



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité: Chimie macromoléculaire

Par :

Mlle KEBBATI Hanane

Mlle BENCHAIBI Sabrina

Sur le thème

Application d'un polyélectrolyte à l'élimination des turbidités par Coagulation-Floculation

Soutenu publiquement le **16/06/2022** à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED Kouider	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>	<i>Président</i>
Mme BELKAID Soraya	<i>MCB</i>	<i>ESSA - Tlemcen</i>	<i>Encadrante</i>
Mr BENABADJI Kamal Ismet	<i>Professeur</i>	<i>Université de Tlemcen</i>	<i>Examineur</i>
Mr GUENFOUD Fouad	<i>MCA</i>	<i>Université de Tlemcen</i>	<i>Examineur</i>
Mlle MAHROUG Hanane	<i>MCB</i>	<i>Université Tissemsilet</i>	<i>Co-encadrante</i>

Dédicace

Avec une énorme joie et un infini plaisir,

Je dédie ce modeste travail :

À l'âme de ma mère Sabiha.

À mon père Mohamed et ma deuxième mère Souad, qui sont la source de ma réussite, je souhaite qu'ils trouvent à travers ce mémoire le témoignage de leurs efforts et sacrifices.

À mes chers frères Noredine et Kamel.

À ma chère petite sœur Marwa Yasmine.

À mes grands parents.

À mes oncles et mes tantes.

À ma seule amie et sœur, ma binôme Sabrina.

À tous ceux qui ont partagé avec moi les longues années d'études.

À toutes les personnes qui m'aiment.

Merci à tous.

K. Hanane.

Dédicace

Avec l'aide et la protection d ALLAH s'est réalisé ce modeste travail

Je dédie ce travail à :

La mémoire de mon père Nacereddine que dieu ait son âme et l'héberge dans son vaste paradis.

La personne la plus chère à mon cœur qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui et qui œuvre jour et nuit pour moi, ma mère Atika.

Ma chère grand-mère qui ne m'oublie pas dans ces prières par les douâas.

Ma deuxième mère, ma tante adorée Aïcha.

Mes oncles Abdel-Ali et Abdellatif.

Mon cher petit frère Abdel-Ouaheb.

Ma seule amie et sœur, ma binôme Hanane.

Tous ceux qui me sont chers et tous ceux qui m'aiment

B. Sabrina.

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) à l'Université de Tlemcen.

Tout d'abord, nous tenons à remercier notre grand Allah tout puissant pour nous avoir donné la foi en lui, d'avoir éclairé notre route et de nous avoir guidées dans le meilleur et le bon chemin.

Nous tenons à exprimer notre profonde et respectueuse reconnaissance envers notre encadrante Mme BELKAID Soraya maître de conférences B à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, et de nous avoir encouragées le long de notre travail, aussi ses suggestions critiques qui ont grandement facilité ce travail.

Nous tenons également à remercier notre co-encadrant Mlle MAHROUG Hanane maître de conférences B à l'université de Tissemsilet.

Nous désirons remercier les membres de l'équipe de formation de Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Mr BENABADJI Kamal Ismet, Mr MEDJAHED Kouider, Mr BOURAS Brahim, Mr TAYEB Hocine et Mr TENNOUGA Lahcène pour l'effort fourni pendant la durée des études.

Nos vifs remerciements à tous les membres du jury Mr MEDJAHED Kouider en tant que président de jury, Mr BENABADJI Kamal Ismet et Mr GEUNFOUD Fouad en tant qu'examineur pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail.

Enfin, Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, enseignants, ingénieurs, doctorants, camarades pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble et nous sommes spécialement reconnaissantes envers nos familles qui ont toujours été présentes par leurs encouragements et leur soutien.

...Bref, un grand merci à tous...

B.Sabrina & K.Hanane

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	01
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	04

CHAPITRE I: Etude Bibliographique

Partie 1: Généralités sur les poly (4-vinylpyridine) (s)

I.1.1. Rappels bibliographiques sure les poly (4- vinylpyridine) (s).....	06
I.1.2. Polymérisation des vinylpyridine (4VP)	06
I.1.2.1. Polymérisation radicalaire	06
I.1.2.2. Polymérisation anionique ou par coordination	07
I.1.3. Copolymérisation des vinylpyridines	07
I.1.3.1. Formation des complexes.....	07
I.1.3.2. Polymères stéréoréguliers.....	08
I.1.3.3. Polymérisation spontanée	08
I.1.4. Modification du poly (4- vinylpyridine) (s).....	08
I.1.4.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridines) (s)	08
I.1.5. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation(P4VP).....	08
I.1.5.1. Influence du solvant	08
I.1.5.2. Influence de la taille de l'agent alkylant.....	09
I.1.5.3. Influence de la position de l'atome d'azote	09
I.1.5.4. Influence de rapport quatérnisant	10
I.1.5.5. Influence de la conformation du polymère.....	10
I.1.6. Nature des effets gouvernant la cinétique de quaternisation des poly (4-vinylpyridine)	11
I.1.7. Applications	12
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	14

Partie 2: Généralités sur les argiles

I.2.1. Introduction.....	17
I.2.2. Composition minéralogique des argiles	17
I.2.3. Classification cristalline des argiles.....	17
I.2.4. Structure cristalline des argiles	18
I.2.5. Propriétés spécifiques des minéraux argileux	20
I.2.6. Les bentonites.....	21
I.2.6.1. Les origines de la bentonite	21

I.2.6.2. Structure et composition de la bentonite.....	21
I.2.6.2. 1. Le Feuillet	23
I.2.6.2. 2. La particule primaire	23
I.2.6.2. 3. L'agrégat.....	23
I.2.6.3. Les propriétés de la bentonite	23
a. Capacité d'échange cationique (CEC)	23
b. Propriétés de sorption	24
c. Propriétés de gonflement.....	24
d. La surface spécifique.....	24
e. Etat colloïdal	25
f. Le point isoélectrique	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	26

Partie 3: Généralités sur la technique coagulation - floculation

I.3.1.Introduction.....	28
I.3.2.Définition de la technique Coagulation -Floculation.....	28
I.3.3. Stabilité des suspensions colloïdales	29
I.3.3.1. Forces d'attraction-répulsion	29
I.3.3.2. Théorie de la double couche	29
1. Théorie de Helmholtz	29
2. Théorie de Gouy-Chapman	30
3. Théorie de Stern	30
I.3.4 .Etape de coagulation	31
I.3.5. Etape de floculation	32
I.3.6. Facteurs influençant la Coagulation- Floculation	34
I.3.6.1.Effets de la température	34
I.3.6.2.effets du pH	34
I.3.6.3.valences des colloïdes	34
I.3.6.4.concentration du coagulant	35
I.3.6.5.vitesses et temps d'agitation	35
I.3.6.6. Influence de la turbidité	35
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	36

CHAPITRE II: Matériaux et techniques expérimentales

II.1. Equipement	39
II.1.1. Solvants et réactifs	39
II.2. Synthèse et caractérisation des copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle)[P4VP- C ₁₆ Br-X]	40
II.2.1. Mode Opératoire pour une réaction de quaternisation durant 25 jours	40
II.2.2. Mode Opératoire pour une réaction de quaternisation durant 7 jours	40
II.2.3. Techniques expérimentales de caractérisations	41
II.2.3.1. Dosage conductimétrique	41
II.2.3.2. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN)	41
II.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)	42
II.2.3.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)	43
II.3. Caractérisation de la bentonite	44
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	44
II.3.2. La réfractométrie des rayons X (XRF)	44
II.4. Préparation des suspensions de bentonite	45
II.5. Préparation de la solution de floculant [P4VP-C ₁₆ Br-X]	45
II.6. Mode opératoire de la coagulation floculation sur jar test	45
II.6.1. pH - metrie	45
II.6.2. turbidimétrie	46
II.6.3. Description de la technique d'élimination de la turbidité par Jar Test	47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	49

CHAPITRE III: Résultats et discussions

III.1. Introduction	50
III.2. Caractérisations des polymères quaternisés [P4VP-C ₁₆ Br-X]	50
III.3. Caractérisation de la bentonite utilisée	57
III.4. Etude de la décantation naturelle de la bentonite	58
III.5. Optimisation de la Coagulation-Floculation par Jar-Test	60
III.5.1. Effet de la concentration en floculant et de la cinétique de décantation	61
III.5.2. Effet de la concentration initiale en bentonite sur la Coagulation- Floculation	64
III.5.3. Effet de pH de la solution de floculant sur la Coagulation-Floculation	65

III.6. Conclusion	68
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69
CONCLUSION GENERALE	72
RESUME	74

LISTE DES FIGURES

Chapitre I: Etude bibliographique

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

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

Figure I.3: Monomères et polymères correspondants selon la position de l'atome d'azote.

Figure I.4: Greffage aléatoire.

Figure I.5: Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques.

Figure I.6 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.

Figure I.7: Représentation schématisée d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.

Figure I.8: Représentation schématisée des deux types de couches octaédriques.

Figure I.9: La structure d'une montmorillonite.

Figure I.10: Structure multi-échelle de la montmorillonite.

Figure I.11: Détermination du point isoélectrique de la bentonite.

Figure I.12: Classification des particules présentes dans les eaux naturelles en fonction de leur diamètre.

Figure I.13: Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule.

Figure I.14 : Potentiel électrique de particules colloïdales.

Figure I.15 : Emprisonnement des particules dans les floes pendant la décantation.

Figure I.16: Adsorption et pontage à l'aide d'un polymère.

Figure I.17: Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère.

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales

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

Figure II.2: Conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab).

Figure II.3: Un spectrophotomètre FTIR CARY 600.

Figure II.4: pH mètre OHAUS 2C.

Figure II.5: Turbidimètre de marque HANNA HI-93703C.

Figure II.6: JAR-TEST de marque VELP SCIENTIFICA JLT6.

Chapitre III: Résultats et discussions

Figure III.1: Spectres RMN¹H des copolymères.

Figure III.2: Spectres IRTF du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%].

Figure III.3: Thermogrammes de la (a) P4VP et (b) [P4VP-C₁₆Br-78%].

Figure III.4: Diffractogramme DRX de la bentonite.

Figure III.5: Décantation naturelle des suspensions de bentonite (%) en fonction de temps pour différentes turbidités initiales de bentonite (12, 25 et 35 NTU).

Figure III.6: Eau traité par Coagulation – Floculation avec le floculant [P4VP- C₁₆Br- 50%]; étape de floculation, T=23°C, pH= 2.

Figure III.7: Elimination de la turbidité de la bentonite en fonction de la concentration de floculant [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] à différents temps de décantation, (140rpm/2min; 50rpm/5min; T=23°C ; pH= 6-6.5).

Figure III.8: Floculation de la bentonite en fonction de la concentration de [P4VP- C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%]. (140rpm/2min ; 50rpm/5min ; 10 min décantation ; pH= 6-6.5 ; T=23°C).

Figure III.9: Efficacité de la floculation à la concentration optimale du [P4VP-C₁₆Br- 50%] en fonction du pH des suspensions de bentonite. (140rpm/2min ; 50rpm/5min; T=23°C).

Figure III.10: Efficacité de la floculation à la concentration optimale du [P4VP-C₁₆Br-78%] en fonction du pH des suspensions de bentonite. (140rpm/2min ; 50rpm/5min; T=23°C).

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I: Etude bibliographique

Tableau I.1: La capacité d'échange cationique des minéraux.

Chapitre III: Résultats et discussions

Tableau III.1: Solubilité des copolymères [P4VP-C₁₆Br-X].

Tableau III.2: Caractéristiques RMN ¹H du Poly (4-vinylpyridine) [P4VP].

Tableau III.3: Attributions des signaux caractéristiques des protons du copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) à différents pourcentages de quaternisation [P4VP-C₁₆Br-X].

Tableau III.4 : Analyse par Fluorescence X de la bentonite.

Tableau III.5: Analyse de la bentonite par Diffraction des Rayons- X.

Tableau III.6: Le taux de décantation naturelle de la bentonite (%) en fonction de temps (min) pour différentes concentrations de suspensions (50, 100 et 150 mg/L) ayant respectivement les turbidités initiales (12, 25 et 35 NTU).

Tableau III.7: Floculation de la suspension de bentonite par les deux copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP- C₁₆Br-78], T=23°C, pH= [6-6.5].

LISTE DES SYMBOLES

VP : Vinylpyridine

2VP : 2-Vinylpyridine

4VP: 4-Vinylpyridine

P4VP : Poly (4-Vinylpyridine)

ppm : Partie par million

CEC : capacité d'échange cationique

NTU : unité de turbidité nuphléométrique

TU : Turbidité

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nos jours, la population mondiale dépasse les sept milliards (selon la projection de l'ONU de 2019) [1], et par conséquent l'eau potable ne répond plus à tous les besoins de l'homme. La croissance démographique et l'industrialisation effrénée dans la plupart des pays sont à l'origine de l'augmentation de la demande en eau potable. Ainsi, cette dernière est devenue une richesse précieuse qui ne cesse de se raréfier d'où la nécessité de protéger et préserver cette eau [2].

Chaque jour d'avantage, le problème d'accès à l'eau potable dans le monde est dû à l'inégalité dans la distribution et surtout à la pollution d'origine industrielle; si bien que nos milieux aquatiques se sont pollués par de nombreux déchets et molécules chimiques [3]. Parmi ces éléments certains sont invisibles à l'œil nu, on parle de micro polluants. Ces derniers sont des molécules chimiques qui se retrouvent dans l'eau en quantités infinies, de l'ordre de quelques microgrammes par litre, soit l'équivalent d'une cuillère à café dans une piscine olympique. Même à très faible dose, ces molécules peuvent avoir des effets négatifs sur les organismes vivants et la biodiversité en raison de leur toxicité, de leur persistance et de leur accumulation [4].

Si l'industrie, l'agriculture, les transports, la construction participent à la présence de ces molécules dans l'eau, ils ne sont pas les seuls. Nos usages domestiques comme le ménage, le bricolage, les soins d'hygiène et médicaux sont également la cause. Plus de 100 000 molécules ont été réalisées par l'Union européenne. Les stations de traitement des eaux usées éliminent beaucoup de ces micropolluants, mais partout, certains molécules rejoignent les milieux aquatiques sans avoir été éliminés et peuvent ainsi contaminer nos ressources en eau potable [5, 6].

L'homme doit préserver les ressources en eau potable, et pour cela, il doit améliorer ses techniques de purification et traitement des eaux. Parmi les procédés les plus importants pour le traitement des eaux, nous avons la filtration, la décantation et la coagulation-floculation [7].

Le procédé de coagulation - floculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floc dont la séparation est ensuite effectuée par des systèmes de décantation, flottation et/ou filtration. Ce procédé constitue le traitement de base appliqués pour corriger totalement ou partiellement des défauts de l'eau liés aux fractions particulaires inertes (limons, argiles, colloïdes) ou vivantes (micro

INTRODUCTION

algues planctoniques ; bactéries) ; il assure aussi l'élimination de la fraction « flocculable » des matières organiques (macromolécules), de certains métaux lourds, plus généralement de la fraction des micropolluants associée à ces MES et macromolécules colloïdales (dont les virus, pratiquement toujours portés par les MES et colloïdes de l'eau) [8].

A cet égard, l'agglomération à base de polymères synthétiques a été utilisée comme alternative pour neutraliser la charge superficielle des particules colloïdales afin de réduire les inconvénients des coagulants inorganiques, notamment dus à la décantation rapide et à la réduction de la formation de boues. En plus de minimiser considérablement la répulsion électrique entre les particules qui s'approchent, les flocculants à base des polymères sont capables de ponter les particules qui s'approchent avec les chaînes de polymère [9, 10].

Nous nous sommes intéressés aux poly (4-vinylpyridine) quaternisés par un alkyle bromé ($C_{16}H_{33}Br$) dont la formule $[P4VP-C_{16}Br-X]$ ou X présente le pourcentage de quaternisation des motifs pyridines. Ces copolymères sont très importants car ils présentent une structure compacte en milieu basique du fait des interactions entre les groupements hydrophobes portés par les chaînes polymères, ainsi qu'une structure plus ou moins étendue en milieu acide du fait de la répulsion électrostatique entre les groupements pyridinium.

L'objectif général de notre travail est de voir l'efficacité de la coagulation-floculation et décantation pour l'élimination de turbidité. Nous avons utilisé les copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) $[P4VP-C_{16}Br-50\%]$ et $[P4VP-C_{16}Br-78\%]$.

Ce document sera divisé en trois sections principales :

❖ Le premier chapitre est constitué de trois parties consacrées à une revue de littérature approfondie sur le poly (4-vinylpyridine), les minéraux argileux «bentonite », leurs propriétés et leurs applications. Nous résumons également le procédé de coagulation-floculation sur le Jar-test. Nous avons utilisé la bentonite comme polluant rencontré dans les eaux usées.

❖ Le deuxième chapitre est consacré à discuter la synthèse des copolymères synthétisés et à donner le principe ainsi que l'utilité des différentes techniques utilisées dans les divers étapes du travail à savoir : la caractérisation des copolymères et des matériaux argileux par conductimétrie, RMN^1H , IRTF, ATG, XRF et DRX. D'autres techniques utilisées pour étudier la coagulation -floculation sont mentionnées.

INTRODUCTION

❖ Le troisième chapitre a été réservé pour les caractérisations des copolymères synthétisés ainsi des matériaux argileux, et pour l'interprétation des résultats expérimentaux enregistrés par la technique de coagulation-floculation et décantation sur le Jar-test.

Et enfin, Une conclusion est donnée pour résumer le fruit de notre travail.

INTRODUCTION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Wang, X., *Managing Land Carrying Capacity: Key to Achieving Sustainable Production Systems for Food Security*. Land, 2022. **11**(4): p. 484.
2. Naskar, J., et al., *Recent Advances of Nanotechnology in Mitigating Emerging Pollutants in Water and Wastewater: Status, Challenges, and Opportunities*. Water, Air, & Soil Pollution, 2022. **233**(5): p. 1-40.
3. Fritzboøger, B., *Multiform Dirt*, in *Sustainable Development of Denmark in the World, 1970–2020* 2022, Springer. p. 107-137.
4. Bertram, M.G., et al., *Micropollutants*. Current Biology, 2022. **32**(1): p. R17-R19.
5. Schwarzenbach, R.P., et al., *The challenge of micropollutants in aquatic systems*. Science, 2006. **313**(5790): p. 1072-1077.
6. Khan, N.A., et al., *Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020. **129**: p. 115921.
7. Palansooriya, K.N., et al., *Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of biochar for water quality improvement: a review*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2020. **50**(6): p. 549-611.
8. Jing, G., et al., *Electrocoagulation for industrial wastewater treatment: an updated review*. Environmental Science: Water Research & Technology, 2021. **7**(7): p. 1177-1196.
9. Chakraborty, S., S. Sardar, and A. Bandyopadhyay, *Flocculation of Waste Water Using Architectural Copolymers: Recent Advancement and Future Perspective*, in *Functional Polymer Nanocomposites for Wastewater Treatment* 2022, Springer. p. 89-113.
10. Ren, B., et al., *A comprehensive review on algae removal and control by coagulation-based processes: mechanism, material, and application*. Separation and Purification Technology, 2022: p. 121106.

CHAPITRE I:
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

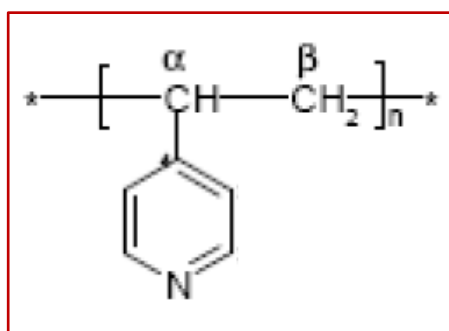
CHAPITRE I: Etude Bibliographique

Partie 1: Généralités sur les poly (4-vinylpyridine) (s)

I.1.1. Rappels bibliographiques sur les poly (4-vinylpyridine) (s)

Les poly (4-vinylpyridine) (s) sont des polymères présentant de très grands intérêts grâce aux nombreuses applications auxquelles ils donnent lieu [1]. Ce sont de très bons polymères complexant avec un caractère basique qui lui permettant de présenter diverses propriétés en fonction de l'acidité du milieu. La faible basicité du noyau pyridinique et la présence de l'atome d'azote rendent possible plusieurs réactions de modification du P4VPs notamment par la complexation des métaux, la quaternisation et l'alkylation.

Ils présentent des propriétés mécaniques et filmogènes très intéressantes. Ils sont solubles dans les acides, les alcools,...



Ou « n » est le degré de polymérisation

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

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont largement utilisés dans :

- L'accumulation des métaux lourds tels que le chrome et le cuivre grâce à sa capacité à former des liaisons de coordinations avec les ions métalliques ;
- La fabrication des microgels ;
- La construction des membranes.

I.1.2. Polymérisation des vinylpyridine (4VP)

La polymérisation des monomères 4VPs s'effectue par voie anionique ou par voie radicalaire. La présence de l'atome d'azote et la basicité du noyau pyridinique désactive les amorceurs cationiques ce qui rend la polymérisation cationique des 4VP impossible.

I.1.2.1. Polymérisation radicalaire

Les monomères vinyliques se polymérisent par voie radicalaire via une réaction en chaîne. Qui commence par l'étape d'amorçage qui s'envisage par : la formation des espèces réactives (radicaux libres R^*) par la décomposition de l'initiateur I et la fixation de radical libre sur la double liaison de monomère pour avoir un radical actif : $I \rightarrow 2R^*$

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Les monomères s'additionnent pour créer un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère de plus cette étape est appelée la propagation.

Les réactions de terminaison mettent en jeu deux macro-radicaux en croissance

Cette étape s'effectue soit par réaction de dismutation ou couplage.

I.1.2.2. Polymérisation anionique ou par coordination

Les monomères vinylpyridines peuvent aussi se polymériser par voie anionique ou par coordination tel que la position de l'atome d'azote dans le cycle des vinylpyridines, cette dernière influe sur l'efficacité de la technique de la polymérisation par coordination. En effet, la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le lithium, le béryllium et le magnésium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'écartement des atomes d'azote du groupe vinyle conduisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [2].

I.1.3. Copolymérisation des vinylpyridines

Les vinylpyridines se copolymérisent par voie radicalaire ou anionique.

Par voie anionique, nous citons la synthèse des copolymères à base de poly (oxyde d'éthylène) (POE) et la 4-vinylpyridinium (4VP) réalisée par A. Mansri et al [3].

Les copolymères greffés et les blocks des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants, des membranes et des thermoplastiques [4]. La préparation des copolymères en block se fait par addition séquentielle des monomères aux initiateurs anioniques.

La 4-vinylpyridine (4VP) se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques non acides. Elle peut être utilisée dans la synthèse de block des copolymères citons poly (4-vinylpyridine) (P4VP) et polystyrène et le block copolymères poly (N-isopropylacrylamide)-block poly (4-vinylpyridine) (P4VP), ce dernier a un comportement hydrophile et une étroite polydispersité. Comme on peut aussi citer les travaux d'Ishizu et al réalisés sur des copolymères séquencés ou greffés: poly (styrène-Co-vinylpyridine) quaternisés par le bromure d'éthyle ou bien l'iodure de méthyle [5].

I.1.3.1. Formation des complexes

La 4-vinylpyridine est un bon donneur d'électrons pour cela il peut facilement former des liaisons de coordination avec les métaux. Lorsque plus de deux groupes pyridines sont attachés à l'atome de métal les complexes formés sont infusibles et insolubles. Les liaisons par coordination réticulent le polymère par la formation d'un réseau macromoléculaire [6].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.1.3.2. Polymères stéréoréguliers

La formation de liaisons par interactions intermoléculaires dans le cas des 4VP est plus importante que celle du 2VP. La polymérisation radicalaire du 4VP fournit exclusivement des polymères P4VP atactiques [7].

I.1.3.3. Polymérisation spontanée

Il a été observé que la 4-vinylpyridine se polymérise spontanément (protonation /quaternisation), donnant des PVP quaternisés. Quelles soient les concentrations en 4VP utilisées, La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkyle a fourni des polymères 100 % quaternisés. Ceci a fait l'objet de plusieurs études [8].

I.1.4. Modification du poly (4- vinylpyridine) (s)

I.1.4.1. Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine) (s)

Les propriétés des poly (4-vinylpyridine) (s) peuvent être modifiées par greffage de nombreux substituant. La polymérisation des vinylpyridines se fait en présence des acides [9]. Nombreuses études ont été réalisées sur la quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles [5].

Tous les effets réalisés sur la quaternisation des poly (4-vinylpyridines) et la modification de ces polymères par greffage de nouveaux substituant introduisent de nouvelles propriétés chimiques à ces macromolécules.

La réactivité d'un groupe fonctionnel qui appartient à une chaîne macromoléculaire ressemble parfois à la réactivité du monomère libre.

Plusieurs facteurs influent sur la réactivité d'un groupe fonctionnel imbriqué aux chaînes polymériques telles que les effets de polarité et de solvation, les effets stériques et électrostatique et les interactions entre groupes voisins.

La première étude sur la quaternisation du polyvinylpyridine a été réalisée par Coleman et Fuoss en 1955, en suite plusieurs chercheurs ont développés cette étude en faisant varier divers paramètres : la nature du solvant, la taille de l'agent alkylant, la position de l'azote, le rapport quaternisant/p4vp et la conformation du polymère.

I.1.5. Les paramètres influençant la cinétique de quaternisation (P4VP)

I.1.5.1. Influence du solvant

La quaternisation des poly vinylpyridines nécessite l'utilisation des solvants à constantes diélectrique élevée comme il faut aussi prendre en considération la réactivité de ces solvants.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Citons l'étude réalisée par Fuoss et coll. [10] sur 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 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Préférentiellement le solvant doit être polaire aprotique [11]. Il doit avoir le pouvoir de 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.1.5.2. Influence de la taille de l'agent alkylant

Lors de l'étude de la quaternisation de la poly (4-vinylpyridine) par les bromures d'éthyle, de N-propyle et de N-butyle dans le sulfolane. Boucher et Coll.[9] ont constaté que dans tous les cas et après un certain taux de conversion la vitesse de réaction diminue et des taux de conversion d'environ 95 %. Ils ont aussi remarqués 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 [12].

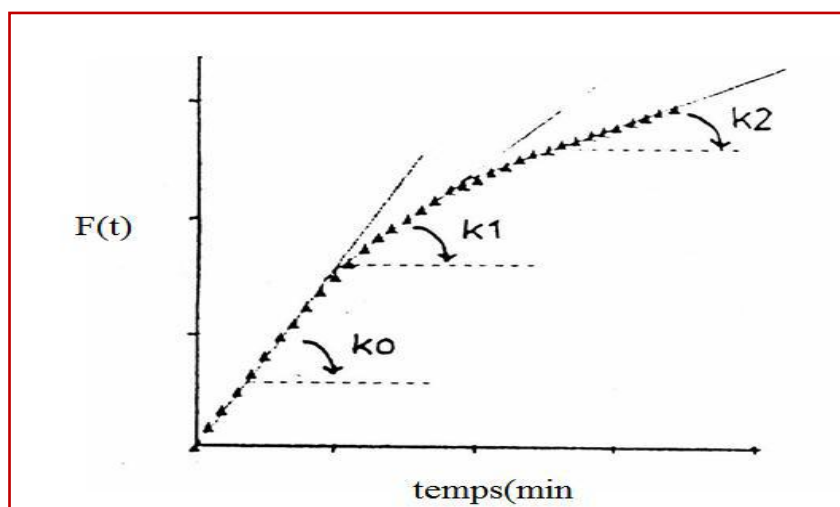


Figure I.2: Type de courbe $F(T) = f(t)$

I.1.5.3. Influence de la position de l'atome d'azote

Loucheux et coll. réalisent une étude dans la quelle ils ont comparés la cinétique de quaternisation des polyvinylpyridines par des alkyles bromés à la cinétique des monomères correspondants. Ils ont remarqués que 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.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Le groupement 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 polyvinylpyridine, 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. Il est constaté que plus l'amine est accessible, plus la plage de linéarité est importante [13].

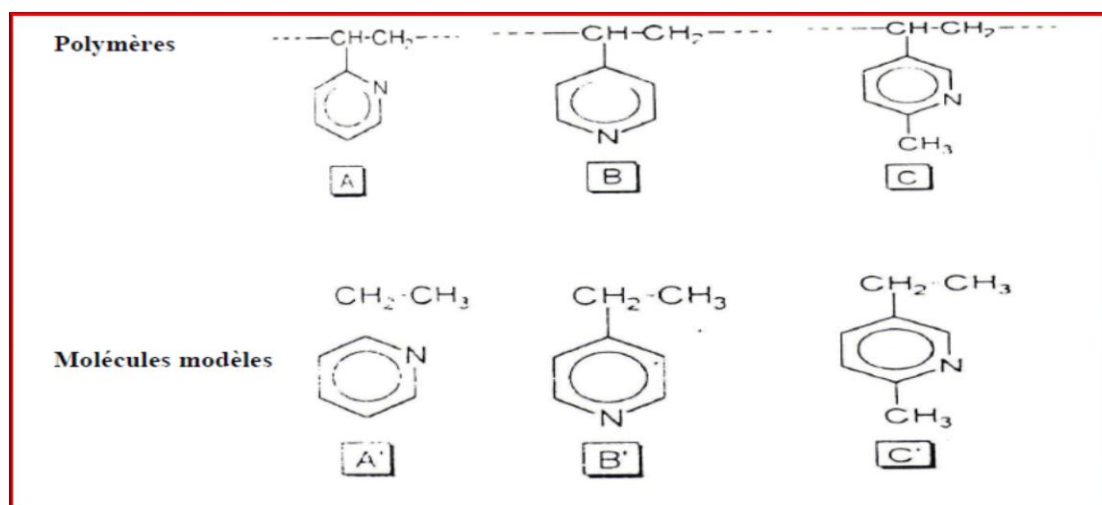


Figure I.3: Monomères et polymères correspondants selon la position de l'atome d'azote

I.1.4.4. Influence de rapport quaternisant

Le rapport (agent alkylant / base) joue un rôle important dans la vitesse de quaternisation. Loucheux et coll ont notés que lors de la quaternisation du polyvinylpyridine par les bromures d'éthyle, de propyle et de benzyle dans le sulfolane, plus la teneur en agent alkylant est forte, plus la constante de vitesse est faible. Par contre, lors de la quaternisation de la polyvinylpyridine d'après Boucher et al. lors de la modification du rapport quaternisant/p4vp aucun changement significatif n'a été observé de constante de vitesse (k_0).

I.1.4.5. Influence de la conformation du polymère

Gramain et coll. ont notés que dans les réactions de quaternisation, la formation d'agrégats ne semble pas avoir de rôle dans la limitation de la vitesse de conversion. Ce comportement a été étudié plus en détails par Boucher et coll en suivant l'influence de l'ajout du sel au milieu réactionnel lors de la quaternisation du P4VP par le bromure de propyle ou de butyle.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.1.6. Nature des effets gouvernant la cinétique de quaternisation des poly(vinylpyridine) (s)

Les effets gouvernant la cinétique de quaternisation des polymères sont d'ordres stériques, électrostatiques ou sont liés à la solvation des systèmes polymères-agent alkylant. Les halogénures d'alkyles peuvent se déplacer librement en solution lors de la quaternisation des PVP.

La réactivité des pyridines, imbriquées dans le polymère, diminue après la réaction d'un des deux cycles voisins, ou les deux, puis conduire à une décélération de la réaction. Ce phénomène est appelé « ralentissement par l'effet de proches voisins »[14].

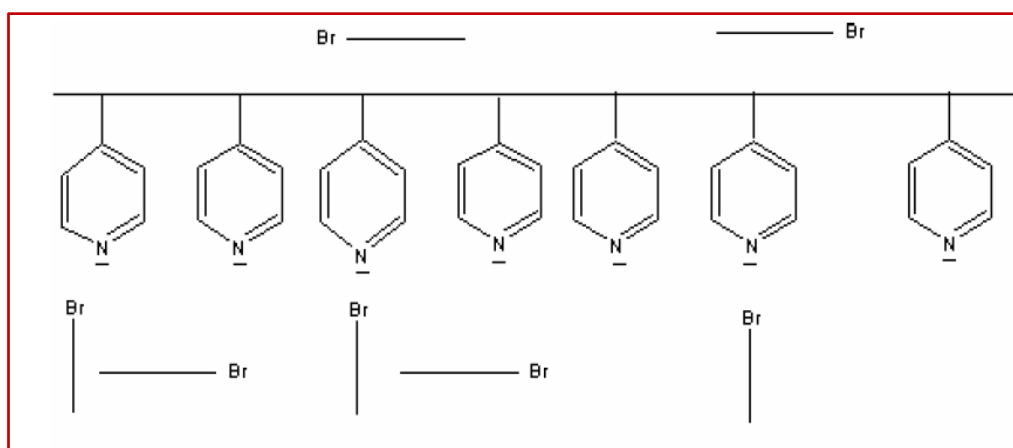


Figure I.4 : Greffage aléatoire

A temps (t) égal zéro, tous les motifs pyridiniques ont la même probabilité de réaction, ce qui conduirait en principe à un greffage complètement aléatoire.

Cependant, à partir du moment où le polysel est formé, la probabilité de réaction pour les noyaux libres voisins n'est plus la même. Dans les premiers stades de la réaction, les pyridines réagissant sont très éloignées les unes des autres.

Expérimentalement la vitesse de réaction dans cet étape pour le polymère est identique à celle des petites molécules analogues, l'effet voisin est donc nul. Tout se passe comme si les cycles pyridines étaient des entités indépendantes dans la chaîne. Ensuite, trois types de noyaux peuvent être identifiés et classés suivant leur susceptibilité à la quaternisation.

- (A) - Ceux dont les deux voisins ont déjà réagi.
- (B) - Ceux dont l'un des voisins a déjà réagi.
- (C) - Ceux dont les deux voisins n'ont pas encore réagi.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

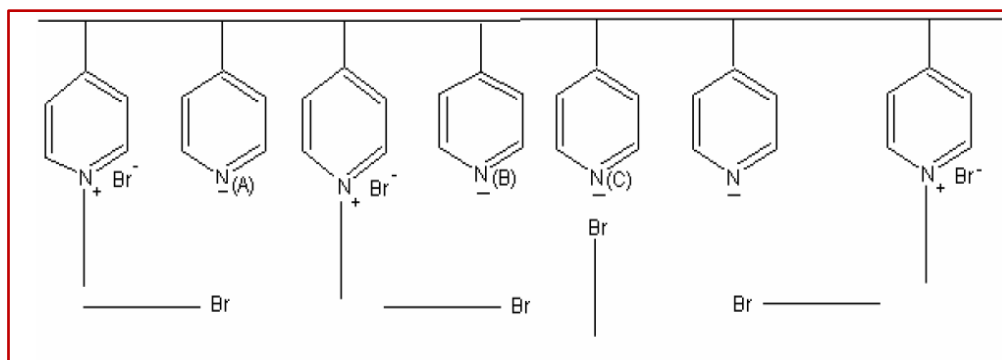


Figure I.5 : Greffages possibles sur des noyaux pyridiniques

Les noyaux de type (C) sont les plus aisément greffables selon la cinétique caractérisée par k_0 . D'après Tsuchida et coll. et Fuoss, les charges électrostatiques des pyridiniums formés empêchent les pyridines voisines de réagir librement. D'autres études montrent que ce sont plutôt les effets stériques qui jouent le rôle principal dans le ralentissement de la réaction [15].

I.1.7. Applications

Les poly (4-vinylpyridines) peuvent être utilisés dans une variété d'applications telles que la fabrication de surfaces antibactériennes [16], développement de système sensible au pH, systèmes de commande au niveau moléculaire 3D, la modification de surface en immobilisant des atomes ou particules, capteurs électrochimiques [17]. Revêtements anticorrosifs et même cellules solaires à colorant (DSSC) et diodes électroluminescentes. Traitement des eaux [18].

Les copolymères dérivés des vinylpyridines peuvent être utilisés dans les caoutchoucs, dans les matériaux synthétiques et dans la teinture des fibres acryliques. Les polyélectrolytes à bases des vinylpyridines sont utilisés comme échangeurs d'ions, des émulsifiants ou des flocculants [10, 19].

L'utilisation des particules organique et inorganiques hybrides hydrophobes à base de poly (bromure de n-hexadécyle-4-vinylpyridinium) pour l'adsorption sur les microns bentonite [20].

Les copolymères vinylpyridine-acide acrylique ou acide méthacrylique sont solubles dans l'eau dans tout le domaine du pH. Une couche amphotère de ce matériau destinée à l'utilisation pharmaceutique, peut être préparée à partir de ces copolymères

L'utilisation des poly (vinylpyridine) comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [21].

La fabrication des membranes à base des P4VP connus par leurs excellente stabilité thermique et leurs très bonne conductivité [22].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Nous citons la synthèse réalisée par Benabadji. K et Mansri. A, pour l'élimination des ions de chrome hexavalent $[\text{Cr(VI)}]$ d'une solution aqueuse en utilisant des nouveaux matériaux composites à base de la poly (4-vinylpyridine) (P4VP) avec de l'argile traitée [23]. La synthèse d'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite en utilisant un flocculant à base de poly (acrylamide-co-(N-octyl-4-bromure de vinylpyridinium))[AM5/VP5C8Br][24]. L'utilisation d'un copolymère de poly (N-octyl-4- bromure de vinylpyridinium) 58% quaternisé pour l'élimination du Telen orange des solutions aqueuses [25].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Mavronasou, K., et al., *Poly (vinyl pyridine) and Its Quaternized Derivatives: Understanding Their Solvation and Solid State Properties*. Polymers, 2022. **14**(4): p. 804.
2. Tardi, M., D. Rougé, and P. Sigwalt, *Etude de la conductivite des polymeres vivants des vinyl-2 pyridine et vinyl-4 pyridine dans le tetrahydrofuranne*. European Polymer Journal, 1967. **3**(1): p. 85-99.
3. Mansri, A., et al., *Synthesis and thermal properties of poly [N-(monomethoxypolyethylene oxide)-4-vinylpyridinium salt] s*. Designed Monomers and Polymers, 2000. **3**(1): p. 55-66.
4. Crivello, J., J.L. Lee, and D. Conlon, *Polydimethylsiloxane–vinyl block polymers. II. The synthesis and characterization of block polymers by the thermolysis of polydimethylsiloxane macroinitiators containing bis (silyl pinacolate) groups*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1986. **24**(6): p. 1251-1279.
5. Ishizu, K., et al., *Synthesis of AB and BAB poly (styrene-*b*-4-vinylpyridine) and solution properties of their quaternized compounds*. Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1982. **183**(12): p. 3099-3107.
6. McCurdie, M.P. and L.A. Belfiore, *Spectroscopic analysis of transition-metal coordination complexes based on poly (4-vinylpyridine) and dichlorotricarbonylruthenium (II)*. Polymer, 1999. **40**(11): p. 2889-2902.
7. Djamaà, Z., et al., *Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions using N-octyl quaternized poly (4-vinylpyridine): kinetic and equilibrium studies*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2013. **50**(7): p. 679-684.
8. Chovino, C. and P. Gramain, *Stereoregularity of poly (4-vinyl-*n*-alkyl-pyridinium) salts prepared by spontaneous polymerization*. Polymer, 1999. **40**(17): p. 4805-4810.
9. Malynych, S., I. Luzinov, and G. Chumanov, *Poly (vinyl pyridine) as a universal surface modifier for immobilization of nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(6): p. 1280-1285.
10. Coleman, B.D. and R.M. Fuoss, *Quaternization kinetics. I. Some pyridine derivatives in tetramethylene sulfone*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(21): p. 5472-5476.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

11. Chetouani, A., et al., *Poly (4-vinylpyridine-poly (3-oxide-ethylene) tosyle) as an inhibitor for iron in sulphuric acid at 80° C.* Corrosion science, 2004. **46**(10): p. 2421-2430.
12. Xu, Y., et al., *Synthesis and micellization of thermo-and pH-responsive block copolymer of poly (N-isopropylacrylamide)-block-poly (4-vinylpyridine).* Polymer, 2007. **48**(6): p. 1711-1717.
13. Yang, R., et al., *Synthesis of poly (4-vinylpyridine) and block copoly (4-vinylpyridine–b-styrene) by atom transfer radical polymerization using 5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazamacrocyclotetradecane as ligand.* European polymer journal, 2003. **39**(10): p. 2029-2033.
14. Boucher, E.A. and C.C. Mollett, *Kinetics and mechanism of the quaternization of poly (4-vinyl pyridine) with alkyl and arylalkyl bromides in sulpholane.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982. **78**(1): p. 75-88.
15. Alfrey Jr, T. and W. Lloyd, *Kinetics of High-Polymer Reactions: Effects of Neighboring Groups.* The Journal of Chemical Physics, 1963. **38**(2): p. 318-321.
16. Sahiner, N. and A.O. Yasar, *The generation of desired functional groups on poly (4-vinyl pyridine) particles by post-modification technique for antimicrobial and environmental applications.* Journal of colloid and interface science, 2013. **402**: p. 327-333.
17. Esmaili, P., *Polyvinylpyridine-based electrodes: sensors and electrochemical applications.* Ionics, 2020. **26**(2): p. 549-563.
18. Bucatariu, F., et al., *An Overview on Composite Sorbents Based on Polyelectrolytes Used in Advanced Wastewater Treatment.* Polymers, 2021. **13**(22): p. 3963.
19. Kabanov, V., et al. *Specific polymerization of vinylpyridinium salts. Polymerization on macromolecular “matrices”.* in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* 1967. Wiley Online Library.
20. Mansri, A. and S. Belkaid, *New hydrophobic hybrid inorganic and organic particles based on poly (n-hexadecyl-4-vinylpyridinium bromide) adsorption on micron-sized bentonite.* Desalination and Water Treatment, 2015. **54**(2): p. 405-411.
21. Morcellet-Sauvage, J. and C. Loucheux, *Kinetic study of the quaternization of tertiary amine as functional group in the poly (vinylpyridine) series with alkyl bromide.* Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics, 1975. **176**(2): p. 315-331.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

22. Chen, N. and Y.M. Lee, *Anion exchange polyelectrolytes for membranes and ionomers*. Progress in Polymer Science, 2021. **113**: p. 101345.
23. Benabadji, K.I. and A. Mansri, *Chromium removal using poly (4-vinylpyridinium)-modified treated clay salts*. Desalination and Water Treatment, 2014. **52**(31-33): p. 5931-5941.
24. Mansri, A., et al., *Synthesis of a new flocculant based on poly (acrylamide-co-(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide))[AM5/VP5C8Br]-application for the turbidity removal from clay suspension*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019. **56**(1): p. 96-103.
25. Esma, C.-B., et al., *N-Octyl quaternized P4VP interaction with orange telon*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2015. **52**(4): p. 273-279.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Partie 2: Généralités sur les argiles

I.2.1. Introduction

Le terme « argile » désigne non seulement les formations rocheuses et les matières premières qui en résultent, mais définit également une gamme granulométrique comprenant des particules minérales, de granulométrie inférieure à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), ayant des propriétés colloïdales (dispersion-floculation-adsorption) dans l'eau ou la solution des sols. Ce sont des aluminosilicates microcristallins à structure lamellaire plus ou moins hydratés (phillites) issus de la géochimie progressive des minéraux primaires du sol déficients en différents éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium et de l'altération biochimique [1].

Les minéraux argileux tels que la smectite et la montmorillonite sont abondants dans la nature. Ces derniers sont connus pour leurs propriétés gonflantes car ils ont tendance à s'hydrater en présence d'eau. Ils sont largement utilisés dans divers domaines industriels comme catalyseurs, nanocomposites, adsorbants et réactifs photochimiques. Entre autres applications, les argiles sont utilisées comme adsorbants dans les systèmes environnementaux [2].

I.2.2. Composition minéralogique des argiles

Les composants les plus importants de l'argile sont :

- Minéraux argileux (phyllosilicates) > 60% ;
- Quartz: micro quartz d'origine éolienne, jusqu'à 30% de la roche ;
- Sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
- Carbonates (calcite, dolomite) ;
- Oxydes et hydroxydes de fer : hématite, goethite ;
- Calcédoine, opale : forme mal cristallisée et hydratée de la silice : origine organique (plantes, plancton) ;
- Gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide ;
- Matière organique.

I.2.3. Classification cristalline des argiles

Les travaux de l'AIPEA (International Association for the Study of Clays, 1966-1972) puis de Pédro (1994) ont abouti à une classification basée sur l'utilisation des critères suivants[3]:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;
- Nature des cations interfoliaires;

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

- Charge globale du feuillet.

Quelques critères secondaires sont :

- Le polytypisme (mode d'empilement) ;
- La composition chimique ;
- Le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

On peut distinguer les argiles de structure cristalline bidimensionnelle (phyllosilicates ou en feuillets) ou mono dimensionnelle (fibreuse).

Il existe différentes classifications d'argile. Les argiles sont divisées en quatre groupes selon l'épaisseur de leurs couches:[4]

- **Minéraux à 7 Å:** le feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est représenté par T : O ou 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7Å. Dans ce groupe d'argiles se trouvent des minéraux de type kaolinite et les familles voisines nacrite, dickite et halloysite. Dans la kaolinite, l'espace interfoliaire est vide. Ces feuillets sont directement reliés les uns aux autres par des liaisons de type hydroxyle.
- **Minéraux à 10 Å:** ce feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est représenté par T : O : T ou type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles se trouvent les smectites et les familles voisines vermiculites, micas et talcs
- **Minéraux à 14 Å:** le feuillet de cette famille structurale 2 :1 :1 se caractérise par la présence d'une couche octaédrique interfoliaire qui assure la neutralisation électrique du feuillet 2 :1, comme c'est le cas pour la chlorite.
- **Minéraux interstratifiés:** Ce sont des minéraux intercalaires, ils sont formés par l'empilement régulier ou irrégulier de deux types de feuillets différents. Ces minéraux proviennent de mélanges réguliers ou irréguliers d'argiles. Ainsi, l'épaisseur des couches est variable.

I.2.4. Structure cristalline des argiles

Le terme « phyllosilicate » rassemble une grande famille de minéraux qui diffèrent par leur structure cristalline et leur morphologie. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires [5].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

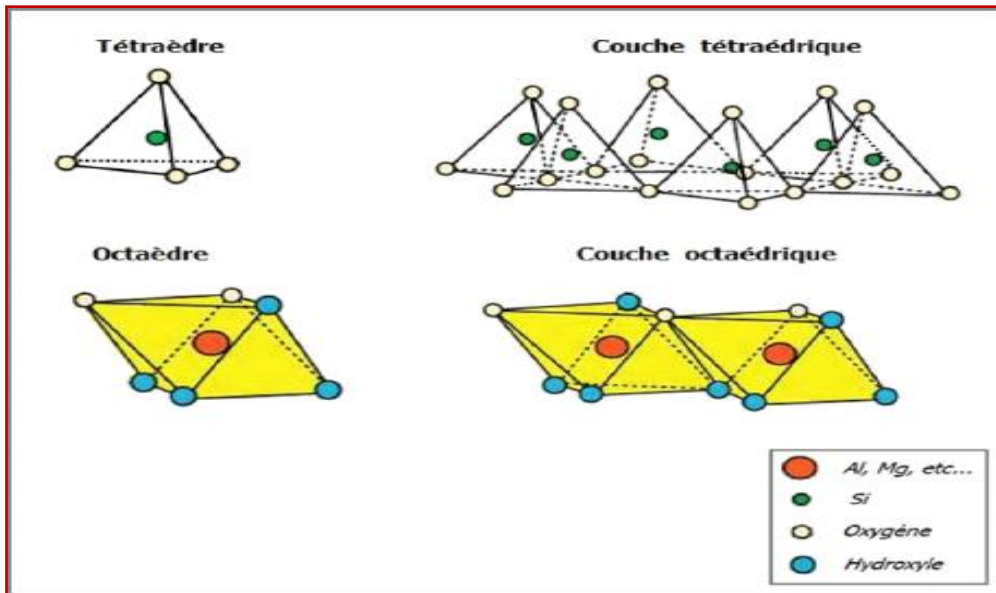


Figure I.6. Représentation des tétraèdres et des octaèdres

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} (figure I.7). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique [6].

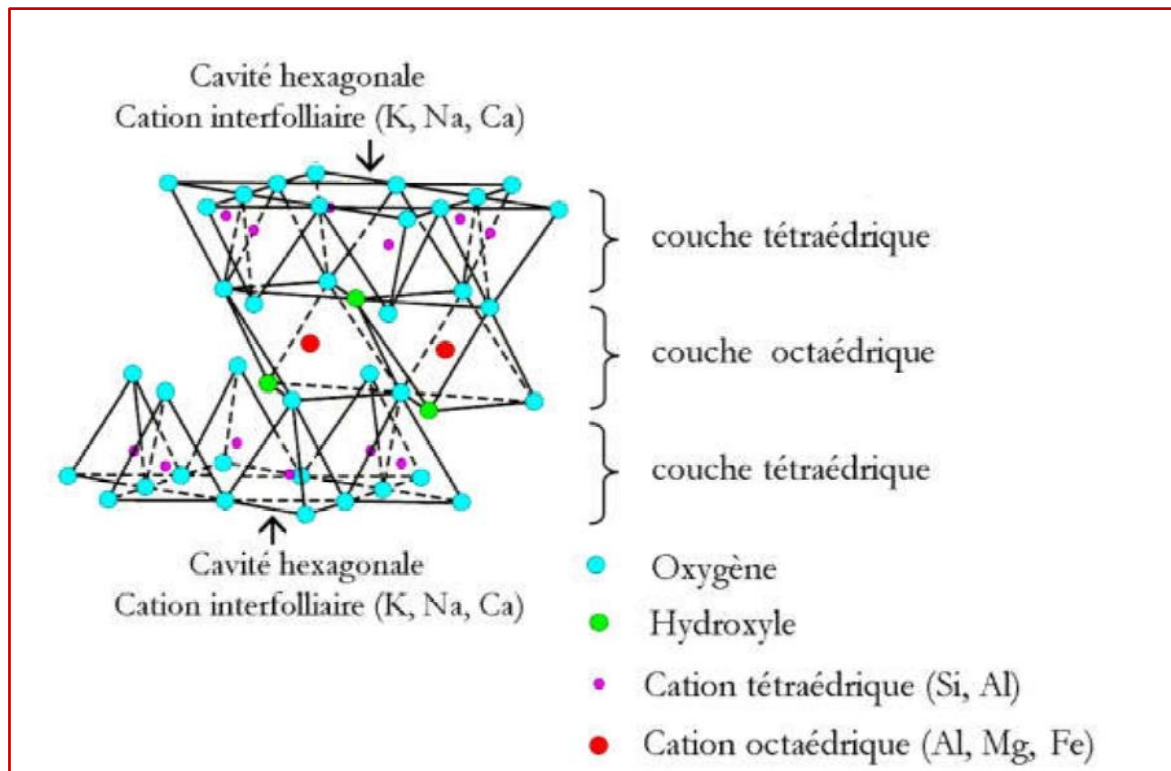


Figure I.7. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée **dioctaédrique**. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle **trioctaédrique** [7].

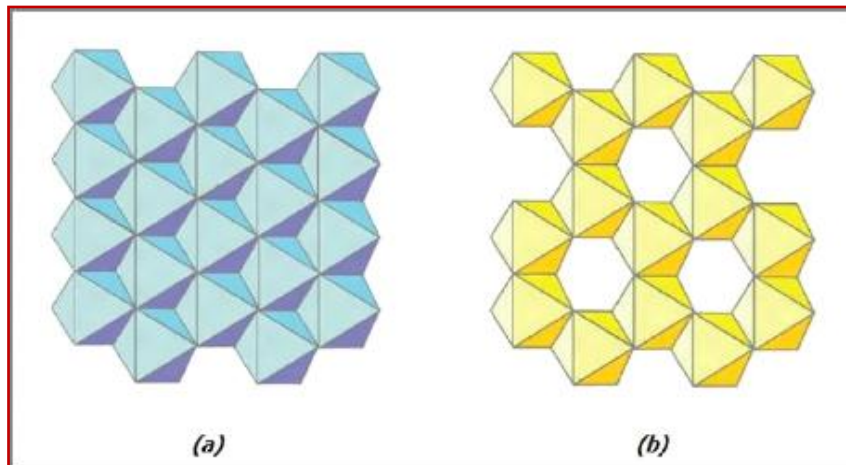


Figure I.8: Représentation schématique des deux types de couches octaédriques :

(a) = trioctaédrique ; **(b)** = dioctaédrique

Par ailleurs, il peut y avoir des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+}\text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+}\text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+}\text{Li}^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [8].

I.2.5. Propriétés spécifiques des minéraux argileux

Les propriétés originales des argiles sont liées à leur nature finement divisée, leur très petite taille, et leur comportement particulier avec l'eau, qui en fait des minéraux étroitement liés au monde vivant. Les phénomènes d'hydratation et les interactions chimiques des argiles avec leurs milieux minéral et biologique sont remarquables. Le phénomène d'hydratation des argiles est lié à la capacité des minéraux argileux à fixer de manière réversible l'eau sur leurs surfaces externes et, dans le cas des argiles gonflantes (smectites ou vermiculites), autour de leurs plans cationiques interfoliaires. Compte tenu de la très grande surface spécifique des minéraux argileux (la surface d'une smectite peut atteindre plus de 750 m^2 par gramme de matière), les argiles jouent un rôle considérable sur le cycle de l'eau dans la croûte terrestre. Plus localement, l'argile du sol constitue un réservoir puissant pour les plantes en période de sécheresse. Enfin, la cuisson à haute température (5000°C et plus) détruit la structure cristalline de l'argile et libère l'eau qu'elle contient, déshydratant ainsi de manière irréversible

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

l'argile. Du fait de leur forte capacité d'échange cationique, les argiles participent à la régulation des transferts sol-végétation. Au-delà des échanges ioniques, les surfaces exprimées par les minéraux argileux peuvent également être le siège de réactions catalytiques.

I.2.6. Les bentonites

La bentonite, qui est une argile constitué principalement de montmorillonite, qui se présente généralement sous la forme d'une poudre minérale constituée principalement d'argiles de montmorillonite (famille des smectites) [9]. A l'état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiés avec de l'illite et/ou de la kaolinite et d'autres impuretés. L'application de la bentonite dans de nombreux secteurs industriels (chimie, cosmétique, pharmacie, agro-alimentaire, génie civil, etc.) est d'un grand intérêt. Elle est utilisée pour le traitement des déchets industriels, domestiques et radioactifs et sert en fait à la stabilité du forage en raison de ses propriétés rhéologiques. Ainsi que dans le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

I.2.6.1. Les origines de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale des cendres de tuf volcanique riche en verre conduisent à la néoformation des minéraux argileux, appartenant principalement à la famille des smectites. Après le gisement près de Fort Benton (Wyoming, USA), la roche argileuse résultante est appelée bentonite. Elle contient plus de 75% de montmorillonite [10], un minéral dont le nom lui fut donné par Dammour et Selevat, découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement sont situés dans l'Ouest algérien (Oran). Notons en particulier la carrière de Maghnia, dont les réserves sont estimées à un million de tonnes, et la carrière de Mostaganem, dont les réserves sont de deux millions de tonnes[11].

I.2.6.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche ressemblant à de l'argile, cassante, douce et lisse au toucher, et sa couleur dépend de ses composés minéraux étroitement liés et de ses impuretés (oxydes organiques et métalliques). Elle est blanche, grise ou légèrement jaune [12]. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange d'ions et de gonflement. Principalement, elle est constituée d'un minéral argileux appelé montmorillonite, dont la structure est représentée sur la figure I.9.

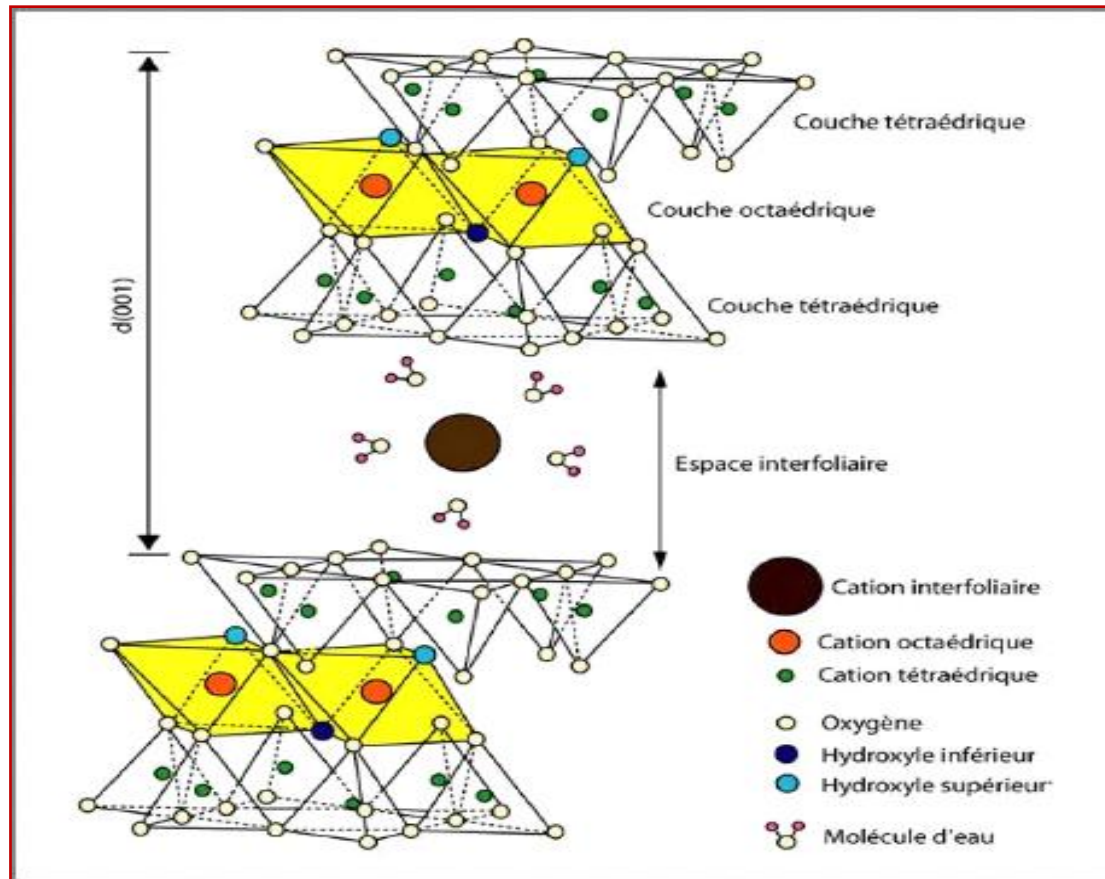


Figure I.9: La structure d'une montmorillonite

La montmorillonite se présente sous la forme de particules souples, anisotropes et de grande taille (quelques centaines de nanomètres) dont la formule de base est $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ plus riche en silice que la kaolinite [13]; par conséquent, l'adsorption d'eau et la fixation des cations sont très favorables, le feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques, d'épaisseur $10 \text{ \AA}$ avec des substitutions au sein de la couche octaédrique. La structure cristalline de la montmorillonite est basée sur celle de la pyrophyllite depuis que le modèle structural proposé par Hofmann, Marshall et Hendricksa été retenu [14].

L'une des argiles les plus connues de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est nullement pure dans son état naturel mais s'accompagne d'impuretés minérales (calcite, muscovite, quartz ...), au moins 75% de cette argile est connue commercialement sous le nom de bentonite [15].

Divers chercheurs ont mis l'accent sur le niveau d'organisation des systèmes argileux, en particulier la montmorillonite. Nous présentons les caractéristiques organisationnelles de cette structure de montmorillonite multi-échelles à trois niveaux différents sur la figure I.10 [16].

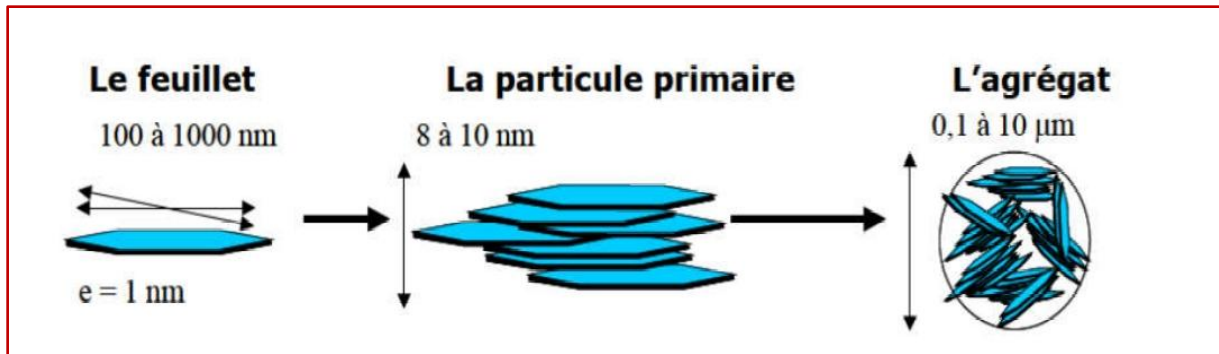


Figure I.10: Structure multi-échelle de la montmorillonite

a. Le feuillet

C'est l'unité de construction de base qui définit la nature minéralogique et macroscopique, le type d'argile ainsi que les propriétés physicochimiques. C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

b. La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nm d'épaisseur [17].

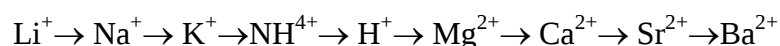
c. L'agrégat

Le terme "agrégat" est réservé pour l'état poudreux de l'argile, qui est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats varient en taille de 0,1 à 10 microns [18].

I.2.6.3. Les propriétés de la bentonite

a. Capacité d'échange cationique (CEC)

L'une des propriétés les plus importantes des argiles est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux, en particulier les espaces interfoliaires qui existent entre les couches. Les argiles peuvent lier une variété de cations. Les cations communs peuvent être classés par affinité croissante comme suit [19]:



La capacité d'échange représente la quantité de cations que l'argile peut retenir, elle se calcule en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Le tableau I.1 résume la CEC pour certains types d'argiles :

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Tableau I.1 : la capacité d'échange cationique des minéraux

Minéral	Capacité d'échange cationique (meq /100g)
Vermiculite	100-150
Montmorillonite	80-150
Chlorite	10-40
Illite	10-40
Kaolinite	3-15

b. Propriétés de sorption

La montmorillonite possède des propriétés d'adsorption remarquables du fait de sa grande surface spécifique. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la technologie d'adsorption de colorants et les métaux lourds. La finesse des particules confère à l'argile son caractère colloïdal. En revanche, des cations peuvent se fixer à la surface du feuillet, ce qui sera plus important car l'argile aura une granulométrie fine [20, 21].

c. Propriétés de gonflement

La bentonite a la capacité de gonfler dans l'eau pour former une substance collante et semblable à un gel. Cette propriété est due à l'adsorption d'eau par sa structure moléculaire, qui se produit entre les couches et sépare les autres molécules. La bentonite gonflée peut également gonfler après séchage à des températures modérées, car l'eau adsorbée est pure et exempte d'impuretés. Cela indique que le gonflement est un processus réversible. Il a également été démontré que la présence de certains métaux ou cations à grands rayons ioniques peut réduire le gonflement entre les feuillets [22].

d. La surface spécifique

L'argile a été largement utilisée comme adsorbant en raison de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une à l'extérieur entre les particules et l'autre à l'intérieur correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m^2/g d'argile, ainsi, l'augmentation d'une surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important à l'argile [23].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

e. Etat colloïdal

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due aux forces répulsives entre les particules d'argile provoquées par la présence de charges négatives à la surface des particules, et les particules n'ont plus tendance à s'agréger. La charge négative est formée par le noyau argileux entouré d'ions O^{2-} et OH^- fortement liés, formant un nuage d'ions positifs autour de la gravité, assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables). Les particules chargées négativement à la périphérie se repoussent donc et la défloculation se produit lors de la formation d'une suspension stable. Sinon, les particules s'agglomèrent, une floculation se produit et une suspension instable se forme. Les propriétés colloïdales sont très importantes pour le processus de purification de l'argile car elles nous permettent d'éliminer les impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation[24].

f. Le point isoélectrique

La détermination du pH isoélectrique (pH_{iso}) permet de comprendre la nature de la charge de la surface de bentonite en solution. Le pH_{iso} est défini par le point auquel les particules de bentonite ne possèdent pas de charge le potentiel de charge est nul. Le pH de la solution peut affecter ce potentiel en raison de la présence des groupements oxydes (SiO_2 , Al_2O_3) [25].

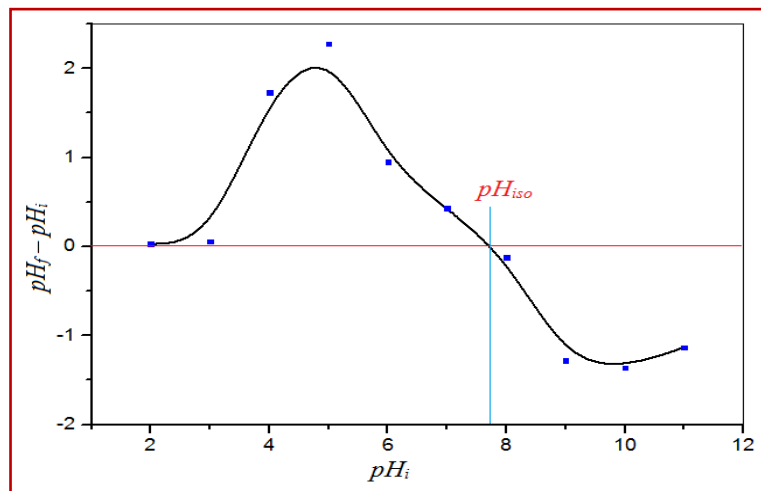


Figure I.11: Détermination du point isoélectrique de la bentonite.

En étudiant le graphe obtenu, on peut localiser trois domaines de variation de pH :

- $pH < pH_{iso}$: l'excès de protons H^+ provoque des groupes fonctionnels de la surface de la bentonite, cette dernière sera chargée positivement.
- $pH = pH_{iso}$: $pH_{iso} = 7,8$ les charges à la surface sont neutralisées et la surface est électriquement nulle. C'est le pH isoélectrique.
- $pH > pH_{iso}$: le milieu est basique, les ions OH^- causent une déprotonation des groupes hydroxydes. La surface de la bentonite sera chargée négativement.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Wu, J., et al., *Microscopic phase identification of cement-stabilized clay by nanoindentation and statistical analytics*. Applied Clay Science, 2022. **224**: p. 106531.
2. Krūmiņš, J., et al., *The Prospects of Clay Minerals from the Baltic States for Industrial-Scale Carbon Capture: A Review*. Minerals, 2022. **12**(3): p. 349.
3. El Ouahabi, M., *Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc*. Université de Liège, 2013.
4. Golsanami, N., et al., *Characterizing clay textures and their impact on the reservoir using deep learning and Lattice-Boltzmann simulation applied to SEM images*. Energy, 2022. **240**: p. 122599.
5. Le Pluart, L., et al., *Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites*. The Journal of Adhesion, 2002. **78**(7): p. 645-662.
6. Krivovichev, S., *Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world*. Mineralogical Magazine, 2013. **77**(3): p. 275-326.
7. PINEAU, M., et al., *Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, UMR CNRS 6112, Université de Nantes, Université d'Angers, Nantes, France 2 Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, UMR CNRS 7590, Sorbonne Université, Paris, France 3 Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR CNRS 7285, Université de Poitiers*.
8. Vicente, I., P. Salagre, and Y. Cesteros, *Microwave Engineering for Synthesizing Clays and Modifying Properties in Zeolites*. 2016.
9. Klopogge, J.T. and H. Hartman, *Clays and the Origin of Life: The Experiments*. Life, 2022. **12**(2): p. 259.
10. Yoon, S., G.-J. Lee, and G.-H. Go, *Linear thermal expansion behavior of compacted bentonite buffer materials*. Case Studies in Thermal Engineering, 2022. **32**: p. 101889.
11. Babahoum, N. and M. Ould Hamou, *Characterization and purification of Algerian natural bentonite for pharmaceutical and cosmetic applications*. BMC chemistry, 2021. **15**(1): p. 1-11.
12. Hiscox, G.D., *Henley's twentieth century book of formulas, processes and trade secrets* 1957.
13. Xie, F., et al., *Advanced nano-biocomposites based on starch*. Polysaccharides. Springer International Publishing, 2014: p. 1-75.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

14. Kumari, N. and C. Mohan, *Basics of clay minerals and their characteristic properties*. Clay and Clay Minerals, 2021: p. 1-29.
15. Bustillo Revuelta, M., *Mineral Deposits: Types and Geology*, in *Mineral resources* 2018, Springer. p. 49-119.
16. Ahmed, H. and S. Abduljawwad, *Significance of molecular-level behaviour incorporation in the constitutive models of expansive clays—a review*. Geomechanics and Geoengineering, 2018. **13**(2): p. 115-138.
17. Tang, L., et al., *Infiltration of salt solutions through illite particles: Effect of nanochannel size and cation type*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. **641**: p. 128581.
18. Singh, A., et al., *Mechanical and macrostructural properties of 3D printed concrete dosed with steel fibers under different loading direction*. Construction and Building Materials, 2022. **323**: p. 126616.
19. Olafadehan, O.A., V.E. Bello, and K.O. Amoo, *Production and characterization of composite nanoparticles derived from chitosan, CTAB and bentonite clay*. Chemical Papers, 2022: p. 1-24.
20. Novikau, R. and G. Lujanienė, *Adsorption behaviour of pollutants: Heavy metals, radionuclides, organic pollutants, on clays and their minerals (raw, modified and treated): A review*. Journal of Environmental Management, 2022. **309**: p. 114685.
21. Pareek, P. and L. Ledwani, *Synthesis and Applications of Polymer–Nano Clay Composites in Wastewater Treatment: A Review*. Industrial Wastewater Treatment, 2022: p. 237-256.
22. Fokuo, M.K., et al., *Tannin-Based Deflocculants in High Temperature High Pressure Wells: A Comprehensive Review*. Advances in Chemical Engineering and Science, 2021. **11**(4): p. 263-289.
23. Afagwu, C., et al., *Pore Volume Characteristics of Clay-Rich Shale: Critical Insight into the Role of Clay Types, Aluminum and Silicon Concentration*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2022: p. 1-17.
24. Al-Risheq, D.I., et al., *Influence of Combined Natural Deep Eutectic Solvent and Polyacrylamide on the Flocculation and Rheological Behaviors of Bentonite Dispersion*. Separation and Purification Technology, 2022: p. 121109.
25. HOCINE, T. *Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux floculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants*. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.

Partie 3: Généralités sur la technique coagulation floculation

I.3.1. Introduction

La coagulation-floculation est considérée comme le processus le plus important dans le traitement des eaux. Il peut être utilisé comme un pré-traitement, post-traitement ou traitement principal [1]. Dans ce procédé, l'utilisation de coagulants et floculants chimiques consiste à combiner des particules insolubles en grands agrégats. Le procédé de coagulation-floculation dépend fortement de la nature des charges dans le milieu à traiter [2].

I.3.2. Définition de la technique coagulation floculation

La coagulation floculation c'est un procédé physico-chimique qui facilite l'élimination des matières en suspension et des particules colloïdales en les rassemblant sous forme de floccs qui peuvent se décarter, se flotter ou se filtrer facilement [3]. C'est un traitement physique des eaux, qui permet l'élimination des polluants inertes ou vivants, les micropolluants associés aux matières en suspension (MES), les éléments floculables des matières organiques et de certains métaux lourdes, et les suspensions colloïdales [4].

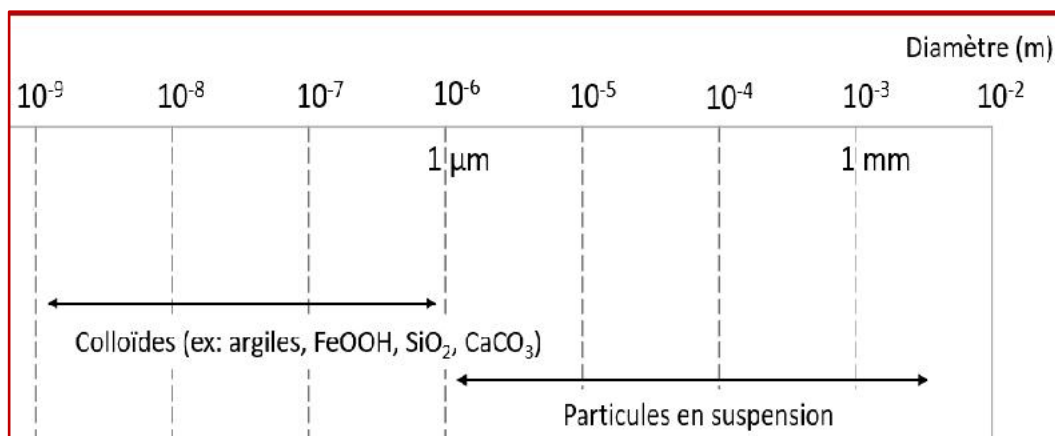


Figure I.12: Classification des particules présentes dans les eaux naturelles en fonction de leur diamètre (m).

La cinétique de décantation des particules coagulées dépend de leur type, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier dont le diamètre est de l'ordre de 10 mm et ayant une surface spécifique de $6.10^2 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ à 20 ans pour du colloïde de $10^{-2} \mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6.10 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$ [5]. Par conséquent, certaines particules ne sont pas susceptibles de se déposer naturellement, notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée. Pour obtenir la décantation de ces particules, un grand nombre de colloïdes doivent être assemblés en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

électrostatique, empêchant leur assemblage [6]. L'instabilité des solides en suspension implique des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle a expliqué Comment les colloïdes sont traités par coagulation – floculation [7].

I.3.3. Stabilité des suspensions colloïdales

I.3.3.1. Forces d'attraction-répulsion

Les suspensions colloïdales sont généralement stables sur de longues périodes car leurs particules sont chargées positivement ou négativement, et se repoussent par répulsion électrostatique [8]. Il existe aussi une attraction moléculaire qui favorise l'agrégation des particules dispersées. Lorsque deux particules entrent en contact, elles s'agglomèrent en flocons stables qui se comportent comme une seule particule. La figure I.12 montre la force de répulsion et la force d'attraction qui s'exercent à une distance (r) entre deux particules colloïdales [8, 9].

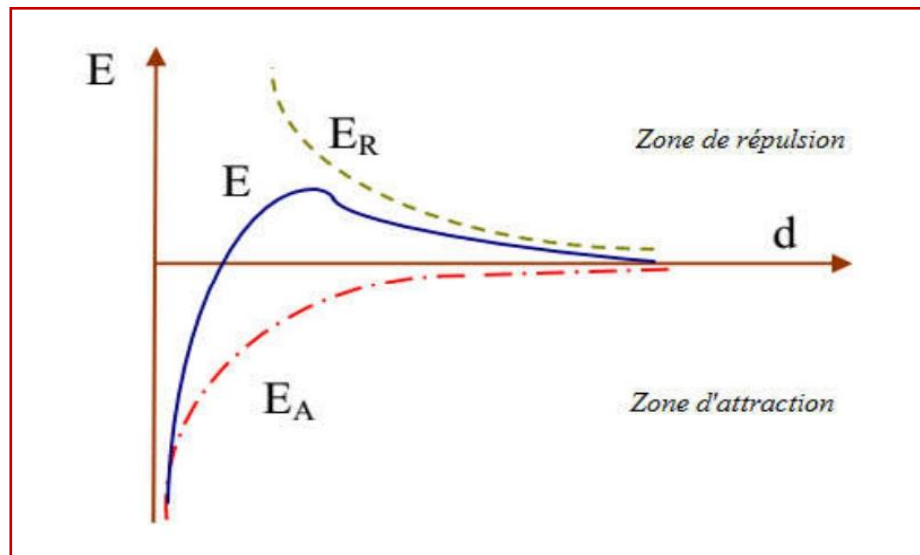


Figure I.13: Energie d'interaction entre deux particules lipophiles en fonction de la distance depuis la surface de la particule

I.3.3.2. Théorie de la double couche

Lorsqu'une particule colloïdale est en suspension dans un milieu polaire contenant des ions, elle attire électrostatiquement les ions de charge opposée. On constate qu'au voisinage des particules chargées, les charges portées par les ions sont réparties en deux couches. Ce phénomène est expliqué par diverses théories [10] :

- 1- Théorie de Helmholtz : une couche d'ions positifs recouvre toute la surface du colloïde, assurant ainsi une électroneutralité (la couche fixe) [11];

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

2- Théorie de Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde. Ainsi, la neutralité est atteinte à une plus grande distance (couche diffuse) [8] ;

3- Théorie de Stern combine les deux premières théories et considère la formation d'une double couche : la première est formée d'ions liquides mais adhère au colloïde, et la seconde diffuse dans le liquide environnant. Le potentiel subit une première chute significative dans la couche fixée, puis une chute lente avec une distance croissante jusqu'à ce qu'il soit éliminé au point A (point isoélectrique)[12].

Les différentes espèces présentes dans la solution se rencontrent dans l'ordre suivant:

- la particule, souvent chargée négativement dans la nature;
- une couche fixe d'ions de signe contraire (couche de STERN);
- une couche diffuse de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile (couche de GOUY);
- la masse du liquide environnant.

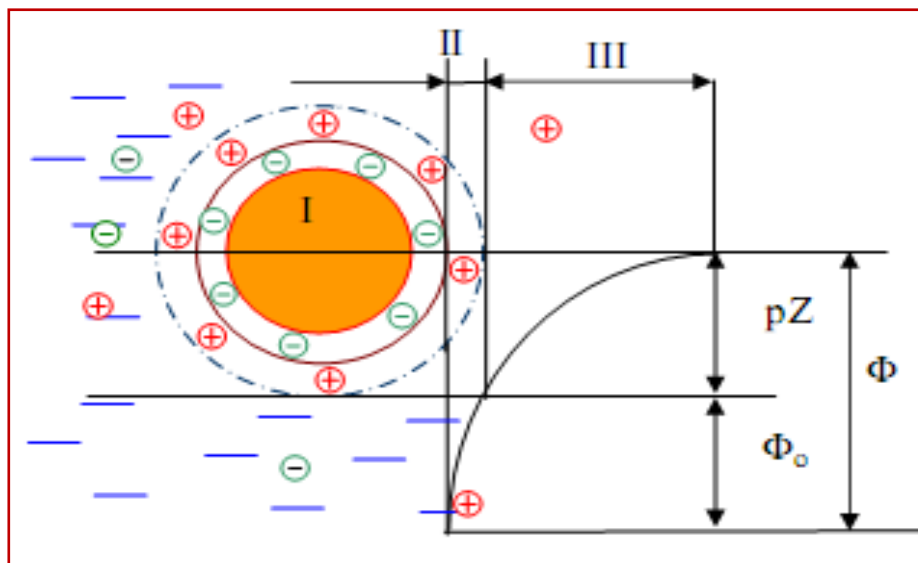


Figure I.14: Potentiel électrique de particules colloïdales

Où : I : Particule colloïdale

II : Couche adhérente de Stern

III : Couche diffuse de Gouy-Chapman

Φ : Potentiel total à l'interface

Φ_0 : Potentiel différentiel dans la couche adsorbée

pZ : Potentiel zéta

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

Les colloïdes sont caractérisés par deux potentiels ;Le premier est le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst, et le deuxième potentiel est le potentiel zêta ou potentiel électrocinétique.

- Le potentiel thermodynamique est présent à la surface du colloïde lui-même mais malheureusement il ne peut pas être mesuré par des méthodes simples
- Le potentiel zêta reste négatif comme la charge générale des colloïdes. Il donne le niveau de l'interaction mutuelle des colloïdes et se mesure par électrophorèse [13].

I.3.4. Etape de coagulation

Le mot coagulation dérive de « coagulare », d'origine latine signifiant « agglomérer », c'est-à-dire se figer, se cristalliser [14].

La coagulation est la déstabilisation des particules colloïdales par l'ajout de réactifs chimiques, coagulants, qui apportent au milieu des cations multivalents, libres ou liés à une macromolécule organique. Ces cations sont attirés et adsorbés sur la couche de Stern. Comme toutes les charges avoisinantes sont neutralisées, le potentiel zêta s'annule ou se rapproche de zéro. Par conséquent, le coagulant doit être dispersé dans l'eau pour obtenir une répartition uniforme et homogène avant la précipitation des hydroxydes. Cela demande une forte agitation en un temps court [15].

L'aggrégation se fait par trois phénomènes successifs : l'hydrolyse, la coagulation et la floculation [16].

Selon les revues bibliographiques, quatre mécanismes principaux de déstabilisation des particules colloïdales ont été distingués [8, 17]

- ✓ compression de la double couche (coagulation électrostatique)
- ✓ adsorption et neutralisation des charges électriques
- ✓ emprisonnement des particules dans un précipité
- ✓ adsorption et pontage

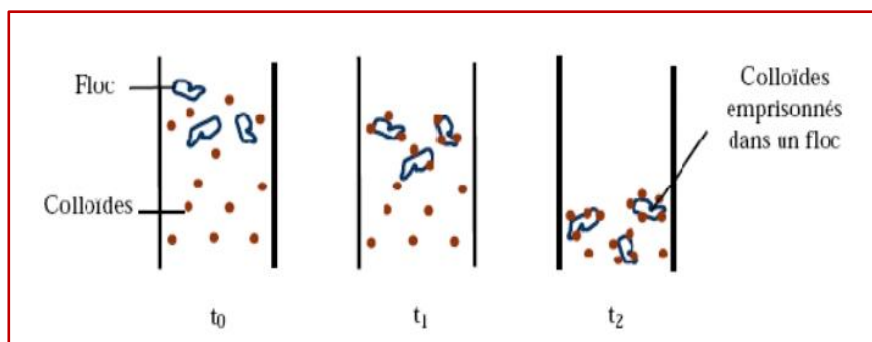


Figure I.15: Emprisonnement des particules dans les flocs pendant la décantation.

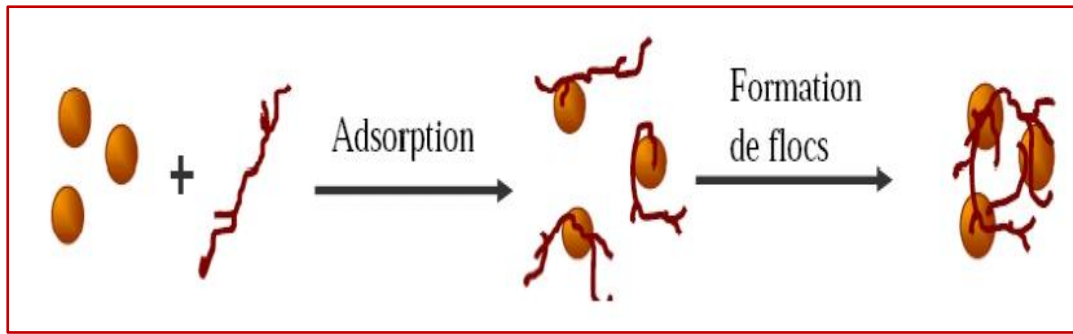


Figure I.16: Adsorption et pontage à l'aide d'un polymère.

I.3. 5.Etape de floculation

Lorsque les particules préalablement déchargées s'agglomèrent en microflocs par pontage, soit par des hydroxydes produits par hydrolyse de coagulants minéraux, soit par les macromolécules de polyélectrolytes cationiques, on parle de floculation. En effet les microflocs s'agrègent en flocons plus gros et se déposent. La floculation nécessite une agitation lente contrairement à l'étape de coagulation.

Pour faciliter la floculation, Plusieurs adjuvants sont utilisés, comme les polyélectrolytes et les silices activées [18].

- Polyélectrolytes : ce sont des polymères de très gros poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons. Les doses utilisées sont de 0,05 à 0,5 mg/L
- Silice activée : La silice est activée par l'aluminate de sodium, qui alourdit les flocons et agit également comme adsorbant pour certains micropolluants. Les doses habituelles sont de 0,5 à 4 mg/L (SiO_2).

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

La figure I.17 montre les différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère

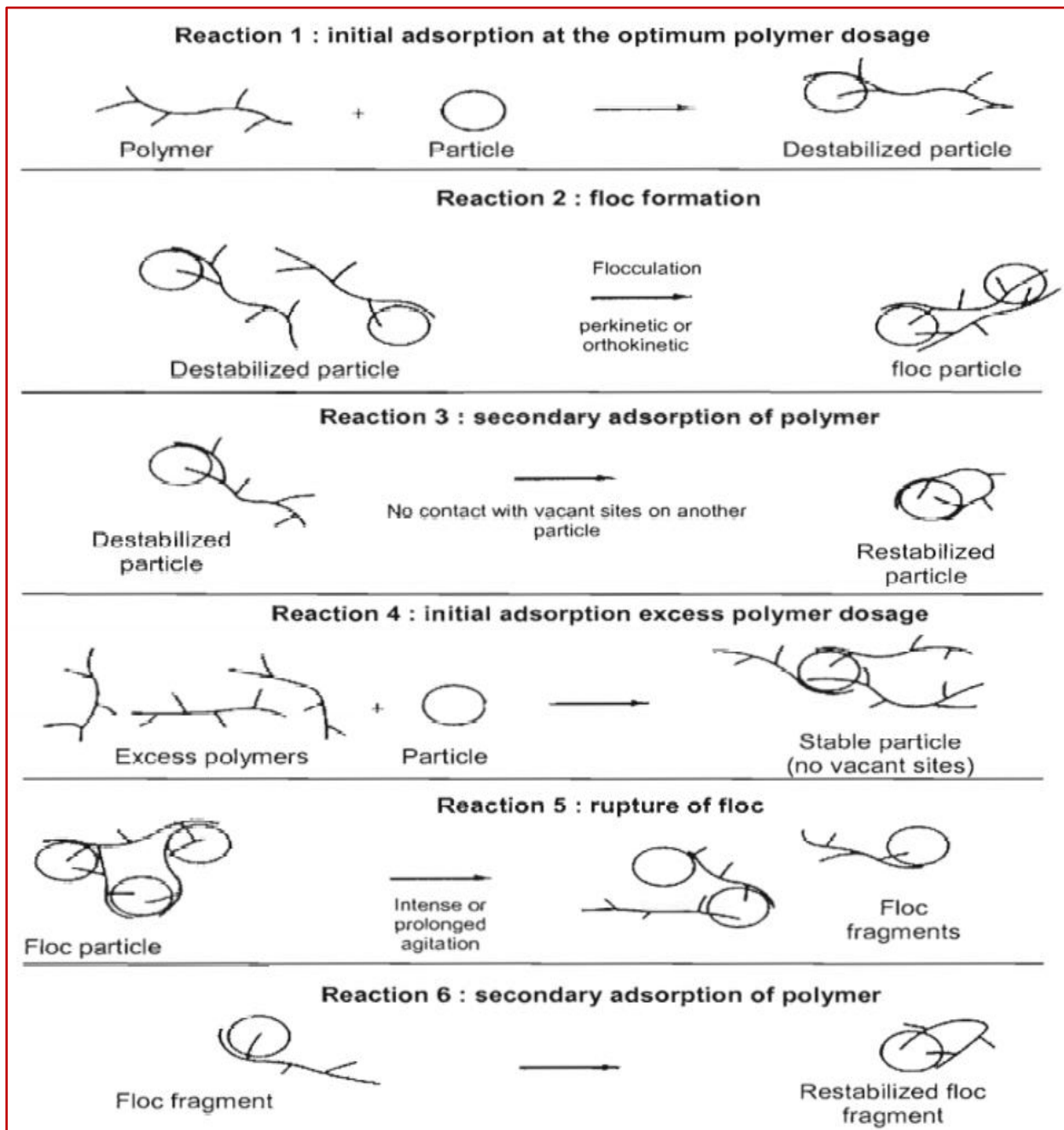


Figure I.17: Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère.

La théorie des ponts chimiques propose que les molécules de polymère se fixent aux particules en suspension via un ou plusieurs sites, comme représenté dans l'étape 1 de la figure I.17. L'attachement est le résultat de l'attraction de Coulomb si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou un échange d'ions, des interactions hydrogène ou des forces de Van Der Waals s'ils ont la même charge. La queue du polymère adsorbé peut se déplier en solution et se lier à un site vacant d'une autre particule, formant un pont chimique,

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

comme montré dans l'étape 2. Cette action produit des flocons qui ont tendance à se déposer. Si une extension du polymère en solution ne parvient pas à entrer en contact avec une autre particule, elle peut se replier sur la même particule, restabilisant ainsi celle-ci, comme indiqué à l'étape 3.

Une faible coagulation peut être le résultat d'une forte demande en polymère ou d'une agitation vigoureuse prolongée [19].

Si un excès de polymère est ajouté, les chaînes vont saturer la surface des particules colloïdales. Par conséquent, comme indiqué à l'étape 4, il n'y a plus de sites disponibles pour la formation de ponts polymères. Cela restabilise la particule, ce qui peut entraîner ou non une inversion de charge. Une agitation vigoureuse ou prolongée peut perturber un pont déjà formé, conduisant à une restabilisation selon les étapes 5 et 6.

I.3.6. Facteurs influençant la coagulation floculation

I.3.6.1. Effets de la température

On sait que l'abaissement de la température ralentit la cinétique des réactions chimiques. L'équation d'Arrhenius décrit bien l'effet de la température sur les constantes cinétiques. Une baisse de température entraîne une réduction de la constante de vitesse k [20] :

$$k = Ae^{-(E_a/RT)}$$

Où A : constante de réaction propre aux produits concernés ;
 E_a : énergie d'activation ;
 R : constante des gaz parfaits ;
 T : température.

I.3.6.2. Effets du pH

Le pH est l'un des facteurs qui influencent beaucoup plus la coagulation-floculation. Son contrôle est donc conseillé. Selon les propriétés de l'eau, il existe un pH optimal permettant une meilleure coagulation. Ce pH se situe souvent dans la plage lorsque la solubilité du coagulant utilisé est minimale, ce qui donne une meilleure précipitation. Le contrôle du pH améliore également la coagulation lorsque la température de l'eau est basse [21].

I.3.6.3. Valences des colloïdes

Selon la nature des particules colloïdales et leur interaction avec le milieu aqueux, c'est-à-dire selon qu'elles échangent facilement les cations périphériques, selon qu'elle est forte ou faible, elle favorise plus ou moins le processus de coagulation [22].

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

I.3.6.4. Concentration du coagulant

La détermination de la concentration de coagulant est un paramètre important pour la déstabilisation colloïdale. Un excès de polymère conduit inévitablement à la restabilisation des particules colloïdales qui sont susceptibles de la charge de surface, et les sites d'adsorption des particules colloïdales ne seront plus disponibles pour former des ponts entre les particules.

Ainsi, un traitement de coagulation mal ajusté peut donc produire une dégradation rapide de la qualité de l'eau et des dépenses d'exploitation injustifiées.

Souvent, la dose de coagulant conditionne le fonctionnement des ouvrages de séparation et il est tout simplement impossible d'effectuer une clarification si cette dose est mal ajustée [23].

I.3.6.5. Vitesses et temps d'agitation

Lorsque le coagulant est introduit dans l'eau, une agitation rapide est effectuée pour disperser et homogénéiser la solution. Mais une agitation intense empêche l'accumulation de particules, tandis qu'une agitation prolongée permet de rompre les liaisons entre le coagulant et la surface des particules, et le rabattement ultérieur des segments s'étendant sur la surface des particules [24].

I.3.6.6. Influence de la turbidité

La turbidité des eaux de surface est causée par la présence de particules de glaise d'un diamètre de 0,2 à 5,0 micromètres (μm). Ce sont donc de grosses particules colloïdales qui peuvent précipiter naturellement. La coagulation de ces particules est très facile à réaliser lorsque le pH est maintenu dans la plage optimale [25].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Khouni, I., et al., *Efficiency of a coagulation/flocculation–membrane filtration hybrid process for the treatment of vegetable oil refinery wastewater for safe reuse and recovery*. Process Safety and Environmental Protection, 2020. **135**: p. 323-341.
2. Dayarathne, H., et al., *Removal of natural organic matter from source water: Review on coagulants, dual coagulation, alternative coagulants, and mechanisms*. Journal of Water Process Engineering, 2021. **40**: p. 101820.
3. Roy, A., B. Thakur, and A. Debsarkar, *Water pollution and treatment technologies*, in *Environmental Management: Issues and Concerns in Developing Countries* 2021, Springer. p. 79-106.
4. Saleem, H., et al., *Recent advances in nanofibrous membranes: Production and applications in water treatment and desalination*. Desalination, 2020. **478**: p. 114178.
5. Yu, L., et al., *Effect of Slurry Coating Modified Methods on Water Absorption of Recycled Coarse Aggregate*. Coatings, 2022. **12**(3): p. 363.
6. Harraq, A.A., B.D. Choudhury, and B. Bharti, *Field-Induced Assembly and Propulsion of Colloids*. Langmuir, 2022. **38**(10): p. 3001-3016.
7. Tran, C.T., et al., *Plasma deposited high surface area-activated carbon coatings: Theory combining particle generation, aggregation and deposition explains microstructure*. Plasma Processes and Polymers, 2022: p. e2200019.
8. Deb, D. and S. Chakma, *Colloid and colloid-facilitated contaminant transport in subsurface ecosystem—a concise review*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022: p. 1-34.
9. Huang, Y., et al., *Charging and aggregation behavior of silica particles in the presence of lysozymes*. Colloid and polymer science, 2018. **296**(1): p. 145-155.
10. Eliseev, A.A., et al., *Tunable order in colloids of hard magnetic hexaferrite nanoplatelets*. Nano Research, 2022. **15**(2): p. 898-906.
11. Keshavarzi, E. and M. Abareghi, *The Effect of Stern Layer Thickness on the Diffuse Capacitance for Size Asymmetric Electrolyte inside the Charged Spherical Cavities by Density Functional Theory*. Journal of The Electrochemical Society, 2022. **169**(2): p. 020547.
12. Jeanmairet, G., B. Rotenberg, and M. Salanne, *Microscopic Simulations of Electrochemical Double-Layer Capacitors*. Chemical Reviews, 2022.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

13. Amani, F., et al., *Colloidal carriers of almond gum/gelatin coacervates for rosemary essential oil: characterization and in-vitro cytotoxicity*. Food Chemistry, 2022: p. 131998.
14. Sonal, S. and B.K. Mishra, *Role of coagulation/flocculation technology for the treatment of dye wastewater: trend and future aspects*, in *Water pollution and management practices* 2021, Springer. p. 303-331.
15. Hanif, M.A., et al., *Applications of coagulation-flocculation and nanotechnology in water treatment*, in *Aquananotechnology* 2021, Elsevier. p. 533-558.
16. Ng, J.W., N. Othman, and N.H. Yusof, *Various coagulation techniques and their impacts towards the properties of natural rubber latex from Hevea brasiliensis—a comprehensive review related to tyre application*. Industrial Crops and Products, 2022. **181**: p. 114835.
17. Fang, L., et al., *Interaction between cement and asphalt emulsion and its influences on asphalt emulsion demulsification, cement hydration and rheology*. Construction and Building Materials, 2022. **329**: p. 127220.
18. Dayarathne, H., et al., *Effect of temperature on turbidity removal by coagulation: Sludge recirculation for rapid settling*. Journal of Water Process Engineering, 2022. **46**: p. 102559.
19. Zheng, Y., et al., *Coagulation Bath-Assisted 3D Printing of PEDOT: PSS with High Resolution and Strong Substrate Adhesion for Bioelectronic Devices*. Advanced Materials Technologies, 2022: p. 2101514.
20. Abujazar, M.S.S., et al., *Recent advancement in the application of hybrid coagulants in coagulation-flocculation of wastewater: A review*. Journal of Cleaner Production, 2022: p. 131133.
21. Iwuzor, K.O., *Prospects and challenges of using coagulation-flocculation method in the treatment of effluents*. Advanced Journal of Chemistry-Section A, 2019. **2**(2): p. 105-127.
22. Ramli, S.F., et al., *Influence of Particle Size and Zeta Potential in Treating Highly Coloured Old Landfill Leachate by Tin Tetrachloride and Rubber Seed*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2022. **19**(5): p. 3016.
23. Mohamad, N.A., et al., *Copperas as iron-based coagulant for water and wastewater treatment: A review*. Biointerface Res Appl Chem, 2022. **12**(3): p. 4155-4176.
24. Lefroy, K.S., et al., *A natural, cellulose-based microgel for water-in-oil emulsions*. Food Hydrocolloids, 2021. **113**: p. 106408.

CHAPITRE I : Etude Bibliographique

25. Anis, S.F., R. Hashaikh, and N. Hilal, *Reverse osmosis pretreatment technologies and future trends: A comprehensive review*. Desalination, 2019. **452**: p. 159-195

CHAPITRE II :
MATERIAUX ET TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

CHAPITRE II: Matériaux et Techniques Expérimentales

II.1. Equipement

Pour la réalisation de ce travail, une étude expérimentale est effectuée dans le laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO) en utilisant l'équipement suivant:

II.1.1. Solvants et réactifs

- Le P4VP est fourni par la société Aldrich. Sa masse moléculaire moyenne est de 160.000 g/mol. Elle est déterminée par viscosimétrie capillaire en utilisant la formule empirique de Mark-Houwink.
- L'alkyle bromé utilisé est le 1-bromohexadécane ($C_{16}H_{33}Br$).
- La bentonite: l'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Roussel provenant de Maghnia (Algérie).
- Les solvants ont été utilisés sans aucune purification ultérieure.
- L'éthanol pur.
- L'acide chlorhydrique (**HCl; 1 N**) et l'hydroxyde de sodium (**NaOH ; 1N**) utilisés pour l'ajustement des pH des suspensions.
- L'eau distillée.

Remarque

Les copolymères [**P4VP- $C_{16}Br$ -50%**] et [**P4VP- $C_{16}Br$ -78%**] ont été préparés par madame BELKAID Soraya dans le laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO).

II.2. Synthèse et caractérisation des copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) [P4VP- $C_{16}Br$ -X]

Le bilan réactionnel de la réaction de quaternisation des P4VP par des alkyles bromés est schématisé dans la figure **II.1**.

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

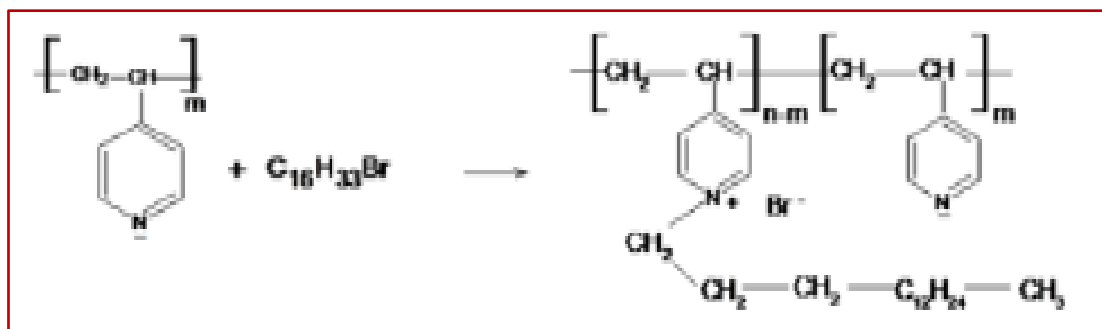


Figure II.1: Schéma général d'une réaction de quaternisation

II.2.1. Mode Opératoire pour une réaction de quaternisation durant 25 jours

Dissoudre 0.05 mole de poly (4-vinylpyridine) (P4VP) (160000 g/mole) dans 50ml d'éthanol absolu, une quantité connue de 1-bromohexadecane est introduite. Le mélange est réalisé dans un bain thermostaté à 70°C. Le suivi cinétique de la réaction de la quaternisation est de 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.

II.2.2. Mode Opératoire pour une réaction de quaternisation durant 7 jours

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

II.2.3. Techniques expérimentales de caractérisations

II.2.3.1. Dosage conductimétrique

La conductimétrie est une méthode de dosage basée sur la différence de conductivité d'une solution. Le principe est de mesurer la résistance d'une solution placée entre deux plaques recouvertes de noir de platine. Selon la concentration des ions présents, la solution

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

aura une conductivité plus ou moins élevée [1]. La conductivité des ions peut être connue à partir d'un tableau.

La mesure est effectuée à l'aide d'une cellule reliée au conductimètre. Avant la mesure, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage pour déterminer les constantes de cellule dans la solution étalon. Habituellement, une solution de KCl est utilisée.

L'analyse de la conductivité de diverses solutions du polymère utilisée dans ce travail a été effectuée à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Solution incluse dans un bain thermostaté à ($25^{\circ}\text{C} \pm 0.1$). Une cellule avec support en verre, constituée de deux plaques platinées de type CDC641T, Constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$.

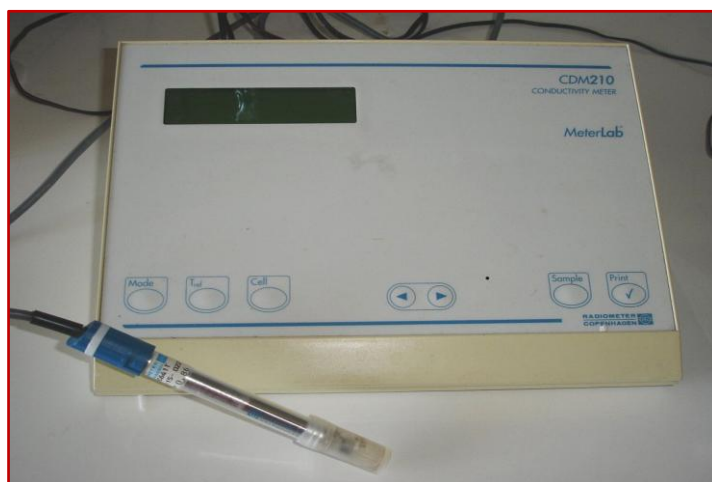


Figure II.2. Conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab)

II.2.3.2. Spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN)

Le spectromètre utilisé dans l'étude est de marque Bruker 300 MHz et un autre à 400 MHz.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique d'analyse spectroscopique très performante pour l'analyse structurale des molécules, elle est basée sur les propriétés magnétiques de noyaux spécifiques, elle permet de préciser la formule développée et la stéréochimie d'un composé [2].

Les noyaux avec un nombre impair de protons, de neutrons ou les deux ont leurs propres spins nucléaires. Lorsque des noyaux de spin non nul sont placés dans un champ magnétique, les spins nucléaires peuvent s'aligner dans ou hors du champ magnétique. Ces deux types d'alignement de spin nucléaire sont caractérisés par des énergies différentes, et l'application d'un champ magnétique favorise la fracture dégénérée du spin nucléaire. Un noyau dont les

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

spins sont alignés avec le champ à moins d'énergie que si les spins étaient alignés dans la direction opposée du champ.

La réponse de l'échantillon dépend de la force du champ magnétique appliqué, de l'environnement électronique du noyau et de la dynamique du mouvement atomique. Les spectromètres RMN sont caractérisés par la fréquence de résonance du noyau d'un atome d'hydrogène. C'est le noyau le plus abondant, le plus sensible et donc le plus étudié par RMN.

II.2.3.3. Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse physico-chimique non destructrice, qualitative et peut être quantitative, elle est utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux [3].

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) est basé sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région infrarouge du spectre électromagnétique et la conversion de cette absorption en vibrations moléculaires. Cette fixation correspond spécifiquement aux liaisons qui existent au sein de la molécule. L'absorption de la lumière infrarouge par le matériau échantillon est mesurée à l'aide d'un spectromètre en fonction de la longueur d'onde (sous forme de nombre d'onde, généralement $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$). Le résultat est un spectre qui fournit une "empreinte chimique" unique qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

Les spectres FTIR de divers polymères synthétisés dans ce travail sont enregistrés à l'état solide avec un spectrophotomètre CARY 600 dans le laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO).

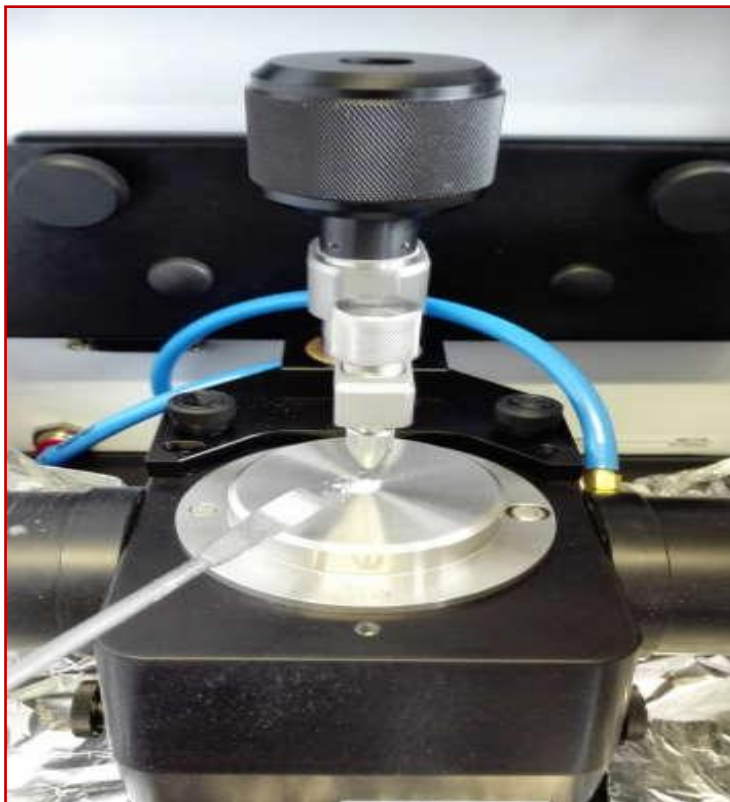


Figure II.3: un spectrophotomètre FTIR CARY 600

II.2.3.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

L'appareil utilisé pour la caractérisation qualitative et quantitative des différents polymères synthétisés et modifiés par quaternisation est un instrument d'analyse thermogravimétrique 2950 TGAV54.

L'ATG est une méthode de mesure du changement de masse d'un échantillon lorsque la programmation de la température est effectuée dans une atmosphère contrôlée. Ce changement de masse peut être une perte de masse (libération de vapeur) ou une augmentation de masse (fixation de gaz) [4].

L'analyse thermogravimétrique est une méthode de mesure destructive, mais du fait de sa précision, elle nécessite très peu de matière (quelques mg).

Elle permet d'évaluer la stabilité thermique d'un composé. Il peut également être utilisé pour déterminer la température à laquelle une réaction chimique se produit. Il est également possible de mesurer des composés volatils spécifiques dans des échantillons solides.

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

II.3. Caractérisation de la bentonite

II.3.1. diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique non destructive puissante utilisée pour la caractérisation des matériaux cristallins. Elle fournit des informations sur la structure cristalline, la phase, l'orientation cristalline préférée (texture) et d'autres paramètres structuraux tels que la taille moyenne des grains, la cristallinité, l'allongement et les défauts cristallins.

La DRX utilise un faisceau de rayons X. Lorsque le faisceau de rayons X atteint le cristal, il est réfléchi dans une direction spécifique régie par la loi de Bragg. Cela dépend de la longueur d'onde des rayons X et de la distance entre les plans des atomes ordonnés sur le réseau cristallin [5].

Les pics de diffraction des rayons X sont générés par l'interférence constructive des faisceaux monochromatiques de rayons X diffractés à un angle particulier à partir de chaque ensemble de plans de réseau dans l'échantillon. L'intensité maximale est déterminée par la répartition des atomes dans le réseau. Par conséquent, le diagramme de diffraction des rayons X est une empreinte digitale de l'arrangement atomique périodique d'une substance particulière.

II.3.2. La réflectométrie des rayons X (XRF)

L'échantillon de la bentonite (BC) a été fourni par une entreprise locale connue sous le nom de l'ENOF. La bentonite (BC) est obtenue par traitement à l'acide sulfurique de la bentonite de forage qui est obtenu par traitement industrielle au carbonate de sodium de l'argile naturel provenant du gisement de Hammam Boughrara-Maghnia-Algérie. Les différents éléments chimiques de la bentonite ont été transformés en oxydes.

La fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse non destructive qui peut être utilisée pour déterminer la composition chimique de différents types d'échantillons, y compris les liquides, les solides, les poudres libres et les boues. La fluorescence X est également utilisée pour déterminer l'épaisseur et la composition des couches et des revêtements. Les éléments allant du béryllium (Be) à l'uranium (U) peuvent être analysés dans la plage de concentration de 100 % wt à un niveau inférieur au ppm.

Ces méthodes mesurent la longueur d'onde et l'intensité de la "lumière" (les rayons X dans ce cas) émise par les atomes excités de l'échantillon. La fluorescence X émet des rayons X fluorescents avec la caractéristique d'énergie discrète des éléments présents dans l'échantillon lorsqu'il est exposé à un faisceau de rayons X primaire provenant d'un tube à rayons X.

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

II.4. Préparation des suspensions de bentonite

Trois solutions de bentonite de concentrations 50, 100 et 150 mg/L ayant respectivement les turbidités initiales 12, 25 et 35 NTU et pH entre 6-6.5 sont été préparés par la dispersion de la quantité relative en bentonite dans l'eau distillée dans des béchers de 600 mL.

II .5. Préparation de la solution de flocculant [P4VP-C₁₆Br-X]

La préparation de la solution de copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] de 10⁻³g/ml s'effectue selon le mode opératoire suivant :

Dans une fiole de 25ml, dissoudre 0.025g de copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] dans 3ml d'éthanol, puis on laisse le mélange sous agitation pendant 24h après on complété le volume par une solution d'HCl 10⁻² mol/l jusqu'au trait de jauge et on laisse encore sous agitation pendant 24h. Pour la préparation de la solution polymère [P4VP-C₁₆Br-78%] de concentration 10⁻³g/ml nous avons suivi le même mode opératoire.

II.6. Mode opératoire de la coagulation- floculation sur jar test

Dans le but d'améliorer le taux d'élimination des suspensions de bentonite on utilise la technique de coagulation-floculation qui se fait sur l'appareil JAR-TEST selon le mode opératoire suivant :

Une quantité relative de bentonite a été dispersée dans de l'eau distillée pour préparer une suspension de bentonite. Trois solutions de bentonite de concentrations 50, 100 et 150 mg/L ayant respectivement les turbidités initiales 12, 25 et 35 NTU et pH entre [6-6.5] ont fait l'objet de cette étude. Des solutions mères de chaque flocculant à la concentration de 10⁻³ g/ml sont également préparées.

Après addition de la solution de flocculant [P4VP-C₁₆Br-50%] ou [P4VP-C₁₆Br-50%], le mélange est agité vigoureusement à 140 rpm pendant 2min (étape de la coagulation), puis la vitesse d'agitation est réduite à 50 rpm pendant 5 minutes (étape de la floculation), à la fin le mélange est laissé décanter. L'efficacité d'élimination est estimée en fonction du temps.

II.6.1. pH-métrie

L'abréviation pH renvoie à la notion de potentiel hydrogène. C'est une grandeur sans unité. Cet indice permet de mesurer la concentration en ion H⁺ dans une solution. Le pH mesure l'acidité ou la basicité d'une solution sur une échelle de 0 à 14, si pH > 7 la solution est basique, si pH < 7 la solution est acide et si pH=7 elle est neutre. Ce paramètre caractérise un grand nombre d'équilibre physico-chimique et dépend de facteurs multiples tel que la pression, la température, le solvant,...etc. Le pH doit être mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

Pour mesurer les pH des solutions et suspensions utilisées dans notre étude nous avons utilisé un pH mètre de type OHAUS 2C.



Figure II.4: pH mètre OHAUS 2C

II.6.2. turbidimétrie

La turbidité représente la présence des matières non dissoutes dans l'eau mais finement dispersées telles que les planctons, organismes microscopique, débris organique, argile...etc. Elle est mesurée en unité de turbidité néphalométriques (NTU).

La turbidimétrie est une méthode directe de mesure de la lumière dispersée (ou diffractée) par les particules en suspension, perpendiculairement au faisceau ou bien faisant un angle de réflexion.

Afin d'étudier l'efficacité des flocculants **[P4VP-C₁₆Br-50%]** et **[P4VP-C₁₆Br-78%]** utilisés pour l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite, nous avons utilisé un turbidimètre de marque HANNA HI-93703C.



Figure 5: Turbidimètre de marque HANNA HI-93703C

II.6.3. Description de la technique d'élimination de la turbidité par Jar Test

Le Jar-Test est la technique la plus ancienne, la plus simple et la moins coûteuse pour cela la plus utilisée, c'est une méthode standard utilisée pour optimiser l'ajout de coagulant et de floculant dans le domaine du traitement des eaux [5].

Ce procédé se déroule en deux grandes étapes, la 1^{ère} étape nécessite une grande vitesse d'agitation (140 rpm) pendant une courte durée 2 minutes pour déstabiliser les particules colloïdales; c'est la coagulation, puis la 2^{ème} étape nécessite une faible vitesse d'agitation (50 rpm) pendant 5 minutes [6] pour augmenter la probabilité des contacts entre les particules déstabilisées.

Le Jar-test que nous avons utilisé est de marque VELP SCIENTIFICA JLT6, comporte 6 agitateurs dont la vitesse de rotation peut varier de 10 à 300 tr/min. le volume des béchers est de 600ml.



Figure II.6: JAR-TEST de marque VELP SCIENTIFICA JLT6

CHAPITRE II : Matériaux et Techniques Expérimentales

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Sevilla III, F., R.L. Alfonso, and R.T. Andres, *The electrician's multimeter in the chemistry teaching laboratory: Part 2: Potentiometry and conductimetry*. Journal of chemical education, 1993. **70**(7): p. 580.
2. Hore, P., *La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire* 2019: EDP sciences.
3. Derkacheva, O. and D. Sukhov. *Investigation of lignins by FTIR spectroscopy*. in *Macromolecular symposia*. 2008. Wiley Online Library.
4. Mignard, N., A. Zerroukhi, and B. Boinon, *Etude cinétique de la dégradation thermique de copolymères du cyanure de vinylidène et de styrènes para substitués par analyse thermogravimétrique et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse*. European polymer journal, 2001. **37**(8): p. 1591-1598.
5. BEDOUI, F., *Effets de taille et propriétés physiques et mécaniques des polymères nanorenforcés*. Nanocomposites: Préparation, caractérisation et modélisation, 2021: p. 73.
6. Hocine, T., et al., *Comparative study between new polyacrylamide based copolymer poly (AM-4VP) and a cationic commercial flocculant: application in turbidity removal on semi-industrial pilot*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**(4): p. 1550-1558.

CHAPITRE III:
RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE III: Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Dans le traitement des eaux, la coagulation est un processus visant à éliminer les particules en suspension par décantation, flottation et filtration. Ce type de traitement consiste à agglomérer les colloïdes en un grand nombre de flocons de haute densité. Elle se déroule en deux grandes étapes : la coagulation, phénomène physico-chimique. Son but est de déstabiliser les particules et de les faire entrer en collision avec les flocons. La floculation des particules déstabilisées par sédimentation ou filtration repose sur un mécanisme physique [1]. Dans la chimie des suspensions colloïdales, les techniques de coagulation floculation sont directement liées à certains types de déstabilisation [2,3]. Par conséquent, la coagulation est l'étape à laquelle les premiers flocons apparaissent après que le système devient instable. Ces flocons sont peu denses et ne se déposent généralement pas. Lorsque ces flocons s'agrègent, ils deviennent plus denses. Ainsi, la coagulation fait référence à la reconstruction de flocons issus de la formation et de l'agrégation de particules primaires en agrégats denses qui peuvent être séparés par sédimentation par la croissance et la reconstruction de ces flocons. Les termes utilisés concernent la coagulation et la déstabilisation du système sous agitation rapide, et l'agrégation et l'agglomération des particules déstabilisées sous agitation lente [4].

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude de l'agrégation des suspensions de bentonite avec les copolymères [P4VP-C₁₆Br-X] préparés dans le chapitre précédent, l'étude sera menée sur Jar Test.

III.2. Caractérisations des polymères quaternisés [P4VP-C₁₆Br-X]

III.2.1. Solubilité des copolymères synthétisés

Les deux copolymères sont hydrophobes. Ils sont solubles dans des solvants organiques (malgré leur nature chargée). Cette propriété permet d'étudier le comportement de ces copolymères chargés en milieu organique, tel que la nature d'association des charges. La solubilité de ces copolymères est résumée dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Solubilité des copolymères [P4VP-C₁₆Br-X].

Polymères	Chloroforme	Ether	Ethanol Absolu	Hexane	Toluène
[P4VP-C ₁₆ Br-50%]	S	Ins	T.S	Ins	S
[P4VP-C ₁₆ Br-78%]	S	Ins	T.S	Ins	S

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

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.2.2. Caractérisation par dosage conductimétrique

➤ Calcul du pourcentage de quaternisation du [P4VP-C₁₆Br-50%]

Si V est le volume équivalent de la solution de nitrate d'argent AgNO₃ (Veq=250 ml), le nombre de mole Br⁻ à l'équivalence (nBr⁻) est:

C_{AgNO₃} : Concentration d'AgNO₃ égal à 10⁻³M.

$$n_{Br^-} = V_{eq} C_{AgNO_3} / 1000$$

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

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

Calcul de la masse de P4VP quaternisée m_q

$$m_q = n_{Br^-} \times 409.9 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

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

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

Calcul de masse de P4VP non quaternisée

$$m_{nq} = (\text{masse initiale}) - (\text{masse quaternisée})$$

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

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

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

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

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

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

$$\% \text{Quaternisation} = \frac{\text{Nombre de mole quaternisé}}{\text{Nombre de mole total}}$$

A.N : % Quaternisation = 50 %

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

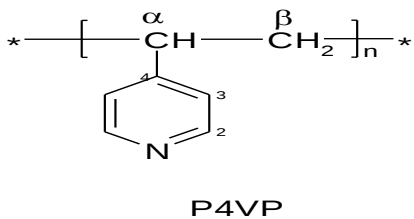
Le même calcul est effectué pour le copolymère [P4VP-C₁₆Br-X] préparé après 25 jours de réaction. Le volume équivalent de AgNO₃ trouvé est de 310.4 mL. Le pourcentage de quaternisation calculé est de 78%

III.2.3. Caractérisation par RMN

a. 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 III.2. Ces valeurs sont en accord avec ceux décrits par Yong [5].

Tableau III.2: Caractéristiques RMN ¹H du Poly (4-vinylpyridine) [P4VP]

Structure	δ (ppm), Intensités	Attributions
 P4VP	(6,20-6,60 ; m ; 2H) (8,2-8,5 ; m ; 2H) (1,1-2,3 ; m ; 3H)	H ₃ H ₂ H _α et H _β

b. Copolymère poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [P4VP-C₁₆Br-X]

L'analyse RMN du proton, en phase liquide à été enregistré sur un spectromètre Bruker à 300 MHz pour le copolymère [4VP-C₁₆Br-78%] et 400 MHz pour le copolymère [4VP-C₁₆Br-50%].

La figure II.3 présente les spectres RMN¹H de copolymère [4VP-C₁₆Br-50%] obtenus dans le méthanol deutéré et de copolymère [4VP-C₁₆Br-78%] obtenus dans le chloroforme deutéré.

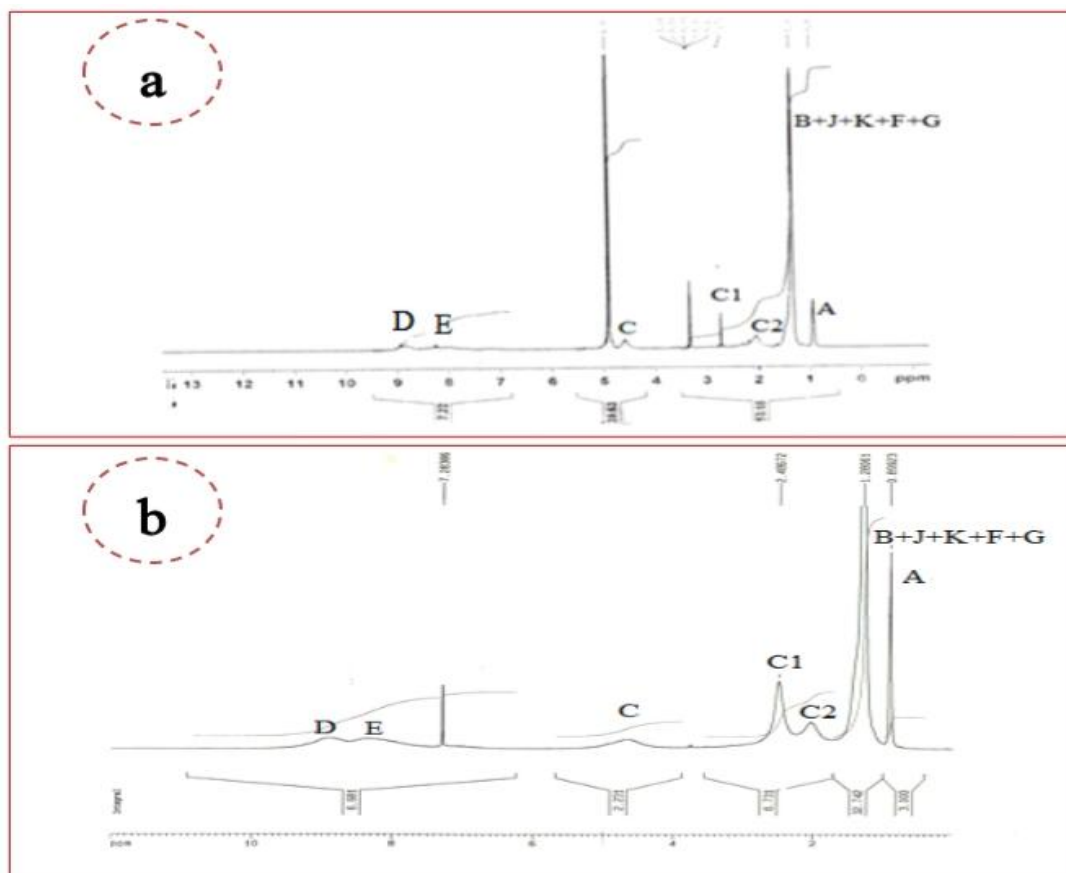


Figure III.1: Spectres RMN¹H des copolymères

(a) [P4VP-C₁₆Br-50%] dans le chloroforme deutéré,

(b) [P4VP-C₁₆Br-78%] dans l'éthanol deutéré.

Les spectres RMN¹H des copolymères de poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadécyle) avec différents taux de quaternisation [P4VP-C₁₆Br-X] sont presque les mêmes, ils montrent des différences sur l'intégration des protons des chaînes alkyles. Ils indiquent la présence des différents protons de chaque structure (tableau III.3).

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III.3: Attributions des signaux caractéristiques des protons des copolymères [P4VP-C₁₆Br-X]

Structure	Attributions	δ (ppm) Intensité	
		[P4VP-C ₁₆ Br-50%]	[P4VP-C ₁₆ Br-78%]
	H _A H _{F,G,J,K,B} H _{C2} H _{C1} H _C H _H H _E H _I H _D	0.82 1.28 2 2.5 4.5 - 8.3 - 9	0.92 1.32 2 2.7 4.5 - 8.3 - 9

Les spectres RMN¹H des deux copolymères poly (4-vinylpyridine-bromure d'hexadecyle) [P4VP-C₁₆Br-X] ou X= 50% et 78% caractérisé par un premier pic très étroit δ=0.82-0.92 ppm aux très faibles déplacements chimiques qui correspond au proton du groupe méthyle CH₃ au bout de la chaîne alkyle de l'agent quaternisant. Un autre pic a été observé entre δ= 1.28 et 1,32 ppm, qui a été attribué aux protons du CH et CH₂ du squelette carboné du poly (4-vinylpyridine) et aux protons de la chaîne alkyle. Ces protons sont déblindés vers les champs faibles 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 déplacement chimique du solvant est de 4.90ppm, pour le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] tandis que le déplacement chimique du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] est de 7,28 ppm.

Le signal caractéristique de la réaction de quaternisation du poly (4-vinylpyridine) se trouve à 4.5 ppm est attribué au proton du groupement méthyle lié directement à l'atome d'azote [6,7]. Les protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé et non quaternisé sont fortement déblindés, Le déblindage est causé par le phénomène de résonnance et la forte électronégativité de l'atome d'azote, ils apparaissent sous forme massif.

Pour les protons aromatiques on distingue le déplacement chimique des protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] en méta et ortho apparaissent respectivement à δ= 8.3ppm et 9ppm. On remarque que plus les

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

protons aromatiques du cycle pyridinique quaternisé sont déblindés plus le taux de quaternisation augmente.

Le déplacement chimique des protons aromatique en ortho et méta du cycle pyridinique non quaternisé de copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] n'apparaissent pas. Le taux de quaternisation de chaque copolymère peut être déterminé à partir des courbes d'intégration des spectres RMN¹H.

III.2.4. Caractérisation par IR

La figure III.2 représente le spectre IR du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%]. Le spectre donne des informations sur la présence de fonctions azotées quaternisées et azotées libres.

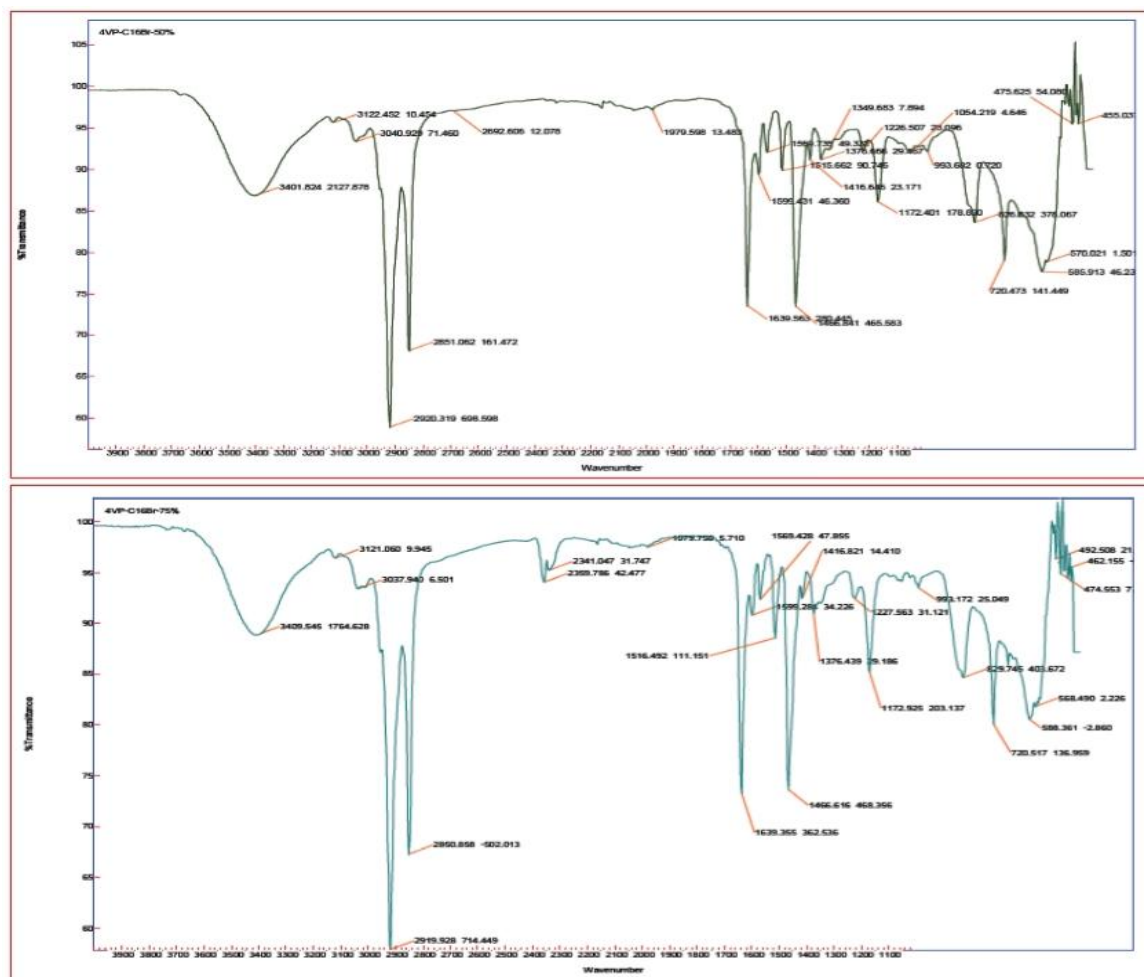


Figure III.2: Spectres IRTF du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%]

Les spectres obtenus par la technique FTIR sont presque identique pour cela on va interpréter le spectre du copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et cette interprétation est valable pour le cas du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%].

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Le spectre IR du copolymère [P4VP-C16Br-50%] est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1638 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 CH_2 et CH_3 dans la chaîne latérale. Les bandes à 2920 et 2851 cm^{-1} correspondent à les CH de la chaîne latérale et la chaîne principale.

III.2.5.Caractérisation par ATG

Les thermogrammes du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] et du polymère linéaire [P4VP] sont comparés et présentés sur la figure II.3.

Malgré que le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] a été séché par diverses techniques, telle que l'aspiration sous vide pendant plusieurs jours, des traces de solvants de lavage et des précipités sont inévitables. En effet, on observe une perte de masse de presque 3% jusqu'à 100°C , cela correspond au départ des molécules de solvants tels que le chloroforme, l'hexane, le toluène et l'eau.

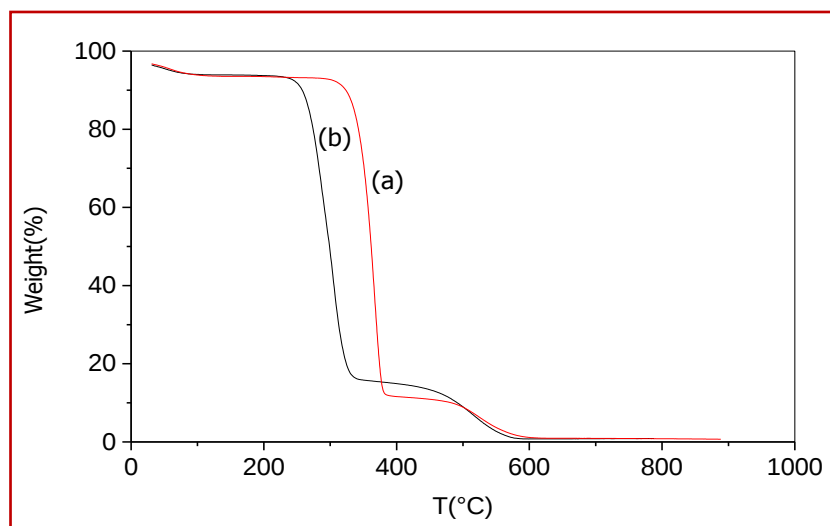


Figure III.3: Thermogrammes de la (a) P4VP et (b) [P4VP-C₁₆ Br-78%]

L'apparition de la perte de masse brutale se produit entre 330°C et 410°C avec les polymères P4VP seuls. La courbe thermogravimétrique du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] montre un processus de décomposition en deux étapes, la première chute est observée entre

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

230°C et 360°C, qui est due à la perte de masse des chaînes alkyles de l'agent quaternisant puis une seconde chute se produira au dessus 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 confirme le pourcentage de quaternisation calculé à partir du dosage conductimétrique et analyse RMN¹H. La deuxième perte correspond à la détérioration du P4VP.

De plus, il a été démontré que la perte de masse brutale qui se produit à 200°C est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N⁺[9]. Claret et Williams [10] ont montré que l'étape fondamentale de la réaction de décomposition à environ 300°C consiste en un transfert de d'électron de l'halogénure vers l'orbitale π^* du noyau aromatique. Par conséquent, un complexe à transfert de charge est formé avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N⁺. La décomposition du squelette principale du copolymère se produit à 360- 400°C. La dégradation du copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%] est totale à 580°C.

III.3. Caractérisation de la bentonite utilisée

III.3.1. La réfractométrie des rayons X (XRF)

La composition chimique par fluorescence de rayons X (laboratoire central de l'ENOF) permet de déterminer la composition de l'argile en oxydes dont la teneur est appréciée en pourcentage massique. En examinant les résultats de la composition chimique de l'argile, il semble que l'argile ait une forte teneur en SiO₂ à tendance aluminique. Les résultats sont donnés dans le tableau III.4

Tableau III.4: Analyse par Fluorescence X de la bentonite

Espèces	SiO ₃	Al ₂ O ₃	FeO ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₃	Perte en feu
% massique	65.4	4.46	1.19	2.15	2.03	0.08	1.93	0.11	12.1

Ces résultats confirment que la bentonite utilisée est essentiellement composée de montmorillonite. En effet, il appartient à la famille des phyllosilicates avec un rapport SiO₂/Al₂O₃ de 3,77. Ces résultats sont cohérents avec les résultats pour la montmorillonite compris entre [2-5.5].

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

III.3.2. Diffraction des Rayons-X (DRX) :

Le diagramme de diffraction est enregistré selon la méthode des faisceaux parallèles entre 5° et 80°, le voltage est de 50 kV et le courant est de 40 mA. Ou alors le diagramme de diffraction obtenu est représenté sur la Figure III.4.

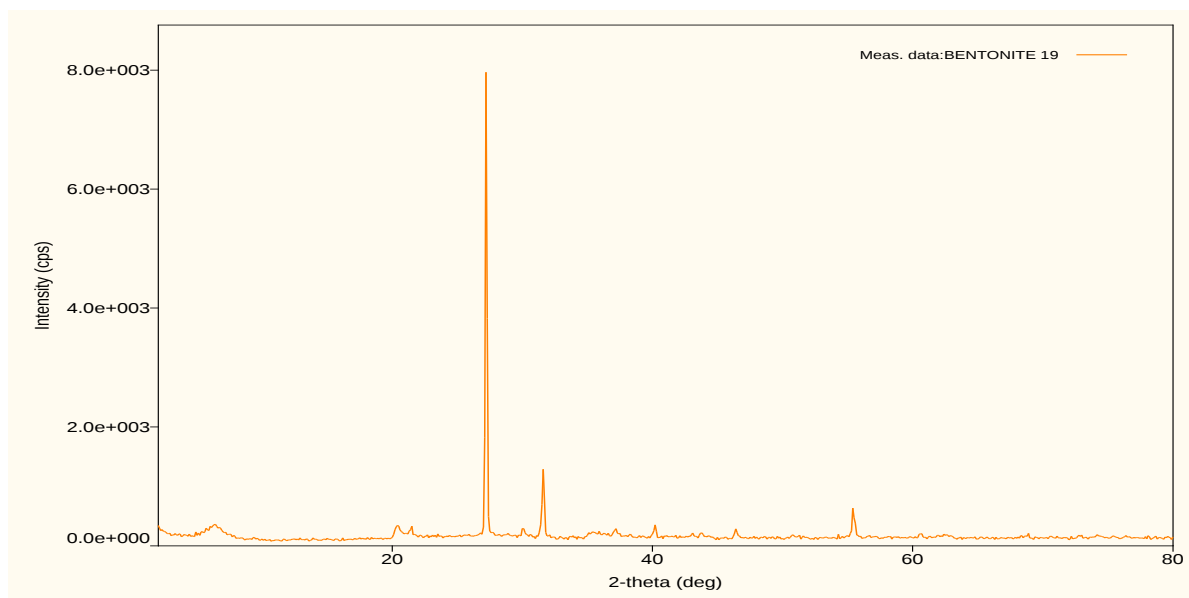


Figure III.4: Diffractogramme DRX de la bentonite.

L'étude de diffractogramme montre que la bentonite est nettement cristallisée. la bentonite utilisée est faite principalement de montmorillonite (65-70 %) cela est confirmé par le pic intense à 27°.

III.4. Etude de la décantation naturelle de la bentonite

Avant l'étude de l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite par coagulation-floculation nous avons effectué une étude de la décantation naturelle de la bentonite en fonction du temps. Les suspensions de bentonites à différentes concentrations initiales (50, 100 et 150 mg/L) ayant respectivement les turbidités initiales (12, 25 et 35 NTU) sont préparées par la dispersion des quantités relatives dans des béchers de 600 ml. Les suspensions sont laissées décanter à l'air libre sans aucune agitation. La turbidité résiduelle est mesurée en fonction du temps pendant 1 heure de décantation à l'aide d'un turbidimètre et son pourcentage d'élimination a été estimé, les résultats sont représentés dans le tableau **III.6**.

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Tableau III.6: Le taux de décantation naturelle de la bentonite (%) en fonction de temps (min) pour différentes concentrations de suspensions (50, 100 et 150 mg/L) ayant respectivement les turbidités initiales (12, 25 et 35 NTU).

Temps de décantation (min)	Taux de décantation (%)		
	TU _i =12 NTU	TU _i =25 NTU	TU _i = 35 NTU
5	4.60	4.90	5.70
10	23.04	14.30	8.46
15	27.50	25.70	16.35
20	31.22	32.45	25.50
30	34.86	39.40	27.86
45	40.66	51.10	28.60
60	43.56	53.54	38.81

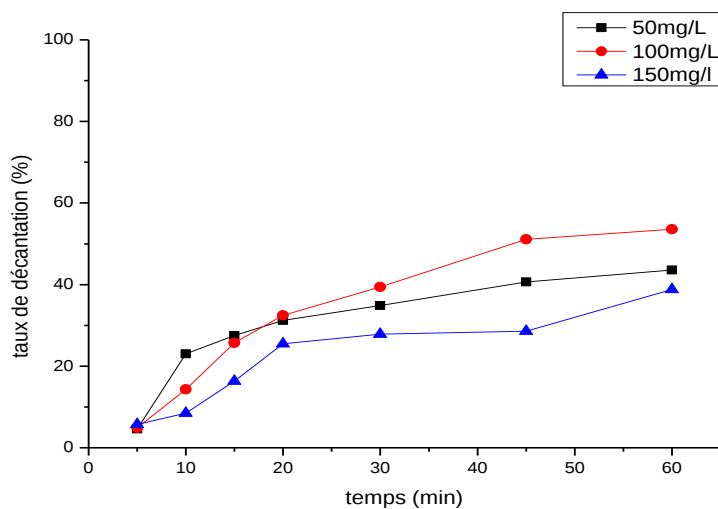


Figure III.5: Décantation naturelle des suspensions de bentonite (%) en fonction de temps pour différentes turbidités initiales de bentonite (12, 25 et 35 NTU).

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

D'après les résultats obtenus on remarque un maximum de 42,51% , 53,58% et 38,21 % d'élimination à été enregistré avec les suspension respectives de 12, 25 et 35 NTU à pH entre 6 et 6,5 après 1 heure de décantation.

Le faible pourcentage de décantation naturelle des suspensions de bentonite peut être le résultat de plusieurs paramètres liés à la nature de la bentonite, tels que la structure cristalline et la charge de surface des particules de bentonite [15]. A partir de ces résultats nous proposons d'améliorer le pourcentage d'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite par floculation en utilisant les copolymères synthétisés [P4VP-C₁₆Br-X] par Mme Soraya Belkaid au laboratoire d'Application des Electrolytes et Polyélectrolytes Organiques.

III.5. Optimisation de la Coagulation-Floculation par Jar-Test

La coagulation-floculation est un procédé qui permet l'élimination des particules en suspension non décantables, ce procédé s'effectue en deux étapes : la coagulation qui s'accomplit à grande vitesse d'agitation puis la floculation à faible vitesse d'agitation et cela est décrit précédemment dans le mode opératoire de JAR-TEST. Ces deux étapes permettent la déstabilisation de la suspension particulaire et la formation des floccs.

L'efficacité de l'élimination de la turbidité est estimée à l'aide de l'équation suivante:

$$\% \text{ d'élimination} = (TU_i - TU_f) / TU_i$$

Tel que : TU_i La turbidité initiale.

TU_f : La turbidité finale.

Ces expériences d'optimisation sont faites sur trois suspensions de bentonite à différentes turbidités (12, 25 et 35 NTU). Trois paramètres sont pris en considération dans cette optimisation, à savoir : le temps de décantation, la concentration de floculant [P4VP-C₁₆Br-X] et le pH. Cette étude est effectuée par deux polymères [P4VP- C₁₆Br-50%] et [P4VP- C₁₆Br- 78%].

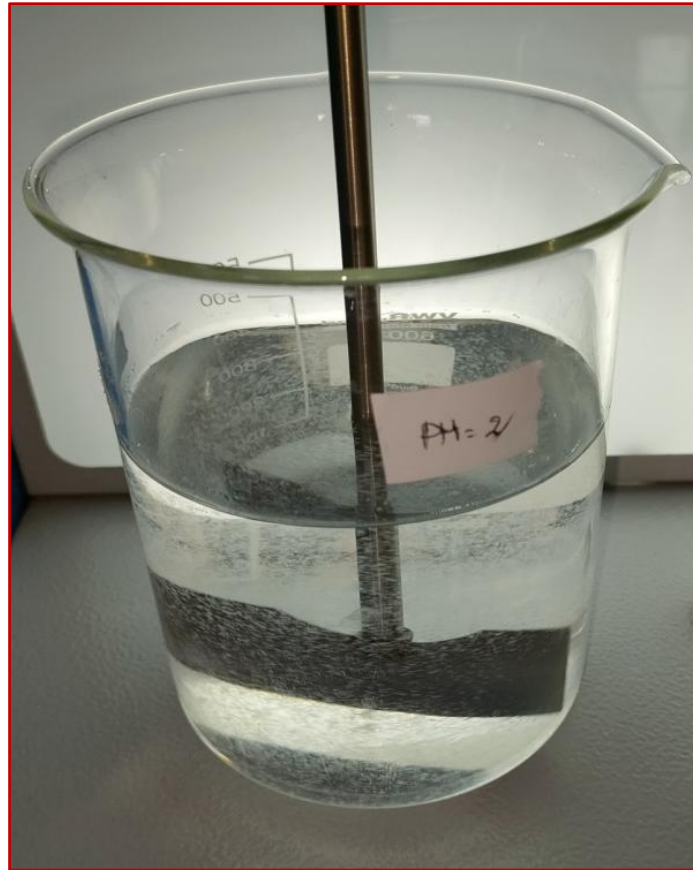


Figure III.6: Eau traité par Coagulation – Flocculation avec le flocculant [P4VP- C₁₆Br-50%]; étape de flocculation, T=23°C, pH= 2.

III.5.1. Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation

Les résultats des essais de la flocculation des suspensions de bentonite par les copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP- C₁₆Br-78] en fonction de la concentration de ces derniers et la cinétique de décantation sont représentés sur la figure III.7.

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

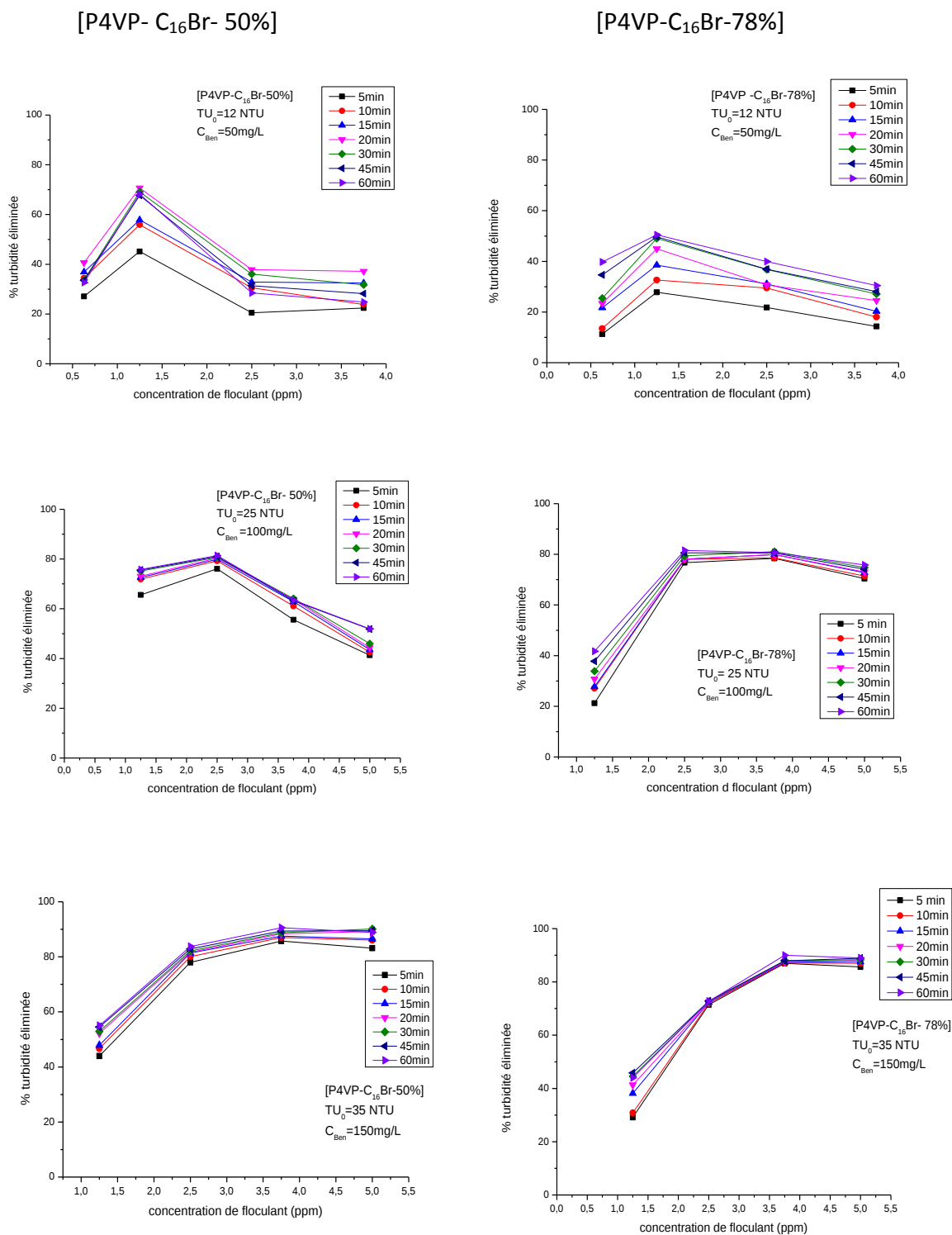


Figure III.7: Elimination de la turbidité de la bentonite en fonction de la concentration de flocculant [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] à différents temps de décantation, (140rpm/2min; 50rpm/5min; T=23°C ; pH= 6-6.5)

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Dans le cas des deux copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] nous remarquons que toutes les courbes d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration de floculant ajoutées ont la même allure pour différentes concentration en bentonite et pendant toute la durée de décantation.

La figure III.7 montre qu'à partir de 5 minutes les concentrations **1.25, 2,5 et 3,75 ppm** représentent les concentrations optimales qui correspondent à la plus grande valeur du % d'élimination de la turbidité ayant les valeurs **45.13, 76.10 et 85.74%** pour le floculant [P4VP-C₁₆Br-50%] et **27.80, 76.70 et 87%** pour le floculant [P4VP-C₁₆Br-78%] attribuées à des turbidités de **12, 25 et 35 NTU** respectivement.

La figure III.7 montre que % d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration des deux copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] jusqu'à atteindre un maximum. Au-delà de cette concentration on a remarqué que le % d'élimination diminue ou reste presque constant.

Au-delà de la concentration optimale, du fait de la grande quantité en floculant, une interaction importante intra- chaînes de type hydrogène aura lieu sur la chaîne du copolymère, par conséquence les sites chargés de [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] seront inaccessibles aux particules de bentonite, ce qui conduit à la diminution de la quantité de particules de polymère absorbées ainsi à la re-dispersion des particules [16].

L'eau obtenu après le traitement par floculation est claire dont la turbidité résiduelle est entre 3.30 et 5.94 NTU avec les concentrations optimales de chaque floculant qui sont regroupées dans **le tableau III.7**.

Tableau III.7: Floculation de la suspension de bentonite par les deux copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP- C₁₆Br-78], T=23°C, pH= [6-6.5].

Floculant	12NTU			25 NTU			35NTU		
	C _{optimale} (ppm)	%d'élimination	TU _f	C _{optimale} (ppm)	%d'élimination	TU _f	O _{optimale} (ppm)	%d'élimination	TU _f
[P4VP-C ₁₆ Br-50%]	1.25	68.20	3.85	2.5	81.40	4.65	3.75	90.58	3.30
[P4VP-C ₁₆ Br-78%]	1.25	50.50	5.94	2.5	81.50	4.63	3.75	90.00	3.50

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

L'étape de la décantation subit une légère amélioration en fonction du temps, ce qui prouve que la décantation est presque totale des les 5 premières minutes pour les suspensions en bentonite avec les concentrations de 100 et 150 mg/L avec les turbidités respectives de 25 et 35 NTU. Par contre concernant la suspension de bentonite avec une concentration de 50 mg/L et une turbidité de 12 NTU on observe un maximum d'élimination de 70,76% atteint pour le floculant [P4VP-C₁₆Br-50] à partir de 15min de décantation sans que le floculant [P4VP-C₁₆Br-78%] enregistre un taux d'élimination de seulement 49,49% après 30min de décantation.

On peut dire que l'efficacité du floculant augmente avec la concentration initiale en bentonite et les faibles concentrations sont les plus difficiles à éliminer en raison de leur stabilité. Ceci confirme que le mécanisme impliqué est en majeure partie imputable à une adsorption des chaînes de copolymère via neutralisation des charges sur la bentonite.

En remarque que plus la concentration de bentonite est élevée, plus le taux d'élimination est important plus la concentration en floculant est élevée [17]. Ceci s'explique par le mécanisme de la coagulation-floculation, la concentration élevée en bentonite favorise la rencontre entre les particules chargées négativement et les chaînes de copolymère chargées positivement. Autrement dit la neutralité de la charge de bentonite par les groupes quaternisés des poly (4-vinylpyridine) nécessite une quantité critique en copolymère.

III.5.2. Effet de la concentration initiale en bentonite sur la Coagulation-Floculation

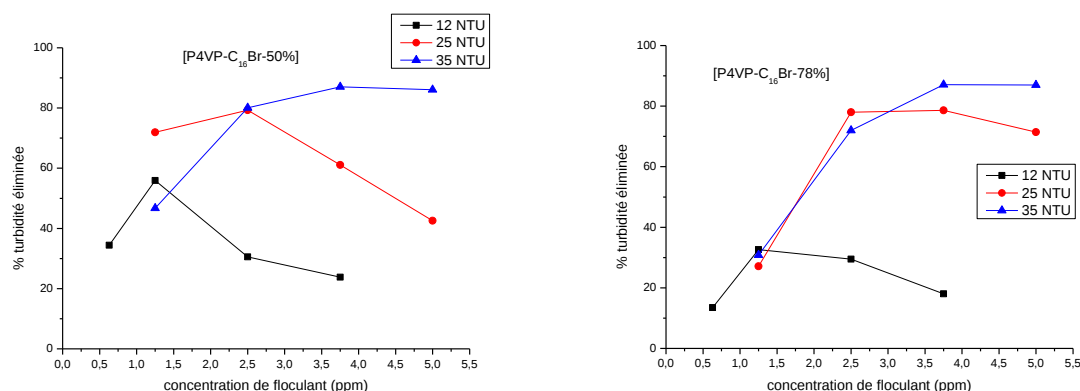


Figure III.8: Floculation de la bentonite en fonction de la concentration de [P4VP- C₁₆Br- 50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%].

(140rpm/2min ; 50rpm/5min ; 10 min décantation ; pH= 6-6.5 ; T=23°C)

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

Dans cette partie, nous étudierons les effets de la concentration initiale de bentonite sur l'efficacité de coagulation et d'agrégation par les copolymères [P4VP-C₁₆Br- 50%] et [P4VP-C₁₆Br- 78%].

Trois suspensions de bentonite avec des concentrations de 50, 100 et 150 mg/L avec des turbidités respectives de (12, 25 et 35 NTU) et pH= 6-6.5 ont fait l'objet de cette étude. Suivant les mêmes étapes que celles décrites dans la partie précédente les niveaux de turbidité sont préparés comme faible, moyen et élevé.

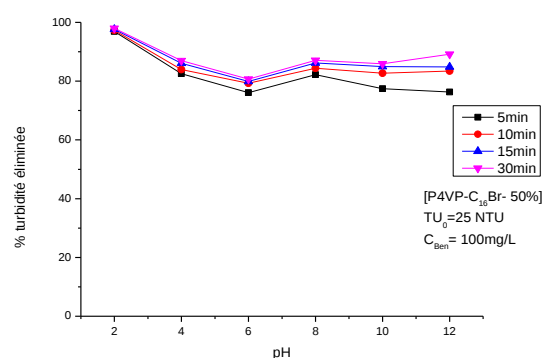
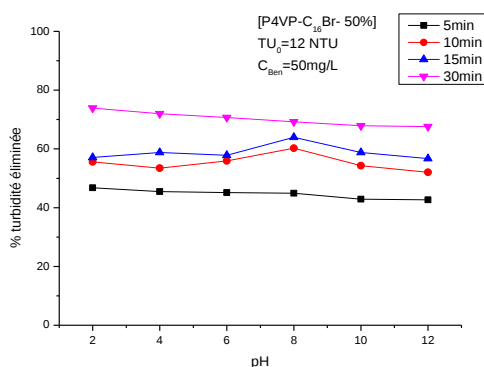
D'après la figure III.8, dans le cas de [P4VP-C₁₆Br-50%] les maximum taux d'élimination enregistrés sont (55.91, 78.00 et 87.30%) et (32.60, 78.00 et 87.10%) avec [P4VP-C₁₆Br-78%] pour des concentrations de turbidités respectivement 12, 25, 35 NTU.

On remarque que la floculation d'eau à faible turbidité est difficile en raison de leur stabilité, cela confirme que le mécanisme mis en jeu est principalement dû à l'adsorption des chaînes polymères par neutralisation de la charge de la bentonite par les groupes quaternisés de poly (4-vinylpyridine).

L'efficacité de l'agrégation augmente avec la concentration initiale de bentonite dans les deux cas. Pour améliorer l'efficacité de l'agrégation des suspensions de bentonite on ajoute des agents de turbidité [18].

III.5.3. Effet de pH de la solution de flocculant sur la Coagulation-Floculation

➤ Cas du copolymère [P4VP- C₁₆Br- 50%]



CHAPITRE III : Résultats et Discussions

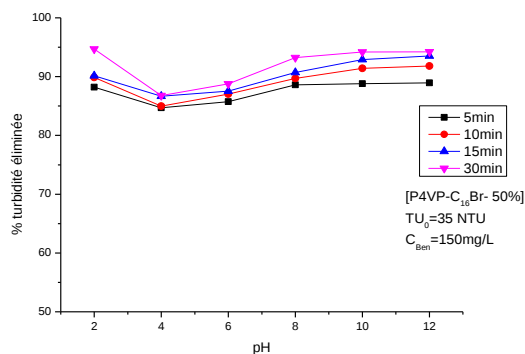


Figure III.9: Efficacité de la floculation à la concentration optimale du [P4VP- C₁₆Br- 50%] en fonction du pH des suspensions de bentonite. (140rpm/2min ; 50rpm/5min; T=23°C)

On remarque que toutes les courbes d'élimination ont la même allure pour toutes les valeurs de pH pendant toute la durée de décantation,

On note un maximum taux d'élimination de 73.88, 97.97 et 94.69 % enregistré à pH = 2 respectivement pour les suspensions 12, 25, 35 NTU après 30 min de décantation, cela est due à l'augmentation de la densité de charge cationique (pyridinium créée sur le floculant) et l'interaction électrostatique par neutralisation de charge est considérée comme un mécanisme de floculation.

On remarque une stabilité du % d'élimination dans l'intervalle de pH = [6-12] pour la suspension en bentonite avec une turbidité de 25 NTU et pH = [4-12] pour une suspension en bentonite avec une turbidité de 35 NTU. Pour la suspension de bentonite avec une concentration de 50 mg/L et une turbidité de 12 NTU le pH n'a pas d'influence remarquable sur l'efficacité de la floculation

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

➤ Cas du copolymère [P4VP- C₁₆Br- 78%]

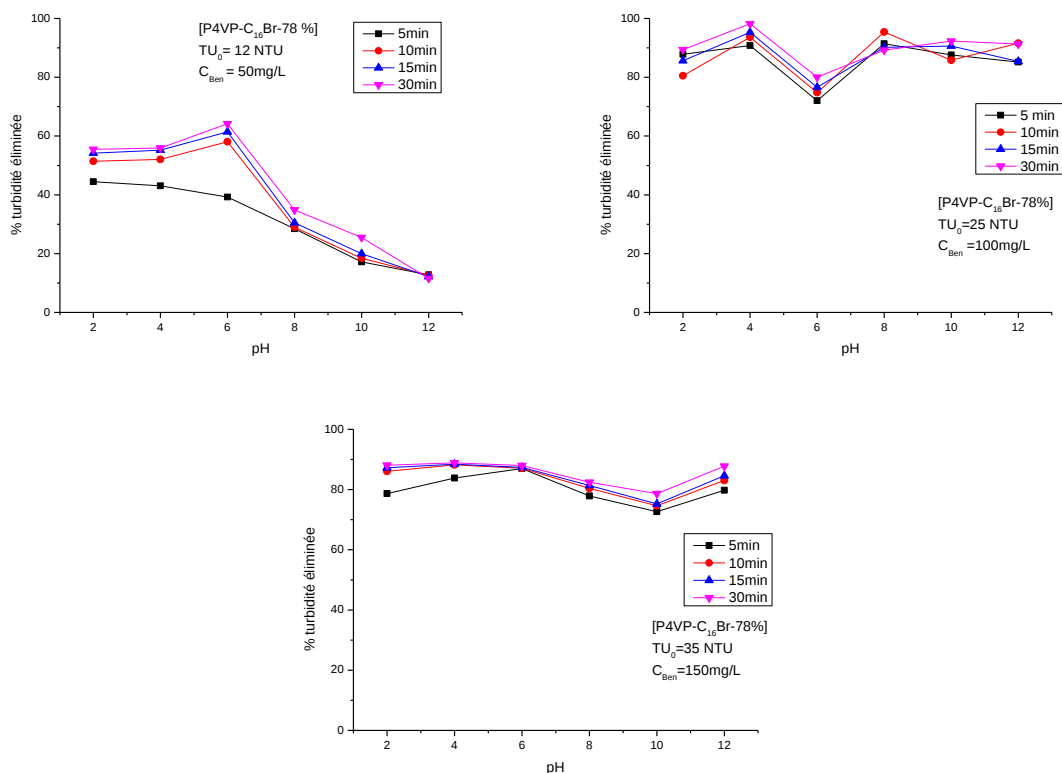


Figure III.110: Efficacité de la floculation à la concentration optimale du [P4VP-C₁₆Br-78%] en fonction du pH des suspensions de bentonite. (140rpm/2min ; 50rpm/5min; T=23°C)

On note un maximum taux d'élimination de 98.20% et 88.88% est enregistrée à pH=4 respectivement pour les suspensions de 25 et 35 NTU après 30min de décantation. On remarque aussi un taux d'élimination de 64.16% est enregistré à pH=6 pour la suspension de 12 NTU, cette dernière a subi une chute brutale du taux d'élimination (<15%) au delà de pH=6, Ce résultat peut être interprété en termes de disparition progressive des protons acides (H⁺), ce qui réduit la proportion de charge positive dans les chaînes polymères [19].

La conformation de la chaîne polymère joue également un rôle très important car les chaînes polymères ont tendance à se replier à pH basique, rendant le site actif inaccessible, entraînant une cohésion réduite [15].

Dans le cas de la suspension 25 NTU on remarque l'existence d'une zone de neutralité à pH=6 où le % d'élimination a diminué de 80% cela peut être expliqué par la neutralisation des charges à la surface, cette dernière est électriquement nulle pH=pH_{iso}. Autrement dit

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

l'absence des sites chargés positivement qui jouent le rôle principal dans le mécanisme d'élimination des suspensions de bentonite chargée négativement par neutralisation des charges. On observe aussi une stabilité du taux d'élimination à l'intervalle de $\text{pH} = [4-12]$ pour les suspensions 25,35 NTU. Cela peut être expliqué par la conformation en pelote adoptée par le copolymère qui rend les sites de ce dernier inaccessible aux particules de bentonite.

III.6.Conclusion

D'après nos études on peut conclure que l'efficacité de la coagulation floculation a éliminé la turbidité est affecté par la concentration de la suspension turbide, la concentration de flocculant et le pH du milieu.

Les copolymères [P4VP- C_{16}Br -50%] et [P4VP- C_{16}Br -78%] présente un très bon pouvoir flocculant sur le Jar Test, plus de 95% sont atteints à des concentrations optimales très faible de (1.25 ,2.50 et 3.75ppm).

Plus la concentration initiale de bentonite augmente plus l'élimination de la turbidité est facile et élevée.

Le processus d'élimination de la turbidité favorise les pH acides qui aide les chaînes du copolymère à adopter une conformation plate cette dernière facilite la formation des floccs par adsorption entre polymère et particules de bentonite.

Les pH basiques n'ont pas un effet remarquable sur l'efficacité d'élimination de la turbidité dans le cas des deux copolymères sauf dans le cas d'élimination de la turbidité 12NTU par le copolymère [P4VP- C_{16}Br - 78%].

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Gui, Z., et al., *Synthesis, characterization and flocculation performance of zwitterionic copolymer of acrylamide and 4-vinylpyridine propylsulfobetaine*. European polymer journal, 2009. **45**(5): p. 1403-1411.
2. Mer, V.K.L. and T.W. Healy, *The role of filtration in investigating flocculation and redispersion of colloidal dispersions*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **67**(11): p. 2417-2420.
3. La Mer, V.K., *Coagulation symposium introduction*, 1964, Academic Press. p. 291-293.
4. Fiessinger, F. *Coagulation and flocculation. Part I. Coagulation*. in *Congress of International Water Supply Association [Kyoto, Japan, Special subject N 3]*. 1978.
5. Yang, R., et al., *Synthesis of poly (4-vinylpyridine) and block copoly (4-vinylpyridine-*b*-styrene) by atom transfer radical polymerization using 5, 5, 7, 12, 12, 14-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazamacrocyclotetradecane as ligand*. European polymer journal, 2003. **39**(10): p. 2029-2033.
6. Elkholy, S.S., K.D. Khalil, and M.Z. Elsabee, *Homogeneous and heterogeneous grafting of 4-vinylpyridine onto chitosan*. Journal of applied polymer science, 2006. **99**(6): p. 3308-3317.
7. Liu, T., et al., *Preparation and characterization of polyelectrolyte complex membranes bearing alkyl side chains for the pervaporation dehydration of alcohols*. Journal of membrane science, 2013. **429**: p. 181-189.
8. Mansri, A., et al., *Synthesis and thermal properties of poly [N-(monomethoxypolyethylene oxide)-4-vinylpyridinium salt] s*. Designed Monomers and Polymers, 2000. **3**(1): p. 55-66.
9. Muteau, L., L. Delfosse, and C. Caze, *Autoinflammation et stabilité thermique de la poly (vinyl 4 pyridine) quaternisée—III: Autoinflammation du bromure de poly (N (oxo 3 butyl) vinyl 4 pyridinium)*. European polymer journal, 1980. **16**(11): p. 1069-1074.

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

10. Claret, P. and G.H. Williams, *Homolytic mechanisms of aromatic rearrangements. Part II. Thermal rearrangements of 1-alkylpyridinium salts (the Ladenburg rearrangement)*. Journal of the Chemical Society C: Organic, 1969(1): p. 146-151.
11. Mansri, A. and N. Ramdani, *In situ polymerization of 4-vinylpyridine/bentonite composites and their application for toluene removal*. Research on Chemical Intermediates, 2015. **41**(3): p. 1765-1776.
12. Brown, G., *Crystal structures of clay minerals and related phyllosilicates*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1984. **311**(1517): p. 221-240.
13. Arbaoui, F. and M.N. Boucherit, *Comparison of two Algerian bentonites: physico-chemical and retention capacity study*. Applied Clay Science, 2014. **91**: p. 6-11.
14. Guarino, A.W.S., et al., *Characterization of a Brazilian smectite by solid state NMR and X-ray diffraction techniques*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1997. **8**: p. 581-586.
15. Li, J., et al., *Adsorption and flocculation of bentonite by chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight*. International journal of biological macromolecules, 2013. **62**: p. 4-12.
16. Mansri, A., et al., *New polyacrylamide [PAM] material formulations for the coagulation/flocculation/decantation process*. Journal of Polymers and the Environment, 2015. **23**(4): p. 580-587.
17. Mansri, A., et al., *Synthesis of a new flocculant based on poly (acrylamide-co-(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide))[AM5/VP5C8Br]-application for the turbidity removal from clay suspension*. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019. **56**(1): p. 96-103.
18. Bouras, B., et al., *Optimizing the coagulation/flocculation process for bentonite suspension with poly (acrylamide-co-(N-methyl-4-vinylpyridinium tosylate)*. Turkish Journal of Chemistry, 2018. **42**(3): p. 748-758.

CHAPITRE III : Résultats et Discussions

19. Anleu, E., J. Cardoso, and O. Manero, *Synthesis and flocculation properties of N- oxide polymers*. Journal of applied polymer science, 2002. **86**(11): p. 2693-2700.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Après une riche étude bibliographique bien détaillée sur les poly (4-vinylpyridine) (s) et leurs dérivées quaternisés, nous nous sommes intéressées à étudier le pouvoir floculant des copolymères [P4VP-C₁₆Br-X] dans l'élimination de la turbidité par coagulation-floculation sur Jar Test.

Des copolymères à base de poly(4-vinylpyridine) ont été parfaitement quaternisés par un alkyle bromé (C₁₆H₃₃Br) dont la formule [P4VP-C₁₆Br-X] où X représente le pourcentage de quaternisation (X= 50 et 78%) ; par la suite ces copolymères ont été caractérisés par une variété de techniques à savoir le dosage conductimétrique, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Infra Rouge à transformée de fourrier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans notre travail, nous avons utilisé ces copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] comme floculants pour l'élimination de la turbidité, et pour cela on a préparé des solutions des copolymères de 10⁻³ mg/ml pour chaque floculant.

Nous nous sommes intéressées par la bentonite comme une source de turbidité, et on a préparé trois suspensions de concentrations différentes (50, 100, 150 mg/L) ayant les turbidités initiales (12, 25, 35 NTU) respectivement, après cela on a réalisé une étude expérimentale sur la décantation naturelle de chaque suspension de la bentonite.

Ensuite, on a effectué une étude sur l'effet de la concentration du floculant sur l'élimination de la turbidité par le processus « coagulation – floculation » sur Jar test, pour estimer la concentration optimale pour chaque turbidité dans laquelle on a noté pour les deux copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] les concentrations suivantes 1.25, 2.50, 3.75 ppm pour les suspensions 50, 100, 150 mg/L respectivement.

On a enregistré des taux d'élimination maximaux de la turbidité (68.20, 81.40, 90.58%) pour le copolymère [P4VP-C₁₆Br-50%] et (50.50, 81.50, 90.00 %) pour le deuxième floculant [P4VP-C₁₆Br-78%] pour les turbidités (12, 25, 35 NTU) respectivement à des pH entre 6 et 6,5.

L'étude précédente nous a permis de démontrer l'effet de la concentration initiale en bentonite sur la coagulation floculation, A partir duquel, on a remarqué que plus la concentration initiale en bentonite est élevée, plus le taux d'élimination est élevé et la concentration optimale de floculant augmente, car la concentration élevée en bentonite favorise la rencontre entre les particules chargées négativement et les chaînes de copolymères

CONCLUSION GENERALE

chargées positivement. En revanche, les concentrations faibles en bentonite sont difficiles à éliminer à cause de leur stabilité.

Et puis on a étudié l'effet du pH du milieu sur l'élimination de la turbidité, les pH acides sont beaucoup plus favorisés par le processus de coagulation-floculation, de sorte qu'on note des taux d'élimination maximaux (73.88, 97.97, 94.69 %) enregistrés dans le cas de [P4VP-C₁₆Br-50%] à pH égale à 2 respectivement pour les suspensions (12, 25, 35 NTU). Alors que pour le copolymère [P4VP-C₁₆Br-78%], les taux d'élimination maximaux (55.81, 98.20, 88.88 %) à pH égale à 4 pour les suspensions (12, 25, 35 NTU) respectivement.

Pour clôturer cette étude, on peut dire que les résultats obtenus confirment l'efficacité des copolymères [P4VP-C₁₆Br-50%] et [P4VP-C₁₆Br-78%] à l'élimination des suspensions colloïdales car ils présentent un excellent pouvoir floculant.

الملخص

لتقليل عيوب مواد التختثر غير العضوية ، تم استخدام المواد الندفية القائمة على البوليمرات الاصطناعية كبديل لتحديد الشحنة السطحية للجسيمات الغروية. في هذا العمل ، استخدمنا البوليمرات المشتركة التي تم تصنيعها بشكل مثالي عن طريق تربيع بولي (4-فينيل بيريدين) مع الألكيلات المبرومة. تتميز هذه البوليمرات المشتركة [P4PV -C₁₆X - Br] بحيث X تمثل النسبة المئوية (X=50,78%) للتكوين الرباعي بمجموعة متنوعة من التقنيات مثل: المقايسة الموصلية ، والتحليل الطيفي بالرنين المغناطيسي النووي (RMN) ، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) ، والتحليل الحراري الوزني (ATG). يتم استخدامها كمواد ندف لمعالجة المياه المحتوية على جزيئات البنتونايت المعلقة بتركيزات مختلفة (150,100,50 مغ/ل) بما في ذلك العكارات الأولية (UTN35,25,12) على التوالي. تعتمد كفاءة عملية التختثر والتلبد في اختبار الجرة بشكل أساسي على تركيز المادة الندفية وتركيز العكارة ودرجة الحموضة pH. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن البوليمرات المشتركة المستخدمة لديها قدرة ممتازة على التلبد ، وقد وصلنا إلى 98.20٪ كنسبة قصوى للتخلص من العكارة في وجود تركيز منخفض من الندف المركب [1.25-3.75 جزء في المليون] (mpp). الكلمات المفتاحية: التختثر- التلبد، الندف، البنتونايت، ازالة العكارة، [P4PV -C₁₆X - Br].

Abstract

To minimize the disadvantages of inorganic coagulants, flocculants based on synthetic polymers have been used as an alternative to neutralize the surface charge of colloidal particles. In this work, we used copolymers perfectly synthesized by quaternization of poly (4-vinylpyridine) with brominated alkyls. These copolymers [P4VP-C₁₆Br -X] with X as percentage of quaternization (X=50 or 78%) have been characterized by a variety of techniques such as: conductimetric assay, nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). They are used as flocculants for the treatment of water containing bentonite particles in suspension in various concentrations 50, 100, 150 mg/L with initial turbidities of 12, 25, 35 NTU respectively. The efficiency of the coagulation-flocculation process on Jar-test essentially depends on the concentration of the flocculant, the concentration of the turbidity and the pH. The results obtained show that the copolymers used have an excellent flocculant power which allowed us to achieve up to 98.20% elimination in the presence of a low concentration of synthesized flocculant [1.25-3.75ppm].

Key words: coagulation-flocculation, [P4VP-C₁₆Br-X], flocculant, bentonite, turbidity removal.

Résumé

Afin de minimiser les inconvénients des coagulants inorganiques, des floculants à base de polymères synthétiques ont été utilisés comme alternative pour neutraliser la charge superficielle des particules colloïdales.

Dans ce travail, nous avons utilisé des copolymères parfaitement synthétisés par quaternisation des poly (4-vinylpyridine) avec des alkyles bromés. Ces copolymères [P4VP-C₁₆Br -X] avec le X comme pourcentage de quaternisation (X=50 ou 78%) ont été caractérisés par une variété de techniques telles que : le dosage conductimétrique, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie Infra Rouge à transformée de fourier (FTIR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Ils sont utilisés comme floculants pour le traitement des eaux contenant des particules de bentonite en suspension en diverses concentrations 50, 100, 150 mg/L ayant les turbidités initiales 12, 25, 35 NTU respectivement. L'efficacité du procédé de coagulation-floculation sur Jar-test dépend essentiellement de la concentration du floculant, la concentration de la turbidité et le pH. Les résultats obtenus montrent que les copolymères utilisés ont un excellent pouvoir floculant qui nous a permis d'atteindre jusqu'à 98.20% d'élimination en présence d'une faible concentration de floculant synthétisé [1.25-3.75ppm].

Mots clés: coagulation-floculation, [P4VP-C₁₆Br-X], floculant, bentonite, élimination de turbidité.