (2011) 1.
18. Y. Zhao, J. Wang, Z. Luan, X. Brang, Z. Liang, L. Shi, J. Hazard, Mater. 165 (2009) 1193.
19. J. Pavel, S. Pavel, R. milena, G. Sylvie, Chemospher 59 (2005) 881.
20. A.S. Ozcan, A. Ozcan, J. Colloid Interface Sci. 275 (2004) 72.
21. K. Medjahed • L. Tennouga • A. Mansri • A. Chetouani • B. Hammouti • J. Desbrières (2012).
22. A- J. Desbrières and M. Rinaudo. Eur. Polym. J., 1981, 17. 1265-1269. b- E. Tsuchida and Abe. K., Adv. Polym. Sci. 1982. 45. 1.
23. WP. Shyluk., J. Polymer Sci 1969, 7, 24.
24. M.I Toral., H.E R´ios., European Polymer Journal 2009, 45, 730.
25. I. Benabadji. Mémoire de Magister. Algérie: Oran; 2000.
26. J, Kerres, U, Andreas, F Meier T, Haring. Solid State Ionics 1999; 125: 243

27. QD. Chen, S. Xinghai, A. Colloids and surfaces. physico Chem Eng Aspects 2006; 275: 45.
28. QD. Chen, XH. Shen, HC. Gao. J. Chin Polym Sci 2005; 23: 635.
29. S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov. Phys Chem J 2002; B106: 1280.
30. M. Tardi, D Rouge., P Sigwalt., Eur Polym J 1967, 3, 85.
31. K Ishizu., Y Kashi., T Fukotomi., T Kakurai., Makromol Chem 1982, 183, 3099.
32. J Crivello., J Lee., D Conlon., J. Polym Sci. Polym Chem Ed 1986, 24, 1251.
33. J Ishizu., K Inagaji., K Bessho., T. Fukutomi, Makromol Chem 1984, 185, 1169.
34. R Yang., Y Wang., X Wang., W He. and C Panc., Eur Polym J 2003, 39, 2029.
35. Y Xu., L Shi., R Ma., W Zhang., Y An. and X Zhu., Polymer 2007, 22, 1.
36. S Malynych., I Luzinov., G Chumanov., J. Phys Chem 2002, B106, 1280.
37. R. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, T. Kanai, J. Polym. Sci. 15, 1573 (1977)
38. S. Tazuke, S. Okamura, J. Polymer. Sci. 5(A-1), 1083 (1967)
39. K. Benmansour, K. Medjahed, L. Tennouga, A. Mansri, Europ. Polym. J. 39, 1443-1449 (2003)
40. A. Chetouani, K. Medjahed, K. E. Sid Lakhdar, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Mansri, Corro. Sci. 46, 2421-2430 (2004)
41. T Patrikeeva., I Mustafaev., V Kabanov. and V Kargin., Vysokomolekul. Soedin 1967, A9, 332.
42. V Kabanov., V Petrovskaya., Vysokomolekul Soedin 1986, B10, 797.
43. VA Kabanov, KV Aliev, VA Kargin. Vysokomolekul Soedin 1986, A10, 1618.
44. V .A.Kabanov, K.V.Aliev, T.I.Patrikeeva and V.A.Kargin, J.Polym.Sci.Part C, **(1967)**, 16, p 1079.
45. B.D. Coleman , R.M . Fuoss, J Amer. Chem.Soc.,**(1955)**, 77 , P 5472.
46. J Morcellet., C Loucheux., Makromol. Chem 1975; 176, 315.
47. E.A Boucher., J. A Grovis., C.C. Mollett, J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1977,73, 1629.
48. E.A. Boucher, C.C Mollett., J. Chem. Soc., Faraday Trans 1982,78, 75.
49. P. Grammain, R. D. Navarro, Y. Frere, J. Polym. Sci, Polym. Chem. ed 1992, 30, 2587.
50. N. Menshutkin, Z. Physik. Chem., 1980, 6, 41.
51. E. Tsuchida, S. Irie, J. Polym. Sce, Polym. Chem. Ed., 1973, 11, 789.
52. R.M. Fuoss, M. Watanabe, B.D. Coleman, J. Polym Sci 1960, 5, 319.
53. WP. Shyluk. J Polym Sci 1969; 6 (A-2): 2009.
54. WP Shyluk. J Polym Sci 1969; 7(A-2): 27.
55. J. Frechet Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem 1983; 24(2): 340.
56. J, Kerres Andreas U, F Meier, T Haring. Solid State Ionics 1999; 125: 243
57. J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, (1975)
58. K. Mehdjoubi, M.Belmimouni , « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen, (2010)
59. F. Ramade , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110.(2000)
60. J. MAJALULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
61. M Capn., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, , Culture et technique. (1999)
62. L. Zhenwang., C. Zhenlu., L. Jianyan. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October, Rome. (2000)

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1. Techniques expérimentales

II.1.1. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques.

Pour la caractérisation des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) nous avons utilisé un spectromètre Bruker 300 MHz et un autre à 400 MHz.

II.1.2. Analyse thermogravimétrique

Généralement, l'analyse thermogravimétrique est une technique de mesure qui consiste en la mesure continue de la perte en poids de l'échantillon à des températures variables et contrôlées. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique dans l'application des polymères se résume à l'étude de leurs décompositions et de leurs stabilités.

L'appareille utilisé est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950 TGAV54.

II.1.3. Spectroscopie infrarouge FTIR

Le principe de la spectroscopie infrarouge se base sur l'étude de l'absorption par échantillon des radiations électromagnétiques, il est utilisé pour l'analyse des matériaux afin d'identifier le plus possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface des matériaux.

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

II.1.4. Spectroscopie ultra-violet visible

L'appareille utilisé est un Spectrophotomètre UV-Visible de marque OPTIZEN 1412V

Le principe de la méthode de spectroscopie d'absorption se base sur l'excitation des atomes sous l'effet d'un faisceau lumineux qui traverse le milieu coloré dans une cuve. Il est traversé sous épaisseur constante par une radiation lumineuse monochromatique d'intensité I et de la longueur d'onde bien définie. Pour la zone visible (400 – 800 nm) ou l'ultra-violet (200 – 400 nm) correspondant à la couleur complémentaire de celle du milieu coloré.

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. La spectrophotométrie UV-visible permet de mesurer la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule (λ_{max}), et l'intensité de cette absorption. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer-Lambert.

$$I / I_0 = e^{-\mu \cdot l} \quad (\text{II.1})$$

Avec : I : faisceaux sortant

I_0 : faisceaux incident

μ : coefficient d'extinction du chromophore

l : longueur de l'échantillon en cm

II.2. Préparation du matériau adsorbant poly(4vinylpyridine-bromure hétéradecyle) [P4VP-C₁₆Br-X]

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la cinétique de quaternisation pour l'intérêt qu'elle présente dans la préparation du copolymère à structure avec un taux de conversion précis.

➤ Solvants et réactifs

Le P4VP est fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire moyenne est de 160.000g/mol. Elle est déterminée par viscosimétrie capillaire en utilisant la formule empirique de Mark-Houwink [1]. L'alkyle bromé utilisé est le 1-bromohexadécane. Les solvants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure.

Ethanol: C₂H₆O, M = 46, 06 g/mol, T_{éb} = 79 °C, d = 1,025. C'est un liquide incolore d'odeur caractéristique, miscible avec l'eau, acétone et éther.

Chloroforme : CHCl₃, M = 119,3 g/mol, T_{éb} = 62 °C, d = 1,48. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

Hexane: C₆H₁₄, M = 86, 17 g/mol, T_{éb} = 68, 73 °C, d = 0, 66. C'est un liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique.

Toluène: C_7H_8 , $M = 92,14$ g/mol, $T_{eb} = 110,58$ °C, $d = 0,87$. C'est un liquide incolore, d'odeur caractéristique miscible avec l'éthanol, l'acétone, l'hexane et le dichlorométhane.

Ether diéthylique: $C_4H_{10}O$, $M = 74,12$ g/mol, $T_{eb} = 35$ °C, $d = 0,71$. C'est un liquide incolore très volatil, d'odeur caractéristique.

Le nitrate d'argent $AgNO_3$, $T_f = 212$ °C. Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau, il est très sensible aux poussières ambiantes.

Où M : masse molaire en $g \cdot mole^{-1}$.

d : densité.

T_{eb} : température d'ébullition.

T_f : température de fusion.

➤ Schéma réactionnel général

Le schéma de synthèse du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP- $C_{16}Br$ -78%] a été déjà synthétisé [2] est donné sur la Figure II.1.

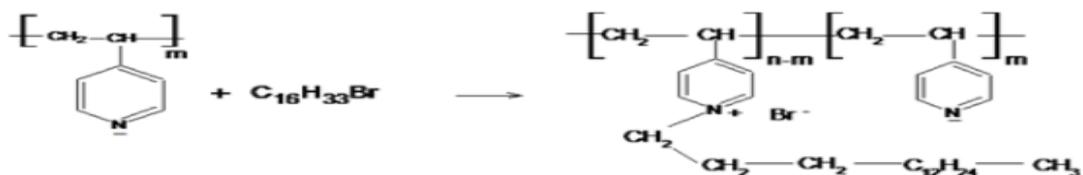


Figure II.1: Schéma général d'une réaction de quaternisation

➤ Mode opératoire de la quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP- $C_{16}Br$ -X]

Dissoudre 0.05mole de poly(4-vinylpyridine) (160000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, une quantité connue de 1-bromohexadécane est introduite. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C pendant 25 jours. A la fin de la réaction on récupère le copolymère synthétisé avec un taux de conversion maximum pour cela l'excès de solvant est

éliminé sous vide. Le copolymère obtenu est alors solubiliser dans un minimum de toluène puis précipiter dans l'hexane. La purification du copolymère se fait dans le couple solvant chloroforme/ hexane 2 fois. Le produit est séché à l'étuve à 70°C jusqu'à poids constant [2].

II.2.3. Estimation par conductimétrie du taux de quaternisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

Pour calculer le taux de quaternisation du copolymère synthétisé après 25 jours de réactions, on a procédé au dosage conductimétrique des ions bromures. Peser 50 mg du copolymère et les dissoudre dans 10ml d'éthanol absolu. Compléter à 50ml avec de l'eau. Prendre 25ml de la solution et doser à l'aide d'une solution nitrate d'argent ($5 \cdot 10^{-4}$ M). Le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et on en déduit le taux de quaternisation [2].

II.2.4. Caractérisations des copolymères poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle)

II.2.4.1. Solubilité du copolymère synthétisé

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

Tableau II.1: Solubilité de copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] [2].

S: Soluble, **T.S:** Très Soluble, **Ins:** Insoluble

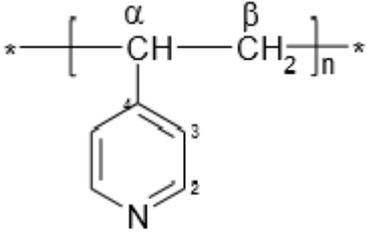
Polymère	Ether	Chloroforme	Ethanol absolu	Toluène	Héxane
[4VP-C ₁₆ Br-78%]	Ins	S	T.S	S	Ins

II.2.4.2. Caractérisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) par RMN¹H

➤ Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) seul

Le P4VP présente un spectre RMN ¹H dans CDCl₃ confirmant la présence des différents protons de la structure. Les déplacements chimiques sont regroupés dans le tableau II.2. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong [3].

Tableau II.2: Caractéristiques RMN ¹H du P4VP

Structure	δ (ppm), Intensités	Attributions
 <p style="text-align: center;">P4VP</p>	<p>(6.20-6.60 ; m; 2H)</p> <p>(8.2-8.5 ; m; 2H)</p> <p>(1.1-2.3 ; m; 3H)</p>	<p>H₃</p> <p>H₂</p> <p>H_α et H_β</p>

➤ Copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP-C₁₆Br-78%]

L'analyse RMN du proton, en phase liquide a été enregistrée à 300MHz sur un spectromètre Bruker pour le copolymère synthétisé [P4VP-C₁₆Br-78%].

La figure II.3 présente le spectre RMN¹H du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] obtenu dans le méthanol deutéré.

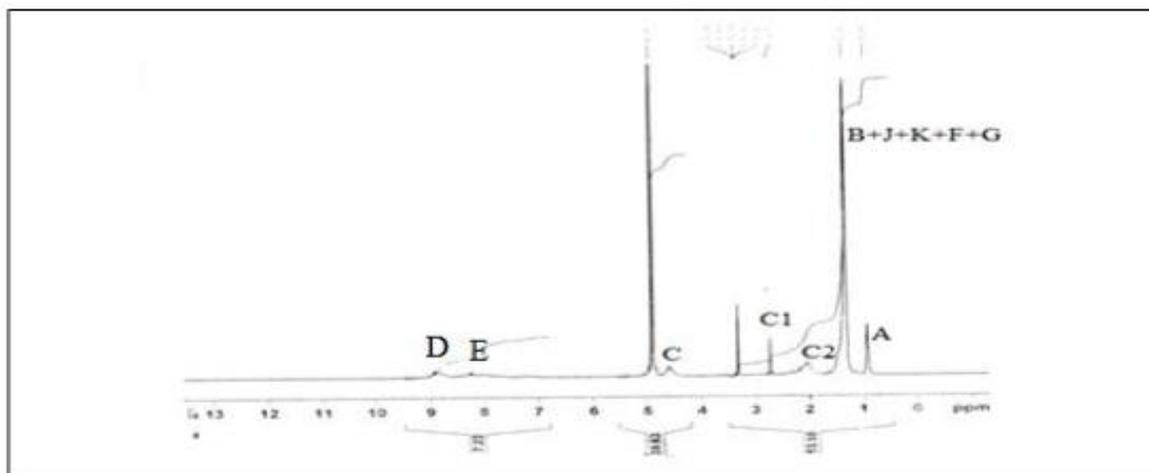
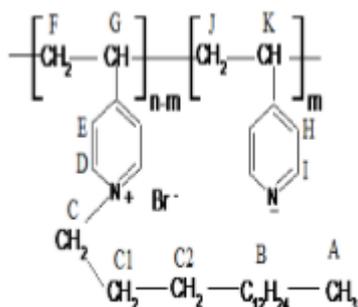


Figure II.3: Spectres RMN¹H du copolymère [P4VP- C₁₆Br-78%] dans le méthanol deutéré.

Tableau II.3: Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP- C₁₆Br-78%].

Structure	Attributions	Intensité δ (ppm)
	H _A	0.92
	H _{F,G,J,K,B}	1.32
	H _{C2}	2
	H _{C1}	2.7
	H _C	4.5
	H _H	-
	H _E	8.3
	H _I	-
	H _D	9



Le spectre RMN¹H du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP-C₁₆Br-78%] se compose d'un premier pic très étroit $\delta=0.82-0.92$ ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond au proton du groupe méthyle CH₃ à la fin de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Entre $\delta= 1.28$ et $1,32$ ppm, on observe un autre pic qui est attribué aux protons du CH et CH₂ du squelette carboné du poly(4-vinylpyridine) et les proton de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les faibles champs par l'effet du cycle aromatique. Entre 1.7 et 2.7 ppm apparaissent les signaux des protons des groupes méthyle CH₂ de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant liés directement à CH₂-N⁺. Le solvant donne un déplacement chimique de 4.90 ppm pour le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

Un signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly(4-vinylpyridine) se trouve à 4.5 ppm est attribué au proton du groupe méthyle lié directement à l'atome d'azote [4-6]. On peut estimer à partir de l'intensité du pic à $\delta= 4.5$ ppm le degré de quaternisation par rapport au poly(4-vinylpyridine) seul [7]. Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé et non quaternisé sont très déblindés, Le déblindage est causé par le phénomène de résonance et la forte électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massif.

Le déplacement chimique des protons aromatiques du cycle piridinique quaternisé du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] en méta et ortho apparaissent respectivement à $\delta= 8.3$ ppm et 9 ppm. On remarque que lorsque le taux de quaternisation augmente les protons aromatiques du cycle pyridinique quaterisé deviennent plus deblindés.

Le déplacement chimique des protons aromatique en ortho et méta du cycle pyridinique non quaternisé de copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] n'apparaît pas.

➤ **Calcul du pourcentage de quaternisation du copolymère [4VP-C₁₆Br-X] après 25 jours de réaction**

$36X + 3Y = 92.78$; c'est l'intégration des protons aliphatique lié au cycle de la pyridine quaternisé et les protons aliphatique lié au cycle pyridinique non quaternisé.

$4X + 4 Y = 7.22$; c'est l'intégration des protons du cycle pyridine quaternisé et non quaternisé.

Ou X= proton quaternisé et Y= proton non quaternisé. A partir de ces deux équations le pourcentage de la quaternisation se calcule comme suit :

$$X\% = (X/X+Y)*100$$

$$Y\% = (Y/X+Y)*100$$

$$X=78\%.$$

II.2.4.3. Caractérisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) par ATG

Le thermogramme du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] et du polymère linéaire P4VP sont comparés et donnés sur la figure II.4.

Malgré, le séchage du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] 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 de presque 3% est observée jusqu'à 100°C et correspondrait au départ des molécules de solvants tels que le chloroforme, l'hexane, le toluène et l'eau.

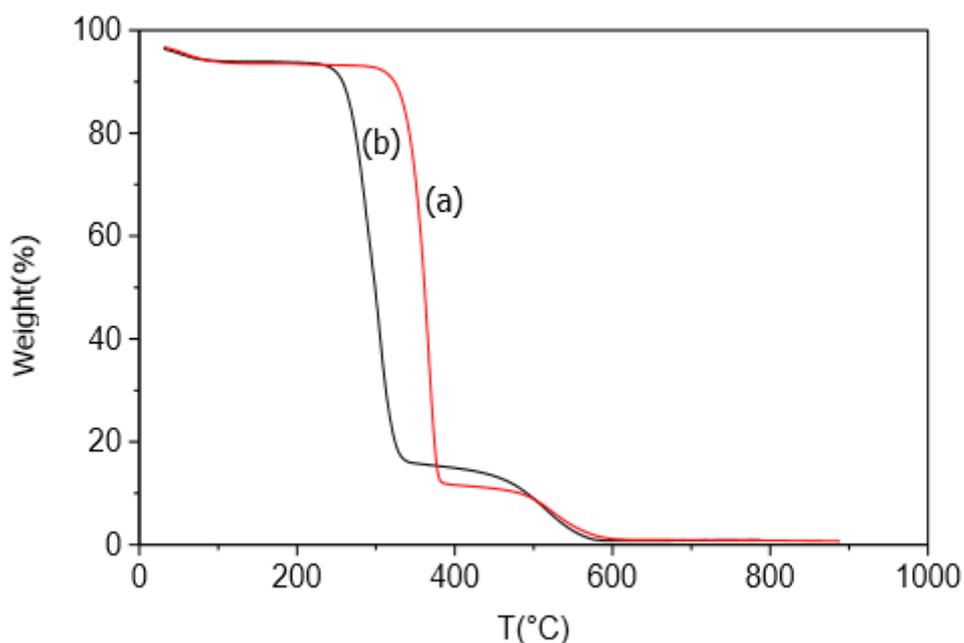


Figure II.4: Thermogrammes de la (a) P4VP et (b) [4VP-C₁₆Br-78%]

Le commencement de la perte brutale de masse apparaît entre 330°C et 410°C pour le polymère P4VP seul. La courbe thermogravimétrique du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] indique un processus de décomposition en deux étapes : on observe une première chute entre

230°C et 360°C que l'on attribue à la perte de masse des chaînes alkyles de l'agent quaternisant puis une deuxième chute au-delà de 360°C.

La première perte de poids de l'ordre de 78% en nombre de mole calculé selon la méthode décrite dans la littérature [8], ce résultat est en excellent accord avec la valeur du pourcentage de quaternisation que nous avons calculé à partir du dosage conductimétrique et analyse RMN¹H. La deuxième chute correspond à la dégradation du P4VP.

Par ailleurs, il a été montré que la perte brutale de masse qui apparaît à 200°C est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N⁺ [9-10]. Claret et Williams [11] ont montré qu'au voisinage de 300°C, l'étape fondamentale de la réaction de dégradation consiste en un transfert de l'électron de l'halogénure à un orbitale π^* du noyau aromatique. Il se forme donc un complexe à transfert de charge avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N⁺. La dégradation du squelette principale du copolymère a lieu à partir de 360- 400°C. La dégradation du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] est totale à 580°C.

II.2.4.4. Caractérisation du copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) par analyse infrarouge

La figure II.5 représente le spectre IR du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]. Le spectre montre la présence de fonctions azotées libres et azotés quaternisés.

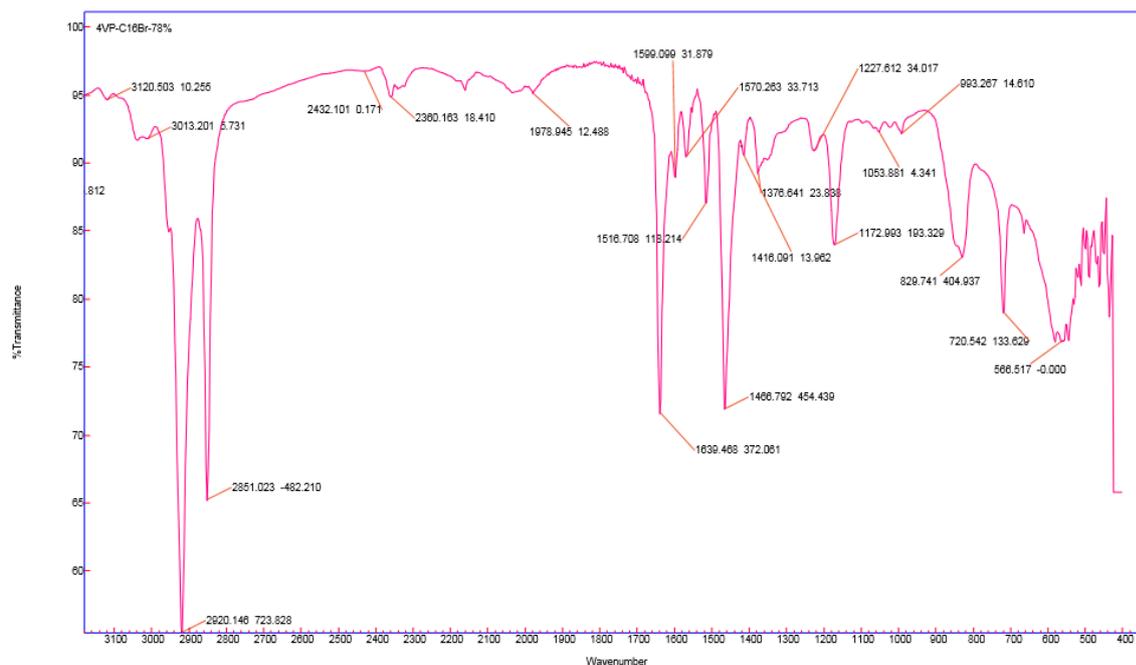


Figure II.5: Spectre IR du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

Le spectre IR du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1639 cm^{-1} correspondant à la pyridine quaternisée. Les bandes à 1466 et 1570 cm^{-1} sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1172 cm^{-1} correspondes à l'élongation des C-H des groupements CH des groupements CH₂ et CH₃, dans la chaîne latérale. Les bandes à 2920 et 2851 cm^{-1} et CH dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale.

II.3. L'adsorbat

Le colorant textile Acide bleu 113 utilisé dans ce travail appartient à la famille des azoïques. De son nom IUPAC disodium;8-anilino-5-[[4-[(3-sulfonatophenyl)diazenyl]naphthalen-1-yl]diazenyl]naphthalene-1-sulfonate, l'acide bleu 113 est un composé anionique, sous forme solide, soluble dans l'eau et conduit à des solutions dont la couleur est très dépendante du pH, et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles. Sa formule brute est C₃₂H₂₁N₅Na₂O₆S₂, sa masse moléculaire est M= 681.648579 g/mol et sa structure chimique est donnée dans la figure II.5.

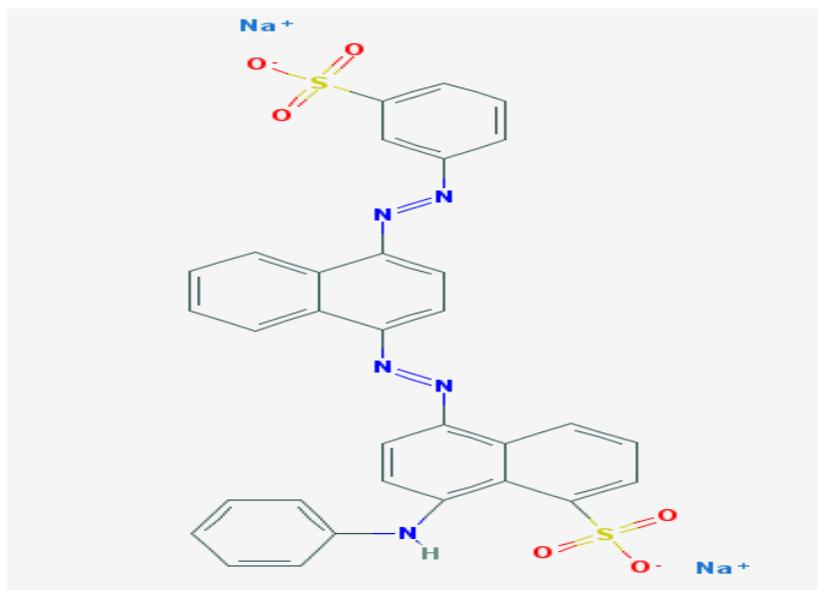


Figure II.6: Formule développée de l'acide bleu 113

II.3.1. Préparation des solutions

La solution mère du colorant Acide bleu 113 de concentration 1g/l a été préparée par dissolution de 0.5g dans 500 ml d'eau bi-distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

➤ Méthode d'analyse UV

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

$$A = \log I_0/I = \varepsilon.C.L \quad (\text{II.2})$$

Avec : $L = 1 \text{ cm}$

Ou: A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C : La concentration du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique (1cm)

$$A = \varepsilon.C.L \quad \rightarrow \quad C = A/\varepsilon.L$$

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

$$\% = (C_i - C_f / C_i) * 100 \quad (\text{II.3})$$

Et par conséquent, les quantités adsorbées peuvent être obtenues en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = (C_i - C_f / m) * V \quad (\text{II.4})$$

Où: q_t : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant

C_i : Concentration initiale en colorant (mg/l)

C_f : Concentration finale en colorant (mg/l)

m : masse d'adsorbant en (g)

V : le volume de solution en (l)

II.3.2. Détermination de λ_{max}

Pour déterminer λ_{max} du colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, on obtient le spectre suivant:

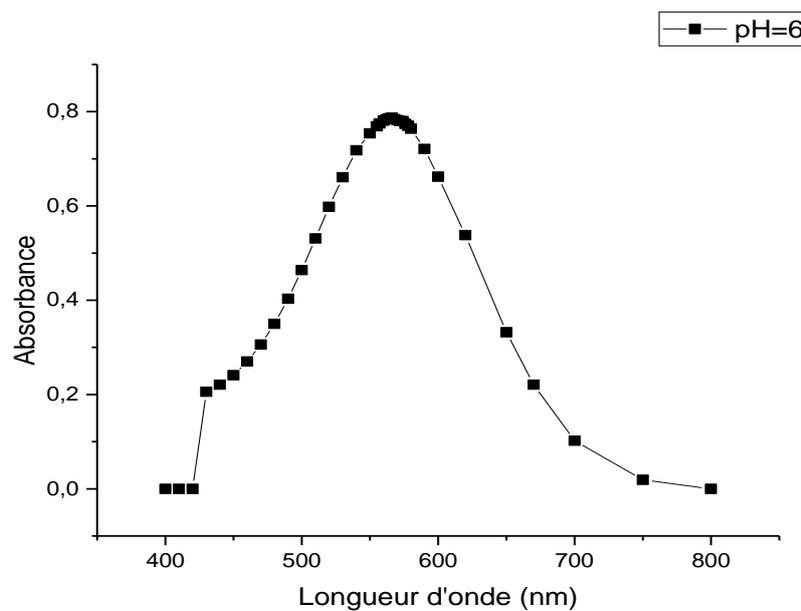


Figure II.7: Spectre visible d'une solution du colorant ($C_{\text{colorant}}=50\text{mg/L}$, $\text{pH}=6$)

Le spectre UV-Visible du colorant Acide bleu 113 à pH=6 montre une valeur maximale de l'absorbance à $\lambda_{\max}=566$ nm.

II.3.3. Etude du comportement de l'Acide bleu 113 à différents pH

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

On a étudié le comportement de l'Acide bleu 113 dans un intervalle de pH entre 2 et 8, on prépare six solutions de colorant 50 mg/l. on varie le pH en ajoutant du HCl ou de NaOH.

Les absorbances obtenus sont représentés sur la figure (II.7) :

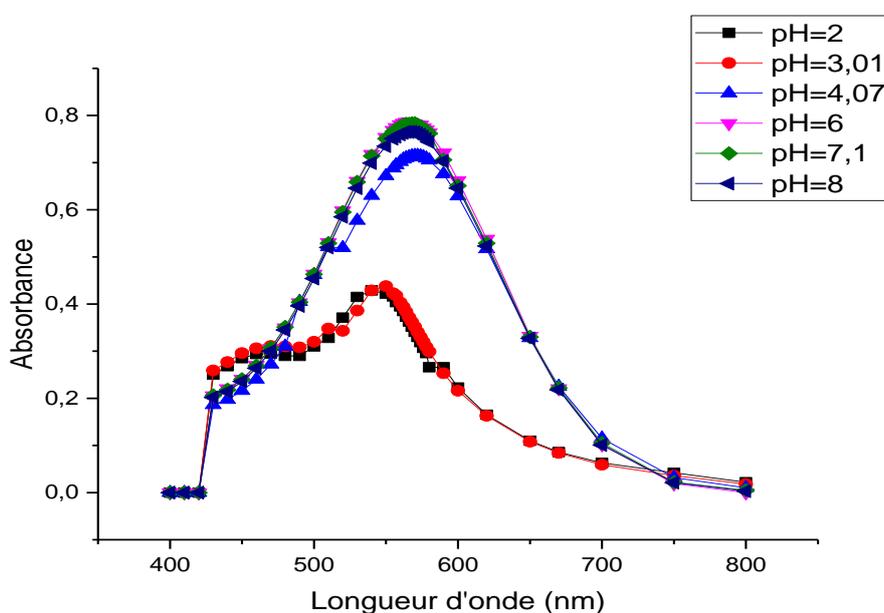


Figure II.8: Effet du pH sur l'absorption dans le visible du colorant Acide bleu 113

$$C = 50\text{mg/l.}$$

L'étude du comportement du colorant à différent pH montre que λ_{\max} (nm) des solutions de l'Acide bleu 113 à pH=2 et 3.01 est de 550nm, et à pH=4.07, 6, 7.1 et 8 est 566nm.

L'effet du pH ne représente pas un effet hypsochrome (Diminution de la longueur d'onde) mais il représente un effet bathochrome (Augmentation de la longueur d'onde) et aussi un effet acidochromisme qui est défini par la capacité d'un colorant de changer sa couleur lorsque le pH de son environnement varie, cet effet est très marqué dans l'Acide bleu 113.

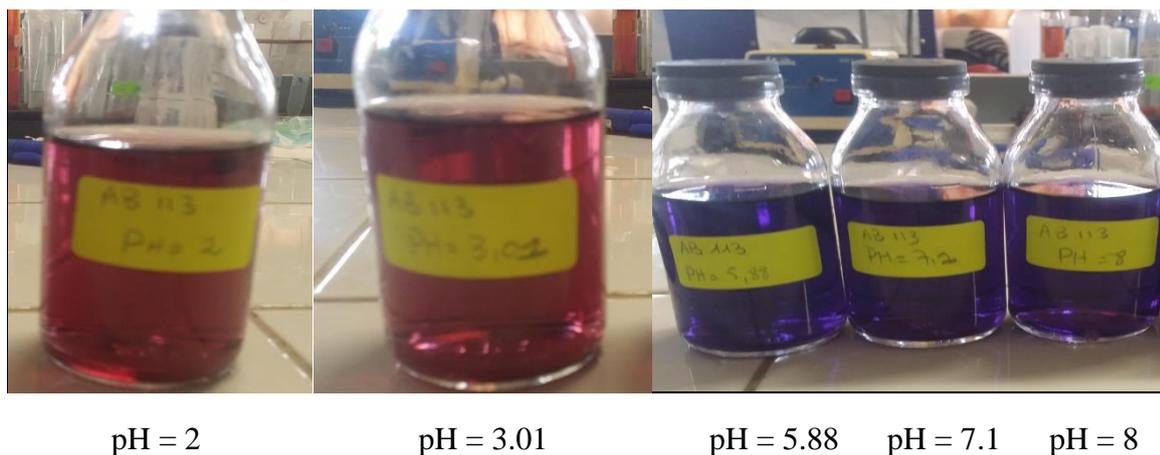


Figure II.9: l'effet de pH sur la couleur de l'Acide bleu 113

II.3.4. Etalonnage des solutions

Nous avons préparé d'abord une solution-mère de concentration donnée à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie UV-visible. Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C . Le tracé est linéaire et obéit à la relation de Beer Lambert.

- A pH = 2 :

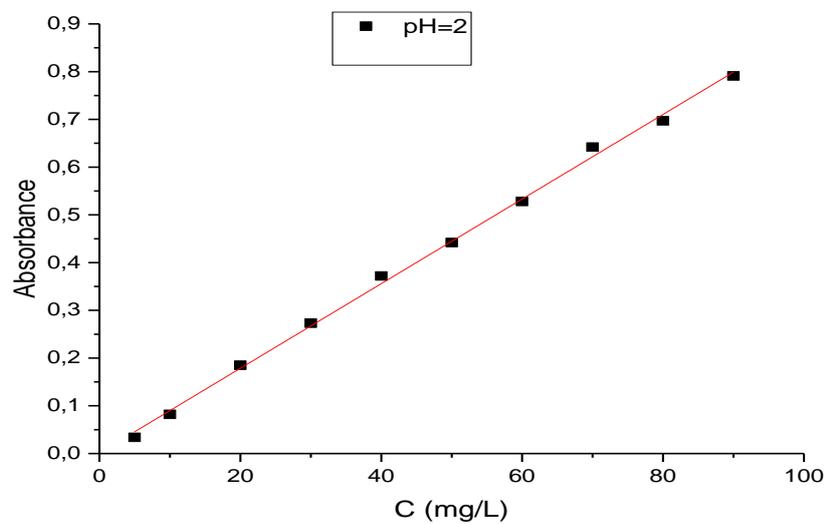


Figure II.10: Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

- A pH = 6 :

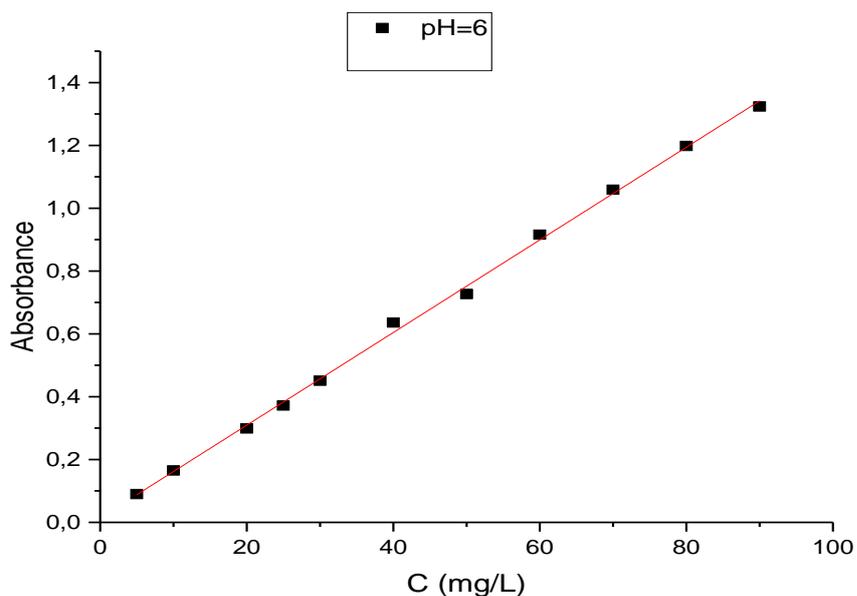


Figure II.11: Courbe d'étalonnage du colorant Acide bleu 113

La courbe de loi de Beer-Lambert établie nous a permis de calculer les coefficients d'extinction molaire.

Tableau II.4 : Tableau récapitulatif des résultats

pH	ϵ (L.g ⁻¹ .cm ⁻¹)	ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)	R ²
2	8.8	5.998x10 ³	0.998
5.6	14.75	10.054x 10 ³	0.998

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. E.Choukchou-Braham, I.Benabadji, J.François and A.Mansri. Euro.Poly.J. 39, 297-303 (2003)
2. S. Belkaid, Copolymères P4VP-bromure d'hexadécyle, Caractérisation physico-chimique, Propriétés inhibitrices et Immobilisation sur la bentonite – Application à la rétention des polluants organiques, thèse de doctorat. 2013.
3. R. Yang, Y. Wang, X. Wang, W. He, C. Panc. Eur. Polym. J. 39, 2029 (2003)
4. S.S. Elkholy, K.D. Khalil, M.Z. Elsabee, J. Appl. Polym. Sci. 99, 3308–3317 (2006)
5. B.J. Gao, X. Cao, H.F. Jiu, Acta. Polym. Sin. 487–492 (2002)
6. T. Liu, Q.F. An, Q. Zhao, K.R. Lee, B.K. Zhu, J.W. Qian, C.J. Gao, J. of Membrane Sci. 429, 181–189 (2013)
7. J. Bohrisch, U. Wendler, W. Jaeger, Macromol. Rapid Commun. 18, 975–982 (1997)
8. A. Mansri, Y. Frere, C. Chovino, P. Gramain, Des. Monomeres. Polym. 31, 55 (2000)
9. P. Verdavaine, L. Delfoss, M. Lucquin, C. Loucheux, Europ. Polym. J. 16, 1055 (1980)
10. L. Muteau, L. Delfoss, C. Caze, I. Bid, 16, 1069 (1980)
11. P.A.Claret, G.H. Williams, J. Chem. Soc. 146 (1969)

Chapitre III

Adsorption du colorant Acide bleu

113 par le P4VP alkyl bromé

Notons que divers matériaux adsorbants sont actuellement étudiés dans le domaine de traitement des eaux à l'échelle du laboratoire, mais trop peu d'industries ont recours à ces matériaux pour traiter leurs rejets.

Cette étude a été menée sur un colorant textile Acide bleu 113, l'adsorbant utilisé est un copolymère à base de poly(4-vinylpyridine). Ce dernier a été pré préparé et analysé dans le deuxième chapitre.

L'objectif de cette étude consiste à:

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

III.1. Suivi cinétique de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

Les paramètres influençant le phénomène d'adsorption des colorants ou autres microorganismes polluants jouent un rôle important dans la capacité d'adsorption du couple adsorbant-adsorbat. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser les conditions telles que le pH du milieu, la concentration d'adsorbat, la température et la masse du copolymère avant la mise en contact de ce couple.

III.1.1. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

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

Dans cet étude, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant acide bleu 113 en variant le pH de 2 à 8 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 10 mg de l'adsorbant [P4VP-C₁₆Br-78%] a été agitée dans 20 ml de la solution colorée à 50 mg/l. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.1.

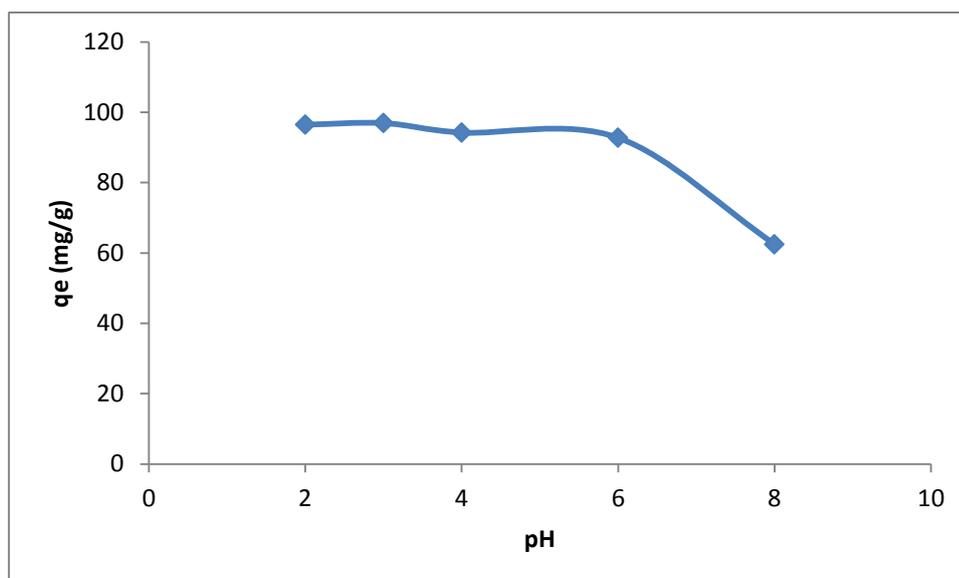


Figure III.1: Variation de la quantité adsorbée de l'acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] en fonction du pH.

(C_{adsorbat}=50 mg/l, V_{adsorbat} = 20 ml, m_{copolymère} = 10 mg, Temps de contact= 45min, T = 20°C)

L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en faisant varier le pH du milieu entre 2 et 8. La figure III.1 montre la variation de la quantité du colorant Acide bleu 113 adsorbé en fonction du pH, l'adsorption est très importante dans un intervalle de pH entre 2 et 6, la quantité maximale du colorant adsorbé est de 96 mg par gramme de support, mais elle diminue légèrement jusqu'à 62 mg par gramme de support entre un pH 6 et 8 et devient moins importante par rapport au pH acide.

Il est bien connu que la charge positive de surface de l'adsorbant [P4VP-C₁₆Br-78%] et la charge anionique de la molécule de colorant Acide bleu 113 joue un rôle important dans l'adsorption dans les deux milieux acide et basique.

Dans le milieu acide, on assiste à la protonation du colorant Acide bleu 113, ce qui conduit à un développement sur la surface de l'adsorbant [P4VP-C₁₆Br-78%] et donc l'accroissement des sites N⁺, cela aboutit à l'ouverture des chaînes alkyles du copolymère, ce qui provoque une forte attraction électrostatique entre la fonction SO₃⁻ du colorant et la fonction N⁺ du copolymère. Ceci induit à l'accessibilité et la diffusion facile du colorant vers le copolymère, ce qui accentue l'adsorption de colorant par le support [1]. Tandis que, en

milieu basique, la protonation du colorant est réduite, ce qui retarde la diffusion et l'adsorption.

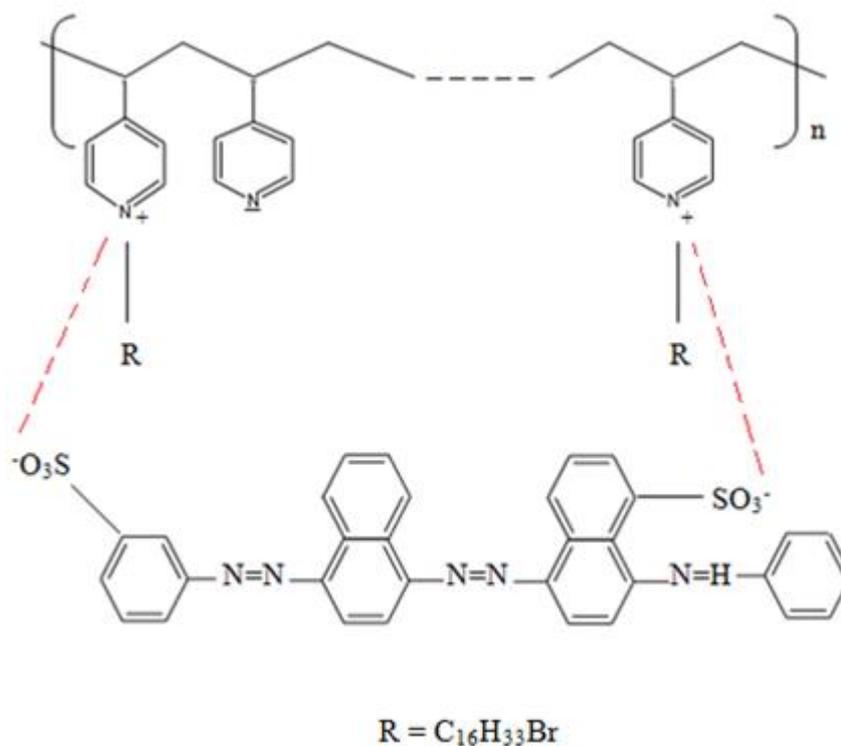


Figure III.2 : Représentation de l'interaction entre le colorant et le copolymère

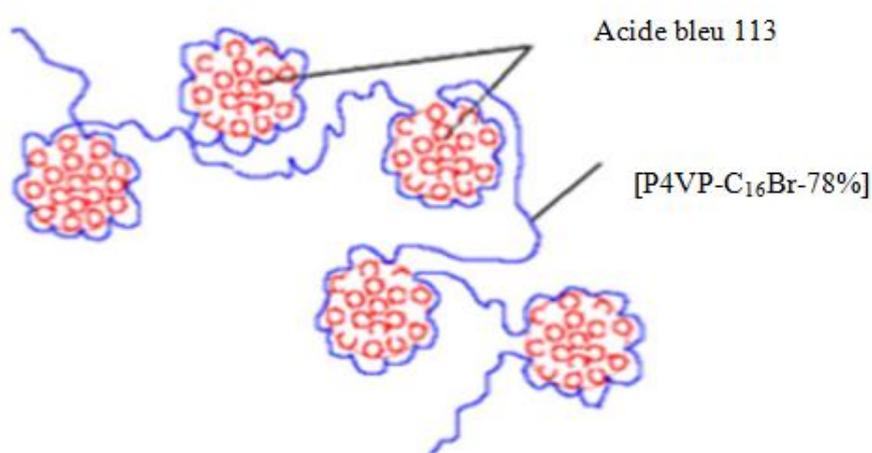


Figure III.3 : Représentation de la conformation de l'interaction colorant / polymère

III.1.2. Etude de l'influence de la masse du copolymère

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant à 20 °C, un volume de 20 ml d'une solution contenant le colorant acide bleu 113 avec deux concentrations différentes la première est de 50 mg/l et la deuxième est de 300 mg/l. La solution est mise en contact avec des masses différentes du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé pendant 20 min à 4000 tour/min, puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible. La quantité de colorant fixé par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Ou:

- q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant,
- C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/l)
- V : le volume de la solution (ml)
- m : la masse de l'adsorbant utilisée en (mg).

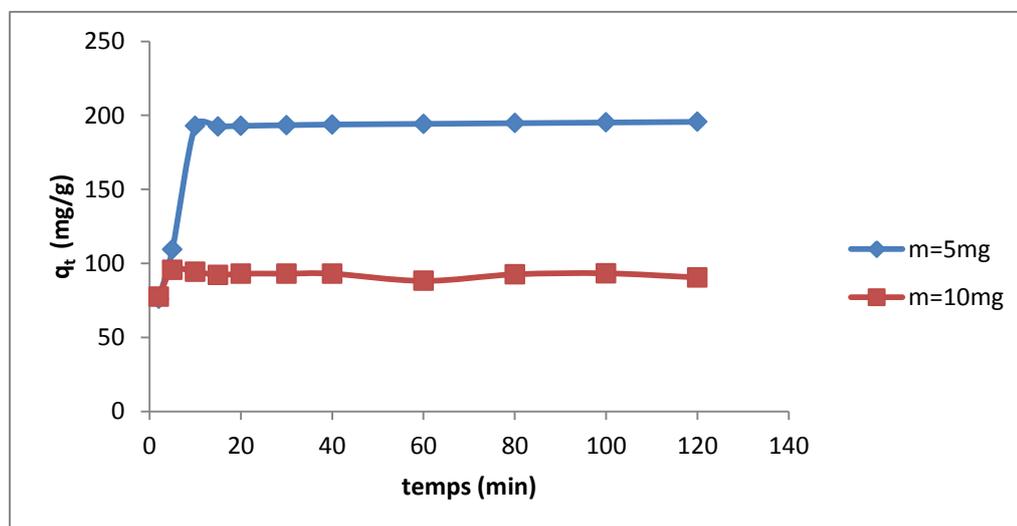


Figure III.4: Variation de la quantité adsorbée de l'acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] en fonction du temps.

($C_{\text{adsorbat}} = 50 \text{ mg/l}$, $V = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

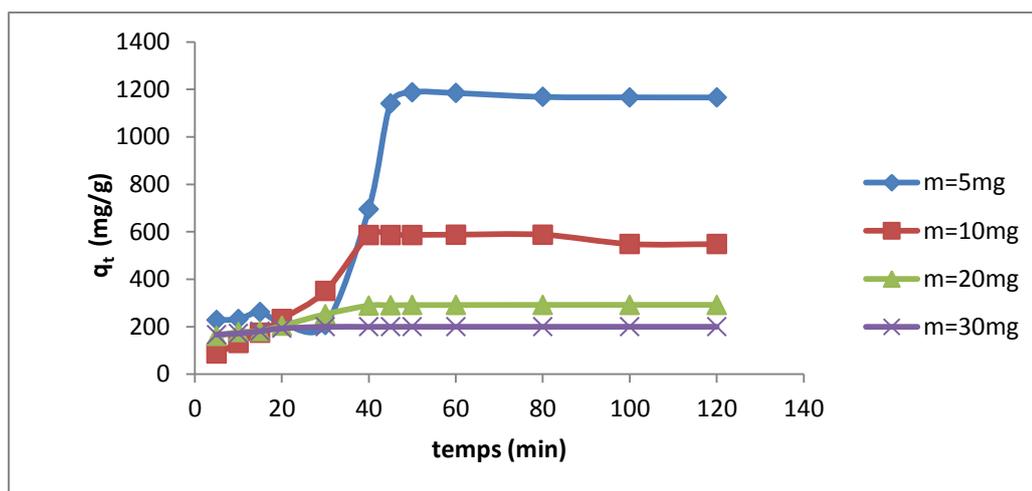


Figure III.5: Variation de la quantité adsorbée de l'acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] en fonction du temps.

($C_{\text{adsorbat}} = 300 \text{ mg/l}$, $V = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Les figures III.4 et III.5, représentent l'évolution de la quantité du colorant Acide bleu 113 adsorbée en fonction du temps pour différentes masses en copolymère.

la figure III.4 montre que les cinétiques d'adsorption du colorant sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] pour différentes masses présentent les mêmes allures caractérisés par une forte adsorption dès les dix premières minutes pour la masse en copolymère de 5 mg et d'environ 5 min pour la masse en copolymère de 10 mg suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. La cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs restant disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restants après un certains temps [2,3].

Dans la figure III.5, les cinétiques d'adsorption du colorant sur le copolymère utilisé présentent aussi les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant sur le matériau adsorbant [P4VP-C₁₆Br-78%] dès les premières minutes de contact colorant-[P4VP-C₁₆Br-78%], suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Le colorant s'adsorbe en premier lieu sur les sites facilement accessibles, une diffusion de ceux-ci vers les sites d'adsorption moins accessibles se fait au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption. La quantité de colorant adsorbée augmente en fonction du temps pour les différentes masses en copolymère jusqu'à atteindre un temps d'équilibre de 45 min pour les masses de 5 et 10 mg en copolymère, et de 40 min pour la masse en copolymère de 20 mg, et de 30 min pour la masse en copolymère de 30 mg.

Nous pouvons constater que le temps d'équilibre augmente avec la diminution de la masse de l'adsorbant.

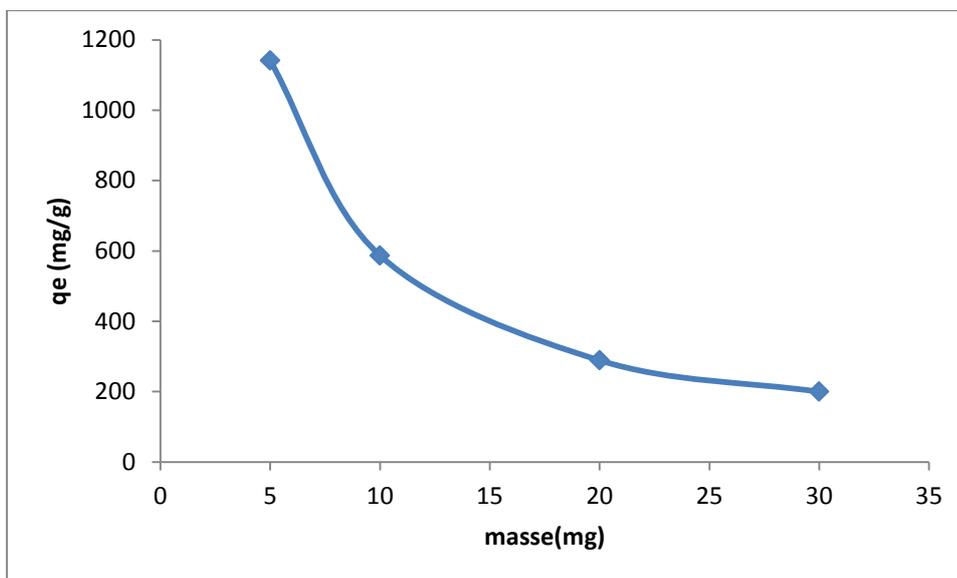


Figure III.6 : la variation de la quantité du colorant Acide bleu 113 adsorbé en fonction de la masse

$$(C_{\text{adsorbat}} = 300 \text{ mg/l}, V = 20 \text{ ml}, \text{pH} = 6, T = 20^\circ\text{C}).$$

D'après la figure III.6 qui représente la variation de la quantité du colorant adsorbé en fonction de la masse, on remarque que les quantités adsorbées sont plus élevées pour les faibles masses de copolymères. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature [4] de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre des particules qui augmente par diffusion et diminuent l'air de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'air superficielle libre des grains du copolymère pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension du copolymère ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres du support aux molécules.

III.1.2.1. Détermination des paramètres cinétique d'adsorption

Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] pour le pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesse à partir des droites obtenues.

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques de pseudo-premier et second ordre.

➤ **Modèle cinétique du pseudo-premier ordre**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [5]. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen [6]. La loi de vitesse s'écrit :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{III.2})$$

- q_e, q_t : représentent les quantités de colorant adsorbé à l'équilibre et aux temps t
- k_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min^{-1})
- $\text{Log}(q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps pour la détermination de K_v (cas du 1er ordre) avec : $K_v = -\frac{K_1}{2.303}$

➤ **Modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre**

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [7]. Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

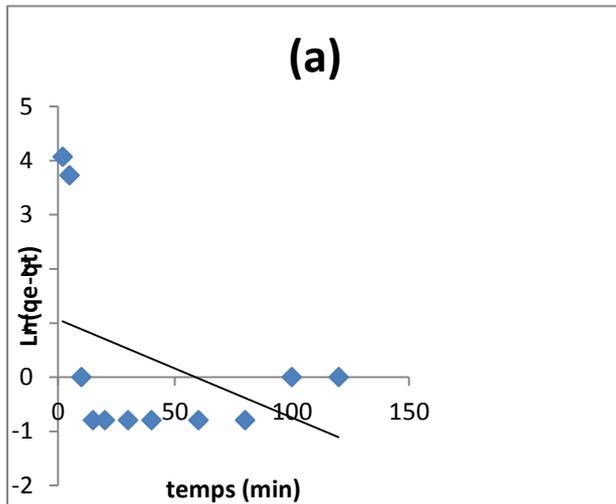
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.3})$$

- k_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).
- t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' (cas du pseudo-second ordre) avec: $K' = \frac{1}{q_e}$

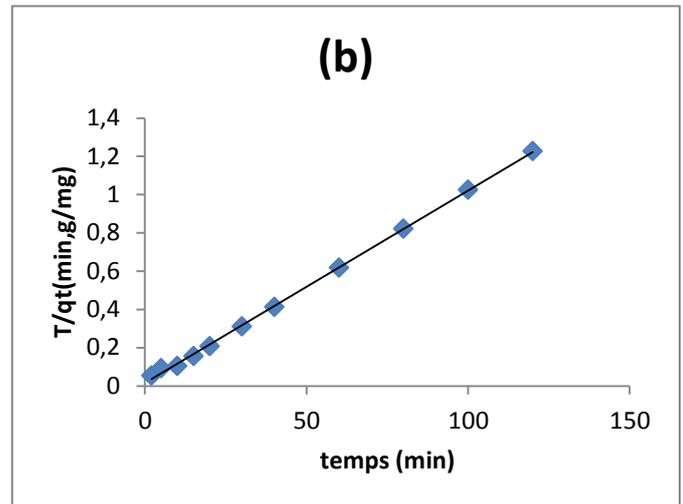
Les figures suivantes ainsi que le tableau III.1 présentent les valeurs des constantes de vitesse dans le cas de l'adsorption du colorant par les différentes masses d'adsorbant [P4VP-C₁₆Br-78%]

➤ Pour la concentration de 50 mg/l

- $m = 5 \text{ mg}$



(a) : pseudo-premier ordre

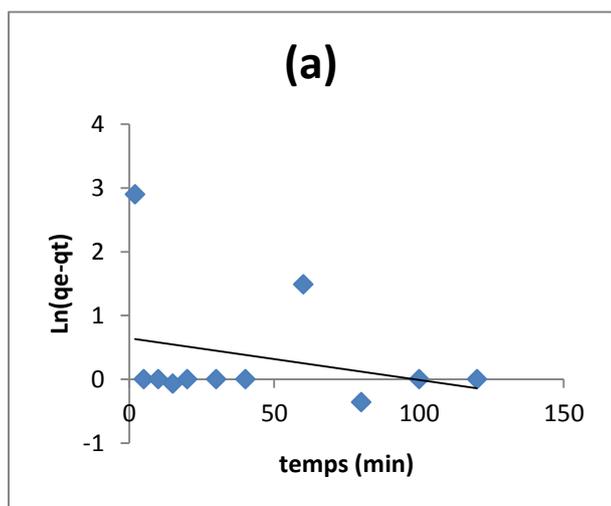


(b) : pseudo-second ordre

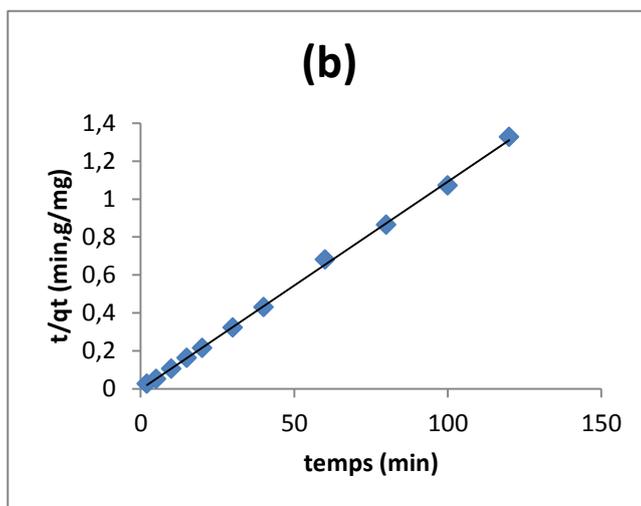
Figure III.6: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

($m_{\text{copolymère}} = 5 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

- **m= 10 mg**



(a) : pseudo-premier ordre



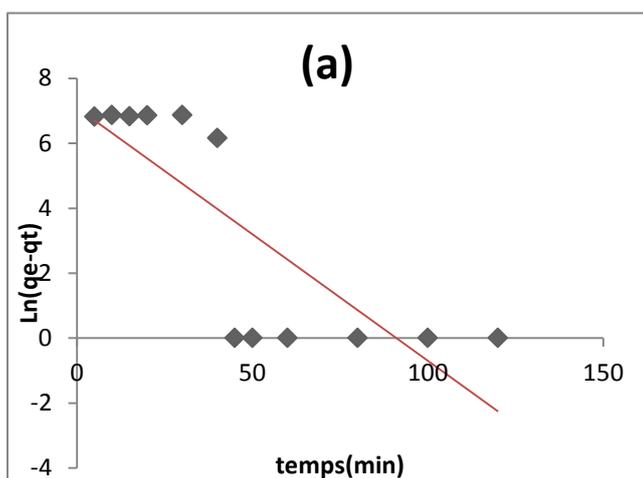
(b) : pseudo-second ordre

Figure III.7: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br78%]

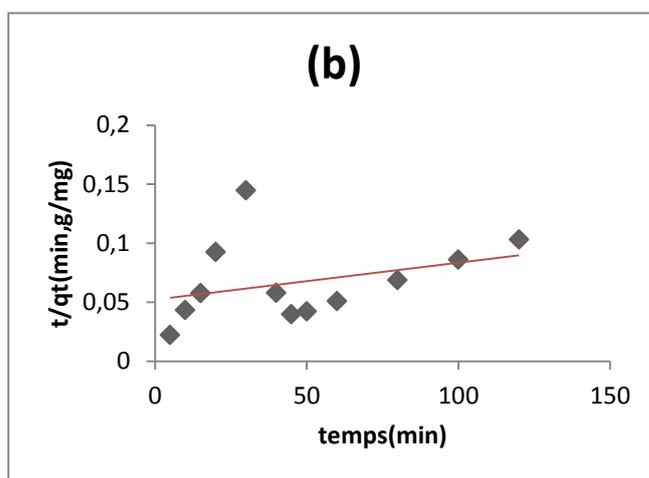
($m_{\text{copolymère}} = 10 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 50 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

- **pour la concentration de 300 mg/l**

- **m = 5mg**



(a): pseudo-premier ordre

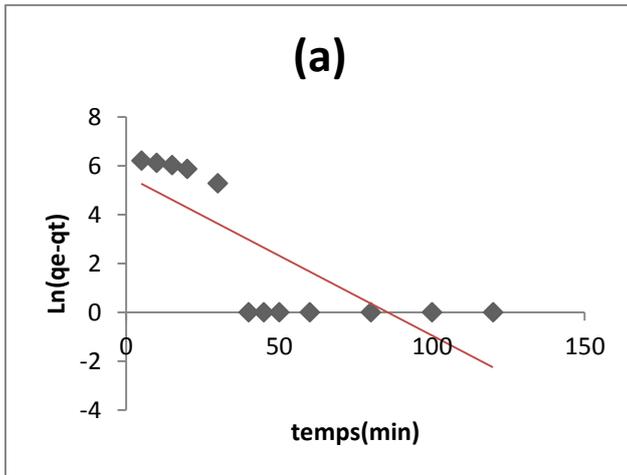


(b): pseudo-second ordre

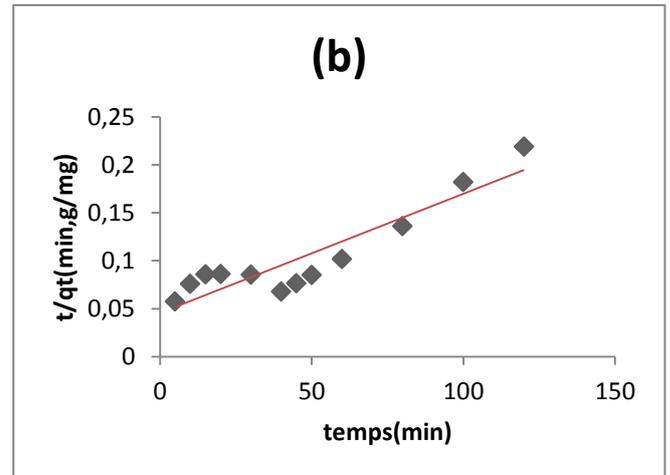
Figure III.8: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

($m_{\text{copolymère}} = 5 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 300 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$)

- $m = 10 \text{ mg}$



(a) : pseudo-premier ordre

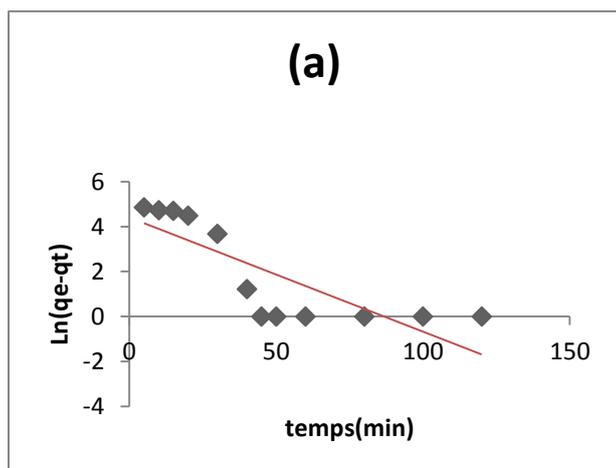


(b) : pseudo-second ordre

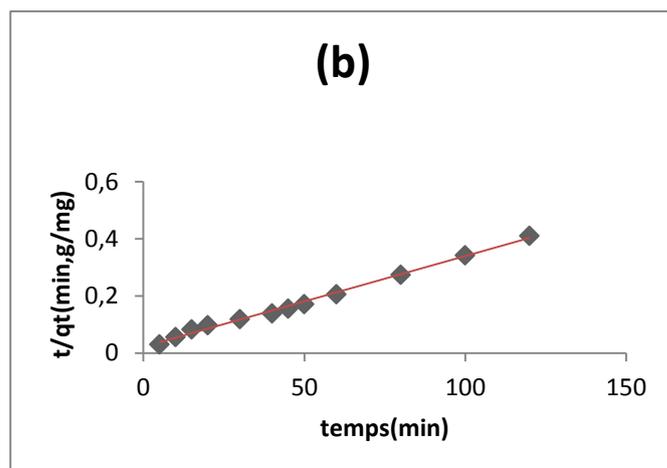
Figure III.9: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

($m_{\text{copolymère}} = 10 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 300 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$)

- $m = 20 \text{ mg}$



((a): pseudo-premier ordre

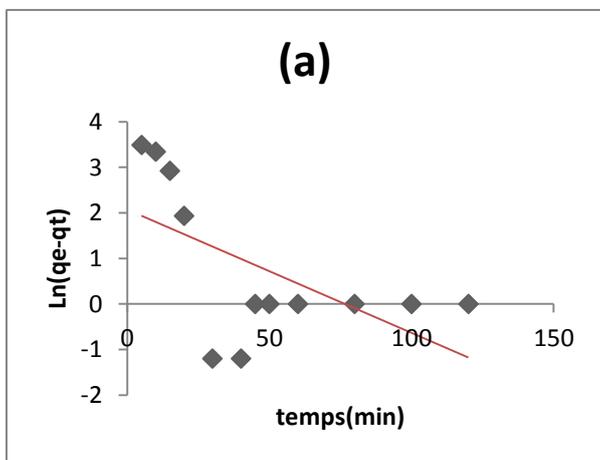


(b): pseudo-second ordre

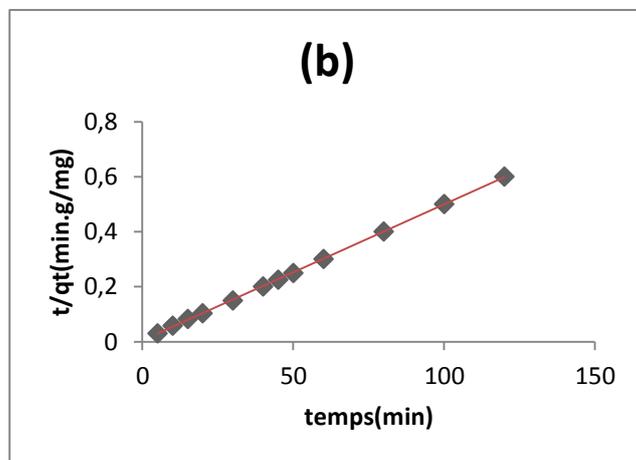
Figure III.10: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

($m_{\text{copolymère}} = 20 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 300 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

- $m = 30 \text{ mg}$



(a) : pseudo-premier ordre



(b) : pseudo-second ordre

Figure III.11: Détermination de la constante de vitesse du premier et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

($m_{\text{copolymère}} = 30 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 300 \text{ mg/l}$, $V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

TableauIII.1: Les constantes de vitesses du premier ordre et du pseudo-second ordre pour la concentration de 50 mg/l.

C (mg/l)	Masses (mg)	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
50	5	96,4559819	2.9194	0.0419	0,1636	99.0099	$6.25 \cdot 10^{-3}$	0,9992
50	10	95,5530474	1.9056	0.0149	0,0757	91.7431	$-7.42 \cdot 10^{-2}$	0,9993

TableauIII.2: Les constantes de vitesses du premier ordre et du pseudo-second ordre pour la concentration de 300 mg/l

C (mg/l)	Masses (mg)	$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre		
			$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e_{cal}}$ (mg/g)	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
300	5	1140,99323	1215.971	0.1796	0,6528	3333.3333	$1.72 \cdot 10^{-6}$	0,1123
300	10	586,749436	268.4863	0.1506	0,6112	833.3333	$3.15 \cdot 10^{-5}$	0,846
300	20	289,988713	81.9738	0.1169	0,6688	312.5	$4.76 \cdot 10^{-4}$	0,9947
300	30	199,79684	7.9256	0.0624	0,3417	204.0816	$4.80 \cdot 10^{-3}$	0,9998

Les tableaux III.1 et III.2 sont regroupent les valeurs des constantes de vitesse du premier et second d'ordre qui sont déterminées graphiquement à partir des figures précédentes des concentrations 50 mg/l et 300 mg/l respectivement.

D'après les résultats obtenus indiqués sur les tableaux III.1 et III.2, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétique d'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] et qui représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0.99$) [8].

De même et d'après les valeurs de q_e , on remarque que cette valeur calculé par le modèle de pseudo-second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement ce que justifié encore que les cinétiques d'adsorption du colorant utilisé par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] sont de pseudo-second ordre.

III.1.3. Effet de la concentration initiale du colorant sur la capacité d'adsorption

III.1.3.1. Les isothermes d'adsorption

Les concentrations du colorant et de l'adsorbant sont des facteurs très importants pour une adsorption efficace. Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant-adsorbat, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. L'isotherme d'adsorption est représentée en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

Pour démontrer l'effet de la concentration de l'Acide bleu 113 sur l'adsorption, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations en colorants, elles étaient comprises entre 50 et 700 mg/L. les résultats obtenus sont représentées sur la figure III.12.

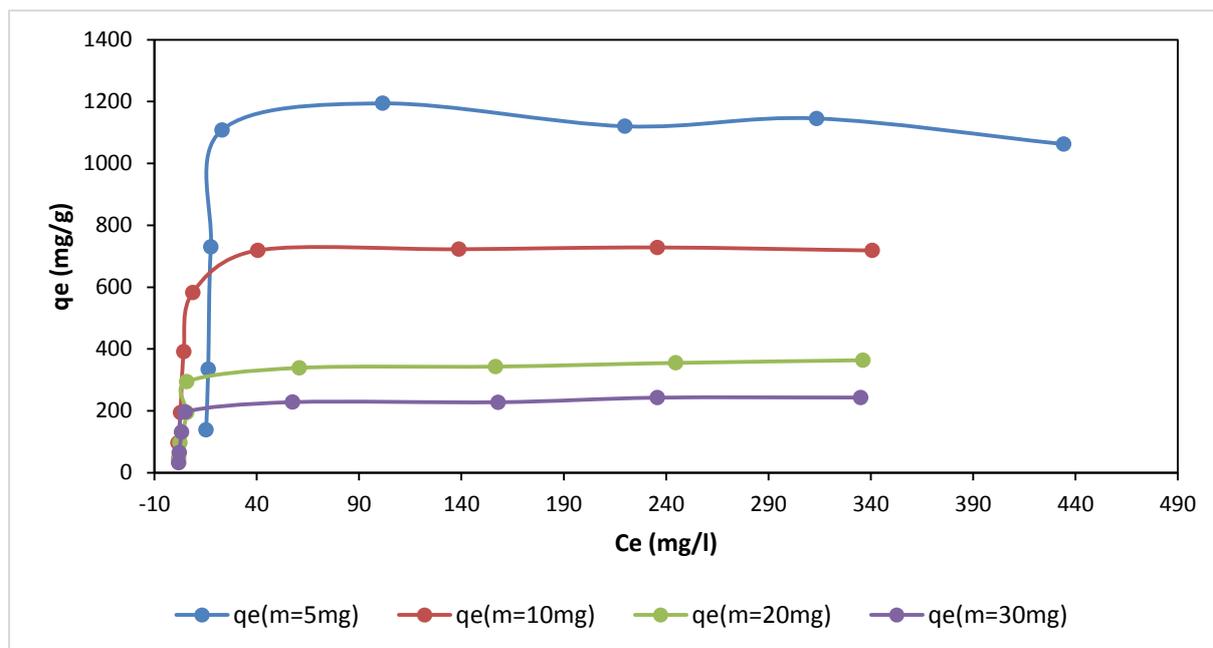


Figure III.12: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

($V_{\text{colorant}} = 20 \text{ ml}$, $\text{pH} = 6$, $t_{\text{eq}} = 45 \text{ min}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

La figure III.12 Présente l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant Acide bleu 113 à différentes masses en copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

D'après la figure III.12, nous nous observons que les isothermes d'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] à différentes masses ont la même allure : la quantité du colorant adsorbé augmente plus ou moins rapidement pour les faibles concentrations en solution pour les différentes masses en copolymère car les sites d'adsorption disponibles sont facilement occupés par les anions SO_3^- ce qui implique une très grande efficacité d'adsorption, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en monocouche[8].

Les isothermes obtenus sont de type L selon la classification de Giles et al. [9-10]. Cela signifie que les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles parce que les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Il peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement avec des liaisons assez fortes de telle manière à rendre négligeable les interactions latérales. Ce type d'isotherme montre une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant [11].

III.1.3.2. Modélisation suivant les modèles de Langmuir et de Freundlich

Pour évaluer les résultats de l'adsorption, les formes linéarisées des isothermes d'adsorption du colorant sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] suivant Langmuir et Freundlich sont données sur les figures suivantes:

- $m = 5 \text{ mg}$

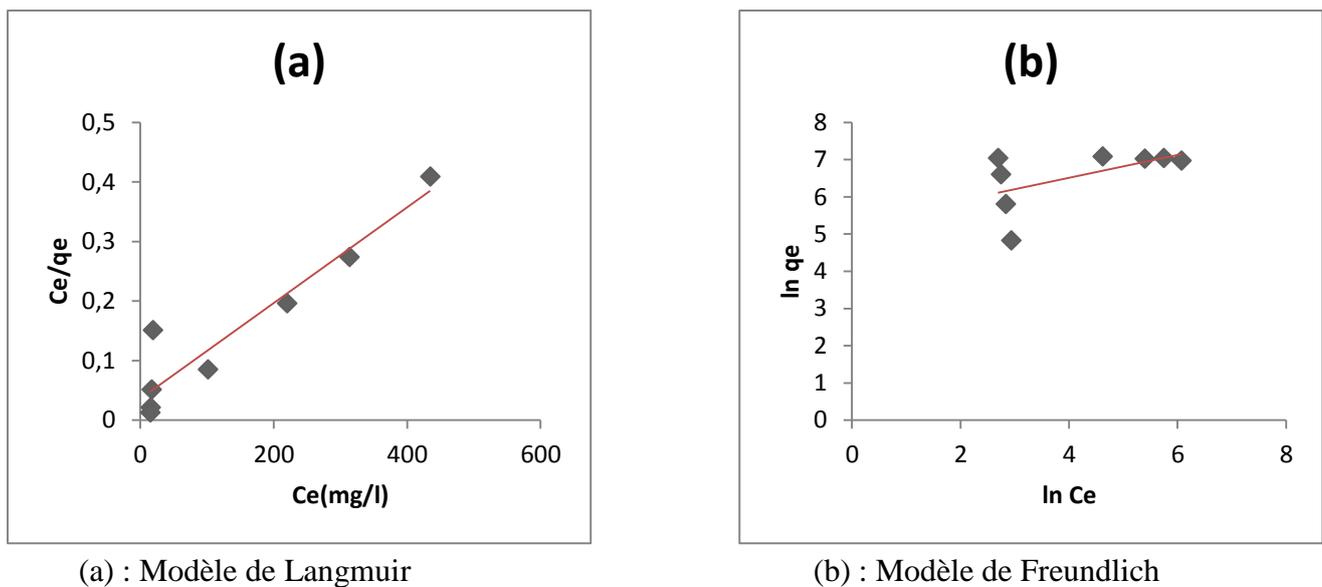
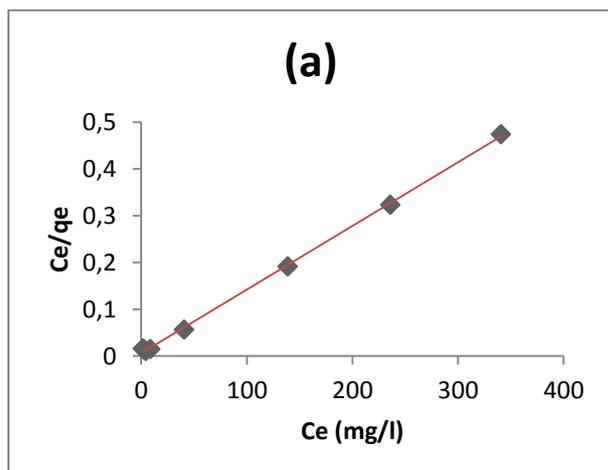


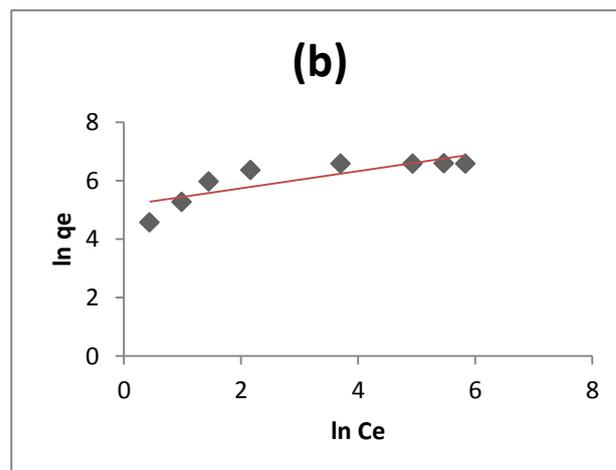
Figure III.13: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

($m=5\text{mg}$, V colorant = 20 ml, $t_{eq} = 45$ min, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

- $m = 10 \text{ mg}$



(a) : Modèle de Langmuir

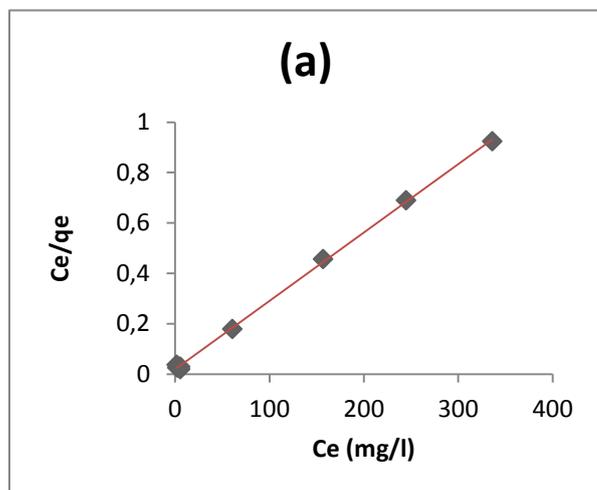


(b) : Modèle de Freundlich

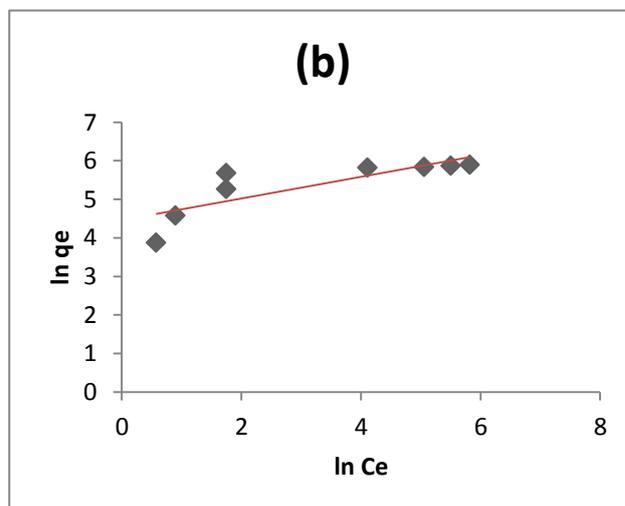
Figure III.14: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

($m=10\text{mg}$, $V \text{ colorant} = 20 \text{ ml}$, $t_{eq} = 45 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$).

- $m = 20 \text{ mg}$



(a) : Modèle de Langmuir

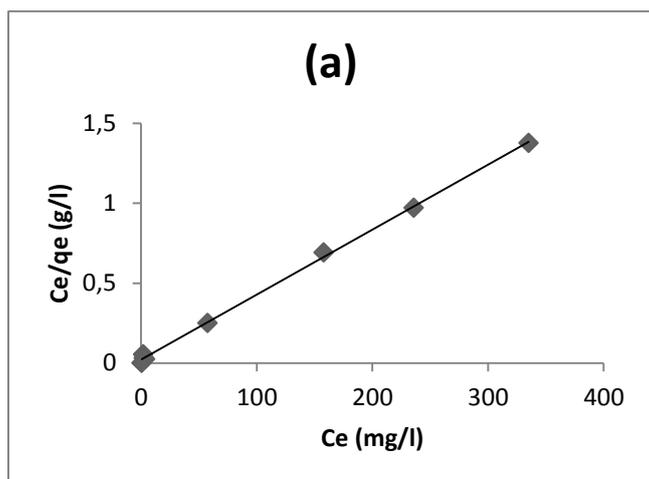


(b) : Modèle de Freundlich

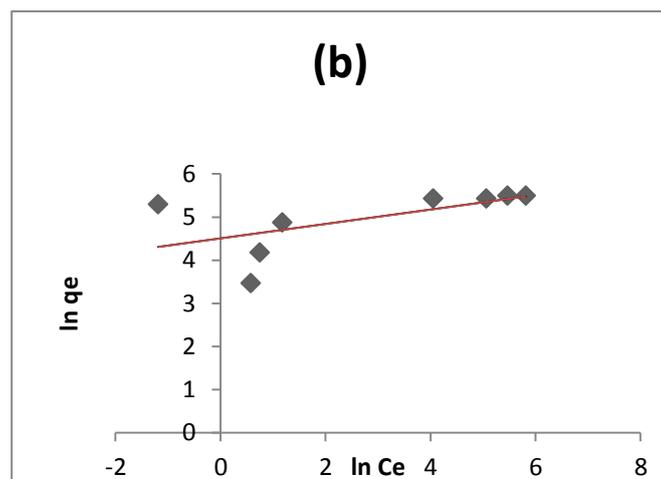
Figure III.15: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

($m=20\text{mg}$, $V \text{ colorant} = 20 \text{ ml}$, $t_{eq} = 45 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$)

- $m = 30 \text{ mg}$



(a) : Modèle de Langmuir



(b) : Modèle de Freundlich

Figure III.16: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

($m=30\text{mg}$, $V \text{ colorant} = 20 \text{ ml}$, $t_{eq} = 45 \text{ min}$, $\text{pH} = 6$, $T = 20^\circ\text{C}$)

Tableau III.3: Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

Masses (mg)	Langmuir			Freundlich			
	q _{max} (mg/g)	b (l/mg)	R ²	N	1/n	K _f	R ²
5	1250	0.0222	0,8953	3.2509	0,3076	196.1539	0,3089
10	714.2857	0.2258	0,9993	3.3898	0,295	171.3828	0,6907
20	370.3703	0.1483	0,9992	3.5523	0,2815	86.5221	0,6642
30	243.9024	0.1782	0,9989	6.0204	0,1661	90.7673	0,3519

D'après les figures précédentes, nous remarquons que la linéarisation des isothermes d'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] selon le modèle de Langmuir est satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption [8].

Les résultats de l'essai de modélisation de isothermes d'adsorption du colorant Acide bleu 113 à différentes masses en copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%], selon le modèle de Freundlich, montrent qu'il n'est pas adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du colorant sur le copolymère dans tout le domaine des concentrations étudiées.

III.1.4. Effet de la température sur l'adsorption du colorant par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [12].

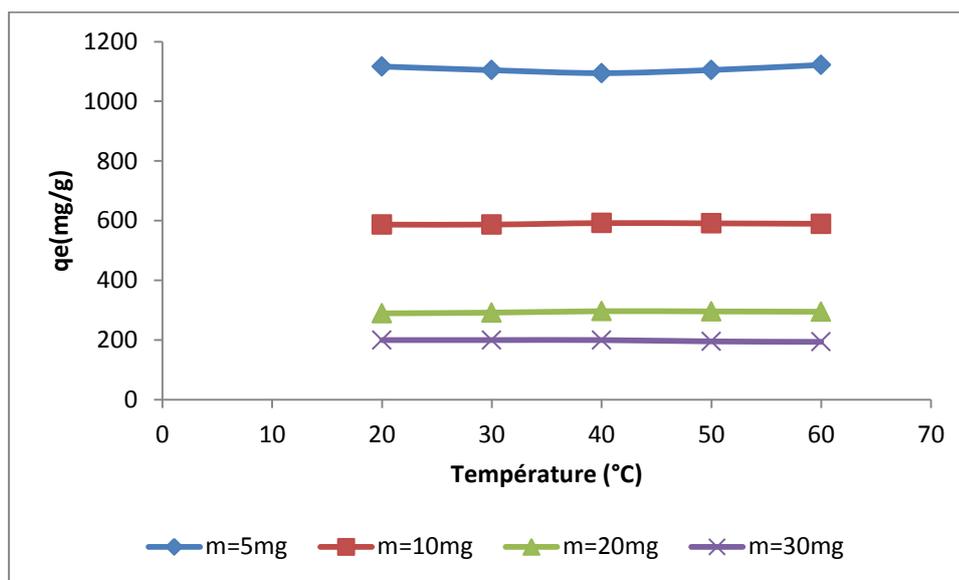


Figure III.17: Effet de la température sur l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

(C_{colorant} = 300 mg/l, V_{colorant} = 20 ml, pH = 6, T = 20 °C)

La figure III.17 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]

D'après la figure III.7, on constate qu'une augmentation de la température provoque une légère variation dans la capacité d'adsorption du colorant Acide bleu 113 à différentes masses en copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

III.1.4.1. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [13,14] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) soit endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption et la physisorption.

La chaleur d'adsorption est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [15,16]

$$\Delta G = -RT \ln (K_d) \quad (\text{III.4})$$

Sachant que

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.5})$$

On obtient donc:

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{et} \quad K_d = \frac{qe}{Ce}$$

Avec :

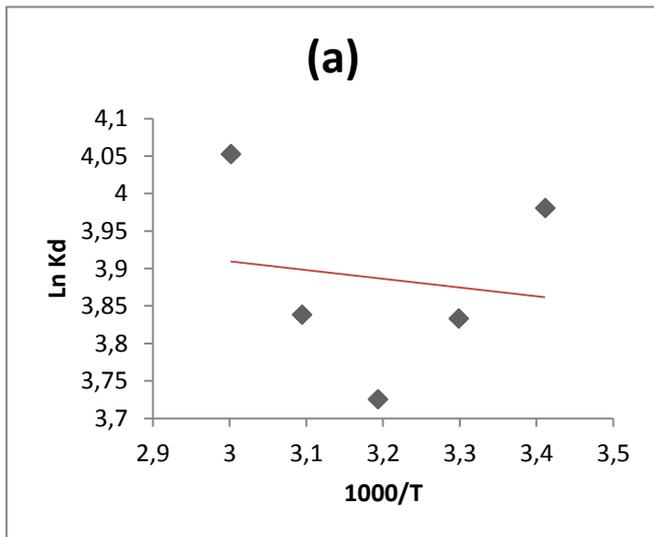
ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole)

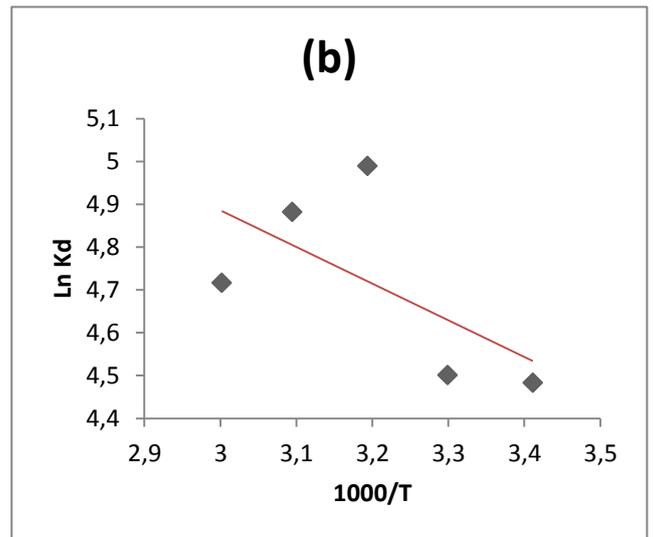
T: Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole K)

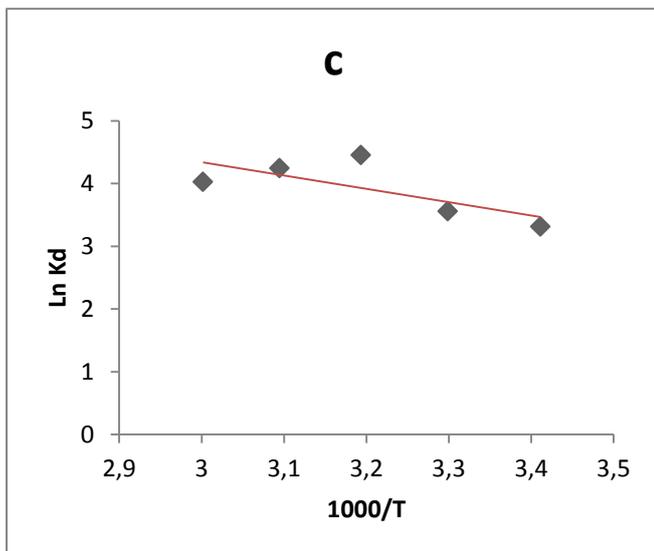
Les paramètres thermodynamiques : chaleurs d'adsorption ΔH et l'entropie ΔS du colorant sur le copolymère sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin.



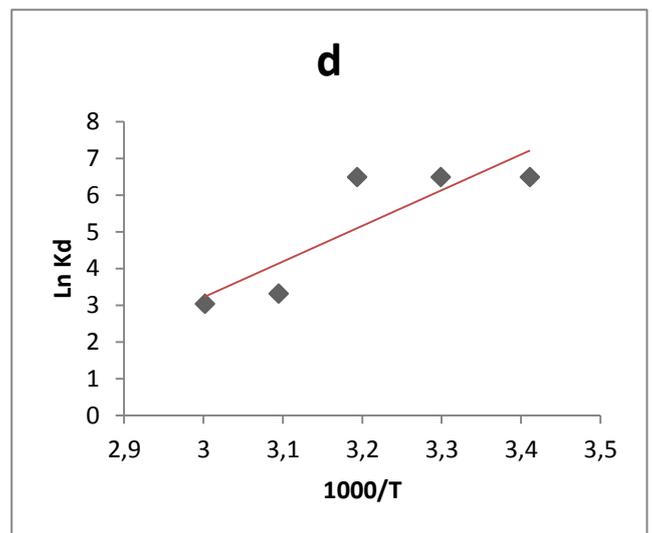
(a): m = 5 mg



(b): m = 10 mg



(c): m = 20 mg



(d): m = 30 mg

Figure III.18:Détermination d'enthalpie et d'entropie de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

(C_{colorant} = 300 mg/l, V_{colorant} = 20 ml, pH = 6)

Tableau III.4: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant sur le copolymère

Masses (mg)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	R^2
5	0,9660868	35,4018434	0,0209
10	7,1192782	61,9783758	0,3795
20	17,6647558	89,08451	0,5267
30	-80,7264458	-212,031942	0,7495

D'après le tableau III.4, les valeurs positives de ΔH confirment que l'adsorption du colorant Acide bleu 113 en copolymère à différentes masses de 5, 10 et 20 mg, est un processus endothermique. Les valeurs faibles de cette chaleur (<40 K Joule/mole) montrent qu'il s'agit d'une adsorption physique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de ce colorant sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] est accompagnée par un désordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules du colorant adsorbé sur la surface du copolymère sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

Par contre, dans le cas de l'adsorption du colorant par le copolymère de la masse de 30 mg, les valeurs négatives des paramètres ΔH et ΔS indiquent que la réaction est exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution. La valeur de ΔS négative montre que l'adsorption se fait avec augmentation de l'ordre à l'interface solide-solution.

Tableau III.5: Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant Acide bleu 113 par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

Masses (mg)	ΔG (KJ/mol) 293 K	ΔG (KJ/mol) 303 K	ΔG (KJ/mol) 313 K	ΔG (KJ/mol) 323 K	ΔG (KJ/mol) 333 K
5	-10377,0843	-10731,1027	-11085,1212	-11439,1396	-11793,158
10	-18161,8416	-18781,6253	-19401,4091	-20021,1929	-20640,9766
20	-26097,45935	-26988,3045	-27879,1496	-28769,9947	-29660,8398
30	62076,43735	64196,75677	66317,07619	68437,39561	70557,71503

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le tableau III.5, montrent que le processus d'adsorption du colorant Acide bleu 113 sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] à différentes masses de 5,10 et 20 mg, est un processus spontané.

On remarque aussi, que ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution pour le copolymère étudié de la masse de 30 mg, ce qui peut être expliqué par le fait que l'adsorption devient très difficile et défavorisée lorsque la température devient très grande [17,18].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. V.K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak. 186 (2011) 891-901.
2. A.R.Dinçer, Y. Gunes, N. Karayaka, Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 529.
3. Z. yaneva, B. Koumanova, Journal of Colloid and Interface Science 293 (2006) 303.
4. H., Zaghouane-boudiaf, M., Boutahala, Chemical engineering journal, 170 120-126 (2011)
5. B. Benguella, A. Yacouta-Nour, C. R. Chimie 12 (2009).
6. C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) 755-765.(1974)
7. C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI 3973-3993.(1960)
8. C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) 766-778.(1974)
9. Z. Al-qodah, Water. Res. 34(17) 4295-4303.(2000)
10. G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 71 (2003) 751.
11. A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, Journal of Colloid and Interface Science 291 (2005) 588.
12. K.M. Abd El-Rahma, A.M. El-Kamash, M.R. El-Sourougy, N.M. Abdel-Moniem, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 268 (2006) 221.
13. A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, Journal of Hazardous Materials B135 (2006) 226.
14. A. Talidi, , Thèse de Doctorat, Université V. Agdal-Mohammed, Rabat, Maroc (2006).
15. C. Namasiavayam, S. Senthilkumar, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1998) 2315.
16. R. Cavet, Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 : Edition France Agricole, (2003).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principale de ce travail est de synthétiser de nouveaux copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) modifié par un alkyle bromé avec une longue chaîne pour l'adsorption du colorant acide bleu 113.

Le copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP-C₁₆Br-78%] a été réalisé avec un pourcentage de quaternisation de 78% et parfaitement caractérisé par dosage conductimétrique, RMN¹H, ATG et IR.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent l'efficacité de décoloration des milieux aqueux contaminés par le colorant acide bleu 113.

Les études cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption ont été menés pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

Les expériences ont mis en évidence que le colorant anionique acide bleu 113 est mieux adsorbé en milieu acide par le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

Le modèle cinétique du second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbat étudié et montre que:

- Le taux d'adsorption évolue rapidement dès les premières minutes de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat pour une concentration de 50 mg/l de colorant par contre pour une concentration de 300 mg/l le temps d'équilibre est de 45 min pour des masses de 5 et 10 mg de copolymère.
- Le temps d'équilibre est rapidement atteint lorsque la masse du matériau adsorbant augmente.
- Les quantités du colorant adsorbé sont plus élevées pour les faibles masses de copolymères.

Les isothermes d'adsorption du colorant par différentes masses de l'adsorbant sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale est de 1140, 582, 294 et 199 mg/g respectivement pour des masses de copolymères de 5, 10, 20 et 30 mg.

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du colorant par le copolymère montre une légère variation de l'adsorption avec l'augmentation de la température. Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et endothermique caractérisé par un désordre du milieu pour les masses de 5, 10 et 20 mg de copolymère et

Conclusion générale

exothermique pour la masse de 30 mg en copolymère, les faibles valeurs de la chaleur d'adsorption confirment bien que l'interaction entre le support et le colorant est de nature physique.

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

ملخص

إزالة الصبغة الحمضية الحمض الأزرق 113 الموجودة غالبا في النفايات السائلة للغزل والنسيج. تم تحضير البوليمر من نوع (poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [P4VP-C₁₆Br-78%] حددت بنيتهم بطرق تحليلية مختلفة. دراسة التداخلات بين البوليمر و الملون بمتابعة spectrophotométrie. نتائج هذه الدراسة اظهرت ان الكمية الممتصة من الملون تكون اكثر كلما كانت كمية البوليمر [P4VP-C₁₆Br-78%] ضعيفة مع وقت الوصول الى التوازن 45 دقيقة من اجل كتلة 5 و 10 ملغ , 40 و 30 دقيقة من اجل 20 و 30 ملغ على التوالي. حركية الامتصاص من الترتيب الثاني وتنتمي الى النوع L . دراسة تأثير درجة الحرارة يشير الى ان التفاعل ماص للحرارة من اجل الكتل 5, 10 و 20 ملغ و منتج للحرارة من اجل كتلة 30 ملغ في وسط مضطرب. و التكاتف هو امتصاص فيزيائي. النتائج المحصول عليها مثيرة للاهتمام لاستعمال مختلف البوليميرات في مجال تنقية المياه الملونة بالصبغة الملونة.

الكلمات المفتاحية: التثبيت, بوليمير, الاصباغ الحمضية, الحركية, التوازن

Abstract

In order to remove the acid dye is Acid Blue 113 often found in effluents from the textile industry, a poly (4-vinyl pyridine-hexadecyl bromide) [P4VP-C₁₆Br-78%] was performed and perfectly characterized. A series of experiments was then conducted to study the influence on the adsorption capacity of some parameters such as the pH, the mass of the adsorbent, the contact time, the initial concentration of dye and temperature. The study of the interaction of the copolymer with the dye was monitored spectrophotometrically. The overall results show that the adsorption kinetics of the dye on the copolymer is well described by the model of the second order. The quantities adsorbed dye increases with decreasing the weight of copolymer [P4VP-C₁₆Br-78%]. The adsorption isotherm of the adsorbent system / adsorbate is studied L-type is described satisfactorily by the Langmuir model. Furthermore thermodynamic study revealed that the adsorption is a spontaneous process is endothermic for mass 5, 10 and 20 mg and exothermic to a mass of 30 mg copolymer respectively. Adsorption is a physical adsorption. The results obtained showed the practical value of the use of polymers in the field of remediation of water contaminated with dyes.

Keywords: P4VP-bromide alkyl, adsorption, acid dye, kinetics, equilibrium

Résumé

En vue d'éliminer le colorant acide qui est l'Acide bleu 113 souvent rencontré dans les effluents de l'industrie textile, un copolymère poly(4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [P4VP-C₁₆Br-78%] a été réalisé et parfaitement caractérisé. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que, le pH, la masse de l'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale des colorants et la température. L'étude de l'interaction du copolymère avec le colorant a été suivie par spectrophotométrie. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption du colorant sur le copolymère est bien décrite par le modèle du second ordre. Les quantités adsorbées du colorant augmente avec la diminution de la masse de copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%]. L'isotherme d'adsorption du système adsorbant/adsorbate étudié est de type L est décrit d'une façon satisfaisante par le modèle de Langmuir. D'autre part l'étude thermodynamique à révéler que l'adsorption est un processus spontanée est endothermique pour des masse de 5,10 et 20 mg et exothermique pour une masse de 30 mg en copolymère respectivement. L'adsorption est une physisorption. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des polymères dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Mots clés: P4VP, alkyl bromé, quaternisation, colorant acide, équilibre, cinétique, adsorption

