



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Chimie Macromoléculaire et Matériaux*

Par :

Mr ZENNAKI mohammed el amine

Sur le thème

Préparation et étude physico-chimique de nouveaux matériaux dérivés de déchets de polystyrène

Soutenue publiquement le 15/07/2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr GHALEM Said	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr TENNOUGA Lahcene	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Directeur de thèse
Mr BOURAS Brahim	Professeur	Université de Tlemcen	Co-Directeur de thèse
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr ATTAR Tarik	Professeur	Ecole (ESSA) Tlemcen	Examineur
Mr ALI-DAHMANE Tewfik	Maître de Conférences A	Ecole (ESSA) Tlemcen	Examineur

*Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO N°37)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

A mes très chers parents

Affables, honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la
bonté par excellence.

Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à
bien mes études ;

Vous avez tout fait pour que vos enfants suivent le bon chemin dans leur vie
et leurs études ;

Je vous dédie ce travail en témoignage de votre profond amour ;

Mais Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que
vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner
depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;

Ce travail est le fruit de vos sacrifices.

A mon très cher frère (hadj)

Que dieu vous assiste ;

Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité ;

A mon grand-père et ma grand-mère

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), de l'université Abou-Bakr-Belkaïd de Tlemcen dirigé par ancien directeur Monsieur le professeur **Kouider MEDJAHED**, et actuellement par monsieur le professeur **Brahim BOURAS**

Je tiens à remercier en premier lieu Monsieur le Professeur **Kouider MEDJAHED**, et monsieur le professeur **Brahim BOURAS** pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire. Je lui suis profondément reconnaissante de ses conseils et ses encouragements.

Monsieur le Professeur **Lahcène TENNOUGA**. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé pour m'avoir proposé ce thème de recherche et avoir suivi sa réalisation avec compétence, je lui adresse remercier chaleureusement pour m'avoir encadré, conseillé et encouragé tout au long de ce travail, et également pour la confiance qu'il m'a accordée.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Monsieur le professeur **Brahim BOURAS**, pour sa permanente disponibilité, son aide, son soutien moral, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Je remercie tous les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance : Mr le professeur **Said GHALEM** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Mr le professeur **Belkacem BENGUELLA** et Mr le professeur **Tarik ATTAR**, et Mr **Tewfik ALI-DAHMANE** Maître de conférences A qui ont très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité d'examineurs.

Je remercie également l'équipe de formation de filière macromoléculaire l'université de Tlemcen laboratoire de LAEPO pour ses conseils et ses encouragements.

Un grand merci à tous les membres du Laboratoire (LAEPO) sans exception, je citerais les thésards en particulier les doctorants, Nousseïba, Ali, Ahmed, Sanaa, Oussama et Chaimaa qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à l'ingénieur du Laboratoire (LAEPO) Madame **Souhila ZIANI** pour sa disponibilité et son aide.

Je remercie également les deux professeur **Laura PALACIO** et **Alberto TENA** à l'université de valladolid, Espagne et tous les membres de laboratoire de SMAP pour la confiance qu'il m'ont accordé. Pour ses permanente disponibilités.

Un grand merci pour mes amis au cours de ma carrière scolaire particulièrement amina, abdessamed, mohammed.

Veillez trouver dans ce travail l'expression de ma profonde reconnaissance.

ZENNAKI med el amine

Acknowledgement

I extend my heartfelt thanks to Soft Materials journal for the recent publication of my article, "The complex formed between Cocamidopropyl betaine (CAPB) – sulfonated polystyrene (PSS) via electrostatic and hydrophobic interactions."

The professionalism and dedication displayed by the editorial staff throughout the publication process have been exemplary.

I am particularly grateful for the detailed and constructive feedback from the peer reviewers. Their insights not only improved this publication but also provided valuable perspectives that will undoubtedly enhance my future research.

I further extend my appreciation to all the staff involved in the process. The effort and expertise at Taylor et Francis have not only facilitated a smooth and instructive publication process but have also significantly contributed to the dissemination of knowledge within our field.



INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	4
Partie I. Les Polyélectrolytes.....	4
I. Définition.....	4
II. Classification des polyélectrolytes	5
II.1. Selon l'origine	5
II.2. Selon la charge	6
II.3. Selon la densité	8
II.4. Selon la forme	9
II.5. Selon la position des sites d'ions	9
II.6. Selon la composition	9
III. Préparations des polyélectrolytes.....	9
IV. Mécanisme d'interaction des polyélectrolytes	10
IV.1. Pontage des polymères	10
IV.2. Neutralisation des charges	11
IV.3. Adsorption des polymères	11
V. Applications	12
Partie II : Polystyrène et polystyrène sulfoné.....	13
I. Introduction	13
II. Polystyrène.....	13
II.1. Définition	13
II.2. Types de polystyrène.....	14
II.3. Polystyrène sulfoné	17
Partie III. Les Complexes polyélectrolytes (PECS).....	21
I. Introduction	21
II. Types des polyélectrolytes complexes	21
II.1. Les PECs formés par l'interaction à de charge opposée.....	21
II.2. Sur la base des types de polyélectrolytes qui réagissent	22

III. Surfactant	24
III.1. Définition	24
III.2. Classification des tensioactifs	24
III.2.1. Selon la nature	24
III.2.2. Les tensioactifs sont également classés en fonction de leur solubilité.....	26
III.3. Micellisation des tensioactifs	26
III.4. Applications	27
IV. Applications des PECs.....	28
Partie IV : Les Colorants.....	30
I. Introduction	30
II. Définition des colorants	30
III. Classification des colorants.....	31
III.1. Selon la structure chimique.....	31
III.2. Selon la solubilité.....	31
IV. Toxicité des colorants	32
Références.....	34
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES	50
I. Les produits utilisés	51
II. Le calcul de pH_{PZC}	51
III. Les appareils utilisés	52
III.1. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible)	52
III.2. Viscosimétrie	52
III.3. Spectroscopie infra- rouge à transformée de fourrier (IFTR)	53
III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	54
III.5. Potentiométrie	54
III.6. Conductimétrie.....	55
III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
III.9. Diffractométrie de rayons X (DRX)	56
III.9. Rhéomètre	57
Références.....	58
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION	59
Partie 1 : Synthèse et Caractérisation	59

I. Introduction	59
II. La modification du polystyrène expansé.....	59
II.1. La 1ère méthode.....	59
II.2. La 2-ème méthode.....	60
II.3. La 3-ème méthode.....	60
III. Caractérisation du polystyrène sulfoné.....	62
III.1. Taux de changement et solubilité	62
III.2. Masse viscosimétrique	65
III.3. Caractérisation par IFTR.....	66
III.4. Propriétés thermiques.....	68
III.5. Caractérisation par DRX.....	68
IV. Conclusion	69
Références.....	71
Partie 2 : Etude Physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB.....	73
I. Introduction	73
II. Cocamidopropyl bétaïne (CAPB)	73
II.1. Définition	73
II.2. Détermination de la concentration critique micellaire (CMC) et du point isoélectrique	74
III. Impact de la concentration en CAPB sur le comportement du mélange PS-S - CAPB.....	77
IV. Les effets du pH sur la concentration de saturation (C2).....	84
V. Conclusion	88
Références.....	90
Partie 3 : Elimination du Colorant bleu de méthylène	94
I. Le colorant bleu de méthylène.....	94
I.1. Définition.....	95
I.2. Etalonnage des solutions de colorant (BM).....	95
II. Caractérisation par IFTR.....	96
III. Détermination du pH_{PZC} des copolymères utilisés	98
IV. Études d'adsorption.....	98
IV.1. Effet du temps de contact	98
IV.2. Effet du pH	99
IV.3. Impact du dosage de l'adsorbant.....	103

IV.4. Influence de la température	104
IV.5. Impact de la concentration initiale en colorant.....	105
V. Modèles cinétiques d'adsorption	106
VI. Isotherme d'adsorption.....	108
VII. La régénération des polystyrènes sulfonés	112
VIII. Conclusion	113
Références	114
CONCLUSION GENERALE	116
Perspectives	117
PUBLICATIONS	
RESUME	



SPI: Society for Plastics Industrie

PS: Polystyrène

GPPS : Polystyrène à usage général

EPS : Polystyrène expansé

HIPS : Polystyrène choc

SPS : Polystyrène syndiotactique

PSS: Poly(styrène sulfonate)

η_{red} : Viscosité réduite

η_{dyn} : Viscosité dynamique

PAM : Polyacrylamide

PE: Polyélectrolytes

BASF : Baden Aniline and Soda Factory

RAFT : Reversible addition–fragmentation chain-transfer

PDI : Polydispersité

M_w : Masse molaire moyenne en masse

M_n : Masse molaire moyenne en nombre

PEC : Polyélectrolytes complexes

PVBTAC : Poly(vinylbenzyltriméthylammonium)

PMAA : Poly(methacrylic acid)

PVBTAC: Poly(vinylbenzyl) trime-thylammonium chloride)

P(DADMAC) : Polydiallyldimethylammonium chloride

CTAB : Bromure de cétyle triméthyl ammonium

CMC : Concentration micellaire critique

ROS : Reactive oxygen species

pH_{PZC} : pH au le point de charge zéro

H₂SO₄ : Acide sulfurique

(CH₃CO)₂O : Anhydride acétique

Ag₂SO₄ : Sulfate d'argent

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

IFTR : Spectroscopie infra- rouge à transformée de fourrier

MEB : Microscopie électronique à balayage

ATG : Analyse thermogravimétrique

DTG : Différentielle thermogravimétrique

DRX : Diffractométrie de rayons X

DS : Degré de sulfonation

CAC : Concentration d'agrégation critique

C₂ : Concentration de saturation

BM : Bleu de méthylène

R : Efficacité d'élimination du colorant

q_e : Quantité de colorant adsorbée sur les copolymères à l'équilibre

q_t : Quantité de colorant sur les copolymères au temps t

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption

K₂ : Constante pour le modèle du pseudo-second ordre

R² : Coefficient de corrélation

C_e : Concentration d'équilibre du colorant.

K_L : Constante d'adsorption de Langmuir.

q_{max} : Capacité monocouche de l'adsorbant

K_F : Capacité d'adsorption de Freundlich liées à l'intensité



Tableau 1 : Quelques polyélectrolytes (PE) et leur nature ionique	6
Tableau 2 : La solubilité et le degré de sulfonation des échantillons	62
Tableau 3 : Présente la masse viscosimétrique des échantillons	66
Tableau 4 : Les bandes caractéristiques du PS-S	67
Tableau 5 : Concentrations caractéristiques (CAC et C2) en fonction du PS-S.....	82
Tableau 6 : Paramètres cinétiques des ordres pseudo-premier et pseudo-secondaire pour l'adsorption de BM sur les copolymères	107
Tableau 7 : Paramètres au Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de BM pour les absorbants	110



Figure I.1 : Quelques structures chimiques des polymères.....	5
Figure I.2 : Les polyélectrolytes selon la charge	8
Figure I.3 : Structure de polystyrène.....	14
Figure I.4 : Structure de polystyrène sulfoné.....	18
Figure I.5 : Catégorisation des agents de surface	25
Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120	52
Figure II.2 : Un Ubbelohde viscosimètre à capillaire.....	53
Figure II.3 : Spectrophotomètre CARY 600.....	53
Figure II.4 : La microscopie électronique à balayage Hitachi TM-1000.....	54
Figure II.5 : pH-mètre Ohaus -Starter 2C, Electrode Ohaus -SC210	55
Figure II.6 : Conductimètre CDM 210	55
Figure II.7 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG.....	56
Figure II.8 : Rikaguultima IV	56
Figure II.9 : Rhéomètre programmable Brookfield MODEL DV -III+.....	57
Figure III.1 : Les trois méthodes de la modification du polystyrène expansé.....	61
Figure III. 2 : Variation du taux de sulfonation en fonction du temps	64
Figure III. 3 : (a) Réaction globale de la modification du polystyrène expansé et (b) Structure proposée du 01/PS-S/24h	65
Figure III. 4 : Spectres infrarouges de PSE, du 01/PS-S/24, 02/PS-S/24h et 03/PS-S/24h.....	66
Figure III. 5 : (a) Courbes thermogravimétriques et (b) courbes DTG des échantillons PSE, 01/PS-S/24, 02/PS-S/24h et 03/PS-S/24h	68
Figure III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de PSE, du 01/PS-S/24, 02/PS-S/24h et 03/PS-S/24h	69
Figure III.7 : Structure moléculaire de la Cocamidopropylbétaine (CAPB).....	74

Figure III.8 : (a) Variation de la conductivité et de la viscosité réduite du tensioactif (CAPB) avec sa concentration et (b) Degré de protonation et point isoélectrique du CAPB.	77
Figure III.9 : Variation de (a) la viscosité réduite pour pH=2, (b) la viscosité dynamique de PSS à pH=2, (c) la viscosité réduite de PS-S à pH=5.2, (d) la viscosité dynamique de 03/PS-S/24h a pH=5.2 et la conductivité pour (e) pH=2 et (f) pH=5.2 de PS-S en fonction de la concentration en CAPB pour différentes concentrations en PS-S.	81
Figure III.10 : Variation des concentrations caractéristiques en fonction du C_{PS-S} pour pH= 5.2.....	84
Figure III.11 : (a) Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en tensioactif à différents pH pour $C_{03/PS-S/24h} = 1 \times 10^{-3}$ g/mL et Variation de la concentration caractéristique C2 en fonction de C_{PS-S} à différents pH de (b) 03/PS-S/24h, (c) 03/PS-S/48h et (d) 03/PS-S/72h.	86
Figure III.12 : Schéma proposé de l'interaction entre le PS-S et le CAPB.....	87
Figure III.13 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible	96
Figure III.14 : Spectres infrarouges (IFTR) d'avant adsorption et d'après adsorption de BM pour (a) 01/PS-S, (b) 02/PS-S et (c) 03/PS-S.	97
Figure III.15 : La valeur pH_{PZC} des copolymères utilisés.....	98
Figure III.16 : Effet du temps sur l'adsorption de BM sur les différents matériaux utilisés.....	99
Figure III.17 : Effet du pH sur l'adsorption de BM sur les copolymères 01/PS-S, 02/PS-S et 03/PS-S (a) taux d'élimination de colorant et (b) q_e	100
Figure III.18 : (a) 01/PS-S et (b) 03/PS-S après l'adsorption du colorant.....	101
Figure III.19 : MEB de 03/PS-S.....	101
Figure III.20 : Proposition d'un mécanisme d'adsorption de BM par PS-S	103
Figure III.21 : Effet de la dose d'absorbant sur l'élimination du BM.....	104
Figure III.22 : Effet de la température sur l'élimination du BM.....	105
Figure III.23 : Effet de la dose d'absorbant sur l'élimination du BM.....	106
Figure III.24 : Modèle cinétique pour l'adsorption de BM sur différents copolymères (a) ordre pseudo-premier. (b) ordre pseudo-secondaire	107
Figure III.25 : Diagrammes isothermes pour l'adsorption du colorant (a) Langmuir. (b) Freundlich	110
Figure III.26 : Etude de régénération des matériaux utilisés.....	112

INTRODUCTION



GENERALE

Dans les pays développés, la consommation de plastique a connu une croissance remarquable au cours des deux ou trois dernières décennies. Dans ces pays, les ressources pétrolières limitées sont utilisées pour produire une variété de plastiques destinés à une large gamme de produits. Pour la plupart des applications, les produits ont un cycle de vie de quelques mois, puis la grande majorité sont éliminés par brûlage à l'air libre et dans des décharges non sanitaires, posant ainsi des risques pour la santé publique et environnementale. Le problème des déchets plastiques ne peut être résolu par la mise en décharge ou l'incinération, car de telles installations d'élimination adaptées et sûres sont inabordables, en particulier dans les pays en développement. En outre, l'incinération contribue à l'émission de gaz à effet de serre tels que NO_x, SO_x, CO_x, qui provoquent le changement climatique, et libère des substances cancérigènes.

La consommation de plastique par habitant dans les pays en développement est bien inférieure à celle des pays développés. Néanmoins, la croissance de la consommation de plastique dans les pays en développement est rapide. Ces plastiques sont souvent produits à partir de matières premières importées coûteuses, ce qui pèse lourdement sur les réserves de devises étrangères du pays. Il existe une portée beaucoup plus large en matière de recyclage et de conversion des déchets en produits dans les pays en développement pour plusieurs raisons. Les faibles coûts de main-d'œuvre rendent relativement moins cher l'exploitation d'une usine de recyclage.

Le polystyrène est un plastique largement utilisé pour les applications d'emballage. Son code Society for Plastics Industrie (SPI) est 6, indiquant la difficulté liée à son recyclage. En raison de sa faible densité, il peut facilement être dispersé par le vent dans l'environnement, créant une nuisance visible. Les formes courantes de polystyrène largement utilisées dans l'industrie sont le

polystyrène à usage général (GPPS), le polystyrène expansé (PSE), le polystyrène choc (HIPS) et le polystyrène syndiotactique (SPS).

Malheureusement, une grande partie du PSE et du HIPS usagés est éliminée dans les décharges ou par incinération dans les pays développés, par brûlage à ciel ouvert et dans les décharges dans les pays en développement, et n'est pratiquement jamais recyclée. En effet, le PSE et le HIPS sont relativement peu coûteux et les méthodes de recyclage conventionnelles les transforment en matériaux de moindre valeur comme le mazout ou la résine recyclée.

Parmi les dérivées de polystyrène les plus utilisées, poly(styrène sulfonate) de sodium ou polystyrène sulfonate de sodium, abrégé en PS-S, un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate $-\text{SO}_3^-$ est fixé sur chaque atome de carbone no 4 du groupe phényle des unités styrène, une fraction desquels porte un ion sodium Na^+ . Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre blanche, très soluble dans l'eau. On l'obtient par polymérisation ou copolymérisation de styrène sulfonate, ou par sulfonation de polystyrène déjà polymérisé.

Ce travail est dédié au recyclage chimique des déchets de polystyrène expansé par trois voies différentes et à l'étude et la comparaison des propriétés chimiques, physiques et physico-chimiques de ces matériaux obtenus.

Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique des différents aspects de l'étude : quelques généralités sur les polyélectrolytes et le polystyrène, les caractéristiques physico-chimiques, et leurs dérivés. Une présentation des différentes méthodes de fabrication de

ce polystyrène, ainsi que des propriétés des tensioactifs et des différentes applications possibles en traitement des eaux usées.

Le deuxième chapitre décrit les réactifs et les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre compte trois parties. La première partie décrit les trois modes de la modification chimique et la caractérisation des différents échantillons à base des déchets de polystyrène. La deuxième partie rapporte l'étude de complexation de polystyrène sulfoné et d'un tensioactif élaboré par la méthode de mélange en solution. Dans la troisième partie, nous montrons la capacité de ces trois matériaux obtenus à l'élimination d'un polluant organique de type comme le colorant bleu de méthylène.

Une conclusion générale de ces travaux ainsi que des perspectives sont présentées à la fin de ce manuscrit.

PARTIE



BIBLIOGRAPHIQUE

Partie I. Les polyélectrolytes

I. Définition

Les polymères comportant des éléments ionisables sont appelés polyélectrolytes [1,2] dans des solvants polaires comme l'eau, ces groupes peuvent se dissocier, laissant des charges sur les chaînes polymères et libérant des contre-ions en solution. Parmi les exemples de polyélectrolytes, citons le polystyrène sulfonate, les acides polyacryliques et polyméthacryliques et leurs sels, l'ADN et d'autres polyacides et polybases. Les interactions électrostatiques entre les charges entraînent un comportement riche des solutions de polyélectrolytes qualitativement différent de celui des polymères non chargés [3 -6], Par exemple :

- Le passage du régime de solution diluée à celui de solution semi-diluée se produit à des concentrations de polymère beaucoup plus faibles que dans les solutions de chaînes neutres [7,8].
- Il existe un pic bien prononcé dans la fonction de diffusion des solutions homogènes de polyélectrolytes. La magnitude du vecteur d'onde correspondant à ce pic augmente avec la concentration comme $c^{1/2}$. Un tel pic n'existe pas dans les solutions de polymères neutres [9,10].
- La pression osmotique des polyélectrolytes dans des solutions sans sel dépasse de plusieurs ordres de grandeur la pression osmotique des polymères neutres à des concentrations de polymères similaires. Elle augmente presque linéairement avec la concentration en polymère et est indépendante du poids moléculaire de la chaîne dans une large gamme de concentrations en polymère. La dépendance presque linéaire de la pression osmotique par

apport à la concentration ainsi que sa forte dépendance par rapport au sel ajouté démontrent que la pression osmotique est principalement due à la contribution des contre-ions [11].

- La viscosité des solutions de polyélectrolytes est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en polymère $\eta \propto c^{1/2}$ (loi de Fuoss) [12], alors que pour les solutions de polymères non chargés à la même concentration, la viscosité est proportionnelle à la concentration en polymère. Il n'existe pas de régime de concentration où la viscosité réduite η/c des solutions de polymères neutres diminue avec la concentration en polymère ($\eta/c \propto c^{1/2}$) pour les polyélectrolytes dans le régime de Fuoss).
- Les chaînes de polyélectrolytes en régime semi-dilué suivent une dynamique non enchevêtrée dans une gamme de concentrations beaucoup plus large et le passage à la dynamique enchevêtrée se produit plus loin de la concentration de chevauchement des chaînes que dans les solutions de polymères non chargés.

II. Classification des polyélectrolytes

II.1. Selon l'origine

- Naturels : comme ADN, protéines, chitosane.
- Naturel chimiquement modifié ; la gomme de xanthane, carboxymethylcellulose.
- Synthétiques : le poly (acide styrène sulfonique), poly (méthacrylique acide) (Fig. I.1) ...

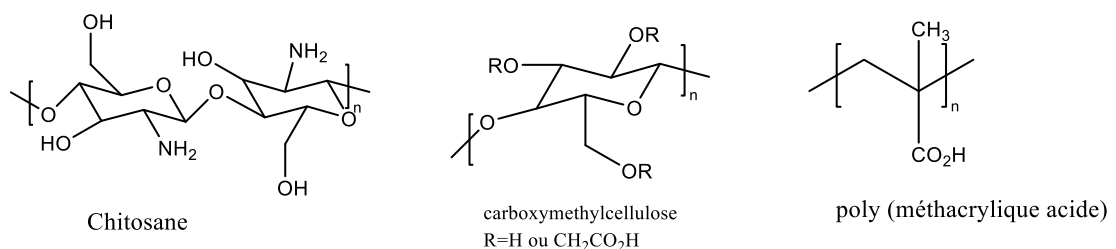


Figure I.1 : Quelques structures chimiques des polymères

II.2. Selon la charge

II.2.1. Polyélectrolyte cationique : De nombreuses variétés de polymères cationiques ont été synthétisées, mais généralement, et pas toujours, ils possèdent des groupes d'ammonium quaternaire qui ont une charge positive formelle quel que soit le pH, et sont appelés polymères à électrolyte fort. Il existe également des polymères à électrolyte faible qui acquièrent des propriétés cationiques en milieu acide.

II.2.2. Polyélectrolytes anioniques : Les polymères anioniques les plus couramment utilisés contiennent des groupes d'acide carboxylique faiblement acides, de sorte que la densité de charge (CD) dépend du pH. De nombreux polysaccharides sulfatés sont disponibles sous forme de biopolymères naturels anioniques ou de leurs dérivés, comme l'héparine, le sulfate de dextran, et le sulfate de chondroïtine, mais leurs applications sont principalement médicales [13]. L'un des produits proposés pour dans l'industrie de l'eau est le sulfonate de lignine, un polymère naturel modifié, fabriqué en sulfonation de la lignine de pin kraft de faible poids moléculaire [14,15]. Certains de ces polymères sont équivalents en performance aux PAM cationiques pour la déshydratation des boues. Les tanins ont également été utilisés dans le traitement de l'eau [16,17].

Tableau 1 : Quelques polyélectrolytes (PE) et leur nature ionique

Type de PE	Polyanionique	Polycationique
Naturelle	Acides nucléiques, poly(acide L-glutamique), carraghénane, alginate de sodium, acide hyaluronique, sulfate de chondroïtine, gomme	Poly(L-lysine), lysozyme, gélatine, chitosane, dextran, amidon.

	gellane. Alginate de sodium, acide hyaluronique	
Chimiquement modifié/semi-synthétique	N-carboxyméthyl chitosan, à base de cellulose (sodium cellulose (carboxyméthylcellulose sodique), carboxyméthyl konjac glucomannane, pectine, sulfate de dextran sodique, gomme xanthane	Chitosan (désacétylation de la chitine), N-triméthyl chitosan, chitosan-g-poly(éthylène glycol) monométhyl éther
Synthétique	Poly (acide acrylique) /carbopol, poly(acide méthacrylique), poly(acrylamide-2-méthylpropane sulfonate), poly(méthacrylate de 3-sulfopropyle), sulfate de dextran, poly(styrène sulfonate de sodium), poly(sulfate de vinyle), poly(acide acrylique-co-maléique), poly(acide p-styrène sulfonique), poly(acide p-styrène carboxylique), poly(acide métaphosphorique), poly(acrylate de sodium).	Poly(éthylèneimine), poly(chlorhydrate d'allylamine), poly(chlorure de diallyldiméthylammonium), poly(iodure de 4-vinyl-N-méthylpyridinium), poly(chlorure d'acrylamideco diméthylallylammonium), poly(vinylbenzyl trialkyl ammonium).

II.2.3. Polyampholyte : Les polyampholytes sont des polymères contenant des unités répétitives chargées positivement et négativement (Fig. I.2). Un cas particulier existe pour les polyzwitterions

ou, par synonymie, les polybétaines qui portent le même nombre de motifs anioniques et cationiques situés dans le même monomère [18,19]. Les polyampholytes et en particulier les polymères zwitterioniques sont des macromolécules naturelles très importantes (par exemple, les protéines), qui jouent un rôle clé dans la vie. Divers polyampholytes synthétiques et polyampholytes synthétiques et naturels sont appliqués à des fins commerciales [20], par exemple, pour la séparation des protéines, le dessalement, la liaison des ions métalliques, la récupération assistée du pétrole et les revêtements antisalissures [21]. Les revêtements de polymères zwitterioniques suscitent un intérêt croissant dans le domaine des surfaces non salissantes, c'est-à-dire des couches qui ne présentent pas d'absorption non spécifique de protéines [22]. Ils sont également prometteurs en combinaison avec leurs propriétés antimicrobiennes.

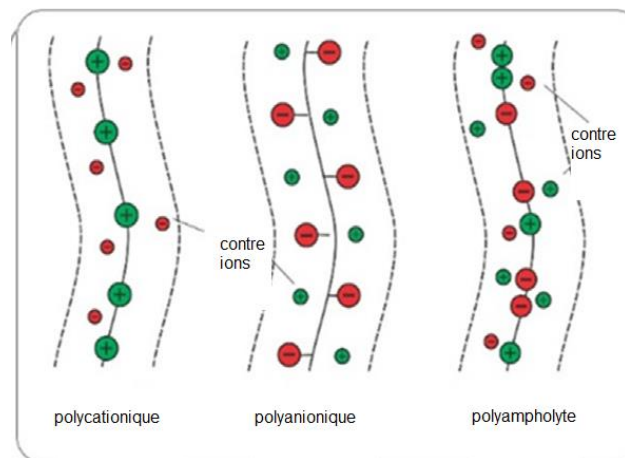


Figure I.2 : Les polyélectrolytes selon la charge [18]

II.3. Selon la densité

Les PE sont regroupés en polyélectrolytes forts et faibles en fonction de la densité de charge. Un polyélectrolyte fort acquiert spontanément une charge complète, tandis qu'un polyélectrolyte faible

n'est que partiellement chargé lors de sa dissociation. Par exemple, le poly (sulfate de vinyle) est un PE fort et le poly(éthylèneimine) est un PE faible.

II.4. Selon la forme

Ils sont classés en polyélectrolytes sphériques et en polyélectrolytes à tige rigide. Les protéines globulaires sont des exemples de polyélectrolytes sphériques et le poly(p-phénylène) est un polyélectrolyte en forme de tige rigide.

II.5. Selon la position des sites d'ions : (c'est-à-dire de leur architecture)

Ils sont classés en polyélectrolytes linéaires, ramifiés ou réticulés. Pour les polyélectrolytes linéaires, si les ions sont présents dans l'épine dorsale du polymère, ils sont dits intégraux et sont dits pendants si les ions sont présents dans la chaîne interne des polymères. Les différentes structures ramifiées connues sont les peignes, les étoiles (régulières et irrégulières), les polymères en forme de H, les polymères en forme de super H et les dendrimères, et les dendrimères.

II.6. Selon la composition

- Homopolymère : Préparé par réticulation d'un seul type de petit ion ou de monomère.
- Copolymère : Préparé par réticulation de deux types différents de monomères

III. Préparation des polyélectrolytes

Pour produire des substances polymères, la polymérisation radicalaire est la méthode industrielle la plus utilisée, y compris pour la production de plastiques, de caoutchoucs et de fibres. Les polymérisations devraient même être possibles sans problème dans (l'eau fonctionnant en solution, en masse, en précipitation, en suspension ou en émulsion), étant donné que l'oxygène est rejeté.

Cette méthode peut être réalisée dans une large gamme de températures, en s'appuyant sur le couple monomère-initiateur [23], ou par le recyclage (la récupération et le retraitement des déchets en vue de leur utilisation dans de nouveaux produits. Les phases de base du recyclage sont la collecte des déchets, leur transformation ou leur fabrication en nouveaux produits).

IV. Mécanisme d'interaction des polyélectrolytes

Les différentes façons dont les polymères interagissent avec les particules en solution aqueuse déterminent la stabilité ou l'instabilité des dispersions. La stabilité désigne le maintien des particules dans un état dispersé pendant une longue période plutôt qu'une agrégation des particules. Les trois principaux processus qui font progresser la floculation [24,25]: le pontage des polymères, la neutralisation des charges et l'adsorption des polymères, déstabilisent les particules dans les phases solide-liquide [22,26].

IV.1. Pontage des polymères

Le pontage des polymères désigne le processus de déstabilisation dans lequel les particules de polymères se fixent pour former des agrégats. Il existe deux types uniques de pontage qui impliquent les polyélectrolytes et les particules colloïdales chargées négativement ou positivement. Il s'agit du pontage de polymères entre des matériaux de même charge ou de charge opposée. Le pontage des polyélectrolytes anioniques et cationiques de poids moléculaire élevé respectivement avec des particules colloïdales chargées négativement sont deux types d'interactions identiques et différentes. Les macromolécules avec des chaînes linéaires de poids moléculaire élevé sont les meilleures pour le pontage et que la densité de charge a un grand effet sur les phénomènes de pontage. En raison de la densité de charge élevée des polymères anioniques, l'adsorption sur des particules de charge similaire poserait problème en raison de la répulsion.

Cependant, la répulsion au sein des segments chargés entraîne une augmentation de la longueur de la chaîne, de sorte qu'un certain niveau de charge est approprié, ce qui devrait améliorer l'effet de pontage. Par conséquent, pour la floculation par pontage de particules de charge négative et de polymères anioniques, la densité de charge idéale.

IV.2. Neutralisation des charges

Une grande partie des polyélectrolytes naturellement disponibles sont anioniques, et les polyélectrolytes chargés positivement s'adsorbent fortement sur les polyélectrolytes chargés négativement par une méthode de neutralisation de la charge. Par ailleurs, les polyélectrolytes chargés négativement s'adsorbent fortement sur les polyélectrolytes cationiques par le même procédé. Ainsi, les charges positives le long des chaînes de polyélectrolytes des polymères cationiques sont le meilleur flocculant du point de vue de l'application. La neutralisation des charges et la déstabilisation du système sont causées par l'interaction de polymères de charge opposée entre eux. Dans cette situation, le rôle du poids moléculaire du polymère est moins important que celui de la densité de charge du polymère. Ainsi, les polymères à faible poids moléculaire et à forte densité de charge adsorbent avec succès les polymères de charge opposée dans les phases solide-liquide [14,27].

IV.3. Adsorption des polymères

Différents types de mécanismes d'interaction sont impliqués dans l'adsorption des polyélectrolytes sur les particules dispersées. Selon une classification générale, les mécanismes d'adsorption des polymères sont de deux types : l'adsorption physique et l'adsorption chimique, en fonction du type d'interaction impliquée [28,29]. L'interaction faible est généralement une adsorption physique et

comprend de petits changements d'énergie. L'adsorption chimique est une interaction forte et une liaison covalente entre l'adsorbat et les particules de surface est responsable de cette adsorption.

V. Applications

Les systèmes polymères chargés ont suscité l'intérêt des chercheurs en raison de leur rôle important dans divers domaines, allant de la science des matériaux et des colloïdes à la biophysique [6]. Le poids moléculaire et la densité de charge sont deux propriétés importantes des PE, qui sont des propriétés très différentes de la structure moléculaire des polyélectrolytes. Ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines en fonction du degré de charge électrique, de la répartition de la charge et de la gamme de poids moléculaires [7]. Le développement de l'étude de ces structures polymères a conduit à l'utilisation des polyélectrolytes comme modificateurs de rhéologie [20], adsorbants [8], revêtements [19], implants biomédicaux [9], flocculants pour le traitement des eaux usées [15], stabilisateurs colloïdaux et agents de suspension pour les systèmes d'administration de médicaments [10]. Vers le début du vingtième siècle, la gélatine a été utilisée efficacement par l'industrie photographique pour équilibrer les sols de bromure d'argent [8-10].

Partie II : polystyrène et polystyrène sulfoné

I. Introduction

Les matières plastiques sont constituées de polymères et d'additifs (l'additif pouvant être un ou plusieurs des éléments suivants : carbonate de calcium, pigment, fibre de verre, retardateur de flamme, stabilisateur de chaleur, stabilisateur de lumière, agent moussant, plastifiant, etc.) En fonction de l'application à laquelle il est destiné, le pourcentage d'un polymère contenu dans un matériau plastique peut varier largement de pratiquement 100% à moins de 20% [30]. Les plastiques possèdent un rapport résistance/poids élevé. La production de déchets plastiques post-consommation à travers l'Union européenne (UE) était de 24,6 millions de tonnes en 2007. Environ 50 % des plastiques étaient utilisés pour des applications jetables à usage unique, telles que les emballages, les films agricoles et les articles de consommation jetables, entre 20 et 25 % pour des infrastructures à long terme telles que les tuyaux, les revêtements de câbles et les matériaux structurels, et le reste pour des applications de consommation durables à durée de vie intermédiaire, comme les produits électroniques, les meubles, les véhicules, etc. Un plastique en première utilisation est appelé matériau vierge. L'industrie du plastique représentera 68 milliards de tonnes de déchets plastiques dans le monde d'ici à l'an 2000. de déchets plastiques à l'échelle mondiale d'ici 2021, ce qui représente également 20 % de la consommation totale de pétrole en 2021 [31], et 35% de plastique est de nature polystyrène.

II. Polystyrène

II.1. Définition

Le polystyrène (PS) (Fig. I.3) est un polymère fabriqué à partir du monomère styrène, un hydrocarbure liquide fabriqué commercialement à partir du pétrole. À température ambiante, le

PS est normalement un thermoplastique solide mais il peut être fondu à une température plus élevée pour le moulage ou l'extrusion, puis resolidifié. Le styrène est un monomère aromatique et le PS est un polymère aromatique. Le PS a été fabriqué pour la première fois par BASF dans les années 1930 et est utilisé dans de nombreux produits plastiques.

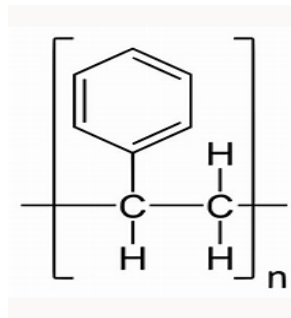


Figure I.3 : Structure du polystyrène

Le produit final est une macromolécule en forme de chaîne. C'est un matériau achromatique (clair), hyalin (vitreux), transparent, cassant, un très bon isolant électrique. De nos jours, sa production sous forme de mousse, comme matériau d'isolation thermique pour la construction et comme matériau d'emballage, devient de plus en plus importante [32].

II.2. Types de polystyrène

Différents types de polystyrène sont disponibles sur le marché et toutes les catégories dépendent des performances requises par l'utilisation finale. Les variétés comprennent le polystyrène à usage général (GPPS), le polystyrène à haut impact (HIPS) et le polystyrène expansible (PSE).

II.2.1. Polystyrène à usage général (GPPS)

Le polystyrène tactique est un autre nom alternatif pour le polystyrène à usage général (GPPS). Il est produit par une simple polymérisation radicalaire en masse initiée thermiquement. Il est ensuite

subdivisé en deux catégories, à savoir la catégorie haute performance et la catégorie conventionnelle. Grâce à ses excellentes propriétés physiques et de traitement, le GPPS convient à de nombreuses applications par rapport à d'autres plastiques. Sa température de transition vitreuse (T_g) est de 100°C , ce qui limite son utilisation dans certaines applications. Le GPPS est transparent, dur et peut être utilisé dans les emballages, les articles ménagers et l'électronique [33].

II.2.2. Polystyrène à haut impact (HIPS)

Le HIPS est l'un des polymères durcis les plus connus. Sa haute ténacité est due à la phase caoutchouteuse. Le polystyrène à haute résistance aux chocs (HIPS) est généralement produit par la polymérisation radicalaire du styrène monomère avec du caoutchouc polybutadiène [34]. Il s'agit d'un polymère thermoplastique dont la microstructure est composée d'une matrice de polystyrène amorphe contenant des domaines sphéroïdes qui sont responsables de l'opacité, de l'allongement, de la plasticité de la fissure et de l'absorption d'énergie du HIPS [35]. Le HIPS possède de très bonnes propriétés par rapport aux thermoplastiques courants tels que la résistance aux chocs, la flexibilité, le faible coût, l'incassabilité et la facilité de traitement. Ce matériau est couramment utilisé pour la production de jouets, d'articles ménagers, d'emballages, de bouteilles et de composants industriels légers et d'appareils électroniques [36].

II.2.3. Le polystyrène expansé (PSE)

Au début des années 1940, il a fallu une découverte accidentelle pour créer une variante du polystyrène connue sous le nom de polystyrène expansé. En soufflant des gaz dans du polystyrène chauffé. Le résultat est un produit composé à plus de 95 % d'air, ce qui en fait un mauvais conducteur de chaleur.

Le procédé de suspension est une polymérisation en discontinu qui peut être utilisé pour produire des perles de polystyrène cristal, choc ou expansible [37]. L'PSE sont généralement constituées de polystyrène de qualité cristal de poids moléculaire élevé de qualité cristal à haut poids moléculaire (pour produire la structure structure appropriée lorsque les billes sont expansées), avec 5 à 8 pour cent étant un agent gonflant à base d'hydrocarbures aliphatiques à faible point d'ébullition dissous dans le polystyrène [38]. À bas point d'ébullition dissous dans la perle de polymère. L'agent gonflant est généralement du pentane ou de l'isopentane bien que d'autres, comme les esters, les alcools et les aldéhydes, puissent être utilisés [39]. Le PSE est fabriqué à travers 3 étapes principales, à savoir la pré-expansion, la maturation intermédiaire et le moulage final. Au stade de la pré-expansion, la matière première est chauffée à la vapeur dans des machines spéciales appelées préexpandeurs à des vapeurs à des températures comprises entre 80 et 100 °C. Le site densité du matériau passe d'environ 630 kg/m³ à valeurs comprises entre 10 kg/m³ et 35 kg/m³. Au cours de pré-expansion, les billes compactes des matières premières se transforment en billes de plastique alvéolaire avec de petites cellules fermées qui contiennent de l'air à l'intérieur [39].

II.2.3.1. Recyclage de PSE

La gestion des déchets plastiques devient un défi majeur dans toutes les régions. Une augmentation rapide de l'élimination des déchets plastiques résulte de la croissance démographique, de l'urbanisation et du développement économique industriel. Récemment, de nombreuses études ont été développées en utilisant les déchets PSE recyclés en bétons dans le but de réduire les impacts environnementaux dans le but de Recyclage mécanique [40,41]. Le recyclage chimique des polymères a été décrit par de nombreux procédés tels que l'hydrogénation [42], la glycolyse [43], la gazéification [44], l'hydrolyse [45], la pyrolyse [46], la méthanolyse [43], la dépolymérisation

chimique [47,48], le craquage thermique [49], craquage catalytique et reformage [50], photodégradation [51], dégradation par ultrasons et dégradation dans un réacteur à micro-ondes [50]. Tous ces processus ont été rapportés par plusieurs chercheurs et de nombreuses techniques doivent encore être commercialisées. Le recyclage chimique est un processus dans lequel le polymère est décomposé en molécules plus petites (monomères) et en oligomères qui peuvent être facilement séparés des impuretés ou de nouveaux polymères à partir de PSE.

Technique de récupération de l'énergie thermique : Il s'agit de la dernière phase du recyclage qui concerne les polymères qui ne peuvent pas être traités par les autres techniques de recyclage évoquées précédemment. Elle implique l'incinération des polymères pour libérer de l'énergie en calorie. C'est une méthode courante et très pratiquée pour la réduction des déchets de polymères et la récupération d'énergie [52,53].

II.3. Polystyrène sulfoné

II.3.1. Définition

Le poly(styrène sulfonate) (Fig. I.4) de sodium ou polystyrène sulfonate de sodium, en abrégé PSS, est un polymère substitué au polystyrène dans lequel un groupe sulfonate- SO_3^- est fixé à chaque atome de carbone n° 4 du groupe phényle des unités styrène, dont une fraction porte un ion sodium Na^+ .

Le PSS est un important standard de poids moléculaire [54]. C'est l'un des rares polyélectrolytes qui sont largement fournis sous forme de polymère "entièrement chargé" avec un poids moléculaire et une polydispersité connus avec précision.

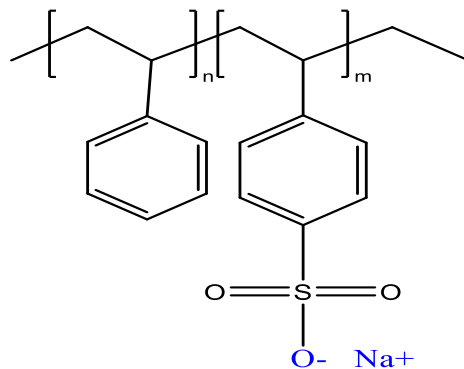


Figure I.4 : Structure du polystyrène sulfonate de sodium

La raison de la disponibilité limitée des standards de polyélectrolytes est principalement attribuable au mécanisme de polymérisation anionique "vivante" généralement employé pour les produire indirectement.

Des études fondamentales approfondies sur les PSS ont été rapportées pendant plusieurs décennies. Le PSS est utilisé comme polyélectrolyte modèle pour sonder les dimensions des bobines (en particulier en fonction de la concentration en sel), la mobilité électrophorétique, la pression osmotique et la viscosité [55]. Les études structurales en solution utilisant la diffusion des neutrons [56], emploient souvent du PSS deutéré [57]. L'hypothèse selon laquelle le PSS préparé en interne, ou fourni dans le commerce, est pur n'est pas toujours justifiée. Par exemple, une sulfonation incomplète entraîne une hétérogénéité de composition le long de l'épine dorsale et les distributions en solution des styrènes peuvent donner des régions hydrophobes sujettes à l'agrégation [58]. En utilisant du PSS soigneusement fractionné fabriqué en polymérisant du sulfonate de styrène, Hirose et al [59] ont trouvé que les conditions H précédemment publiées pour le PSS étaient incorrectes en raison d'une sulfonation incomplète.

II.3.2. Les étapes de préparation de polystyrène sulfoné

II.3.2.1. Polymérisation de monomère

On obtient le PSS par polymérisation en émulsion de sulfonate styrène [60] ou par la polymérisation anionique [54] est généralement effectuée sur des monomères neutres tels que le styrène. Les polymères neutres résultants sont ensuite dérivés, par sulfonation, pour donner des polyélectrolytes sulfonés. Le PSS entièrement sulfoné est généralement préparé à partir du monomère sulfoné (sulfonate de styrène) par polymérisation radicalaire dans l'eau, mais l'indice de polydispersité, PDI (M_w/M_n), est généralement compris entre 1,5 et 2, comme prévu pour la polymérisation radicalaire en chaîne. Des rapports sont apparus relativement récemment sur l'utilisation de la polymérisation RAFT (Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) pour fabriquer des polymères chargés à partir de monomères chargés [61]. La RAFT tolère les conditions aqueuses [62]. Par exemple, Mitsukami et al [63] ont décrit la polymérisation RAFT du sulfonate de styrène en milieu aqueux avec des polydispersités allant jusqu'à 1,12 mais avec un compromis apparent entre le PDI et le poids moléculaire pour $M_w > 10^4$ g/mol. Yap et al [64] ont synthétisé des copolymères PDI raisonnablement étroits (jusqu'à 1,11), des copolymères à partir d'acide acrylique et de sulfonate de styrène. D'autres mécanismes, y compris la polymérisation " vivante " médiée par les nitroxydes, ont permis d'obtenir des polystyrène sulfonates [65], mais avec des PDI plus larges que prévu. Bien que l'on obtienne des polyélectrolytes chargés à 100 %, aucune de ces méthodes ne semble fournir la combinaison de PDI inférieurs à 1,1 et d'une large gamme de poids moléculaires atteignant 10^7 g/mol, offerte par les normes de polystyrène.

II.3.2.2. Modification du polystyrène

Plusieurs approches sont disponibles pour transformer les standards de polystyrène, PS, en PSS. Celles-ci, comprennent la sulfonation par l'acide sulfurique concentré seul (liquide [66] ou vapeur

[67]), l'acide sulfurique concentré avec un catalyseur [68] le trioxyde de soufre [69] l'acide chlorosulfonique [68] et sulfate d'argent [70]. La sulfonation homogène de PS dissous dans un solvant organique tel que le dichloroéthane ou le cyclohexane, s'est avérée utile. Si les perles de PS sont fumées avec de l'acide sulfurique ou du SO_3 , la surface du PS devient sulfonée.

Les méthodes de sulfonation ont été classées en deux catégories, "dure" et "douce", dans une tentative qualitative de distinguer l'agressivité des conditions. La sulfonation dure, par exemple avec de l'acide sulfurique fumant ou de l'acide chlorosulfonique, bien que rapide, conduit à une dégradation de la chaîne du polymère (oxydation, scission de la chaîne, réticulation par des sulfoxydes) [71]. La technique de sulfonation douce la plus connue est la méthode dite de Vink [72] qui utilise de l'acide sulfurique avec du pentoxyde de phosphore et le polystyrène est dissous dans du cyclohexane. Une façon d'"adoucir" le trioxyde de soufre en tant que réactif est de le complexer avec du phosphate de triéthyle.

II.3.3. Application

Ce polyélectrolyte fort peut être utilisé dans une large gamme d'applications [73], telles que des électrodes biocompatibles [74], matériau pour l'absorption de médicaments et de métaux lourds [75], matériau pour l'humidité [76], composants de systèmes photovoltaïques [77], membranes d'échange ionique [44], matériaux de floculation pour le traitement de l'eau [78], activité photocatalytique [79] et bioanalytique [80].

Partie III. Les polyélectrolytes complexes (PEC_s)

I. Introduction

Le terme polyélectrolyte désigne une classe de composés macromoléculaires, qui s'agrègent spontanément ou peuvent être amenés à s'agréger pour obtenir une grande quantité de charges basiques dispersées le long de la chaîne macromoléculaire, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant polaire approprié, généralement l'eau [81]. La capacité à former des assemblages avec des espèces partenaires appropriées est une caractéristique importante des polyélectrolytes hydrosolubles. L'agrégation de solutions (dans l'eau) de polyanions avec des polycations ou des agents de surface cationiques donne des précipités insolubles dans l'eau appelés complexes de polyélectrolytes (PEC) ou complexes de polyélectrolytes et d'agents de surface (PEC_s) [82]. Le système se sépare en une phase de coacervat complexe diluée et concentrée en raison de sa dépendance à l'égard de divers facteurs, ou il peut également former un précipité ou un gel plus ou moins compact. Les PEC_s peuvent également rester en solution. L'attraction électrostatique est la principale force d'attraction, mais d'autres forces comme la liaison hydrogène, les interactions dipôle-dipôle et les interactions hydrophobes jouent généralement un rôle important dans la détermination des structures finales [8].

II. Types de polyélectrolyte complexe

II.1. Les PEC_s formés par l'interaction des polyélectrolytes de charge opposée : lorsqu'ils sont en solution, sont de trois types différents [83]:

II.1.1. Solubles dans l'eau : Ces PEC_s sont obtenus lorsque les polymères de départ ont des groupes ioniques faibles, que leurs masses molaires sont très différentes et qu'ils sont mélangés

de manière non stœchiométrique. Ces PEC_S sont solubles dans des systèmes macroscopiquement homogènes.

II.1.2. PECs colloïdaux turbides : Ces PEC_S sont formés par l'agrégation de polyélectrolytes à une force ionique faible ou moyenne et dans des solutions très diluées dans des proportions non stœchiométriques. Ces systèmes sont observés dans la zone de transition vers la séparation de phases.

II.1.3. PECs à système biphasé : Ces PEC sont synthétisés par l'interaction de polyélectrolytes de poids élevé et comparable dans une solution très fortement concentrée. Ces complexes sont facilement séparés sous forme de substances solides après lavage et séchage.

II.2. Sur la base des types de polyélectrolytes qui réagissent : les PEC_S sont classés comme suit :

II.2.1. PECs formés par interaction avec des polyélectrolytes naturels : De nombreux PEC ont été préparés en utilisant le chitosane avec des polyanions naturels tels que la carboxyméthylcellulose, l'acide alginique, le carboxyméthyl-dextrane, le sulfate de dextrane, la pectine, la carraghénine, l'héparine et le xanthane. Pour étudier le degré de complexation des lysozymes avec le chitosane désacétylé [83,84].

II.2.2. PECs formés par l'interaction avec des polyélectrolytes synthétiques : Presque tous les PECs formés par des polymères synthétiques utilisent un titrage conductométrique, potentiométrique ou turbidimétrique. En complexant le chlorure de poly(vinyl-benzyltriméthylammonium) (PVBTAC) avec le PMAA, trois types différents de PEC ont été formés [84]. L'étude stœchiométrique de la réaction entre les polycations et les polyanions, tels

que le polyéthylène imine protoné, le PVBTAC, l'ionène, et les polyanions tels que le PSA, le K-PSS a été réalisée et il a été rapporté que le PEC était formé par des réactions presque stœchiométriques. L'adsorption de type sigmoïde montrée par le PEC est identique à la nature de l'adsorption des substances hydrophiles [85].

II.2.3. PECs formés par la réaction de polyélectrolytes naturels et synthétiques : La formation d'un complexe entre des protéines et des polymères synthétiques a été observée par séparation de phases sous la forme d'un coacervat complexe ou d'un précipité solide, et elle a été observée pour la complexation entre le poly(vinyl alcool sulfate) de potassium et la carboxyhémoglobine en présence de poly(DADMAC), le lysozyme et le PAC, le lysozyme et le PMAA, l'ARN polymérase et la poly(éthylène imine), le poly(DADMAC) et l'albumine de sérum bovin [86].

II.2.4. Complexation protéine-polyélectrolyte : La forte interaction entre une protéine et des polymères naturels et synthétiques donne lieu à un précipité amorphe, un coacervat, des gels, des fibres ou des complexes solubles. La disponibilité de sites de charge sur la surface de la protéine, le pH du milieu, le type de polymères, la force ionique et la quantité de polymère déterminent l'efficacité de la complexation [87]. La variation structurelle des polypeptides liée à la formation de PECs a été rapportée pour le poly(acide L-glutamique), le poly(éthylène imine) et le poly(L-lysine).

II.2.5. Polyions et complexation des tensioactifs : Les PEC formés par complexation de polyions et de tensioactifs sont très intéressants car ils présentent une ressemblance attrayante avec les agrégations biologiques. La complexation pour les tensioactifs ioniques au-dessus de la concentration micellaire critique est le résultat de l'interaction coulombienne entre le polymère et

la micelle chargée [88]. La complexation entre le PSS et divers dérivés d'alkyl triméthylammonium s'est formée par précipitation en solution aqueuse et après redissolution dans des solvants organiques polaires ; ils présentent des caractéristiques de polyélectrolytes. Il y a également eu des études sur le NaPSS-CTAB (bromure de cétyle triméthyl ammonium) dans le mélange binaire [88].

III. Surfactant

III.1. Définition

Les tensioactifs sont des substances qui créent des amas moléculaires auto-assemblés appelés micelles dans une solution (phase aqueuse ou huileuse) et s'adsorbent à l'interface entre une solution et une phase différente (gaz/solides). Pour présenter ces deux propriétés physiques, un tensioactif doit avoir une structure chimique comportant deux groupes fonctionnels d'affinité différente au sein de la même molécule. Habituellement, les molécules des substances appelées tensioactifs possèdent toutes deux une chaîne alkyle de différents atomes de carbone. Cette chaîne est appelée un groupe hydrophobe, qui ne présente pas d'affinité avec l'eau (ils sont appelés groupes hydrophobes car les tensioactifs sont souvent utilisés dans des systèmes aqueux, mais lorsqu'ils sont utilisés dans des systèmes lipidiques, ils sont appelés groupes lipophiles). Les molécules de tensioactifs possèdent également un groupe fonctionnel appelé groupe hydrophile qui présente une affinité pour l'eau. Ce type de structure avec deux fonctions opposées est appelé structure amphiphile.

III.2. Classifications des tensioactifs

III.2.1. Selon la nature

III.2.1.1. Les tensioactifs synthétisés chimiquement : Les tensioactifs sont classés en tensioactifs ioniques et en tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs ioniques sont sous-classés en tensioactifs anioniques où le groupe hydrophile se dissocie en anions dans les solutions aqueuses, en tensioactifs cationiques qui se dissocient en cations, et en tensioactifs amphotères qui se dissocient en anions et en cations, souvent en fonction du pH (Fig. I.5). Les tensioactifs non ioniques sont des tensioactifs qui ne se dissocient pas en ions dans les solutions aqueuses, et ils sont sous-classés en fonction du type de leur groupe hydrophile. Les groupes hydrophiles courants des tensioactifs ioniques sont les suivants : carboxylate ($e\text{COO}^-$), sulfate ($e\text{OSO}_3$), sulfonate (SO_3^-), carboxybétaine ($e\text{NR}_2\text{CH}_2\text{COO}$), sulfobétaine ($e\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3$) et ammonium quaternaire ($e\text{R}_4\text{N}^+$). À titre d'exemple, une molécule de savon a une chaîne hydrocarbonée comme groupe fonctionnel lipophile qui a une affinité avec les lipides (le groupe lipophile) et un anion carboxylate comme groupe fonctionnel qui a une affinité avec l'eau (le groupe hydrophile).

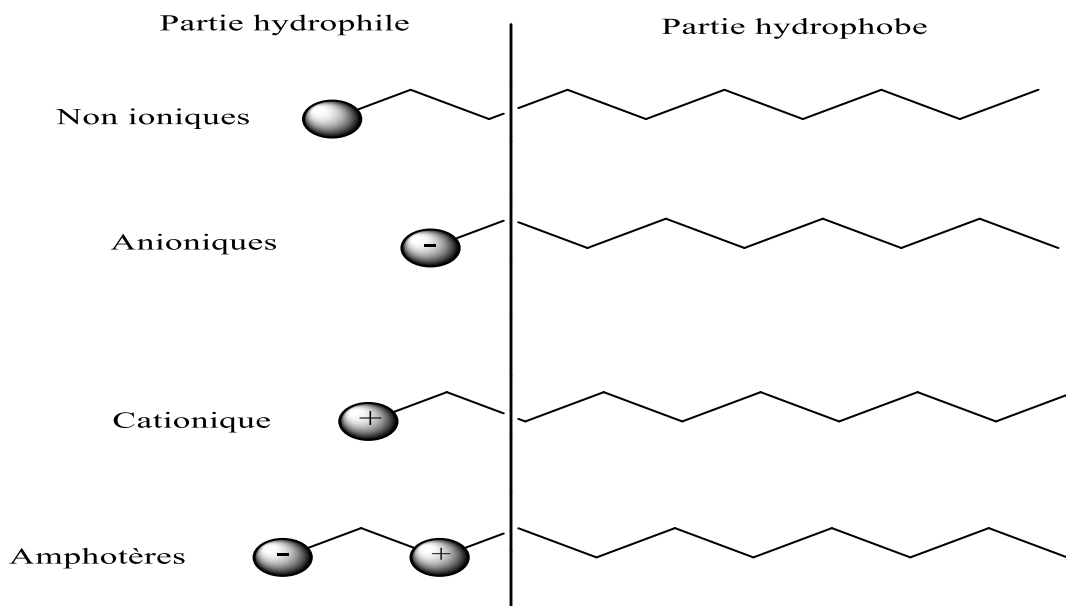


Figure I.5 : Catégorisation des agents de surface

II.2.1.2. Les biosurfactants : Sont généralement classés principalement en fonction de leur structure chimique et de leur origine microbienne. D'un point de vue structurel, ils sont amphiphiles et contiennent une partie hydrophile (comprenant un acide, un alcool, des cations ou anions peptidiques, des mono-, di- ou polysaccharides) et une partie hydrophobe (constituée de chaînes hydrocarbonées insaturées ou saturées ou d'acides gras). La partie hydrophile des biosurfactants est responsable de leur taux de solubilité dans l'eau. La partie lipophile est responsable de l'activité capillaire. Ces deux parties sont unies par une liaison ester (y compris les lactones) avec des acides organiques et inorganiques ou une liaison amide (simple et peptide) ou une liaison glycosidique (sucre-sucre et sucre-acides gras hydroxylés).

III.2.2. Les tensioactifs sont également classés en fonction de leur solubilité : Comme les tensioactifs hydrophiles qui sont solubles dans l'eau ou les tensioactifs hydrophobes (lipophiles) qui sont solubles dans les lipides. Les tensioactifs ioniques sont généralement des tensioactifs hydrophiles, mais les tensioactifs non ioniques peuvent être hydrophiles ou lipophiles, en fonction de l'équilibre entre le groupe hydrophile et le groupe lipophile. En d'autres termes, la solubilité des agents de surface non ioniques dépend de l'équilibre entre la capacité du groupe hydrophile à attirer l'eau et la capacité du groupe lipophile à attirer l'huile. L'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) est un indicateur qui quantifie cet équilibre relatif. L'équilibre hydrophile-lipophile a été proposé pour la première fois par Griffin [89] et plusieurs formules de calcul de l'équilibre hydrophile-lipophile ont été publiées [90]. Comme l'équilibre hydrophile-lipophile indique les caractéristiques des agents de surface non ioniques, il est couramment utilisé comme indicateur pour choisir un agent de surface pour des applications spécifiques.

III.3. Micellisation des tensioactifs

L'une des caractéristiques les plus marquantes des tensioactifs est que, lorsqu'ils atteignent une certaine concentration, les molécules de tensioactifs s'associent et créent une micelle (dans la plupart des cas une micelle sphérique), un amas moléculaire auto-assemblé.

La concentration critique en micelles (CMC) est la concentration à laquelle les agents de surface forment des micelles. Alors, comment ces micelles se forment-elles dans les solutions aqueuses ? La clé de la compréhension de ce phénomène réside dans l'interaction hydrophobe provoquée par l'augmentation de l'entropie des molécules d'eau qui interagissent avec ces molécules de tensioactifs [91]. Lorsque des agents de surface sont ajoutés à l'eau, les molécules d'eau autour des groupes hydrophobes créent une structure en iceberg, ce qui entraîne une diminution de l'entropie des molécules d'eau. Lorsque la concentration augmente et que le nombre de molécules de tensioactifs augmente, les groupes hydrophobes se rencontrent et commencent à s'associer, ce qui entraîne l'effondrement de la structure en iceberg et la libération d'eau libre. Lorsque l'eau libre est libérée, l'entropie des molécules d'eau augmente (la diminution de l'entropie causée par l'association des hydrocarbures est nettement plus faible que l'augmentation de l'entropie de l'eau), et cette énergie déclenche la micellisation.

Un agent de surface présente des propriétés différentes dans les solutions aqueuses lorsqu'il existe sous forme de molécules uniques et lorsqu'elles la CMC peut donc être déterminée en observant la tension superficielle de la solution, la conductance, et/ou la pression osmotique de la solution.

III.4. Applications

Remontant au savon utilisé pour le nettoyage dans la Rome antique avant la naissance du Christ, les tensioactifs ne sont plus utilisés aujourd'hui comme de simples nettoyeurs mais sont désormais

utilisés pour diverses fonctions telles que des agents solubilisant, des émulsifiants, des agents antibuée, des agents anti-mousses et des agents de désencrage dans de nombreux domaines. Les tensioactifs sont plus que de simples nettoyants et sont utilisés pour leurs nombreuses fonctions, et le monde des cosmétiques ne fait pas exception.

Dans les cosmétiques, les tensioactifs jouent des rôles importants, comme celui de maintenir le mélange homogène de liquides non miscibles comme l'huile et l'eau, ou d'aider le mélange à pénétrer dans la peau et les cheveux, et même de maintenir le mélange stable pendant des années. En outre, les tensioactifs changent de fonction en fonction de leur concentration, ce qui les rend essentiels aux cosmétiques puisqu'ils peuvent être utilisés pour contrôler la sensation et les fonctions d'un produit pendant le processus de développement.

IV. Applications des PECs

Les PEC ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de leurs applications possibles dans divers domaines. Elles peuvent être utilisées dans les systèmes d'administration de médicaments [92]. Et aussi dans les matériaux prothétiques médicaux et chirurgicaux, en raison de l'étroite similitude des PEC avec le tissu conjonctif comme le collagène et de leur extraordinaire perméabilité à l'eau et à d'autres microsolutés, l'intérêt d'utiliser les PEC comme matériaux prothétiques s'est développé depuis les années 1960. Ces dernières années, les PEC ont été étudiés pour arrêter l'expansion de la paroi fragile de l'artère. De même, le revêtement de PECs a été utilisé dans différentes machines à travers lesquelles le sang circule, par exemple, les valves cardiaques, les machines cardio-pulmonaires, etc. pour empêcher la coagulation du sang sur leurs surfaces.

Les PEC neutres sont utilisées pour la désalinisation de la saumure [93] et les membranes de dialyse/ultrafiltration pour purifier et/ou concentrer les solutions aqueuses contenant des colloïdes, des micro ou macro-solutés. Ceci est dû à leur très grande perméabilité à l'eau. La perméabilité de la membrane à complexe neutre est presque 15 fois plus élevée que celle du diacétate de cellulose et 10 à 50 fois plus élevée que celle des membranes en cellulose régénérée. Comparée à la membrane de dialyse primitive, par exemple la cellophane, la membrane PECs à microstructure contrôlée possède une efficacité 5 à 10 fois supérieure. L'intérêt s'est donc développé pour l'application de la membrane PECs dans les reins et les poumons artificiels.

Comme l'indique le fait que les polyélectrolytes sont largement utilisés comme flocculants [20], ils pourraient être utilisés dans la pratique pour le fractionnement des protéines, ce qui est important pour les médicaments et les traitements cliniques. De même, les complexes intermoléculaires sont utilisés pour l'extraction particulière d'ions organiques et métalliques ; par exemple, les ions Cu^{2+} sont précipités avec plus de succès par les PEC que par l'un de leurs composants.

Partie IV : Les Colorants

I. Introduction

L'industrie de la teinture des textiles existe depuis plus de 4000 ans. Pendant toutes ces années, à l'exception des 150 dernières, les colorants étaient obtenus à partir de sources naturelles [94]. Le grand changement dans les teintures a eu lieu après la découverte de la Mauveine par William Henry Perkin, en 1856, alors qu'il essayait de trouver une voie pour synthétiser la Quinine, un médicament utilisé pour guérir la Malaria, le fléau de nombreux pays tropicaux [95]. Ainsi, Henry Perkin, en tentant de synthétiser la quinine, a produit une nouvelle génération de colorant [96]. La prédiction des couleurs a pris son essor au 21^e siècle grâce à de nombreux grands producteurs de pigments et de colorants.

II. Définition des colorants

Les colorants sont des composés organiques synthétiques qui sont hydrosolubles ou oléosolubles, alors que les pigments sont insolubles, ils restent sous forme de particules [97]. Différents colorants organiques sont utilisés dans le textile pour colorer les différents produits [98]. Leurs structures chimiques sont diverses, incluant par exemple les colorants azoïques et nitro, les phtalocyanines et les colorants diarylméthane avec des propriétés chimiques et physiques très différentes [99]. Les colorants sont des substances organiques insaturées complexes qui absorbent la lumière et donnent de la couleur dans la région visible [100].

En outre, un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre visible (chromophore). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant mais

réfléchi. Les doubles liaisons conjuguées constituent une structure chimique favorable à l'absorption de la lumière. Ainsi, les colorants contiennent souvent des amines aromatiques.

Les colorants sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion résulte de l'absorption sélective de l'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. En fait, les colorants, ce sont des composés organiques avec trois groupes essentiels dans leurs molécules : le chromophore, l'auochrome et la matrice [95]. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut résumer la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Les molécules contenant des chromophores sont très présentes dans la pratique chirurgicale, les colorants synthétiques gagnant en popularité par rapport aux adjuvants optiques endogènes.

III. Classification des colorants

III.1. Selon la structure chimique

Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus courants sont les groupes nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), thiocarbonyle ($-\text{C}=\text{S}$), carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule [101]. La molécule qui les contient devient chromogène.

III.2. Selon la solubilité

Des colorants solubles dans l'eau, il s'agit de colorants avec des métaux ou des complexes métalliques, basiques ou cationiques, acides ou anioniques.

Colorant insoluble dans l'eau, il s'agit généralement de colorants de cuve à base de quinone et de colorants azoïques.

IV. Toxicité des colorants

Les colorants textiles, ainsi qu'un grand nombre de polluants industriels, sont hautement toxiques et potentiellement cancérigènes [101], de sorte qu'ils sont liés à la dégradation de l'environnement et à diverses maladies chez les animaux et les humains [102].

La tendance à être récalcitrante dans les environnements aérobies, notamment dans les stations d'épuration conventionnelles, est responsable de la bioaccumulation des colorants dans les sédiments et les sols et de leur transport vers les systèmes publics d'approvisionnement en eau [103]. Malgré la récalcitrance environnementale de la majorité d'entre eux, ils peuvent être partiellement dégradés ou transformés en présence de sédiments anoxiques, comme cela se produit lors de la réduction des composés de type azoté à l'origine d'amines aromatiques dangereuses [104]. Une autre possibilité consiste à combiner les colorants avec des composés synthétiques intermédiaires ou leurs produits de dégradation pour générer d'autres substances mutagènes et cancérigènes [103]. Ainsi, à travers la chaîne alimentaire, ils peuvent atteindre les organes humains en provoquant une série de pathologies. En outre, le stress oxydatif, fourni par le chrome des colorants textiles, est un autre problème associé au caractère récalcitrant, offrant un dommage considérable à la croissance et au développement des plantes, en particulier à la photosynthèse et à l'assimilation du CO₂ [105].

La toxicité aiguë des colorants textiles est causée par l'ingestion orale et l'inhalation, notamment par l'exposition à la poussière [104], déclenchant des irritations de la peau et des yeux. Les travailleurs qui produisent ou manipulent des colorants réactifs peuvent souffrir de dermatite de

contact, de conjonctivite allergique, de rhinite, d'asthme professionnel ou d'autres réactions allergiques [103]. Ces dernières sont le résultat de la formation d'un conjugué entre l'albumine sérique humaine et le colorant réactif, qui agit comme un antigène produisant des anticorps d'immunoglobuline E (IgE), qui se combinent avec l'histamine et ont le potentiel de dermatite allergique, d'irritation cutanée, de mutations et de cancer lui-même [106].

Références

- [1] Szczęsna, W., Ciejka, J., Szyk-Warszyńska, L., Jarek, E., Wilk, K.A., Warszyński, P., 2022. Customizing polyelectrolytes through hydrophobic grafting. *Advances in Colloid and Interface Science* 306: 102721, Doi: 10.1016/j.cis.2022.102721.
- [2] Jean-louis, B., 1962. Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 34:1-66, Doi: 10.1524/zpch.1962.34.1_4.271a
- [3] Finch, C., 2004. Adhesion and adhesives technology—an introduction, 2nd edn. AV Pocius. Carl Hanser Gardener Verlag, Munchen, 2002. *Polymer International* 53(9): 1394–1394, Doi: 10.1002/pi.1458.
- [4] Li, D., Kelkar, M.S., Wagner, N.J., 2012. Phase Behavior and Molecular Thermodynamics of Coacervation in Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Systems: A Cationic Polymer JR 400 and Anionic Surfactant SDS Mixture. *Langmuir* 28(28): 10348–62, Doi: 10.1021/la301475s.
- [5] Brinatti, C., Mello, L.B., Loh, W., 2014. Thermodynamic study of the micellization of zwitterionic surfactants and their interaction with polymers in water by isothermal titration calorimetry. *Langmuir* 30(21): 6002–10, Doi: 10.1021/la5012346.
- [6] Bahadur, P., Dubin, P., Rao, Y.K., 1995. Complex Formation between Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(4-vinylpyridine N-oxide). *Langmuir* 11(6): 1951–5, Doi: 10.1021/la00006a021.
- [7] Różańska, S., 2015. Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*

- and Engineering Aspects 482: 394–402, Doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.045.
- [8] Zhou, X., Kamal, M.S., Fuseni, A.B., 2020. Comprehensive Investigation of Dynamic Characteristics of Amphoteric Surfactant-Sulfonated Polymer Solution on Carbonate Rocks in Reservoir Conditions. *ACS Omega* 5(29): 18123–33, Doi: 10.1021/acsomega.0c01690.
- [9] Abuin, E.B., Scaiano, J.C., 1984. Exploratory Study of the Effect of Polyelectrolyte-Surfactant Aggregates on Photochemical behavior. *Journal of the American Chemical Society* 106(21): 6274–83, Doi: 10.1021/ja00333a028.
- [10] Zheng, P.-Y., Zhang, W.-H., Chen, K.-F., Wang, N.-X., An, Q.-F., 2019. Pervaporation dehydration of fusel oil with sulfated polyelectrolyte complex hollow fiber membrane. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 95: 627–34, Doi: 10.1016/j.jtice.2018.09.025.
- [11] Khan, N., Brettmann, B., 2019. Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution. *Polymers* 11(1), Doi: 10.3390/polym11010051.
- [12] Fuoss, R.M., 1948. Viscosity function for polyelectrolytes. *Journal of Polymer Science* 3(4): 603–4, Doi: 10.1002/pol.1948.120030414.
- [13] Tan, J.S., Butterfield, D.E., Voycheck, C.L., Caldwell, K.D., Li, J.T., 1993. Surface modification of nanoparticles by PEO/PPO block copolymers to minimize interactions with blood components and prolong blood circulation in rats. *Biomaterials* 14(11): 823–33, Doi: 10.1016/0142-9612(93)90004-L.
- [14] Guo, K., Gao, B., Li, R., Wang, W., Yue, Q., Wang, Y., 2018. Flocculation performance of lignin-based flocculant during reactive blue dye removal: comparison with commercial

- flocculants. *Environmental Science and Pollution Research* 25(3): 2083–95, Doi: 10.1007/s11356-017-0835-z.
- [15] Wang, B., Wang, S.F., Lam, S.S., Sonne, C., Yuan, T.Q., Song, G.Y., et al., 2020. A review on production of lignin-based flocculants: Sustainable feedstock and low carbon footprint applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134: 110384, Doi: 10.1016/j.rser.2020.110384.
- [16] Feng, Q., Gao, B., Yue, Q., Guo, K., 2021. Flocculation performance of papermaking sludge-based flocculants in different dye wastewater treatment: Comparison with commercial lignin and coagulants. *Chemosphere* 262: 128416, Doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128416.
- [17] Hasan, A., Fatehi, P., 2019. Flocculation of kaolin particles with cationic lignin polymers. *Scientific Reports* 9(1): 1–12, Doi: 10.1038/s41598-019-39135-z.
- [18] Blackman, L.D., Gunatillake, P.A., Cass, P., Locock, K.E.S., 2019. An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces. *Chemical Society Reviews* 48(3): 757–70, Doi: 10.1039/c8cs00508g.
- [19] Laschewsky, A., 2014. Structures and synthesis of zwitterionic polymers. *Polymers* 6(5): 1544–601, Doi: 10.3390/polym6051544.
- [20] Pfeifer, A., Kemmer, A., Heinze, T., 2022. Synthesis and structure characterization of novel polyampholytes based on cellulose. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 5(1): 26–32, Doi: 10.1016/j.aiepr.2021.06.001.
- [21] Zhang, E., Song, B., Shi, Y., Zhu, H., Han, X., Du, H., et al., 2020. Fouling-resistant

- zwitterionic polymers for complete prevention of postoperative adhesion. Proceedings of the National Academy of Sciences 117(50): 32046–55, Doi: 10.1073/pnas.2012491117.
- [22] Ladd, J., Zhang, Z., Chen, S., Hower, J.C., Jiang, S., 2008. Zwitterionic Polymers Exhibiting High Resistance to Nonspecific Protein Adsorption from Human Serum and Plasma. *Biomacromolecules* 9(5): 1357–61, Doi: 10.1021/bm701301s.
- [23] Yubaraj, G., Ajaya B., 2020. A Review on Polyelectrolytes (PES) and Polyelectrolyte Complexes (PECs). *International Journal of Engineering Research* 9(08), Doi: 10.17577/ijertv9is080112.
- [24] Mansri, A., Bouras, B., Tennouga, L., Clisson, G., Grassl, B., 2014. Hydrophobic and electrostatic interactions in the mixture hydrolyzed polyacrylamide-N-dodecylpyridinium chloride (AD37-DPC) in aqueous solution. *Research on Chemical Intermediates* 40(1): 269–79, Doi: 10.1007/s11164-012-0961-7.
- [25] Medjahed, K., Tennouga, L., Mansri, A., Chetouani, A., Hammouti, B., Desbrières, J., 2013. Interaction between poly(4-vinylpyridine-graft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study. *Research on Chemical Intermediates* 39(7): 3199–208, Doi: 10.1007/s11164-012-0832-2.
- [26] Zhang, Q., Kang, W., Sun, D., Liu, J., Wei, X., 2013. Interaction between cationic surfactant of 1-methyl-3-tetradecylimidazolium bromide and anionic polymer of sodium polystyrene sulfonate. *Applied Surface Science* 279: 353–9, Doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.105.
- [27] Iloamaeke, I.M., Nnaji, N.J., Okpala, E.C., Eboatu, A.N., Onuegbu, T.U., 2021. Mercenaria mercenaria shell: Coagulation-flocculation studies on colour removal by response surface

- methodology and nephelometric kinetics of an industrial effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(4): 105715, Doi: 10.1016/j.jece.2021.105715.
- [28] Renault, F., Sancey, B., Badot, P.M., Crini, G., 2009. Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. *European Polymer Journal* 45(5): 1337–48, Doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.12.027.
- [29] Sun, Z., Zhang, X., Wang, X., Liang, S., Li, N., An, H., 2022. Progress in research on natural cellulosic fibre modifications by polyelectrolytes. *Carbohydrate Polymers* 278: 118966, Doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118966.
- [30] Ncube, L.K., Ude, A.U., Ogunmuyiwa, E.N., Zulkifli, R., Beas, I.N., 2021. An Overview of Plastic Waste Generation and Management in Food Packaging Industries. *Recycling* 6(1): 12, Doi: 10.3390/recycling6010012.
- [31] Shen, M., Huang, W., Chen, M., Song, B., Zeng, G., Zhang, Y., 2020. (Micro)plastic crisis: Un-ignorable contribution to global greenhouse gas emissions and climate change. *Journal of Cleaner Production* 254: 120138, Doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120138.
- [32] Gurman, J.L., Baier, L., Levin, B.C., 1987. Polystyrenes: A review of the literature on the products of thermal decomposition and toxicity. *Fire and Materials* 11(3): 109–30, Doi: 10.1002/fam.810110302.
- [33] Basavaraju, K.C., 2021. A New Composition of High Heat General Purpose Polystyrene (High Heat GPPS) Resin. *Academic Journal of Polymer Science* 4(5), Doi: 10.19080/AJOP.2021.04.555650.
- [34] Andrade, B.T.N.C., Bezerra, A.C.D.S., Calado, C.R., 2019. Adding value to polystyrene

- waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene. *Revista Materia* 24(3),
Doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.
- [35] Scheirs J., Priddy D., 2003. *Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and Styrenic Copolymers*. WILEY SERIES IN POLYMER SCIENCE.
- [36] Edbert, W.H., Novan, R.L., Balqis Mentari, E., Yati, M., Steven, Steven., 2023. From Electronic Waste to 3D-Printed Product, How Multiple Recycling Affects High-Impact Polystyrene (HIPS) Filament Performances. *Materials* 16(9): 3412, Doi: 10.3390/ma16093412.
- [37] Samper, M.D., Garcia-Sanoguera, D., Parres, F., López, J., 2010. Recycling of expanded polystyrene from packaging. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology* 26(2): 83–92, Doi: 10.1177/147776061002600202.
- [38] Jalal, N.M., Jabur, A.R., Hamza, M.S., Allami, S., 2020. Sulfonated electrospun polystyrene as cation exchange membranes for fuel cells. *Energy Reports* 6: 287–98, Doi: 10.1016/j.egyr.2019.11.012.
- [39] Zhang, Z., 2018. Study on Mechanical Properties of Expand Polystyrene. *American Journal of Civil Engineering* 6(1): 11, Doi: 10.11648/j.ajce.20180601.13.
- [40] Khatib, J.M., Herki, B.A., Elkordi, A., 2019. Characteristics of concrete containing EPS. *Use of Recycled Plastics in Eco-efficient Concrete* 4(10): 137–65, DOI: 10.1016/B978-0-08-102676-2.00007-4
- [41] San-Antonio-González, A., Merino, M.D.R., Arrebola, C.V., Villoria-Sáez, P., 2016. Lightweight Material Made with Gypsum and EPS Waste with Enhanced Mechanical

- Strength. *Journal of Materials in Civil Engineering* 28(2), Doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001382.
- [42] Liu, J., Chen, R., Zhu, X., Liao, Q., Ye, D., Zhang, B., et al., 2019. Synergistic effect of Pd content and polyelectrolyte multilayer structure on nitrobenzene hydrogenation in a microreactor. *RSC Advances* 9(41): 23560–9, Doi: 10.1039/c9ra02648g.
- [43] Grigore ME., 2017. *Methods of Recycling , Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers*: 1–11, Doi: 10.3390/recycling2040024.
- [44] Khomein, P., Ketelaars, W., Lap, T., Liu, G., 2021. Sulfonated aromatic polymer as a future proton exchange membrane: A review of sulfonation and crosslinking methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 137: 110471, Doi: 10.1016/j.rser.2020.110471.
- [45] Lian, H., Zhao, Y., Tian, C., Xu, W., Yan, T., Song, W., et al., 2022. Innovative synthesis of polytitanium chloride by electro dialysis: Identification of Ti-based hydroxyl polymers and coagulation performance. *Journal of Water Process Engineering* 47: 102684, Doi: 10.1016/j.jwpe.2022.102684.
- [46] Luing WS., Ngadi N., Amran T., Abdullah T., 2013. Solubilisation of Low Density Polyethylene (LDPE) for Pyrolysis. *Materials Science and Engineering*, Doi: 10.13140/RG.2.1.3708.5608.
- [47] Chaukura N., Gwenzi W., Bunhu T., Ruziwa D T., Pumure I., 2016. Potential uses and value-added products derived from waste polystyrene in developing countries: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 107: 157–65, Doi: 10.1016/j.resconrec.2015.10.031.

- [48] Osemeahon, S.A., Barminas, J.T., Jang, A.L., 2012. Development of Waste Polystyrene as a binder for emulsion paint formulation I: Effect of polystyrene Concentration. *The International Journal Of Engineering And Science* 2(8): 30–35.
- [49] Ahmad, N., Ahmad, N., Maafa, I.M., Ahmed, U., Akhter, P., Shehzad, N., et al., 2020. Thermal conversion of polystyrene plastic waste to liquid fuel via ethanolsis. *Fuel* 279: 118498, Doi: 10.1016/j.fuel.2020.118498.
- [50] Amjad, U. e. S., Tajjamal, A., Ul-Hamid, A., Faisal, A., Zaidi, S.A.H., Sherin, L., et al., 2022. Catalytic cracking of polystyrene pyrolysis oil: Effect of Nb₂O₅ and NiO/Nb₂O₅ catalyst on the liquid product composition. *Waste Management* 141: 240–50, Doi: 10.1016/j.wasman.2022.02.002.
- [51] Yousif, E., Haddad, R., 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review. *SpringerPlus* 2(1), Doi: 10.1186/2193-1801-2-398.
- [52] Banerjee, S., Abdulsattar, Z.R., Agim, K., Lane, R.H., Hascakir, B., 2017. Mechanism of polymer adsorption on shale surfaces: Effect of polymer type and presence of monovalent and divalent salts. *Petroleum* 3(3): 384–90, Doi: 10.1016/j.petlm.2017.04.002.
- [53] Weber R., Gaus C., Tysklind M., Johnston P., Forter M., Hollert H., et al., 2008. Dioxin- and POP-contaminated sites - Contemporary and future relevance and challenges: Overview on background, aims and scope of the series. *Environmental Science and Pollution Research* 15(5): 363–93, Doi: 10.1007/s11356-008-0024-1.
- [54] Coughlin, J.E., Reisch, A., Markarian, M.Z., Schlenoff, J.B., 2013. Sulfonation of polystyrene: Toward the “ideal” polyelectrolyte. *Journal of Polymer Science, Part A:*

- Polymer Chemistry 51(11): 2416–24, Doi: 10.1002/pola.26627.
- [55] Cameron, G.G., 1995. Polyelectrolytes: formation, characterization and application. H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötzt, B. Philipp, Ch. Seidel and D. Stscherbina. Carl Hanser Verlag, Munich, 1994. pp. xiv + 343, price DM168.00. ISBN 1-56990-127-9. ISBN 3-446-17127-4. Polymer International 38(1): 106–106, Doi: 10.1002/pi.1995.210380118.
- [56] Cousin, F., Gummel, J., Combet, S., Boué, F., 2011. The model Lysozyme–PSSNa system for electrostatic complexation: Similarities and differences with complex coacervation. Advances in Colloid and Interface Science 167(2): 71–84, Doi: 10.1016/j.cis.2011.05.007.
- [57] Fundin, J., Brown, W., 1994. Polymer/Surfactant Interactions. Sodium Poly(styrene sulfonate) and CTAB Complex Formation. Light Scattering Measurements in Dilute Aqueous Solution. Macromolecules 27(18): 5024–31, Doi: 10.1021/ma00096a026.
- [58] Hartmann, M.H., 1998. High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers. Biopolymers from Renewable Resources, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg p. 367–411.
- [59] Hirose, E., Iwamoto, Y., Norisuye, T., 1999. Chain Stiffness and Excluded-Volume Effects in Sodium Poly(styrenesulfonate) Solutions at High Ionic Strength. Macromolecules 32(25): 8629–34, Doi: 10.1021/ma990813b.
- [60] Arunbabu, D., Sanga, Z., Seenimeera, K.M., Jana, T., 2009. Emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate: Kinetics, monomer reactivity ratios and copolymer properties. Polymer International 58(1): 88–96, Doi: 10.1002/pi.2497.
- [61] Chiefari, J., Chong, Y.K. (Bill)., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T.P.T., et al., 1998. Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain

- Transfer: The RAFT Process. *Macromolecules* 31(16): 5559–62, Doi: 10.1021/ma9804951.
- [62] Buchanan, D., Fitzgerald, L., Ketley, D., Gollop, R., Jones, J.L., Lamont, S. Saint., et al., 2005. No going back: A review of the literature on sustaining organizational change. *International Journal of Management Reviews* 7(3): 189–205, Doi: 10.1111/j.1468-2370.2005.00111.x.
- [63] Mitsukami, Y., Donovan, M.S., Lowe, A.B., McCormick, C.L., 2001. Water-Soluble Polymers. 81. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT. *Macromolecules* 34(7): 2248–56, Doi: 10.1021/ma0018087.
- [64] Carl, N., Prévost, S., Schweins, R., Huber, K., 2019. Ion-selective binding as a new trigger for micellization of block copolyelectrolytes with two anionic blocks. *Soft Matter* 15(41): 8266–71, Doi: 10.1039/C9SM01138B.
- [65] Keoshkerian, B., Georges, M.K., Boils-Boissier, D., 1995. Living Free-Radical Aqueous Polymerization. *Macromolecules* 28(18): 6381–2, Doi: 10.1021/ma00122a058.
- [66] Mulijani, S., Dahlan, K., Wulanawati, A., 2014. Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing* 2(1): 36–40, Doi: 10.7763/ijmmm.2014.v2.95.
- [67] Kim, G.Y., Salovey, R., Aklonis, J.J., 1990. Model filled polymers. *Polymer Bulletin* 23(5): 543–7, Doi: 10.1007/BF00419975.

- [68] Theodoropoulos, A.G., Tsakalos, V.T., Valkanas, G.N., 1993. Sulfone-type crosslinks in sulfonation of macronet polystyrene backbone. *Polymer* 34(18): 3905–10, Doi: 10.1016/0032-3861(93)90518-F.
- [69] Amianti, M., Botaro, V.R., 2008. Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP). *Cement and Concrete Composites* 30(1): 23–8, Doi: 10.1016/j.cemconcomp.2007.05.014.
- [70] Holboke, A.E., Pinnell, R.P., 1989. Sulfonation of polystyrene: Preparation and characterization of an ion exchange resin in the organic laboratory. *Journal of Chemical Education* 66(7): 613–4, Doi: 10.1021/ed066p613.
- [71] Kucera, F., Jancar, J., 1998. Homogeneous and heterogeneous sulfonation of polymers: A review. *Polymer Engineering & Science* 38(5): 783–92, Doi: 10.1002/pen.10244.
- [72] Vink, H., 1992. Rheology of dilute polyelectrolyte solutions. *Polymer* 33(17): 3711–6, Doi: 10.1016/0032-3861(92)90660-O.
- [73] Song, B., Tang, Q., Wu, W., Zhang, H., Cao, J., Ma, M., 2018. A Novel In-Situ Synthesis and Enhanced Photocatalytic Performance of Z-Scheme Ag/AgI/AgBr/Sulfonated Polystyrene Heterostructure Photocatalyst. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 28(3): 805–11, Doi: 10.1007/s10904-017-0747-x.
- [74] Pattanauwat, P., Tagaya, M., Kobayashi, T., 2018. Controllable nanoporous fibril-like morphology by layer-by-layer self-assembled films of bioelectronics poly(pyrrole-co-formyl pyrrole)/polystyrene sulfonate for biocompatible electrode. *Materials Research Bulletin* 99: 260–7, Doi: 10.1016/j.materresbull.2017.11.008.

- [75] Tran, A.T.K., Pham, T.T., Nguyen, Q.H., Hoang, N.T.T., Bui, D.T., Nguyen, M.T., et al., 2020. From waste disposal to valuable material: Sulfonating polystyrene waste for heavy metal removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5): 104302, Doi: 10.1016/j.jece.2020.104302.
- [76] Li, Y., Zhao, H., Jiao, M., Yang, M., 2018. Sulphonated polystyrene-b-poly(4-vinylpyridine) with nanostructures induced by phase separation as promising humidity sensitive material. *Sensors and Actuators, B: Chemical* 257: 1118–27, Doi: 10.1016/j.snb.2017.11.034.
- [77] Nasrun, R.F.B., Son, D.H., Kim, J.H., 2024. A simple approach for improving the photovoltaic efficiency of organic solar cells through polymer modification via anion exchange as the interlayer. *Organic Electronics* 126: 106995. doi: 10.1016/j.orgel.2024.106995.
- [78] De León-Condés, C.A., Roa-Morales, G., Martínez-Barrera, G., Menchaca-Campos, C., Bilyeu, B., Balderas-Hernández, P., et al., 2019. Sulfonated and gamma-irradiated waste expanded polystyrene with iron oxide nanoparticles, for removal of indigo carmine dye in textile wastewater. *Heliyon* 5(7), Doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02071.
- [79] Tang, Q., Wu, W., Zhang, H., Luo, J., Zhang, B., Guo, X., et al., 2019. In Situ Ion Exchange Synthesis of Cauliflower-like AgBr/Ag₃PO₄/Sulfonated Polystyrene Sphere Heterojunction Photocatalyst With Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 29(4): 1154–9, Doi: 10.1007/s10904-019-01078-3.

- [80] Díez-Buitrago, B., Fernández-SanArgimiro, F.J., Lorenzo, J., Briz, N., Pavlov, V., 2020. Modification of chlorosulfonated polystyrene substrates for bioanalytical applications. *Materials Science and Engineering C* 112: 110912, Doi: 10.1016/j.msec.2020.110912.
- [81] Syed, I., Ahmad, I., Niveditha, P., 2014. Formulation and evaluation of polyelectrolyte complex-based matrix tablet of Isosorbide Mononitrate. *International Journal of Pharmaceutical Investigation* 4(1): 38, Doi: 10.4103/2230-973X.127739.
- [82] Gholami, A., Golestaneh, M., Andalib, Z., 2018. A new method for determination of cocamidopropyl betaine synthesized from coconut oil through spectral shift of Eriochrome Black T. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 192: 122–7, Doi: 10.1016/j.saa.2017.11.007.
- [83] Kulkarni, A.D., Vanjari, Y.H., Sancheti, K.H., Patel, H.M., Belgamwar, V.S., Surana, S.J., et al., 2016. Polyelectrolyte complexes: mechanisms, critical experimental aspects, and applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 44(7): 1615–25, Doi: 10.3109/21691401.2015.1129624.
- [84] Salamone, J.C., Poulin, S., Watterson, A.C., Olson, A.P., 1979. Ordered polyelectrolyte complex formation from amorphous polyions. *Polymer* 20(5): 611–4, Doi: 10.1016/0032-3861(79)90175-7.
- [85] Tennouga, L., Bensalah, W., Mansri, A., 2018. Poly(N-octyl-4-vinylpyridinium bromide) copolymers in aqueous solutions: Potentiometric and thermodynamic studies. *E-Polymers* 18(6): 551–8, Doi: 10.1515/epoly-2018-0079.
- [86] Dragan, E.S., Ghiorghita, C.A., Dinu, M.V., Duceac, I.A., Coseri, S., 2023. Fabrication of

- self-antibacterial chitosan/oxidized starch polyelectrolyte complex sponges for controlled delivery of curcumin. *Food Hydrocolloids* 135: 108147, Doi: 10.1016/j.foodhyd.2022.108147.
- [87] Tan, C., Sun, Y., Yao, X., Zhu, Y., Jafari, S.M., 2023. Stabilization of anthocyanins by simultaneous encapsulation-copigmentation via protein-polysaccharide polyelectrolyte complexes. *Food Chemistry* 416: 135732, Doi: 10.1016/j.foodchem.2023.135732.
- [88] Tennouga, L., Medjahed, K., Mansri, A., Desbrières, J., 2013. Polyelectrolyte complex-surfactant interactions: Effect of neutralization degree on viscometric behaviour in aqueous solution. *Polymer Bulletin* 70(1): 97–103, Doi: 10.1007/s00289-012-0783-1.
- [89] Griffin, D.W., 2007. Atmospheric movement of microorganisms in clouds of desert dust and implications for human health. *Clinical Microbiology Reviews* 20(3): 459–77, Doi: 10.1128/CMR.00039-06.
- [90] Pasquali, R.C., Taurozzi, M.P., Bregni, C., 2008. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system. *International Journal of Pharmaceutics* 356(2): 44–51, Doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.12.034.
- [91] Sergeeva, I.P., Sobolev, V.D., Sabbatovskii, K.G., 2018. The Effect of Salt Cation Charge on Cationic Polyelectrolyte Adsorption by a Negatively Charged Surface. *Colloid Journal* 80(6): 703–9, Doi: 10.1134/S1061933X18060145.
- [92] Aricov, L., Băran, A., Stîngă, G., Simion, E.L., Gîfu, I.C., Anghel, D.-F., et al., 2017. Formation and hosting properties of polyacrylate–surfactant complexes. *Colloid and Polymer Science* 295(6): 1017–38, Doi: 10.1007/s00396-017-4102-0.

- [93] Panagopoulos, A., Haralambous, K.J., Loizidou, M., 2019. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - A review. *Science of the Total Environment* 693: 133545, Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.351.
- [94] Ferreira, E.S.B., Hulme, A.N., McNab, H., Quye, A., 2004. The natural constituents of historical textile dyes. *Chemical Society Reviews* 33(6): 329, Doi: 10.1039/b305697j.
- [95] Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A., 2020. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications* 115: 107891, Doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [96] Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., 2011. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42(1): 138–57, Doi: 10.1016/j.jtice.2010.06.006.
- [97] Vázquez-Ortega, F., Lagunes, I., Trigos, Á., 2020. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. *Dyes and Pigments* 176: 108248, Doi: 10.1016/j.dyepig.2020.108248.
- [98] Noreen, S., Bhatti, H.N., Iqbal, M., Hussain, F., Sarim, F.M., 2020. Chitosan, starch, polyaniline and polypyrrole biocomposite with sugarcane bagasse for the efficient removal of Acid Black dye. *International Journal of Biological Macromolecules* 147: 439–52, Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.257.
- [99] Belpaire, C., Reyns, T., Geeraerts, C., Van Loco, J., 2015. Toxic textile dyes accumulate in wild European eel *Anguilla anguilla*. *Chemosphere* 138: 784–91, Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.08.007.

- [100] Rehman, A., Usman, M., Bokhari, T.H., Haq, A. ul., Saeed, M., Rahman, H.M.A.U., et al., 2020. The application of cationic-nonionic mixed micellar media for enhanced solubilization of Direct Brown 2 dye. *Journal of Molecular Liquids* 301: 112408, Doi: 10.1016/j.molliq.2019.112408.
- [101] Sharma, B., Dangi, A.K., Shukla, P., 2018. Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. *Journal of Environmental Management* 210: 10–22, Doi: 10.1016/j.jenvman.2017.12.075.
- [102] Khan, S., Malik, A., 2018. Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. *Environmental Science and Pollution Research* 25(5): 4446–58, Doi: 10.1007/s11356-017-0783-7.
- [103] Vikrant, K., Giri, B.S., Raza, N., Roy, K., Kim, K.-H., Rai, B.N., et al., 2018. Recent advancements in bioremediation of dye: Current status and challenges. *Bioresource Technology* 253: 355–67, Doi: 10.1016/j.biortech.2018.01.029.
- [104] Ito, T., Adachi, Y., Yamanashi, Y., Shimada, Y., 2016. Long-term natural remediation process in textile dye-polluted river sediment driven by bacterial community changes. *Water Research* 100: 458–65, Doi: 10.1016/j.watres.2016.05.050.
- [105] Copaciu, F., Opriş, O., Coman, V., Ristoiu, D., Niinemets, Ü., Copolovici, L., 2013. Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles, Carotenoids and Physiology in Wheat (*Triticum aestivum*). *Water, Air, & Soil Pollution* 224(3): 1478, Doi: 10.1007/s11270-013-1478-4.
- [106] Sivarajasekar, N., Baskar, R., 2014. Adsorption of basic red 9 on activated waste

Gossypium hirsutum seeds: Process modeling, analysis and optimization using statistical design. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20(5): 2699–709, Doi: 10.1016/j.jiec.2013.10.058.

TECHNIQUES



EXPERIMENTALES

Introduction

Cette section du travail est consacrée à l'illustration des produits employés dans la synthèse ainsi qu'aux méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les différents polymères préparés et modifiés en termes de propriétés spectrales, thermiques et photochimiques. Afin d'éliminer les métaux lourds et les colorants industriels des eaux usées, nous présentons également les méthodes utilisées pour appliquer les copolymères dans ce domaine.

I. Les produits utilisés

- Déchets de polystyrène expansé récupérés à partir des emballages d'appareils ménagers (PSE) (il subit un traitement de lavage à l'eau distillée 3 fois et un séchage à 70°C)
- Acide sulfurique H_2SO_4 , 97%, Fluka, Allemagne
- Anhydride acétique $(CH_3CO)_2O$, 98% Sigma-Aldrich, USA
- Sulfate d'argent Ag_2SO_4 , 99%, Biochem, USA
- Dichlorométhane CH_2Cl_2 , 99%, Biochem, USA
- Cocamidopropyl betaine ($C_{19}H_{38}N_2O_3$) de solution aqueuse et un $pH= 4.2$, Biochem, France.

II. Le calcul de pH_{PZC}

La méthode d'équilibre par lots a été utilisée pour déterminer le point de charge zéro (pH_{PZC})[1]: 30 ml de solutions de NaCl 0,01 M ont été ajustées à un pH compris entre 2 et 12 à l'aide de solutions de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). Chaque solution a ensuite été traitée avec 0,1 g d'adsorbant. Enfin, les suspensions ont été agitées à température ambiante pendant 24 heures

pour déterminer le pH final des solutions (pH_f). Le point initial de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé en traçant ($\text{pH}_i - \text{pH}_f$) en fonction du pH (pH_i).

III. Les appareils utilisés

III.1. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible)

Appareillage

Un spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120 a été utilisé pour enregistrer les spectres d'absorption UV-Visible en utilisant des cuvettes de quartz et une distance optique de 1 cm.



Figure II.1 : Spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120

III.2. Viscosimétrie

Appareillage

Un Ubbelohde viscosimètre capillaire thermostaté à 25°C (Fig.II.2) a été utilisé pour déterminer le temps d'écoulement des solutions pour les mesures viscosimétriques, puis, à l'aide de la relation de Mark-Houwink [2], on a calculé les masses viscosimétriques [2].



Figure II.2 : Un Ubbelohde viscosimètre à capillaire

III.3. Spectroscopie infra- rouge à transformée de fourrier (IFTR)

Appareillage

A l'aide d'un CARY 600 spectrophotomètre (Fig. II.3) au niveau de notre laboratoire, la caractérisation IFTR des différents échantillons a été enregistrée à l'état solide (pastille en KBr).



Figure II.3 : Spectrophotomètre CARY 600

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Appareillage

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi TM-1000) a été utilisée pour prendre des images des échantillons.



Figure II. 4 : La microscopie électronique à balayage Hitachi TM-1000

III.5. Potentiométrie

Appareillage

Des analyses potentiométriques ont été réalisées à partir d'un pH-mètre Ohaus -Starter 2C et d'une électrode Ohaus -SC210 (Fig. II.6) avec une électrode en verre combinée.



Figure II. 5: pH-mètre Ohaus -Starter 2C, Electrode Ohaus -SC210

III.6. Conductimétrie

Appareillage

Les mesures de la conductivité de la solution des copolymères ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab)



Figure II. 6 : Conductimètre CDM 210

III.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Appareillage

L'appareil TA-Q600 a été utilisé pour la caractérisation thermogravimétrique des copolymères



Figure II. 7 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG

III.8. Diffractométrie de rayons X (DRX)

Appareillage

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées à l'aide d'un Rikaguultima IV (BD64000266-01) et d'une liste de sélection de Pb CBO. Le diffractomètre fonctionne à 40 mA et 40 kV, d'une cathode en cuivre avec un balayage de 2θ de pas de 0.1 entre 5° et 70° et une vitesse de $10^\circ/\text{min}$.



Figure II.8 : Rikaguultima IV

III.9. Rhéomètre

Appareillage

Dans notre travail le Rhéomètre est utilisé pour étudier la viscosité dynamique η_{dyn} du polymère en fonction de C_{CAPB} (la concentration du surfactant), nous avons utilisé un rhéomètre programmable Brookfield MODEL DV -III+



Figure II. 9: Rhéomètre programmable Brookfield MODEL DV -III+

Références

- [1] Snik, A., Jioui, I., Larzek, M., Assabbane, A., Zahouily, M., 2022. Cationic Dye Removal (Methylene Blue) from Aqueous Solution Using the Ecologically Friendly Alginate/Hydroxyapatite/Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel Beads. *Water, Air, and Soil Pollution* 233(8), Doi: 10.1007/s11270-022-05747-x.
- [2] M.El Amine, Z., Lahcene, T., Brahim, B., Kouider, M., 2023. Methods of Recycling Expanded Polystyrene Waste: Synthesis and Characterization. *Physical Chemistry Research* 11(4): 943–51, Doi: 10.22036/pcr.2023.365735.2220.

RESULTATS



ET DISCUSSION

I. Introduction

Ces dernières années ont été marquées par un regain d'intérêt scientifique, commercial et industriel pour les polymères. Les matériaux polymères naturels et synthétiques offrent un certain nombre de caractéristiques très avantageuses pour diverses applications (thermiques, optiques, etc). Du monde réel, la synthèse des polymères par différentes méthodes est créée pour répondre aux besoins des applications [1].

Le polystyrène expansé est fréquemment utilisé dans la civilisation moderne parce qu'il est pratique, confortable et abordable. Comme le polystyrène a une durée de vie limitée et qu'il est de plus en plus utilisé, une quantité importante de déchets est produite chaque année, dont 79 % sont mis en décharge, 12 % sont brûlés et 9 % sont recyclés [2]. Outre la prévention de la pollution de l'environnement, le recyclage de ce type de matériaux en tant que matériaux d'échange d'ions limite également la capacité d'utilisation des ressources naturelles.

Ce chapitre explique comment les copolymères de poly (styrène sulfonate) peuvent être obtenus à partir des déchets de polystyrène expansé et comment les caractériser à l'aide de diverses méthodes, notamment la thermogravimétrie, la diffractométrie des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge (IFTR), la viscosimétrie et la conductimétrie.

II. La modification du polystyrène expansé

II.1. La 1ère méthode

La modification a été effectuée dans un ballon à la température d'ébullition du solvant lorsque le PSE (5 g) a été dissous dans le dichlorométhane, avec une agitation de 15 minutes, puis de l'acide

sulfurique (H_2SO_4) (3 mL) a été ajouté comme agent sulfonant [3] (Fig. III. 1). La réaction a été chauffée à une température de 40°C et terminée à différents temps de synthèse (Tableau 2). Ensuite, le copolymère obtenu a été précipité et lavé à l'eau distillée. Le produit a ensuite été séché sous vide à 60°C et stocké dans un dessiccateur.

II.2. La 2-ème méthode

La procédure de sulfonation est conforme à celle décrite par Holbook et al [4]. Elle est bien représentée schématiquement dans la Fig. III. 1. Elle est brièvement décrite comme suit : dans un erlenmeyer, une quantité de 5 g de polystyrène expansé a été dissoute dans 20 mL d'acide sulfurique, puis 0.02 g de sulfate d'argent a été ajouté comme réactif de synthèse. La réaction a été chauffée à 90°C à différents temps de synthèse, puis précipitée dans de l'acide sulfurique dilué, lavée avec de l'eau distillée et séchée à l'étuve.

II.3. La 3-ème méthode

Le PSE (5 g) est dissous dans le dichlorométhane dans un ballon sous agitation magnétique. La solution de sulfate d'acétylène (le mélange contient de l'anhydride acétique et du dichlorométhane) est refroidie dans un bain de glace (4°C) [5]. Ensuite, du H_2SO_4 (3 mL) a été lentement ajouté à la solution. Cette dernière est maintenue sous agitation pendant 10 minutes puis ajoutée lentement, goutte à goutte. Le mélange entier est chauffé dans un bain thermostaté jusqu'à la température de reflux du solvant (environ 40°C) (Fig. III. 1). Après le temps spécifié dans le tableau 2, le processus a été arrêté.

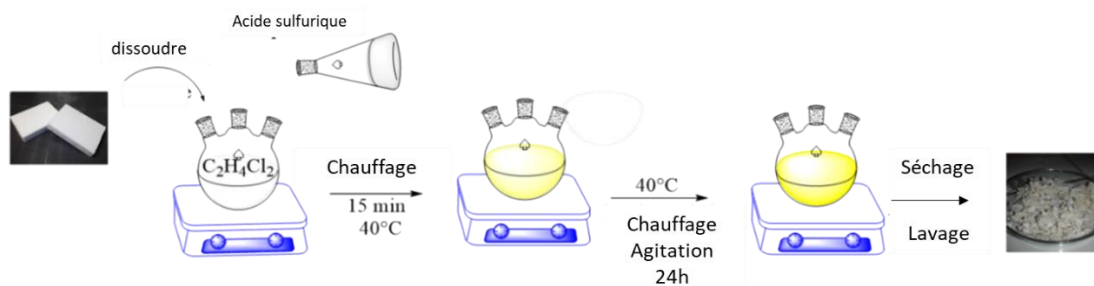
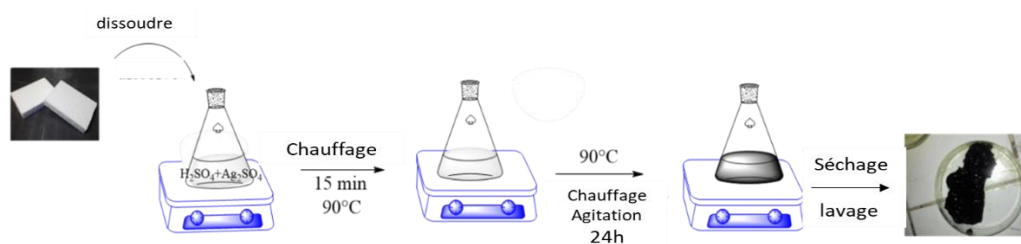
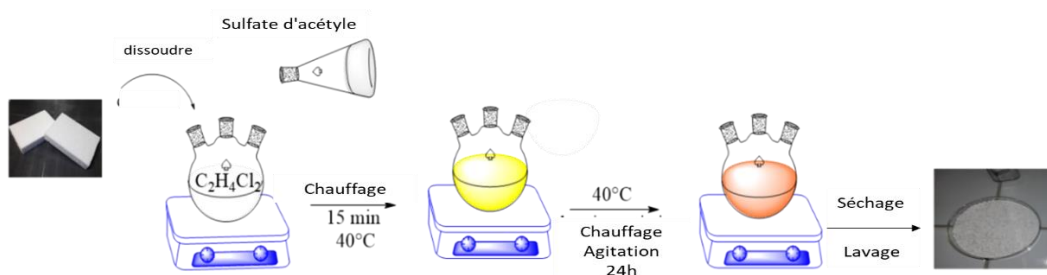
1^{er} Méthode2^{eme} Méthode3^{eme} Méthode

Figure III.1 : Les trois méthodes de la modification du polystyrène expansé

Dans cette thèse, les copolymères sont notés [numéro de méthode/ PS-S /heure] sachant que PS-S est le polystyrène sulfoné, numéro de méthode entre 01 et 03, et pour l'heure entre 2h et 72h.

Le degré de sulfonation (DS) a été identifié comme la proportion molaire d'unités de styrène sulfonées. Le DS a été déterminé par titrage : 0.4 g de polystyrène sulfoné ont été dissous dans l'un des deux solvants (eau ou dichlorométhane). Le changement du degré de sulfonation du PS-S résulte d'un changement de couleur du solvant. Le mélange a été titré par le point final de la phénolphaléine en utilisant de l'hydroxyde de sodium.

Nous appliquons la loi suivante [5] :

$$DS = \frac{[0.104M(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})]}{[W - 0,081M(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})]} * 100 \quad (1)$$

Où M et V : sont respectivement la molarité et le volume ajouté de NaOH ; W : la masse de l'échantillon ; 81 et 104 (g/mol) : la masse molaire répétée de l'unité PS et du groupe sulfonique, respectivement.

L'étude de solubilité a été réalisée en utilisant 0.1 g de PS-S dans 5 mL de différents solvants. Lorsque le PS-S a été ajouté, le mélange a été agité magnétiquement pendant 25 min.

III. Caractérisation du polystyrène sulfoné

III.1. Taux de changement et solubilité

Tableau 2 : Présente la solubilité et le degré de sulfonation des échantillons.

Méthodes	Échantillons	Temps	DS	Taux de conversion	Solubilité		
					Eau	Chloroforme	Ethanol

01	01/PS-S/2h	2h	5%	42%		X	X
	01/PS-S/4h	4h	7%	46%		X	X
	01/PS-S/6h	6h	16%	50%		X	X
	01/PS-S/12h	12h	21%	42%		X	X
	01/PS-S/24h	24h	25%	49%		X	X
02	02/PS-S/1h	1h	23%	74%		X	X
	02/PS-S/2h	2h	40%	71%	X		
	02/PS-S/4h	4h	42%	70%	X		
	02/PS-S/6h	6h	53%	76%	X		
	02/PS-S/12h	12h	59%	76%	X		
	02/PS-S/24h	24h	66%	77%	X		
03	03/PS-S/2h	2h	10%	45%		X	X
	03/PS-S/4h	4h	13%	46%		X	X
	03/PS-S/6h	6h	20%	51%		X	X
	03/PS-S/12h	12h	46%	53%	X		
	03/PS-S/24h	24h	69%	53%	X		
	03/PS-S/48h	48h	70%	62%	X		
	03/PS-S/72h	72h	71%	66%	X		

X : Soluble dans le solvant, et Le taux de conversion représente la fraction d'un réactif qui réagit lors d'une réaction chimique.

La solubilité du polymère sulfoné a été utilisée pour évaluer si les produits de la réaction avaient différents degrés de sulfonation, et on constate que tous les échantillons de la première méthode sont solubles dans le chloroforme et l'éthanol et ne sont pas solubles dans l'eau. Mais c'est le contraire pour la deuxième méthode (tous les produits sont solubles dans l'eau et insolubles dans

le chloroforme et l'éthanol). Mais pour la 3ème méthode, la solubilité est différente où dans les 3 premiers cas le produit est soluble dans le chloroforme et l'éthanol et insoluble dans l'eau et l'inverse pour les 2 derniers cas (insoluble dans le chloroforme et l'éthanol et soluble dans l'eau). On en déduit que le degré de sulfonation est différent pour les échantillons et d'après le tableau 2, on confirme ce résultat et l'augmentation du taux de modification (DS) qui se traduit par une très grande solubilité dans l'eau grâce aux charges que porte ce polymère et ce résultat est également accordé par Andrade et al [6].

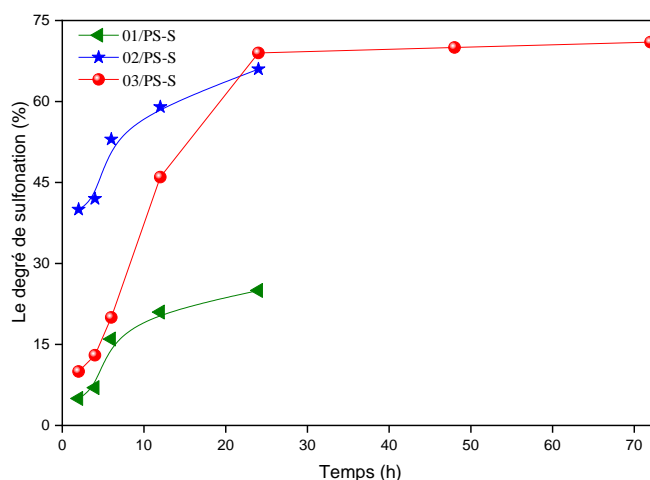


Figure III. 2 : Variation du taux de sulfonation en fonction du temps

La figure III. 2 représente le temps de chaque test et son degré de sulfonation. On observe que le degré de sulfonation augmente avec le temps et par conséquent la couleur de la réaction devient très foncée (Fig. III.1). La valeur maximale obtenue est de 25% pour la 1ère méthode, 66% pour la 2ème et 71% pour la 3ème méthode. La Figure III. 3a représente le mécanisme réactionnel de la modification avec H_2SO_4 seul dans la première méthode, avec la présence de sulfate d'argent dans la deuxième méthode et d'acétylsulfate dans la troisième méthode. Cependant, ces réactifs

(Ag_2SO_4 et $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ favorisent l'insertion des groupes sulfonates dans la chaîne du polystyrène jusqu'à ce que la majorité des cycles aromatiques soient modifiés et pour éviter l'apparition de liaisons S-S qui bloquent la modification (Fig. III.3b), comme cela s'est produit dans la 1ère méthode qui nous a donné un faible taux de modification pour le 01/PS-S/24h.

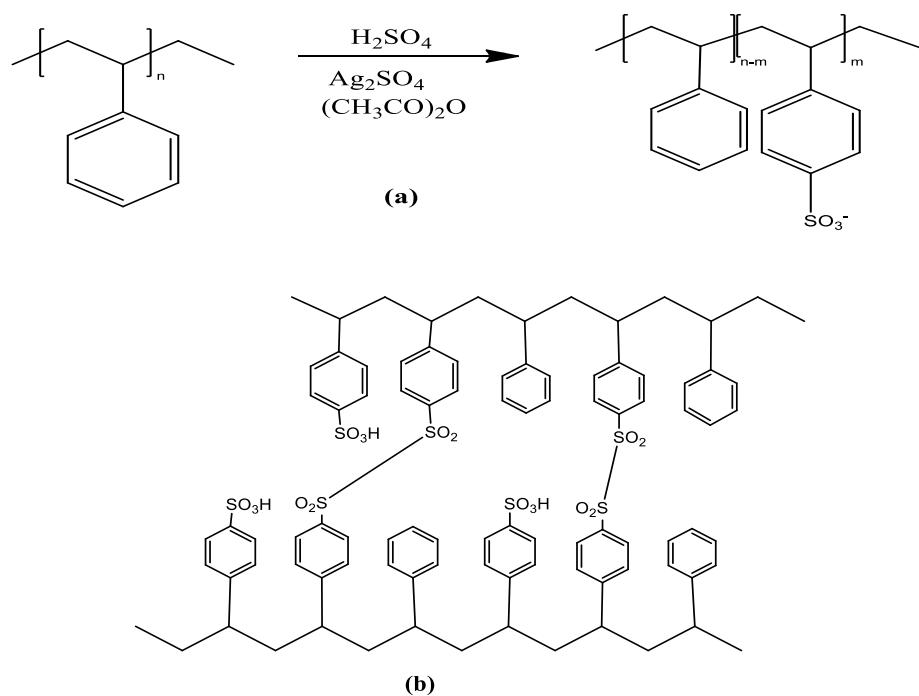


Figure III. 3 : (a) Réaction globale de la modification du polystyrène expansé et (b) Structure proposée du 01/PS-S/24h

III.2. Masse viscosimétrique

La masse moyenne viscosimétrique a été calculée (Tableau 3) sur la base de la relation de Mark-Howink [4]. Comme la viscosité réduite augmente avec la diminution de la concentration en polymère en absence de sel, nous avons observé une variation linéaire de la viscosité réduite en

fonction de la concentration en présence de sel. Ceci est dû au fait que la chaîne du polymère est extrêmement étirée en raison de la répulsion électrostatique [7]. En outre, le polymère présente des caractéristiques de polyélectrolyte.

Tableau 3 : les masses viscosimétrique des échantillons

Echantillons	Masse Viscosimétriques (g/mol)
03/PS-S/24h	153695
02/PS-S/24h	319695
03/PS-S/12h	134540
02/PS-S/12h	25148

III.3. Caractérisation par IFTR

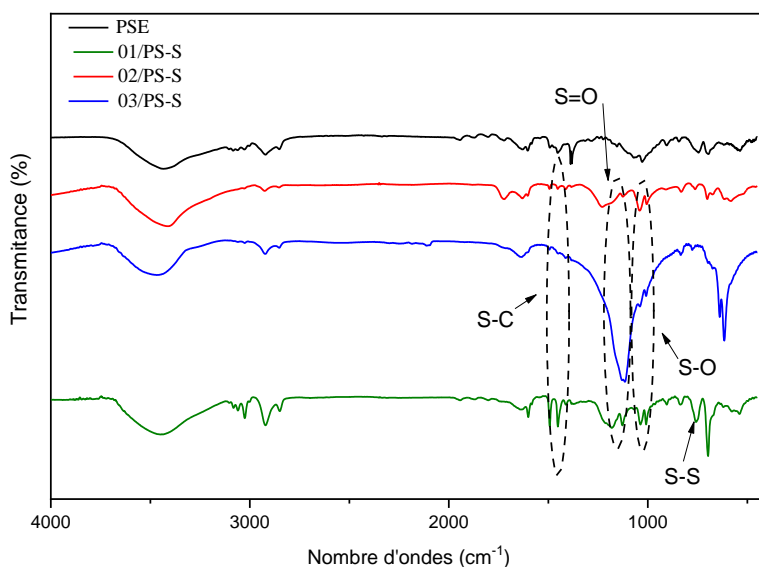


Figure III. 4 : Spectres infrarouges de PSE, 01/PS-S/24, 02/PS-S/24h et du 03/PS-S/24h

Les trois méthodes ont été sulfonées avec succès (Tableau 4). L'examen IFTR du PS-S (Fig. III.4) a révélé l'apparition des bandes pour S-O qui n'ont pas été trouvées dans les spectres des déchets de polystyrène. La présence d'une bande S-O de vibration d'étirement symétrique à 1050 cm^{-1} et de vibration d'étirement antisymétrique S=O à 1180 cm^{-1} [6] suggère l'existence de groupes de trioxyde de soufre liés dans chaque échantillon. La bande liée au benzène para-substitué (840 cm^{-1}) confirme la substitution du cycle aromatique. L'existence du pic S-S dans le polymère 01/PS-S/24 confirme la proposition de l'existence de ponts soufre.

Tableau 4 : les bandes caractéristiques du PS-S

Les bandes caractéristiques	01/PS-S/24h	02/PS-S/24h	03/PS-S/24h
S-O	1051 cm^{-1}	1049 cm^{-1}	1050 cm^{-1}
S=O	1180 cm^{-1}	1181 cm^{-1}	1180 cm^{-1}
Benzène para-substitué	841 cm^{-1}	840 cm^{-1}	840 cm^{-1}
S-C	1457 cm^{-1}	1453 cm^{-1}	1450 cm^{-1}
S-S	772 cm^{-1}	-	-

III.4. Propriétés thermiques

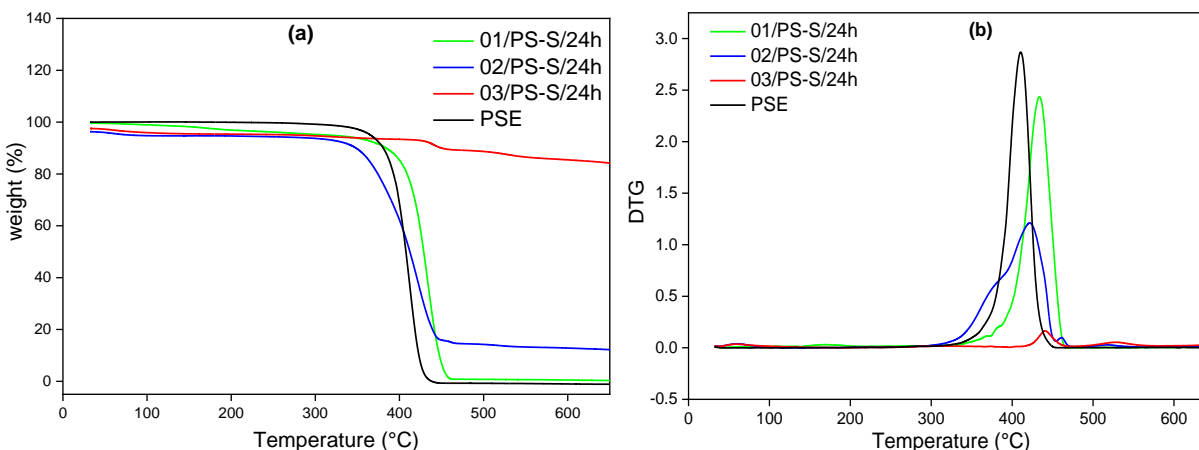


Figure III. 5 : (a) Courbes thermogravimétriques et (b) courbes DTG des échantillons PSE, 01/PS-S/24h, 02/PS-S/24h, et 03/PS-S/24h.

La stabilité thermique de tous les échantillons a été examinée par ATG. Cette étude indique qu'une augmentation de la stabilité thermique est observée pour les polystyrènes sulfonés en fonction de la concentration des groupes sulfoniques, par rapport au PSE (Fig. III.5a), avec un début de perte de poids à 400°C, et pour le PS montre un processus de perte de poids avec son début à environ 350°C. Dans la Fig. III.5b, le processus de dégradation en une étape pour le PS-SO₃H, avec la température de dégradation est mieux visualisé, dans la plage de 400, 433, 422 et 444°C pour le PSE, le 01/PS-S/24h, le 02/PS-S/24h, et le 03/PS-S/24h successivement.

III.5. Caractérisation par DRX

La Figure III.6 représente les résultats obtenus par diffraction des rayons X pour différents échantillons, montrant que le PSE et le PS-S sont essentiellement amorphes. Le diagramme DRX du PS présente de larges bandes entre les pics caractéristiques du polystyrène, $2\theta = 15-20.44^\circ$ [4].

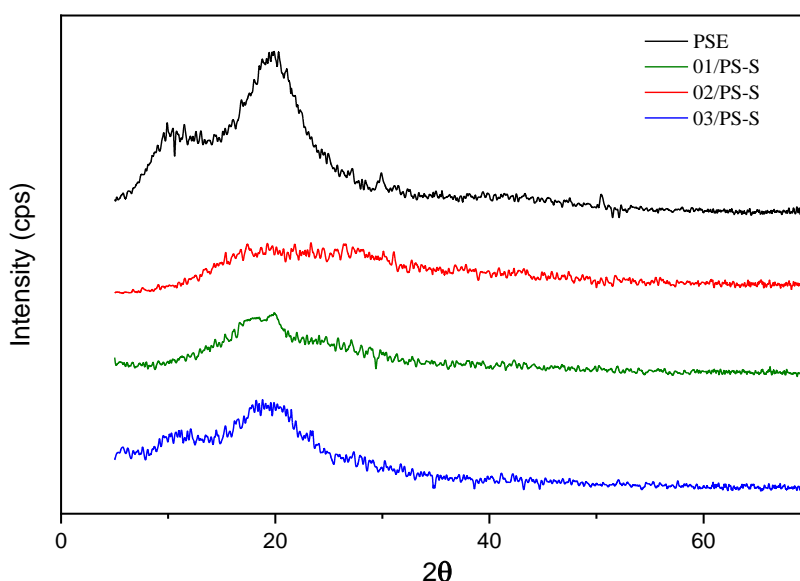


Figure III.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X de PSE, du 01/PS-S/24h, 02/PS-S /24h, du 03/PS-S /24h.

IV. Conclusion

La sulfonation de déchets de polystyrène expansé par trois méthodes et différents degrés de sulfonation a été étudiée. La structure et la composition des copolymères obtenus 01/PS-S, 02/PS-S et 03/PS-S ont été caractérisées par spectrométrie IFTR, analyse thermogravimétrique (ATG) et diffraction des rayons X (DRX). La spectrométrie IFTR montre les bandes caractéristiques du trioxyde de soufre, ce qui confirme la modification. En effet, les résultats de la thermogravimétrie indiquent une stabilité thermique élevée des copolymères obtenus par rapport au matériau de

départ. Les masses moléculaires ont été obtenues par viscosité, et un comportement de polyélectrolyte a été observé.

En outre, le degré élevé de sulfonation calculé de nos copolymères a été trouvé égal à 25 %, 66 % et 71 % respectivement en raison des différents réactifs modificateurs ajoutés. Le temps de réaction a également été le paramètre qui a affecté la quantité finale de groupes sulfonates qui ont été effectivement liés à la chaîne de polystyrène. En outre, d'autres propriétés telles que la solubilité et la stabilité thermique ont été observées.

Références

- [1] Liu, D., Liu, J., Zhou, D., Wang, H., Zhu, Z., 2012. Synthesis and Spectral Properties of Polymeric Dye from Waste Plastic 537: 1520–4, Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.1520.
- [2] Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* 3(7), Doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [3] Mulijani, S., Dahlan, K., Wulanawati, A., 2014. Sulfonated Polystyrene Copolymer: Synthesis, Characterization and Its Application of Membrane for Direct Methanol Fuel Cell (DMFC). *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing* 2(1): 36–40, Doi: 10.7763/ijmmm.2014.v2.95.
- [4] M.El Amine, Z., Lahcene, T., Brahim, B., Kouider, M., 2023. Methods of Recycling Expanded Polystyrene Waste: Synthesis and Characterization. *Physical Chemistry Research* 11(4): 943–51, Doi: 10.22036/pcr.2023.365735.2220.
- [5] Merchan-arenas, D.R., Murcia-patiño, A.F., Cortés-castillo, L.E., 2017. Sulfonation of Expanded Polystyrene Post Consumption , Structural Analysis and Its Application in Chemical Enhanced Oil Recovery 57: 631–6, Doi: 10.3303/CET1757106.
- [6] Andrade, B.T.N.C., Bezerra, A.C.D.S., Calado, C.R., 2019. Adding value to polystyrene waste by chemically transforming it into sulfonated polystyrene. *Revista Materia* 24(3), Doi: 10.1590/s1517-707620190003.0732.

- [7] Tennouga, L., Medjahed, K., Mansri, A., Desbrières, J., 2013. Polyelectrolyte complex-surfactant interactions: Effect of neutralization degree on viscometric behaviour in aqueous solution. *Polymer Bulletin* 70(1): 97–103, Doi: 10.1007/s00289-012-0783-1.

I. Introduction

Les systèmes polymères-surfactant mixtes ont de vastes applications, allant des détergents, peintures, produits pharmaceutiques et cosmétiques aux biotechnologies. Un examen de l'association polymère-surfactant sous-jacente en vrac est présenté. Alors que les agents de surface ioniques se lient largement aux polymères, les non ioniques ne le font que si le polymère a une polarité inférieure et peut interagir par des interactions hydrophobes [1]. Les polymères solubles dans l'eau, qui possèdent des groupes hydrophobes, forment des liaisons physiques croisées et peuvent donc être utilisés comme épaississants. Le comportement rhéologique est fortement influencé par divers solutés ; les surfactants ont des effets particulièrement marqués et peuvent entraîner à la fois une diminution et une augmentation de la viscosité. Lorsque les interactions polymère-tensioactif sont particulièrement fortes, une séparation de phase associative peut se produire, comme dans le cas où il y a une attraction électrostatique ainsi qu'une attraction hydrophobe.

Dans cette partie, des études de conductivité et de viscosité ont été réalisées pour des mélanges homogènes avec différentes concentrations et différents degrés de modifications de PS-S (03/PS-S /24h, 03/PS-S /48h, et 03/PS-S /72h) et de surfactant (CAPB). Enfin, nous nous sommes attachés à déterminer la concentration critique d'agrégation (CAC) et la concentration de saturation (C2) à différentes valeurs de pH. Celles-ci témoignent de la création du complexe PS-S-CAPB et de la présence d'interactions hydrophobes-hydrophiles.

II. Cocamidopropyl bétaine (CAPB)

II.1. Définition

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

La cocamidopropylbétaine (CAPB) (Fig. III.7) est un surfactant zwitterionique avec deux charges (positives et négatives) dans le groupe de tête qui est principalement utilisé comme ingrédient cosmétique détergent en raison de sa valeur exceptionnelle en tant qu'antistatique et spécialiste du moulage des cheveux [2], spécialiste du moulage de la peau. En outre, quelques spécialistes peuvent utiliser les propriétés du CAPB à des fins spécifiques, par exemple pour abrégé l'interaction d'ajustement de la boue initiée par les déchets [2]. Le CAPB fait partie de la famille des amido propyl bétaines [3]. Il est obtenu à partir de diméthylaminopropylamine et d'huile de coco [3]. Le CAPB se présente généralement sous la forme d'un liquide raisonnable, jaune clair, dissoluble dans l'eau [3], dont ces propriétés sont :

- Le CAPB est généralement considéré comme facilement biodégradable.
- Il est généralement considéré comme un tensioactif doux et moins irritant que certains autres types de tensioactifs.
- Capacité à éliminer les impuretés sans être trop agressif pour la peau.

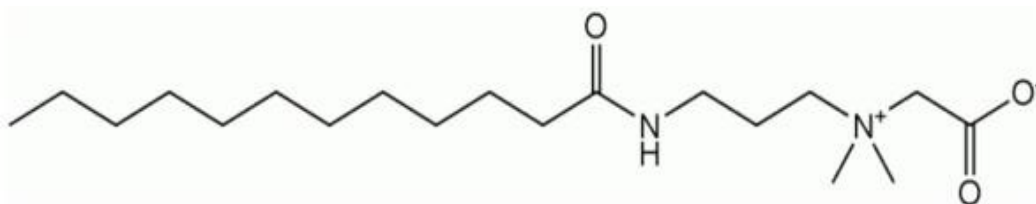


Figure III. 7 : Structure moléculaire de la Cocamidopropylbétaine (CAPB)

II.2. Détermination de la concentration critique micellaire (CMC) et du point isoélectrique

La variation de conductivité des agents de surface est prise en compte en fonction de leur concentration, comme le montre la Fig. III.8a. Dans cette figure, on constate les ruptures de la

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

conductivité en fonction de l'évolution des dosages des agents de surface. Ces ruptures sont désignées vers le début du développement des micelles. De plus, elles ne sont pas fixées par le point de croisement des deux obliques de chaque courbe. L'inclinaison pour $C < CMC$ est plus importante que celle pour $C > CMC$. On peut comprendre ainsi qu'au-delà de la CMC, des contre-ions d'accumulation sont encadrés sur les micelles [4], entraînant une réduction du nombre de transporteurs de charge. Par la suite, la conductivité diminue par rapport au premier régime [5], avec $C_{CMC(CAPB)} = 0.803 \times 10^{-3}$ g/mL, un résultat presque identique à celui trouvé par [6-8], et le même résultat trouvé par la méthode de la viscosité (Fig. III.8a).

Le pH affecte la charge que le CAPB acquiert par la protonation de ses groupes amine et carboxyle. Le degré de protonation (α) est représenté en fonction du pH dans la Fig. III.8b. La relation suivante est utilisée pour déterminer le degré de protonation dérivé de l'état d'électroneutralité du CAPB dans la gamme de pH étudiée (2-12) [7] :

$$\alpha = \frac{[CAPB]^+}{[CAPB]} \quad (1)$$

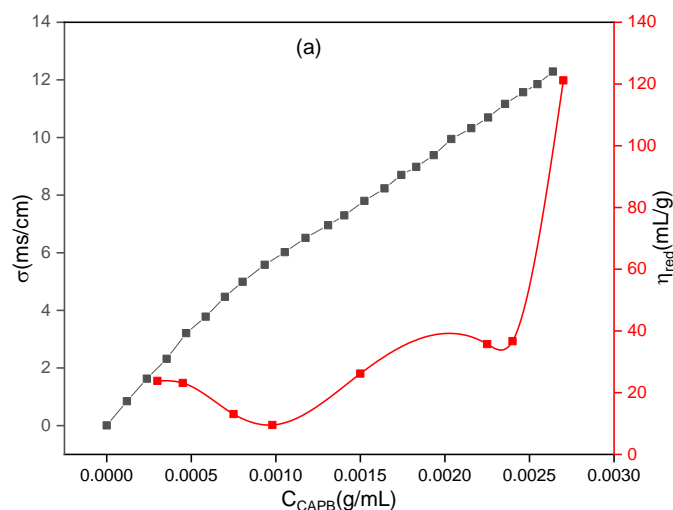
Dans toute la gamme des pH neutres et acides, le CAPB présente une densité de charge significative ; dans l'eau, elle est d'environ 0.006 à pH = 6.2, passe à 0.02 à pH = 11 et augmente à 0.05 à pH = 2.5 (toutes les expériences et interactions avec le polymère sont réalisées à pH = 4.2 comme pH de départ du tensioactif, et les changements de pH sont effectués dans le polymère).

Comme l'atome d'azote est protoné et que l'acide carboxylique n'est pas ionisé, la molécule de CAPB se comporte comme un agent tensioactif cationique dans un environnement acide [8]. À des valeurs de pH intermédiaires, la force des charges positives et négatives est égale et la molécule

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

possède à la fois une charge positive et une charge négative. La charge du CAPB était essentielle pour produire des micelles mixtes avec un tensioactif ionique. Par conséquent, le point isoélectrique (pI) de la solution aqueuse de CAPB à 2 % (p/v) est estimé à l'aide de la courbe pH_{PZC} (Fig. III.7b). À un pH proche de 4.78, la courbe atteint le pI de la solution de CAPB. Cela confirme les résultats du degré de protonation. Par conséquent, un environnement quelque peu fortement acide ($\text{pH} = 4.78$) contient la forme cationique de l'agent de surface. Les valeurs de pH_{PZC} chutent dans la plage de pH comprise entre 4.78 et 8.5, ce qui démontre la présence des formes cationique et zwitterionique du CAPB. Seule la forme zwitterionique du CAPB semble être basée sur la valeur pH_{PZC} constante à des niveaux de pH plus élevés



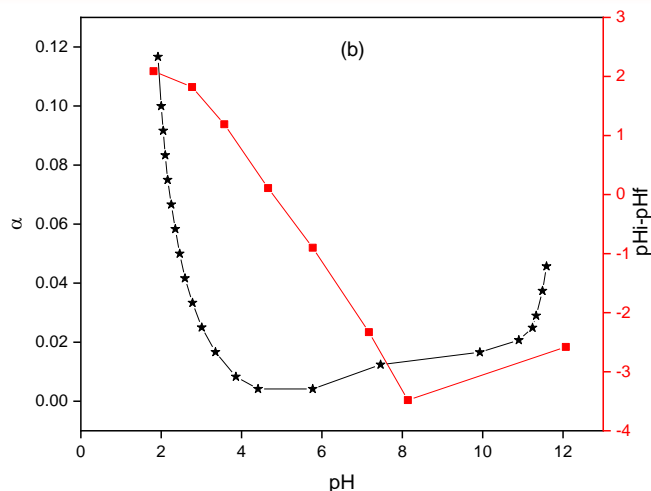


Figure III.8 : (a) Variation de la conductivité et de la viscosité réduite du tensioactif (CAPB) avec sa concentration et (b) Degré de protonation et point isoélectrique du CAPB.

III. Impact de la concentration en CAPB sur le comportement du mélange PS-S-CAPB

À de faibles niveaux de tensioactifs, les valeurs de viscosité sont souvent proches de la solution de polymère seule, ce qui démontre que le polymère régule le comportement du système. En fonction de la teneur en CAPB, la viscosité réduite du mélange 03/PS-S/24h -CAPB est illustrée à la Fig. III.9a avec $\text{pH}_{03/\text{PS-S}/24\text{h}} = 2$. Les graphiques commencent à diminuer à de faibles doses de CAPB et atteignent leur niveau le plus bas à 0.05%. Cette évolution rapide est due à la forte interaction entre le tensioactif et le 03/PS-S/24h (interactions hydrophobes et interactions électrostatiques). Les études de viscosité dynamique, dont les résultats sont présentés dans la Fig. III.9b, confirment également l'existence d'une interaction robuste et coopérative entre le tensioactif et le polymère, et nous observons les mêmes comportements pour 03/PS-S/48h et 03/PS-S/72h. En raison de l'attraction hydrophobe, la viscosité est presque constante pour toutes les combinaisons avec de faibles concentrations d'agents de surface. La viscosité diminue lorsque davantage d'agents de

Partie 2

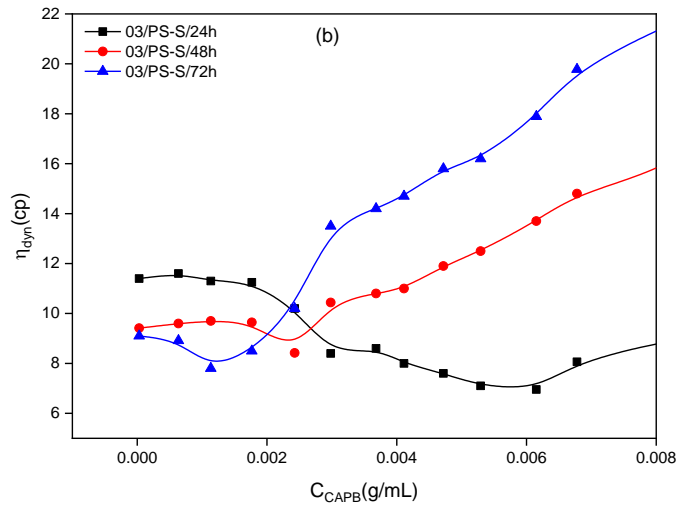
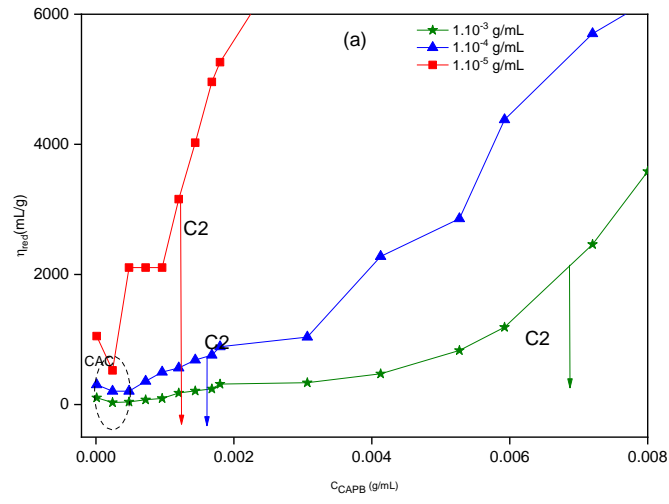
Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

surface sont ajoutés au mélange, et l'attraction électrostatique prend le contrôle. Cela pourrait également résulter de l'interaction entre l'agent de surface et le polymère.

De même, la viscosité du système augmente beaucoup plus progressivement avec la concentration en agents de surface. Les valeurs de viscosité pour tous les autres systèmes sont égales à celles de la solution d'agent de surface, ce qui confirme l'idée que des micelles libres se forment à ces concentrations plus élevées d'agent de surface, réduisant ainsi les interactions électrostatiques possibles car le processus de solubilisation du groupe styrène, qui sont des groupes très hydrophobes à la surface de la micelle, est favorisé car sa solubilité dans l'eau est réduite en raison de la présence de l'électrolyte). Ce minimum est traité en augmentant la viscosité en augmentant la concentration de CAPB. C'est là que la pente de la viscosité réduite s'arrête initialement. Il s'agit de la concentration CAC (à CAC, une grande partie de la charge du PS-S est couplée à la charge de l'agent de surface en raison des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du CAPB). Le long de la chaîne PS-S, l'agent tensioactif et le polymère forment des micelles. À $\text{pH} = 5.2$, l'ajout de CAPB aux solutions de PS-S diminue également la viscosité du système, mais dans une moindre mesure qu'à $\text{pH} = 2$ (Fig. III.9c et Fig. III.9d). À faible concentration de CAPB, le polymère contrôle également la viscosité. Au fur et à mesure que la teneur en tensioactifs augmente, elle diminue légèrement en raison de l'attraction hydrophobe. Cela se produit jusqu'à ce que la CMC soit atteinte et que l'agent de surface préfère s'auto-agréger et former des cellules libres, de sorte que la viscosité augmente avec leur nombre, et nous observons les mêmes résultats pour $\text{pH} = 9$.

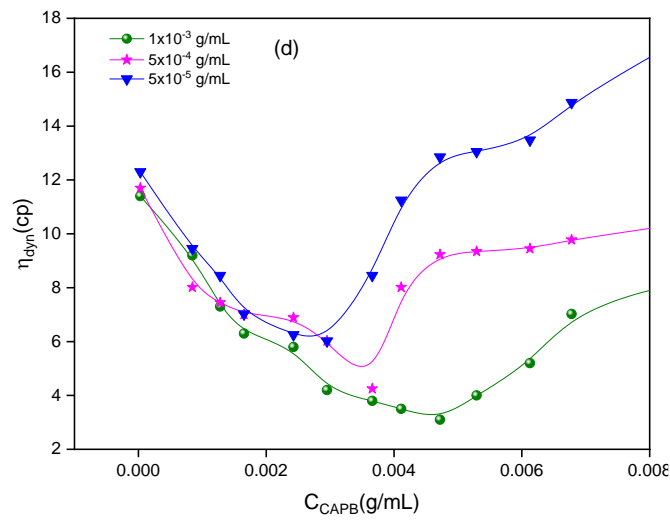
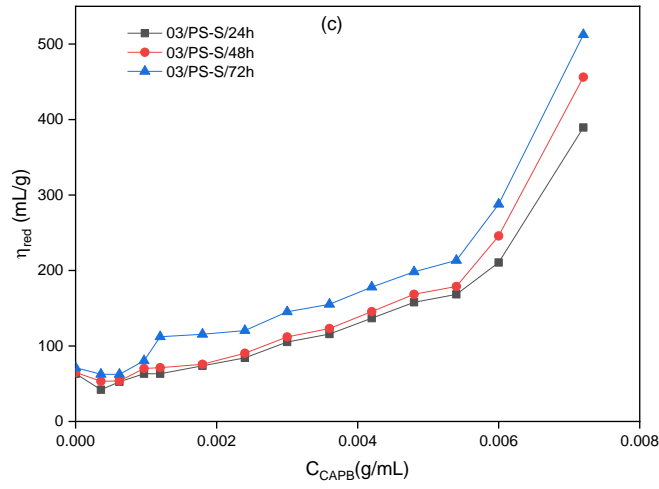
Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB



Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB



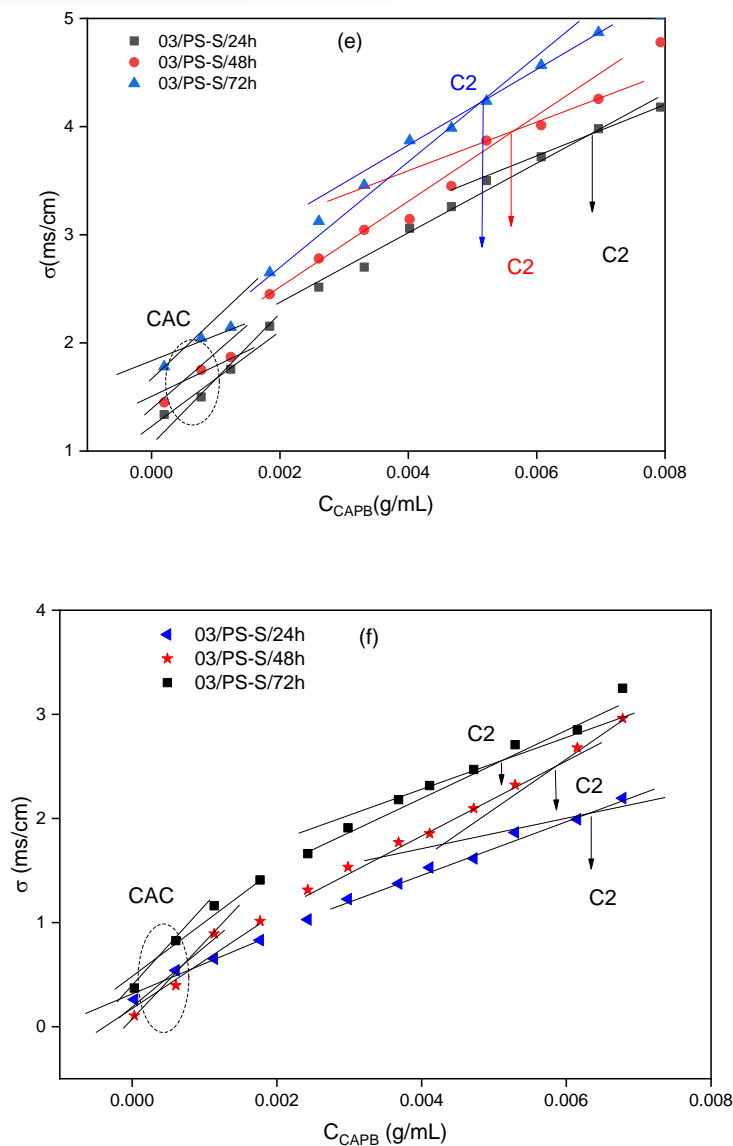


Figure III.9 : Variation de (a) la viscosité réduite pour pH=2, (b) la viscosité dynamique de PS-S à pH=2, (c) la viscosité réduite de PS-S à pH=5.2, (d) la viscosité dynamique de 03/PS-S/24h a pH=5.2 et la conductivité pour (e) pH=2 et (f) pH=5.2 de PS-S en fonction de la concentration en CAPB pour différentes concentrations en PS-S.

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

Au-dessus de la CAC, les courbes de PS-S-CAPB révèlent une augmentation progressive de la viscosité réduite. La formation d'associations PS-S-surfactant est à l'origine de cette augmentation. Néanmoins, l'autre type d'association, causé par les interactions hydrophobe-hydrophobe, se produit. Avec une concentration en tensioactif de 0.05-0.72%, nous pouvons observer une forte variation de la pente, qui peut être attribuée au début de la formation de micelles libres. La viscosité augmente ensuite à nouveau en raison de la fixation de quelques tensioactifs supplémentaires qui déroulent le polymère et de l'apparition de micelles de tensioactifs libres (le nombre de ces agrégats est faible), et le nombre de micelles dans les solutions augmente, ce qui entraîne la formation de complexes avec les chaînes de polymère.

Comme nous le savons, la viscosité réduite est le rapport entre la viscosité spécifique et la concentration en polymère, donc les chaînes de styrène plus courtes et les concentrations plus élevées et diluées permettent une interaction hydrophobe facile avec les surfactants plutôt qu'électrostatique (liaison hydrogène), qui a une influence plus critique sur la viscosité de la procédure. Ainsi, la formation de microdomaines intracoilaires est plus compliquée et plus tardive que pour des concentrations plus élevées de polystyrène sulfoné en raison des sites hydrophiles et de la viscosité élevée, qui est d'environ 45×10^5 g/mol.

Les Figures III.9e et III.9f montrent la dépendance de la concentration de la conductivité du CAPB en présence de PS-S et indiquent l'existence de deux transitions à (CAC et C2), ce qui est cohérent avec les résultats précédemment rapportés dans la Fig. III.9a.

Tableau 5 : Concentrations caractéristiques (CAC et C2) en fonction du PS-S

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

C_{PS-S} (g/mL)		CAC (10^3 g/mL)			C2 (10^3 g/mL)		
		pH=2.0	pH=5.2	pH=9.0	pH=2.0	pH=5.2	pH=9.0
1.10^{-3}	03/PS-S/24h	0.28	0.56	0.55	6.85	6.2	5.3
	03/PS-S/48h	0.24	0.49	0.50	5.45	5.39	5.10
	03/PS-S/72h	0.22	0.48	0.47	5.23	5.05	4.85
1.10^{-4}	03/PS-S/24h	0.27	0.52	0.57	1.58	2.6	1.4
	03/PS-S/48h	0.23	0.49	0.51	1.48	1.25	1.30
	03/PS-S/72h	0.22	0.48	0.46	1.25	1.10	1.00
1.10^{-5}	03/PS-S/24h	0.27	0.52	0.56	1.03	1.02	0.98
	03/PS-S/48h	0.24	0.48	0.52	1.01	1.00	0.97
	03/PS-S/72h	0.22	0.48	0.47	0.85	0.80	0.70

Le tableau 5 montre que la valeur de CAC au pH 2 est toujours plus petite que celles aux pH 5.2 et 9. Alors que les valeurs des CAC entre les pH 6 et 9 sont relativement proches lorsque la concentration en sel dans la solution est maintenue constante. Comme le PS-S est plus protoné et que le CAPB est sous sa forme cationique à pH 2, il y a un contact solide modérément électrostatique entre les deux molécules. En revanche, à des pH élevés (5.2 et 9.0), la micellisation du CAPB et son interaction hydrophobe avec le PS-S prennent le contrôle de la relation globale. Les changements de pH influencent de manière significative l'interaction entre le PS-S et le CAPB.

Sur la base des données listées dans le tableau 5 et en traçant la variation de CAC et C2 en fonction de la concentration en polymère (Fig. III.10). Nous retenons donc que la stabilité de CAC en

fonction des concentrations en PS-S est due à l'augmentation de l'hydrophobicité des chaînes de ce dernier et donc les agrégats de l'agent tensioactif peuvent être liés à des segments hydrophobes du PS-S.

C2 augmente linéairement avec la concentration en polymères (Fig. III.10), et l'extrapolation de la courbe C2 sur l'axe des ordonnées, correspondant à une valeur d'environ 8.9×10^{-4} g/mL pour les trois polymères. Cette valeur est très proche de la CMC du CAPB.

La dépendance linéaire de la pente de C2 sur la concentration de 03/PS-S/24h tend vers 5.3 et 4.8 pour 03/PS-S/48h et 4.2 pour 03/PS-S/72h, ces valeurs correspondent au rapport lié entre polystyrène sulfoné et CAPB [9].

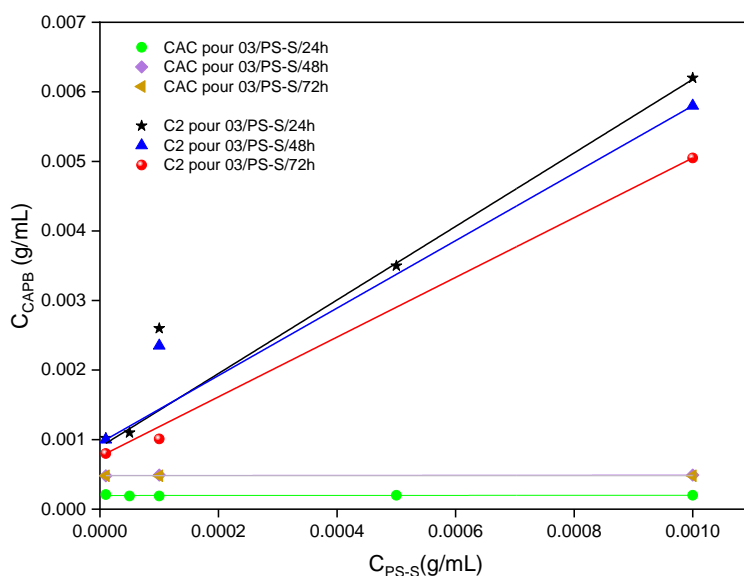


Figure III.10 : Variation des concentrations caractéristiques en fonction du C_{PS-S} pour pH= 5.2

IV. Les effets du pH sur la concentration de saturation (C2)

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

Le 03/PS-S forme un complexe avec le CAPB par différents processus. Tout d'abord, des complexes solubles sont formés à un pH acide ou basique. Reflétant la répulsion intramicellaire. Une tendance similaire a été trouvée par Bahadur et wang [10,11] dans l'étude à différentes valeurs de pH. Le pH influence de manière significative l'adsorption des tensioactifs ou la charge des surfaces tensioactifs-polymères.

La figure III. 11a illustre la variation de la viscosité du polystyrène sulfoné à différents niveaux de pH pour une solution contenant 1×10^{-3} g/mL. Le pH de la solution neutre était nettement inférieur à celui d'une solution acide de pH 2.0 Cependant, les résultats sont cohérents avec les rapports selon lesquels la viscosité de certains polymères ioniques peut diminuer avec l'augmentation du pH de la solution [12], et a été liée à un changement de conformation moléculaire des chaînes de 03/PS-S/24h ou à la dépolymérisation des chaînes de polymères dans des conditions alcalines [13]. Après avoir ajouté du chlorure de sodium au mélange. La viscosité du polymère a diminué (Fig. III.11a). Ce phénomène est dû à l'action filtrante des ions métalliques de sodium (Na^+) présents dans la solution. En raison de la conformation enroulée que les ions sodium en solution donnent aux chaînes de polymère. Le volume hydrodynamique et la viscosité du polymère sont réduits. Tandis que les ions métalliques de sodium dans la solution attirent les groupes sulfures du polymère en raison de l'écran de charge [14]. Les molécules tensioactives de la solution solubilisent les parties hydrophobes des chaînes. La neutralité électrique n'est pas maintenue car les ions métalliques sodiques sont dépourvus d'électrons.

Les Figures III.11b, III.11c et III.11d montrent la variation de la concentration de saturation C_2 avec le sel ($\text{NaCl} = 0.1 \text{ M}$) et l'acide ($\text{HCl} = 0.1 \text{ M}$) en présence de CAPB et des polymères. On peut voir sur la figure que la C_2 de la solution saline augmente linéairement avec l'augmentation

de la concentration parce que l'ajout de NaCl peut réduire la CMC des tensioactifs ioniques, et par conséquent la CAC diminue également.

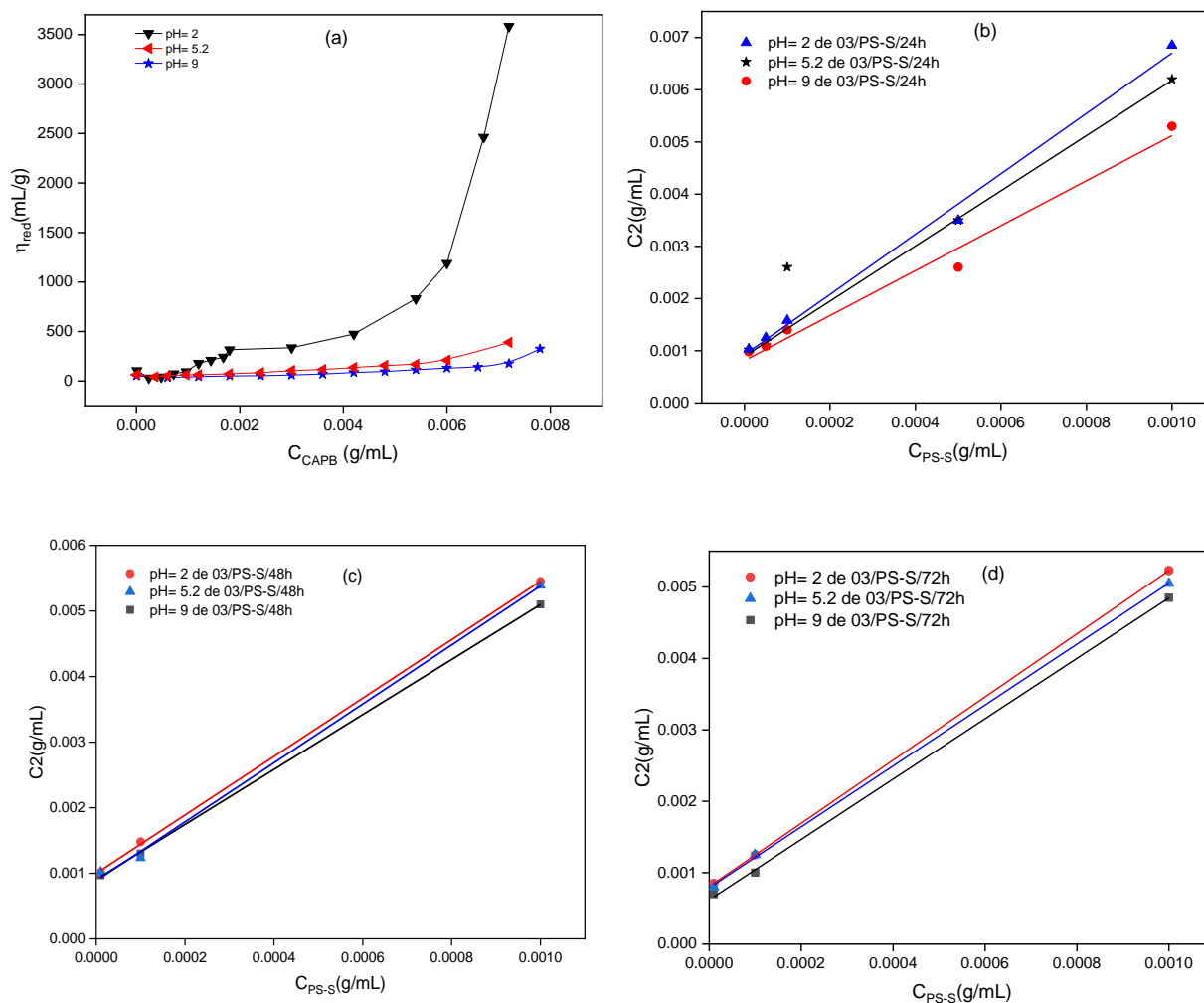


Figure III.11 : (a) Variation de la viscosité réduite en fonction de la concentration en tensioactif à différents pH pour $C_{03/PS-S/24h} = 1 \times 10^{-3}$ g/mL et Variation de la concentration caractéristique C_2 en fonction de C_{PS-S} à différents pH de (b) 03/PS-S/24h, (c) 03/PS-S/48h et (d) 03/PS-S/72h

L'influence du NaCl (0.1M) sur l'interaction PS-S-tensioactif peut être observée dans la Fig. III.11b. La concentration de saturation plus faible est indiquée dans le système sel-PS-S-CAPB en

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

raison de l'effet synergique de l'alcali sur le tensioactif par rapport au système alcali libre-PS-S-CAPB et peut-être aussi en raison de la liaison plus forte entre le tensioactif et le PS-S en présence de sel (Fig. III.12). Comme le montre la figure III. 11a, un comportement intéressant d'agrégation des particules a été observé lorsque des concentrations élevées de sel ont été introduites. Le sel favorise l'agrégation des colloïdes cinétiquement piégés à des concentrations faibles et modérées car les charges de surface sont neutralisées et les interactions hydrophobes provoquent l'agrégation [15]. Une augmentation supplémentaire de la concentration en sel entraîne une neutralisation importante des charges et l'incapacité des agrégats à conserver leur structure, provoquant ainsi une redissolution [16]. Ainsi, dans une solution saline de force ionique plus élevée, la formation de micelles et de complexes tensioactifs-polymères est favorisée par l'interaction hydrophobe, qui stabilise la structure micellaire du tensioactif et le mécanisme de protection de la charge du polyélectrolyte [17] (Fig. III.12).

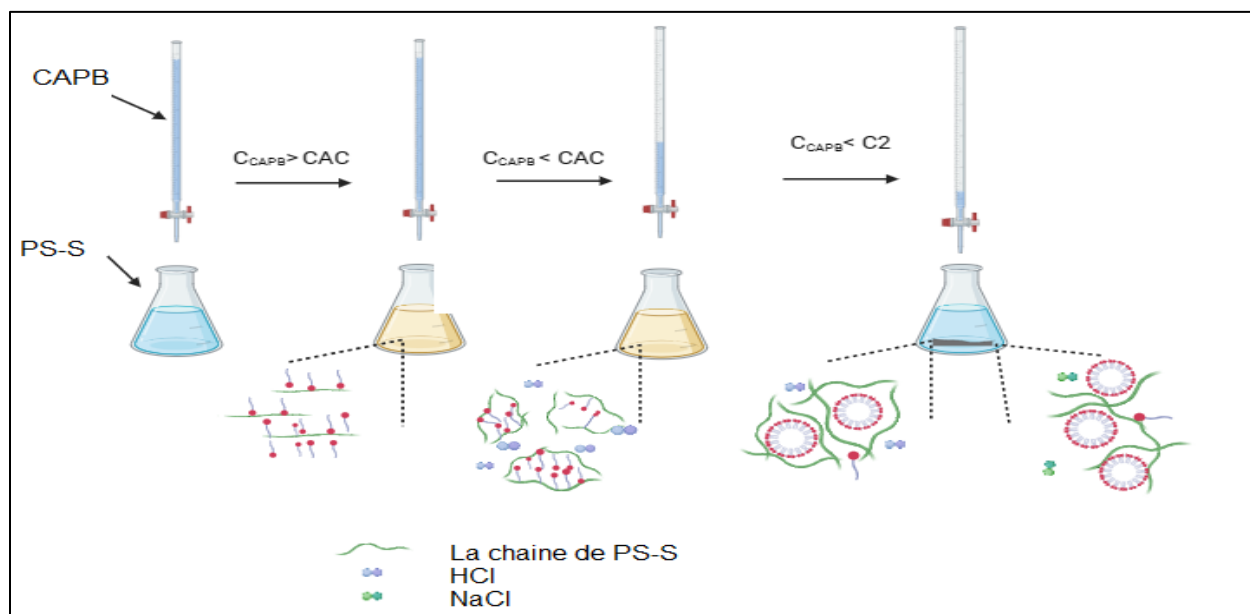


Figure III.12 : Schéma proposé de l'interaction entre le PS-S et le CAPB

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

Les fortes interactions électrostatiques entre les polyélectrolytes et les micelles à faible pH conduisent à des séparations de phase importantes [11]. D'autre part, l'ajout de HCl (0.1M) dans le milieu diminue la concentration de saturation du système polymère-tensioactif, ce qui est bien visualisé dans la Fig. III.11a car, à un pH plus faible, le CAPB est un tensioactif cationique. qui augmente l'adsorption de ce dernier en attirant les particules de tensioactif chargées négativement à la surface [18].

Lorsque le CAPB est ajouté à la solution de polymère, les molécules de CAPB ne peuvent pas s'auto-assembler en micelles et se lient aux blocs de PS-S uniquement par attraction électrostatique et hydrophobes (Fig. III.12). Dans cette région (sous le CAC), le résultat est une solution transparente. Le CAPB supplémentaire (au-dessus de la CAC) attache plus de molécules de CAPB au bloc PS-S, favorisant l'association hydrophobe des blocs de CAPB qui sont déjà connectés à diverses chaînes de PS-S. De plus. Finalement, un copolymère est obtenu, qui est un complexe soluble et est indiqué par un changement de couleur dans la solution (Fig. III.12).

Lorsque la concentration de CAPB est augmentée, les micelles mixtes à haute densité de charge présentent de fortes interactions avec les polyélectrolytes, conduisant à une liaison étroite [18]. La perte de contre-ion et l'hydratation qui en résultent entraînent une précipitation, qui est difficile à redissoudre (Fig. III.12).

V. Conclusion

- Les propriétés viscosimétriques de la solution de polystyrène sulfoné dans le cas de différentes concentrations de sel ont été étudiées. Malgré l'ajout de sel, le comportement reste celui d'un polyélectrolyte. La viscosité de la solution de polymère diminue en raison de l'effet synergique.

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

Les résultats indiquent que le PS-S interagit fortement avec le CAPB zwitterionique chargé. Cette interaction crée des agrégats hydrophobes et renforce les interactions hydrophobes entre eux pour les pH neutres et basiques, et électrostatiques pour les pH acides. Cela a été montré dans notre travail par deux méthodes et comme cela a été montré dans l'étude thermodynamique de Brinatti [19] sur la micellisation des surfactants zwitterioniques et leur interaction avec les polymères dans l'eau par calorimétrie de titration isotherme.

-L'influence du sel et de l'acide sur le mélange PS-S-CAPB permet un blindage partiel ou complet des charges de la chaîne PS-S. Les analyses de conductivité et de viscosité indiquent que la charge du PS-S. NaCl ou HCl, affecte les valeurs de CAC et de C2. ce qui est également confirmé par l'étude de Wang et al [11].

Références

- [1] Lindman, B., Antunes, F., Aidarova, S., Miguel, M., Nylander, T., 2014. Polyelectrolyte-surfactant association—from fundamentals to applications. *Colloid Journal* 76(5): 585–94, Doi: 10.1134/S1061933X14050111.
- [2] Staszak, K., Wieczorek, D., Michocka, K., 2015. Effect of sodium chloride on the surface and wetting properties of aqueous solutions of cocamidopropyl betaine. *Journal of Surfactants and Detergents* 18(2): 321–8, Doi: 10.1007/s11743-014-1644-8.
- [3] Mostafalu, R., Banaei, A., Ghorbani, F., 2015. An Inaccuracy in the Determination of Cocoamidopropyl Betaine by the Potentiometric Method. *Journal of Surfactants and Detergents* 18(5): 919–22, Doi: 10.1007/s11743-015-1699-1.
- [4] Tennouga, L., Mansri, A., Medjahed, K., Chetouani, A., Warad, I., 2015. The micelle formation of cationic and anionic surfactants in aqueous medium: Determination of CMC and thermodynamic parameters at different temperatures. *Journal of Materials and Environmental Science* 6(10): 2711–6.
- [5] Tennouga, L., Medjahed, K., Mansri, A., Desbrières, J., 2013. Polyelectrolyte complex-surfactant interactions: Effect of neutralization degree on viscometric behaviour in aqueous solution. *Polymer Bulletin* 70(1): 97–103, Doi: 10.1007/s00289-012-0783-1.
- [6] El-Dossoki, F.I., Abdalla, N.S.Y., Gomaa, E.A., Hamza, O.K., 2020. An insight into thermodynamic and association behaviours of cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactant in water and water–alcohol mixed media. *SN Applied Sciences* 2(4): 1–10, Doi:

10.1007/s42452-020-2504-y.

- [7] Angelescu, D.G., Nylander, T., Piculell, L., Linse, P., Lindman, B., Tropsch, J., Detering, J., 2011. Adsorption of branched-linear polyethyleneimine-ethylene oxide conjugate on hydrophilic silica investigated by ellipsometry and Monte Carlo simulations. *Langmuir* 27(16): 9961–71, Doi: 10.1021/la2017209.
- [8] Róžańska, S., 2015. Rheology of wormlike micelles in mixed solutions of cocoamidopropyl betaine and sodium dodecylbenzenesulfonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482: 394–402, Doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.06.045.
- [9] Sovilj, V., 1998. Conductometric and potentiometric investigations of ionic surfactant-gelatin interaction. *Colloid and Polymer Science* 276(4): 328–34, Doi: 10.1007/s003960050247.
- [10] Bahadur, P., Dubin, P., Rao, Y.K., 1995. Complex Formation between Sodium Dodecyl Sulfate and Poly(4-vinylpyridine N-oxide). *Langmuir* 11(6): 1951–5, Doi: 10.1021/la00006a021.
- [11] Wang, H., Fan, Y., Wang, Y., 2017. Thermodynamic Association Behaviors of Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) with Poly(4-vinylpyridine N-oxide) (PVPNO) at Different pH Values and Ionic Strengths. *Journal of Surfactants and Detergents* 20(3): 647–57, Doi: 10.1007/s11743-017-1939-7.
- [12] Hosseini, E., Mozafari, H.R., Hojjatoleslami, M., Roustaei, E., 2017. Influence of temperature, pH and salts on rheological properties of bitter almond gum. *Food Science and*

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

Technology 37(3): 437–43, Doi: 10.1590/1678-457x.181116.

- [13] Sa, B., Mukherjee, S., Roy, S.K., 2019. Effect of polymer concentration and solution pH on viscosity affecting integrity of a polysaccharide coat of compression coated tablets. *International Journal of Biological Macromolecules* 125: 922–30, Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.12.101.
- [14] Afolabi, R., 2015. Effect of Surfactant and Hydrophobe Content on the Rheology of Poly(acrylamide-co-N-dodecylacrylamide) for Potential Enhanced Oil Recovery Application. *American Journal of Polymer Science* 5(2): 41–6, Doi: 10.5923/j.ajps.20150502.02.
- [15] Khan, N., Brettmann, B., 2019. Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution. *Polymers* 11(1), Doi: 10.3390/polym11010051.
- [16] Pojżajk, K., Bertalanits, E., Meższażros, R., 2011. Effect of salt on the equilibrium and nonequilibrium features of polyelectrolyte/surfactant association. *Langmuir* 27(15): 9139–47, Doi: 10.1021/la2021353.
- [17] Thapa, U., Kumar, M., Chaudhary, R., Singh, V., Singh, S., Srivastava, A., 2021. Binding behaviour of hydrophobic drug tetracaine hydrochloride used as organic counterion on ionic surfactants. *Journal of Molecular Liquids* 335: 116564, Doi: 10.1016/j.molliq.2021.116564.
- [18] Belhaj, A.F., Elraies, K.A., Mahmood, S.M., Zulkifli, N.N., Akbari, S., Hussien, O.S.E., 2020. The effect of surfactant concentration. salinity. temperature. and pH on surfactant adsorption for chemical enhanced oil recovery: a review. *Journal of Petroleum Exploration*

Partie 2

Etude physico-Chimique du complexe PS-S-CAPB

and Production Technology 10(1): 125–37, Doi: 10.1007/s13202-019-0685-y.

- [19] Brinatti, C., Mello, L.B., Loh, W., 2014. Thermodynamic study of the micellization of zwitterionic surfactants and their interaction with polymers in water by isothermal titration calorimetry. *Langmuir* 30(21): 6002–10, Doi: 10.1021/la5012346.

Introduction

Les colorants, largement utilisés dans les textiles, la teinture, l'impression, la pâte à papier, les plastiques, le cuir, les cosmétiques et d'autres industries. constituent l'une des sources de pollution de l'eau les plus graves [1]. Chaque année, une grande quantité d'effluents de colorants est déversée dans les masses d'eau naturelles, ce qui a non seulement des effets fatals sur les organismes aquatiques, mais constitue également une menace pour l'homme en raison de la toxicité et des propriétés cancérigènes, mutagènes et tératogènes des colorants [2]. Pour réduire les dommages causés aux effluents et respecter les normes de rejet, plusieurs méthodes, notamment la précipitation, la floculation, la coagulation, la dégradation photo-catalytique, l'adsorption et l'oxydation biologique, ont été mises au point pour éliminer les colorants des eaux usées. Cependant, les structures aromatiques de la plupart des colorants sont stables et non dégradables sous l'effet de la chaleur ou de la lumière, même sous l'action d'agents oxydants courants. de sorte que bon nombre de ces méthodes présentent des limites inhérentes au traitement des eaux usées contenant des colorants [3]. En raison de son efficacité et de son faible coût, la méthode d'adsorption est plus réalisable que les autres méthodes de traitement de l'eau, de sorte que l'adsorption est un moyen prometteur et courant d'éliminer les colorants des effluents aqueux.

Cette partie de ce chapitre vise à étudier la comparaison entre les trois copolymères modifiés 01/PS-S/24h, 02/PS-S/1h, et 03/PS-S/6h comme adsorbants pour éliminer le bleu de méthylène (colorant cationique) des eaux usées.

Le choix de ces adsorbants se base sur la meilleure capacité d'élimination des colorants pour chaque méthode de modification.

Les effets de plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés afin d'optimiser les conditions d'adsorption.

I. Le colorant bleu de méthylène

I.1. Définition

Le bleu de méthylène est un colorant synthétique dont la formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Il est également appelé chlorure de méthylthioninium ou bleu suisse. Il a diverses utilisations en médecine et en biologie, telles que la coloration, l'indication, le traitement de la méthémoglobinémie et l'amélioration des fonctions cérébrales.

I.2. Etalonnage des solutions de colorant (BM)

Pour mesurer la concentration de la BM, le spectre d'absorbance est enregistré. Le pic d'absorbance le plus important du colorant peut être observé dans le spectre à 665 nm. C'est à cette longueur d'onde que nous effectuerons l'analyse. La Figure III.13 représente la courbe d'étalonnage de la solution BM, à partir de laquelle des concentrations entre 3-20 ppm.

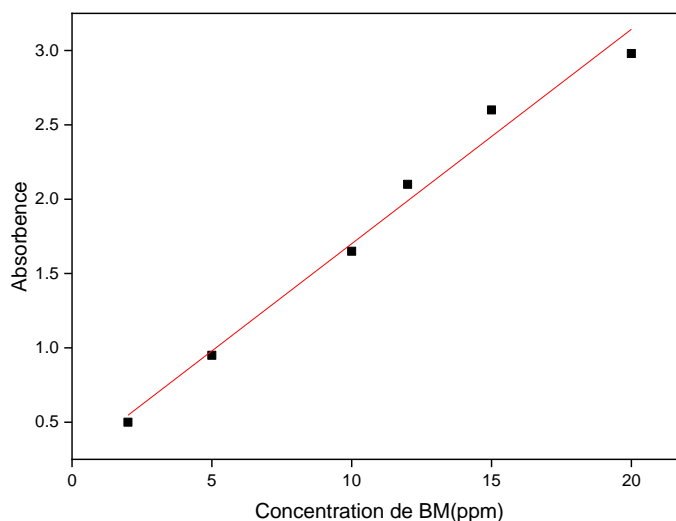


Figure III.13 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible

II. Caractérisation par IFTR

La Figure III.14a, 14b et 14c montre que chaque échantillon comprend des groupes de trioxyde de soufre liés. d'après l'observation d'une bande S-O avec une vibration d'étirement symétrique à 1050 cm^{-1} et une vibration d'étirement antisymétrique à 1180 cm^{-1} [4]. Il est possible que certaines liaisons chimiques aient été rompues au cours de la production du polystyrène sulfoné car quelques pics dans les spectres du PS-S ont des intensités légèrement différentes. Les modifications des groupes fonctionnels du PS-S provoquées par l'adsorption du colorant BM ont été confirmées par une nouvelle analyse IFTR, comme le montre la Fig. III.14a, 14b et 14c. La relation entre la vibration de flexion hors plan de N-H et la vibration d'étirement de $-\text{CH}_2$, qui sont des indicateurs de l'adsorption du colorant BM sur la surface du PS-S, et le déplacement d'un pic à 1100 cm^{-1} et l'émergence de bandes à 800 cm^{-1} après l'adsorption du BM [5].

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

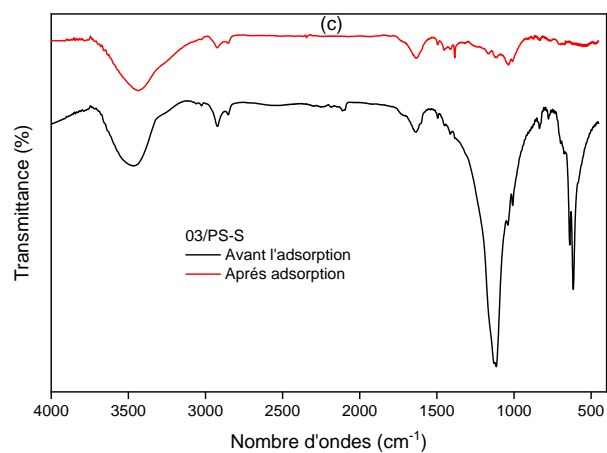
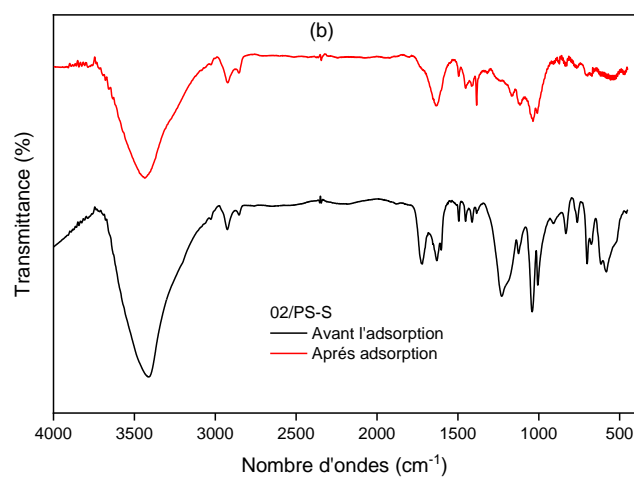
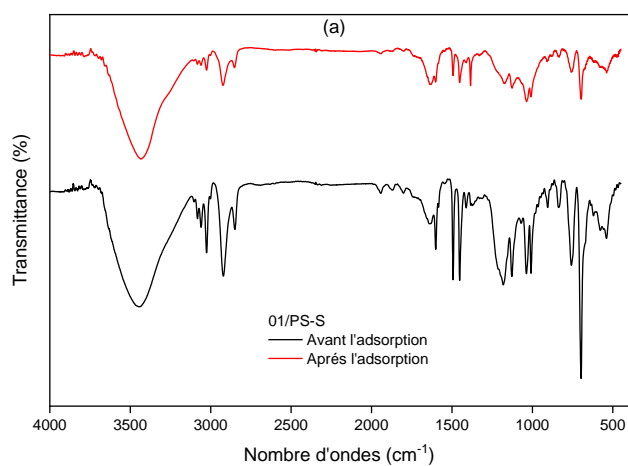


Figure III.14 : Spectres infrarouges (IFTR) d'avant adsorption et d'après adsorption de BM pour (a) 01/PS-S, (b) 02/PS-S et (c) 03/PS-S.

III. Détermination du pH_{PZC} des copolymères utilisés

Pour calculer le pH_{PZC} , le point d'intersection de la courbe $f(pH_i)$ avec les axes $pH_f - pH_i = 0$ est projeté sur l'axe des x. La Figure III.15 montre que le 03/PS-S a un pH_{PZC} de 4.10 par rapport au 01/PS-S et au 02/PS-S qui ont des valeurs de pH_{PZC} de 5.58 et 3.84, respectivement. Les surfaces des matériaux seront donc chargées positivement avec des valeurs de $pH_{solution}$ inférieures au pH_{PZC} , ce qui peut entraîner une attraction anionique. En revanche, les surfaces des matériaux seront chargées négativement si la $pH_{solution}$ est supérieure à la pH_{PZC} .

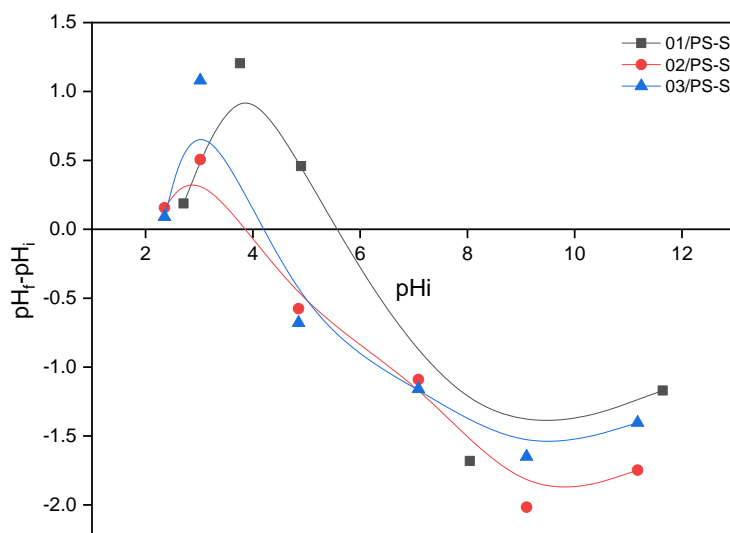


Figure III.15 : La valeur pH_{PZC} des copolymères utilisés.

IV. Études d'adsorption

IV.1. Effet du temps de contact

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

Comme le montre la Fig. III.16, des études par lots ont été réalisées en utilisant 20 mL d'une solution de 20 ppm de BM et 0.02 g de divers adsorbants à des intervalles de 5 à 200 minutes. Comparés aux déchets de polystyrène, qui n'affectent pas l'adsorption, les 03/PS-S, 01/PS-S et 02/PS-S ont donné des résultats positifs, avec une efficacité atteignant 95, 80 et 56 % d'élimination du colorant, respectivement. En raison des sites d'adsorption libres à la surface de l'adsorbant, l'équilibre n'a été atteint qu'après 10 minutes de contact, après 20 minutes, on a enregistré une élimination du colorant de 98 % pour le 03/PS-S et de 87 % pour le 01/PS-S, et 20% adsorption pour les déchets de polystyrène.

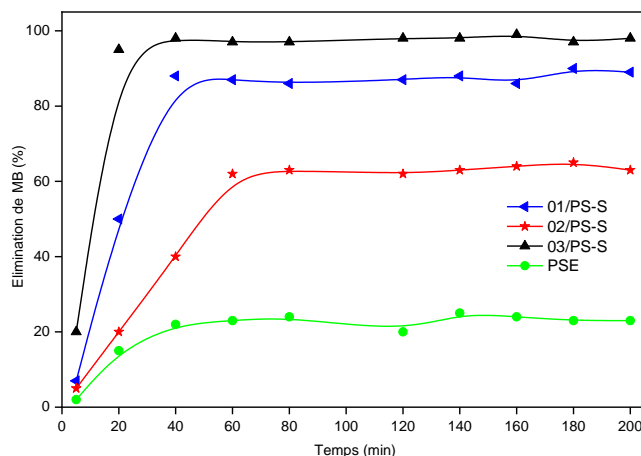


Figure III.16 : Effet du temps sur l'adsorption de BM sur les différents matériaux utilisés

IV.2. Effet du pH

Une étude a été menée sur l'influence du pH sur l'élimination du bleu de méthylène (Fig. III.17a). Le degré d'ionisation de l'adsorbat dans la solution, la charge de surface de l'adsorbant et la dissociation des différents groupes fonctionnels sur les sites actifs de l'adsorbant sont tous influencés de manière significative par le pH de la solution [6]. L'efficacité de l'adsorption

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

augmente avec l'augmentation du pH de 2 à 10. Le mécanisme d'adsorption de la BM peut résulter d'une liaison hydrogène et d'interactions électrostatiques entre les groupes chargés négativement sur les polystyrènes sulfonés et la BM cationique. L'adsorbant proposé, le PS-S, comprend des groupes de trioxyde de soufre. Le potentiel de protonation de ces groupes diminue progressivement avec l'augmentation du pH. Par conséquent, les charges négatives sur le PS-S augmentent avec l'augmentation du pH. Les 01/PS-S et 02/PS-S ont présenté l'absorption de colorant la plus remarquable à pH=6-10. Pour le 01/PS-S, le taux de clairance est passé de 60 % à pH 9 à 81 % et la quantité de colorant adsorbé q_e (mg/g) est passée de 6.001 à 17.41 mg/g (Fig. III.17b), et pour le 02/PS-S, de 40 % à pH=2 à 59 % à pH=9. Cependant, le 03/PS-S a pu adsorber le colorant avec une capacité de 96 et 98% aux pH 3 à 9, et la quantité de colorant adsorbé q_e a atteint une valeur maximale de 19.4 mg/g.

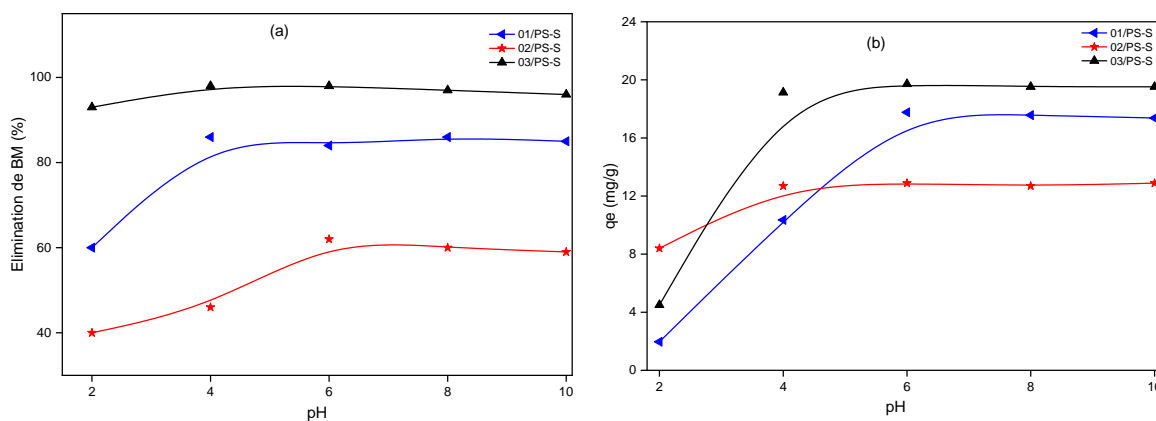


Figure III.17 : Effet du pH sur l'adsorption de BM sur les copolymères 01/PS-S, 02/PS-S et 03/PS-S (a) taux d'élimination de colorant et (b) q_e

Le degré de modification, la surface de chaque polymère (comme le montrent la Fig. III.18a du 01/PS-S et la Fig. III.18b du 03/PS-S après adsorption), et la présence d'argent dans le 02/PS-S,

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

qui empêche l'adsorption du colorant, ainsi que le pH de charge nulle (pH_{PZC}), sont à l'origine des différences entre les trois polymères. Afin d'observer les morphologies du 03/PS-S, des images ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (Fig. III.19). La Figure III.19 montre que la surface du 03/PS-S est lisse et plate avec un relief intense.

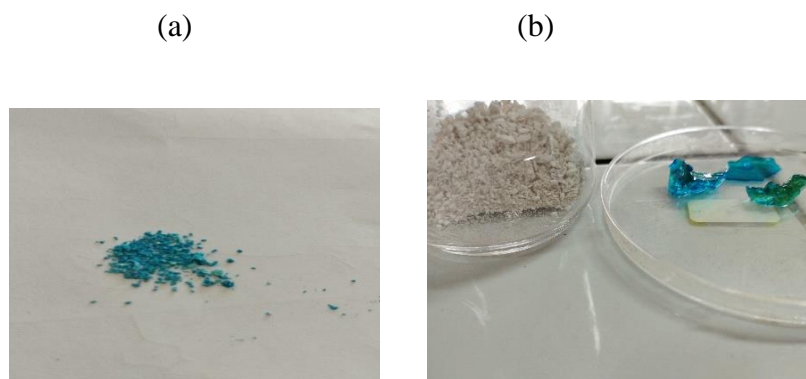


Figure III.18 : (a) 01/PS-S et (b) 03/PS-S après l'adsorption du colorant.

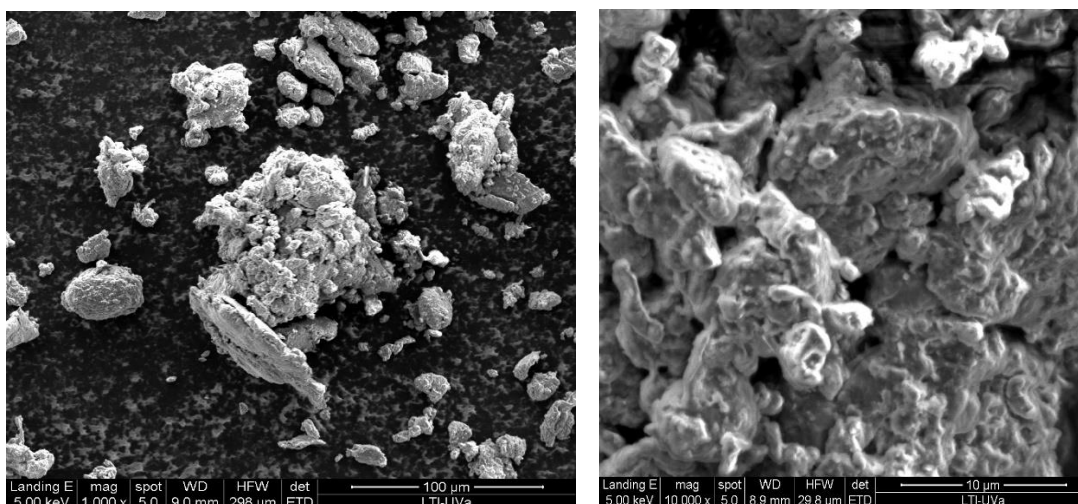


Figure III.19 : MEB de 03/PS-S

Les interactions électrostatiques et de liaison hydrogène entre les groupes de charge opposés du PS-S et du BM peuvent être à l'origine du mécanisme d'adsorption plausible du BM. Le trioxyde

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

de soufre et les groupes hydroxyles sont présents dans l'adsorbant suggéré, le PS-S. Lorsque le pH augmente, le potentiel de protonation des groupes hydroxyle et trioxyde de soufre diminue progressivement. Par conséquent, les charges négatives du PS-S augmentent avec le pH. Par conséquent, les interactions électrostatiques entre les groupes de charge opposés du PS-S et du BM ont été à l'origine du processus d'adsorption (Fig. III.20). Le BM cationique peut rivaliser avec les ions hydrogène (H^+) et l'interaction π - π dans l'eau pour la fonction libre sur le PS-S à un pH inférieur, ce qui donne une adsorption plus faible, contrairement à ce cas où il y a des ions hydrogène (H^+) supplémentaires dans la solution. Étant donné que les groupes hydroxyles non ionisés sont souvent visibles à des niveaux de pH faibles, on observe des connexions plus faibles entre l'hydroxyle uni et la BM chargée positivement, connues sous le nom d'interactions de liaison hydrogène. Par conséquent, en raison des interactions électrostatiques, l'adsorption de la BM cationique sur le PS-S chargé négativement peut être plus efficace à un pH élevé.

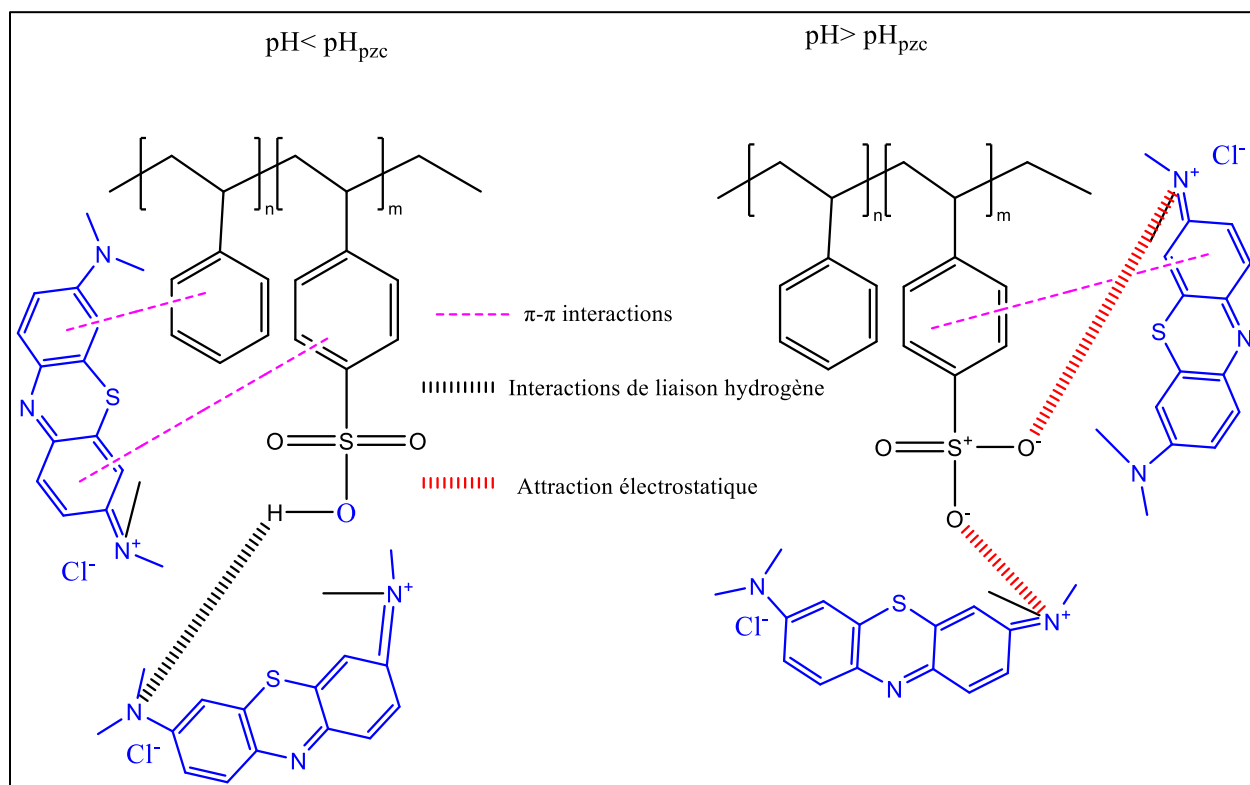


Figure III.20 : Proposition d'un mécanisme d'adsorption de BM par PS-S

IV.3. Impact du dosage de l'adsorbant

Le choix du dosage approprié de l'adsorbant est l'un des facteurs les plus cruciaux. D'après les résultats présentés dans la Fig. III.21, l'augmentation de la dose d'absorbant de 10 mg à 50 mg a constamment produit des efficacités d'élimination de la BM d'environ 98 % et 87 % pour le 03/PS-S et le 01/PS-S, respectivement. Après avoir atteint un état stable à 20 mg de copolymère, l'ajout de différentes doses d'absorbant n'a pas eu d'impact supplémentaire sur l'adsorption de la BM. Même lorsque la concentration en adsorbant est augmentée dans le cas du 02/PS-S, l'efficacité d'élimination de la BM reste faible (le taux d'élimination est d'environ 68 % à 50 mg).

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

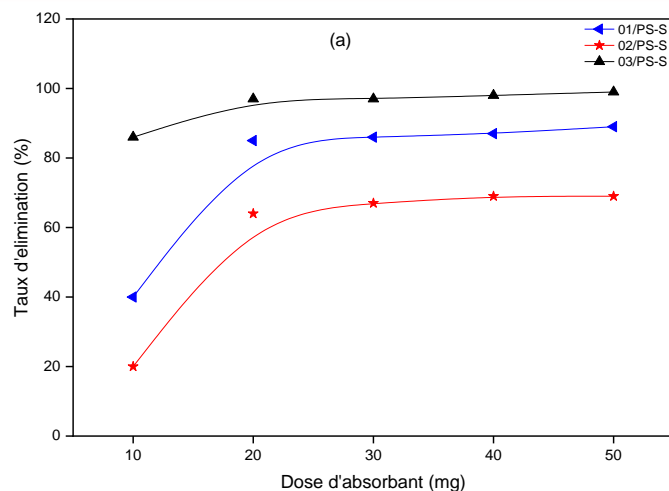


Figure III.21 : Effet de la dose d'absorbant sur l'élimination du BM

IV.4. Influence de la température

Cet effet a été étudié entre $T = 10-45^{\circ}\text{C}$ avec 0.02 g de PS-S, 15 minutes de temps de contact et un pH d'environ 6.2 (Fig. III.22). Comme le montre la Figure III.22, l'augmentation de la température de 10 à 45°C n'a pas eu d'impact sur la quantité de BM éliminée car le pourcentage d'élimination pour le 03/PS-S est resté constant, grâce à la grande stabilité de ce matériau qui a été prouvée précédemment. Pour le 01/PS-S, il y a une très légère augmentation de l'adsorption, mais en général, elle reste également presque constante.

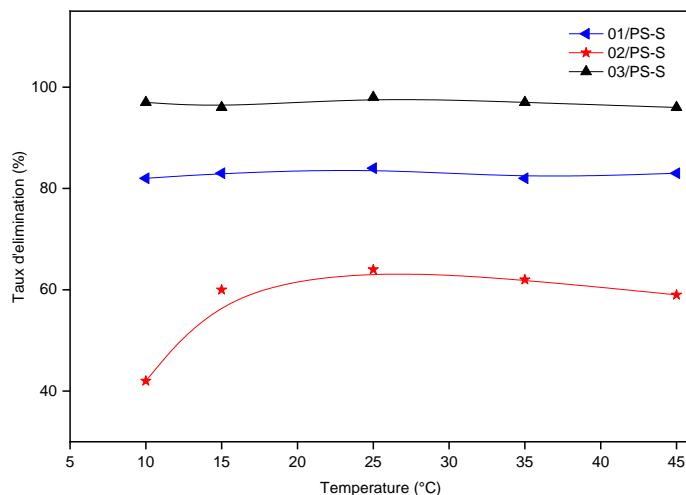


Figure III. 22 : Effet de la température sur l'élimination du BM

IV.5. Impact de la concentration initiale en colorant

L'adsorption du bleu de méthylène sur les PS-S a été examinée à différentes concentrations initiales de pigment (10 à 60 ppm), toutes les autres variables étant maintenues constantes (Fig. III.23). Lorsque la concentration initiale en colorant a été augmentée de 10 à 50 ppm, ou de 10 à 60 mg/g pour le 03/PS-S, l'adsorbant le plus élevé, la capacité d'adsorption de la phase aqueuse a augmenté pour chacun des trois adsorbants. Le colorant et l'adsorbant ont réagi plus fortement lorsque la concentration initiale en colorant a augmenté. En d'autres termes, lorsque la concentration initiale en pigment augmente, la force motrice nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse du colorant entre la solution et la surface de l'adsorbant augmente également [7].

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

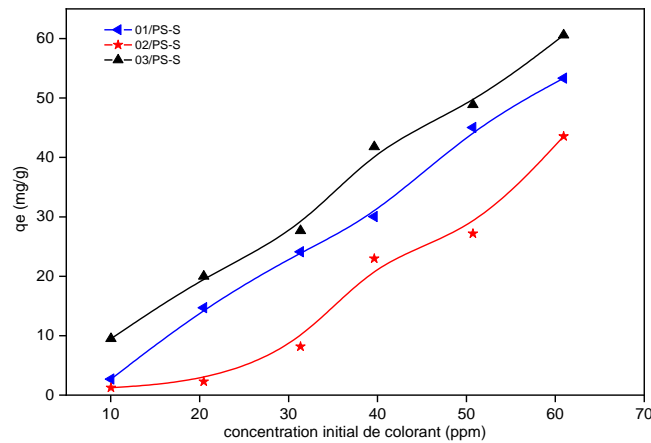


Figure III.23 : Effet de la concentration initiale du colorant

V. Modèles cinétiques d'adsorption

Des modèles pseudo-cinétiques du premier et du second ordre ont été examinés afin de déterminer le mécanisme d'adsorption approprié pour le pigment BM sur les trois copolymères utilisés.

L'équation cinétique du pseudo-premier ordre est la suivante [2] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les quantités de colorant adsorbées sur les copolymères à l'équilibre et au temps t , respectivement, et k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min).

L'équation cinétique du pseudo-second ordre est la suivante :

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

Où k_2 est le taux constant pour le modèle du pseudo-second ordre.

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

Les figures III.24a et III.24b montrent les diagrammes cinétiques d'adsorption. Le Tableau 6 présente les paramètres de vitesse et les coefficients de corrélation pour les deux modèles.

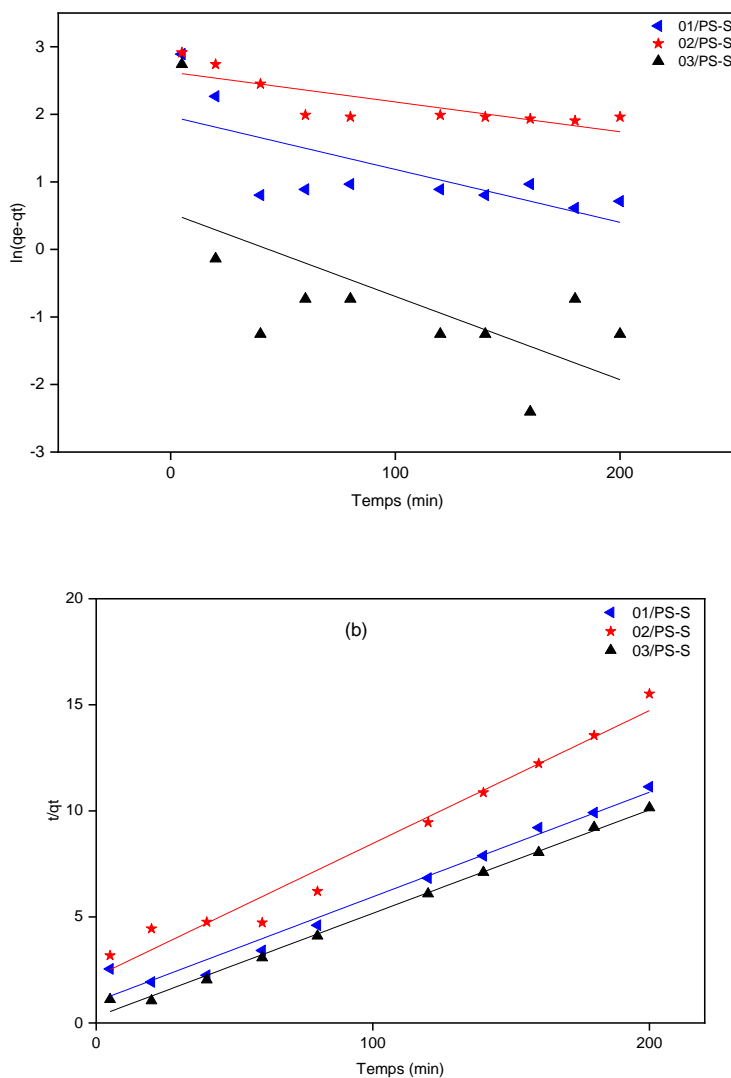


Figure III.24 : Modèle cinétique pour l'adsorption de BM sur différents copolymères

(a) Pseudo-premier ordre. (b) Pseudo-second ordre

Tableau 6 : Paramètres cinétiques des ordres pseudo-premier et pseudo-secondaire pour l'adsorption de BM sur les copolymères

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

Adsorbants	q_e (exp) (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
		k_1 (min ⁻¹)	q_e (cal) (mg/g)	R^2	k_2 (min ⁻¹)	q_e (cal) (mg/g)	R^2
01/PS-S	18.3	0.0080	7.150	0.74	0.00239	20.29	0.999
02/PS-S	13.3	0.0041	13.78	0.82	0.00181	15.99	0.989
03/PS-S	19.9	0.0135	1.7088	0.65	0.0082	20.57	0.999

Les résultats obtenus montrent clairement que les valeurs R^2 sont peu profondes et que les valeurs q_e calculées sont beaucoup plus faibles que les valeurs expérimentales correspondantes pour le modèle du pseudo-premier ordre. Par conséquent, ce modèle devait être plus approprié pour modéliser le processus d'adsorption du BM sur les trois adsorbants.

Toutefois, le modèle du pseudo-second ordre présentait le coefficient de corrélation le plus élevé (R^2). Ceci suggère que l'adsorption de BM sur les trois adsorbants est en accord avec le modèle cinétique du pseudo-second ordre et représente un processus chimique. En outre, la q_e estimée par le modèle cinétique du pseudo-second ordre était très proche de la q_e déterminée expérimentalement. Ces données montrent que la cinétique d'adsorption de la BM dépend fortement des sites d'adsorption actifs disponibles [8,9].

VI. Isotherme d'adsorption

À pH = 6 et 0.02 g des copolymères, les isothermes d'adsorption ont été étudiées pour des concentrations initiales de colorant de 50, 100, 150 et 200 ppm. Dans la plupart des cas, les isothermes sont utilisées pour décrire les mécanismes d'adsorption. Les modèles de Freundlich et

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

de Langmuir ont été ajustés aux données expérimentales. Selon le modèle de Langmuir, une monocouche régulière de molécules d'adsorbat doit couvrir la surface de l'adsorbant. Lorsque la surface approche du point de saturation, où l'adsorption de surface maximale est atteinte, les sites sont occupés et il ne peut plus y avoir de sorption [10]. L'équation de Langmuir (4) est la suivante:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (4)$$

Où : C_e : la concentration d'équilibre du colorant (mg/L) :

C_e : la concentration d'équilibre du colorant (mg/L).

q_e : la quantité de colorant adsorbé sur l'adsorbant (mg/g).

K_L : la constante d'adsorption de Langmuir (L/mg).

q_{\max} : la capacité monocouche de l'adsorbant (mg/g).

Selon le modèle de Freundlich, l'adsorption a lieu sur des surfaces hétérogènes [11]. L'équation de Freundlich (5) est la suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Où K_F et n sont la capacité d'adsorption et les constantes de Freundlich liées à l'intensité.

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

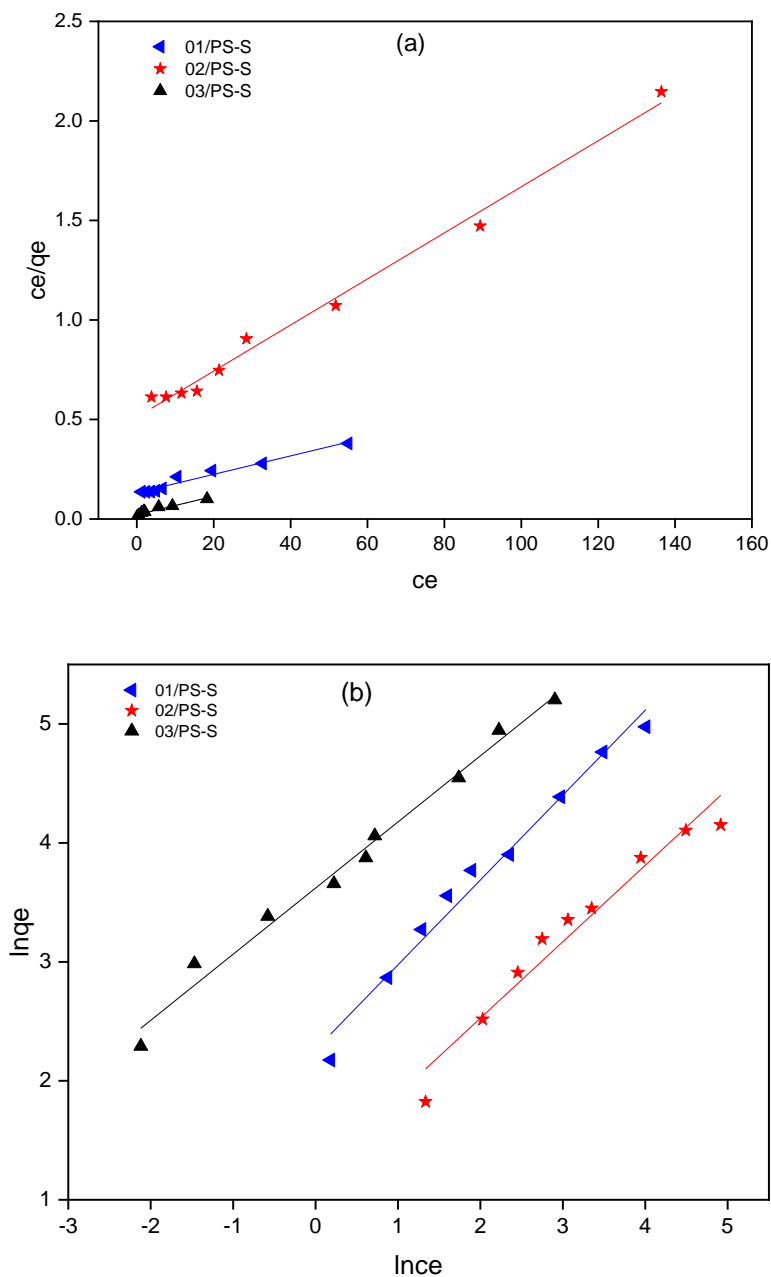


Figure III.25 : Diagrammes isothermes pour l'adsorption du colorant

(a) Langmuir. (b) Freundlich

Tableau 7 : Paramètres au Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption de BM pour les absorbants

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

Adsorbants	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	1/n	R^2
01/PS-S	215.7	0.035	0.988	9.61	0.72	0.980
02/PS-S	86.5	0.019	0.999	3.48	0.65	0.959
03/PS-S	217	0.221	0.957	37.40	0.54	0.987

La capacité de sorption de la résine échangeuse peut être déterminée de cette manière en utilisant les modèles de Freundlich et de Langmuir. D'après les figures III.25a et 25b, les paramètres de Langmuir du tableau 7 représentent l'adsorption de la BM sur le polystyrène sulfoné. Ceci démontre que bien que très comparables, les capacités maximales d'adsorption diffèrent, 03/PS-S a la capacité d'adsorption la plus élevée, suivie de 01/PS-S avec 215.7 mg/g et 02/PS-S avec 86.5 mg/g. Cette variation est due au taux de changement et à la forme de chaque polymère. Cela démontre que le modèle de Langmuir est le meilleur pour les déchets et 02/PS-S.

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich correspond le mieux aux données expérimentales et que l'adsorption multicouche se produit à la surface des 01/PS-S et 03/PS-S. Pour les adsorbants 03/PS-S et 01/PS-S, le coefficient de corrélation (R^2) du modèle de Freundlich est significativement plus élevé que le coefficient de corrélation (R^2) du modèle de Langmuir (Fig. III23a et 23b). En outre, pour 01/PS-S, 02/PS-S et 03/PS-S dans cet ordre, les valeurs 1/n de l'équation de Freundlich étaient de 0.72, 0.65 et 0.54, calculées dans le tableau 6. Cela suggère que le colorant BM a été rapidement absorbé. Une isotherme de Freundlich normale est indiquée par

Partie 3

Elimination du Colorant bleu de méthylène

un rapport de $1/n$ inférieur à 1, tandis qu'une valeur plus excellente que 1 dénote une adsorption coopérative.

Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont donc fourni une explication définitive des données d'adsorption cinétique.

VII. La régénération des polystyrènes sulfonés

Un adsorbant excellent et prometteur doit, en général, pouvoir être recyclé et réutilisé afin de répondre à la demande de coûts bon marché. En outre, il doit avoir une grande capacité d'adsorption. La Figure III.26 montre que le 03/PS-S présente toujours une capacité d'adsorption élevée après cinq cycles d'adsorption-désorption de colorants, contrairement au 01/PS-S, qui présente une capacité de régénération élevée après deux cycles au maximum, et au 02/PS-S, qui ne présente aucune régénération, ce qui indique que ce polyélectrolyte peut être recyclé pour l'élimination des colorants. Les résultats susmentionnés permettent de conclure que le polystyrène sulfoné stable et d'un prix raisonnable créé dans le cadre de cette étude peut être utilisé comme adsorbant efficace pour l'élimination de la BM d'une solution aqueuse.

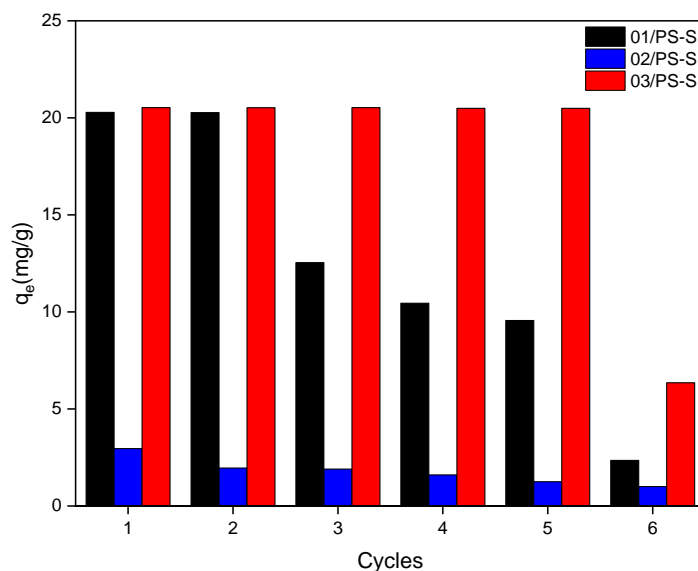


Figure III.26 : Etude de régénération des matériaux utilisés

VIII. Conclusion

Les polystyrènes sulfonés présentent des caractéristiques adsorbants uniques telles que le respect de l'environnement, un prix inférieur et une préparation rapide. Les résultats ont montré que l'efficacité d'élimination du polystyrène expansé passait de 13.6 % à pH = 3 à 21 % à pH = 9. La capacité d'élimination des polystyrènes sulfonés, qui variait de 60 % à 85 % et 98 % pour 01/PS-S, 02/PS-S et 03/PS-S, respectivement, n'a pas varié beaucoup en fonction de la plage de pH. En outre, l'efficacité d'élimination des polystyrènes sulfonés n'a pas été affectée par l'augmentation de la concentration de départ du colorant. Cependant, pour une concentration de bleu de méthylène (BM) de 200 mg/L, la capacité d'élimination utilisant le 03/PS-S a diminué de manière significative et est tombée à moins de 62%. Le taux d'élimination du colorant par le 03/PS-S à la durée de contact idéale de 15 min était plus incroyable que 98.2 % à la quantité idéale de 20 mg. Sans aucun doute, les résultats ont montré que l'adsorption de BM correspondait à l'isotherme de Langmuir pour le 02/PS-S et à l'isotherme de Freundlich pour le 01/PS-S et le 03/PS-S, et les modèles cinétiques d'adsorption pour les trois copolymères produits soutiennent le pseudo-second ordre. La capacité d'adsorption du 03/PS-S a augmenté en raison de ses sites hydrophiles et de sa surface d'adsorption plus élevée.

Références

- [1] Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J., Gupta, V.K., 2009. Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science* 337(2): 345–54, Doi: 10.1016/j.jcis.2009.05.016.
- [2] Wei, H., Sun, J., Zhang, B., Liu, R., 2020. Comparative study of cationic dye adsorption using industrial latex sludge with sulfonate and pyrolysis treatment. *Sustainability (Switzerland)* 12(23): 1–14, Doi: 10.3390/su122310048.
- [3] Sadeghi-Kiakhani, M., Tehrani-Bagha, A.R., 2015. Cationic ester-containing gemini surfactants as retarders in acrylic dyeing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 479: 52–9, Doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.030.
- [4] Martins, C.R., Ruggeri, G., De Paoli, M.-A., 2003. Synthesis in pilot plant scale and physical properties of sulfonated polystyrene. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 14(5): 797–802, Doi: 10.1590/S0103-50532003000500015.
- [5] Han, Q., Wang, J., Goodman, B.A., Xie, J., Liu, Z., 2020. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology* 366: 239–48, Doi: 10.1016/j.powtec.2020.02.013.
- [6] Wawrzekiewicz, M., Hubicki, Z., 2009. Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials* 164(2): 502–9, Doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.021.
- [7] Banerjee, S., Abdulsattar, Z.R., Agim, K., Lane, R.H., Hascakir, B., 2017. Mechanism of

- polymer adsorption on shale surfaces: Effect of polymer type and presence of monovalent and divalent salts. *Petroleum* 3(3): 384–90, Doi: 10.1016/j.petlm.2017.04.002.
- [8] Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B., 2019. Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules* 124: 854–62, Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.197.
- [9] Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F.E., Putro, J.N., Santoso, S.P., Kurniawan, A., Ju, Y., Ismadji, S., 2017. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(6): 5677–87, Doi: 10.1016/j.jece.2017.10.057.
- [10] Sharma, S., Sharma, G., Kumar, A., AlGarni, T.S., Naushad, M., AlOthman, Z.A., Stadler, F.J., 2022. Adsorption of cationic dyes onto carrageenan and itaconic acid-based superabsorbent hydrogel: Synthesis, characterization and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials* 421: 126729, Doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126729.
- [11] Mubarak, M.F., Selim, H., Elshypany, R., 2022. Hybrid magnetic core-shell TiO₂@CoFe₃O₄ composite towards visible light-driven photodegradation of Methylene blue dye and the heavy metal adsorption: isotherm and kinetic study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 20(1): 265–80, Doi: 10.1007/s40201-021-00774-y.

CONCLUSION



**CONCLUSION
GENERALE**

GENERALE

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié la physico-chimie des trois matériaux à base de polystyrène expansé. Le but de ce travail était la production des polystyrènes sulfonés de hautes performances mécaniques et thermiques par l'utilisation de l'acide sulfurique pour produire des matériaux capables de l'élimination des polluants organiques.

La sulfonation des déchets de polystyrène expansé par trois méthodes et différents degrés de sulfonation a été étudiée. La spectrométrie IFTR montre les bandes caractéristiques du trioxyde de soufre, ce qui confirme la modification. En effet, le résultat de thermogravimétrie indique une grande stabilité thermique des copolymères obtenus par rapport au matériau de départ. Les poids moléculaires ont été obtenus par viscosité et un comportement polyélectrolyte a été observé.

De plus, le degré élevé de sulfonation calculé de nos copolymères s'est varié entre 12 et 71% en raison des différents réactifs modificateurs ajoutés. Le temps de réaction était également le paramètre qui affectait la quantité finale de groupes sulfonate qui étaient effectivement liés à la chaîne polystyrène. De plus, d'autres propriétés telles que la solubilité et la stabilité thermique ont été observées.

L'étude physico-chimique du polystyrène sulfoné le plus modifié avec le cocamidopropyl bétaine, qui est un tensioactif chargé zwitterionique indique une grande interaction entre eux. Cette interaction, qui crée des agrégats hydrophobes et renforce les interactions hydrophobes entre eux pour les pH neutres et basiques, et électro statiquement pour les pH acides, et leur interaction avec les polymères dans l'eau par calorimétrie à titrage isotherme. À CAC, une grande partie de la charge du polystyrène sulfoné est couplée à la charge de l'agent de surface en raison des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du CAPB, et Au-dessus de la CAC, les résultats

montrent une augmentation progressive de la viscosité réduite. La formation d'associations PS-S-surfactant est à l'origine de cette augmentation. Néanmoins, l'autre type d'association, causé par les interactions hydrophobe-hydrophobe, se produit. Avec une concentration en tensioactif de 0.05-0.72%, nous pouvons observer une forte variation de la pente, qui peut être attribuée au début de la formation de micelles libres (atteindre C2). La viscosité augmente ensuite à nouveau en raison de la fixation de quelques tensioactifs supplémentaires qui déroulent le polymère et de l'apparition de micelles de tensioactifs libres, et le nombre de micelles dans les solutions augmente, ce qui entraîne la formation de complexes avec les chaînes de polymère. Les chaînes de styrène plus courtes et les concentrations plus élevées et diluées permettent une interaction hydrophobe facile avec les surfactants plutôt qu'électrostatique (liaison hydrogène), qui a une influence plus critique sur la viscosité de la procédure. Ainsi, la formation de microdomaines intracoilaires est plus compliquée et plus tardive que pour des concentrations plus élevées de polystyrène sulfoné en raison des sites hydrophiles et de la viscosité élevée, qui est d'environ 45×10^5 g/mol. L'influence du sel et de l'acide sur le mélange de complexation permet un blindage partiel ou complet des charges de chaîne polystyrène sulfoné.

Les copolymères fabriqués présentaient une chimie de surface améliorée et une surface spécifique élevée dans leurs propriétés physicochimiques. Les résultats ont montré qu'une dose de polystyrène sulfoné de 0,02 g, une solution de bleu de méthylène à pH 6 et un temps de 15 minutes constituent les paramètres d'adsorption optimaux pour une élimination maximale du MB. Selon les résultats, le modèle cinétique PSO prédit bien la cinétique d'adsorption. Cependant, le modèle de Langmuir décrit le mieux les résultats d'équilibre, avec une capacité d'adsorption monocouche

CONCLUSION GENERALE

maximale de 142,5 mg/g pour l'adsorption du colorant bleu de méthylène sur PS-S. Selon les résultats de l'étude, le polystyrène sulfoné peut être utilisé comme adsorbant d'eau pour éliminer avec succès les pigments synthétiques chargés.

Perspectives

- Etude rhéologique des complexes polymère-polymère et polymère-tensioactif.
- L'utilisation des matériaux en termes d'élimination des colorants et de captage des gaz (CO_2 et N_2 et Methane) par des membranes.