



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité: **Matériaux Polymère et Environnement**

Par :

M^{elle} Anissa GADIRI

Sur le thème

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLYVINYLPYRROLIDONE APPLICATION A LA RETENTION DES METAUX.

Soutenue publiquement le 14/10/2018 à Tlemcen devant le jury composé de:

M ^f . BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} . CHOUKCHOU BRAHAM Esmâ	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} . BENSMAN Amel	M.C.A	Université de Tlemcen	Co-Directrice de thèse
M ^f . BOURAS Brahim	M.C.A	Université de Tlemcen	Examinateur
M ^f . BOUSALEM Smain	Professeur	C.U Ain Temouchent	Examinateur
M ^{me} . ELBAHRI Zineb	Professeur	Université SBA	Examinatrice

Laboratoire Toxicomed

12 Rue HAMRI Ahmed, BP N°333 K, 13000 Tlemcen-Algérie.

Dédicaces

A Moi-même

A Mon Père et Ma Mère

*Vous m'avez appris que la vie est remplie de petites batailles,
Vainqueurs, vaincus, soit J'apprends soit Je gagne,
Les études sont les exercices d'entraînement,
La persévérance et l'assiduité sont le secret de couronnement,
Le courage et l'optimisme sont le répit du soldat,
Reculer pour mieux avancer,
Grâce à Dieu et grâce à vous,
Grace à vos encouragements,
Grace à vos Douas,
Ce manuscrit a vu la lumière,
Je vous aime*

A ma très chère sœur Ikram

A mes frères

Ahmed, Mustapha et Abderrahim

A mon oncle Bettioui Mustapha

A ma cousine Bettioui Manel

*Je vous remercie de tout ce que vous m'avez appris et donné,
Pour votre optimisme, votre dynamisme,
Vos aides et soutiens précieux,
Je vous souhaite tout le bonheur et la réussite du monde,
Aucun mot,
Aucun dédicace ne serait exprimer l'amour,
Le respect et la reconnaissance,
Que j'éprouve,
Pour vous.*

REMERCIEMENTS

Nous Remercions Allah Notre Créateur, Grand et Miséricordieux, le Tout Puissant Pour le Courage, la Patience et la Foi qui Nous a Donnés Pour Mener à Bien ce Travail.

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car à l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire, c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener ce travail à son terme.

Je tiens à remercier M^r Mansri Ali Professeur à l'université de Tlemcen, le Président de la formation doctorale Matériaux Polymères et environnement, chef du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO).

Je tiens à remercier tous les enseignants de département de chimie de l'université de Tlemcen de m'avoir aidé de près ou de loin.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à M^r Taleb Abdelsallem le vice-recteur de la formation supérieure de troisième cycle, de l'habilitation universitaire et la recherche scientifique et de la formation supérieure de post-graduation à l'université de Tlemcen, M^{me} Professeur Ghomari Soumeya, M^{me} Professeur Sekkal Samira pour m'avoir accueillie dans le laboratoire Toxicomed, et avoir mis à ma disposition tous les moyens et matériels du laboratoire pour mener à bien mon travail.

Un grand remerciement et reconnaissance vont à M^r Taleb Zouheir et M^r Chorfi Hamza, ingénieurs du Laboratoire Toxicomed, pour leur aide dans la réalisation de mes caractérisations en SAA et disponibilité constante dans une ambiance amicale et toujours encourageante.

Je tiens grandement à remercier mes directrices de thèse, M^{me} Choukchou-Braham Esmâ Professeur à l'université de Tlemcen et M^{me} Bensmain Amel Maître de Conférence à l'université de Tlemcen, pour leurs permanentes disponibilités, leurs orientations judicieuses, leurs conseils pertinents, leurs encouragements, leurs aides précieuses, leurs patiences, leurs exigences et leurs soucis du détail qui m'ont incitée à approfondir ma réflexion. Ma reconnaissance est infinie, Merci et Merci pour tout.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury, M^r le Professeur Benguella Belkacem en tant que président de jury, M^r Bouras Brahim Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, M^r Bousalem Smain Professeur au Centre Universitaire Ain Temouchent, M^{me} Elbahri Zineb Professeur à l'université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès d'avoir pris de leur temps pour examiner et juger ce travail.

Je tiens à remercier également M^r le Professeur Choukchou Braham Nourredine directeur de laboratoire Catalyse et Chimie fine à l'université de Tlemcen ainsi que tous les membres de son laboratoire pour leurs disponibilités et de m'avoir permis la réalisation de synthèse, caractérisations IR, DRX et BET.

Je tiens à remercier également M^{me} le professeur Mokhtari Malika directrice du laboratoire Chimie Organique et Environnement ainsi que son Ingénieur de laboratoire et la doctorante Tizaoui Khadidja pour l'aide à faire passer quelques échantillons en absorption atomique durant ma première année.

Je tiens à remercier et exprimer ma reconnaissance à M^f Bounaceur Boumediene directeur du laboratoire Chimie Physique Macromoléculaire à l'Université d'Oran, à M^f Ould Kada Seghier et tous les membres du laboratoire.

Je tiens à remercier également M^f le Professeur Boussaid Abdelhak pour son aide et ses conseils et sa présence dans les moments les plus difficiles de ma thèse.

Je remercie sincèrement, M^{me} Nathalie Jarroux Professeur à l'université d'Evry Val d'Essonne au laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement de m'avoir permis la réalisation de la synthèse et la caractérisation des matériaux, de sa gentillesse, son encouragement, sans oublier M^{me} Cécile Huin et tous les membres du laboratoire.

Je tiens à remercier, également, tous les membres du laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) en particulier, M^f Benabadji Ismet, M^f Bouras Brahim, M^{me} Ramdani Nassima, M^{me} Belmiloud Samia sans oublier mes très chers collègues M^{elle} Mahroug Hanane, M^{me} Bensalah Wassila, M^{me} Benademe Wassila, M^{elle} Nossaiba, M^f Hocine Tayeb, M^f Benali Ahmed et M^f Baouch Zaki.

Mes remerciements seraient incomplets si je n'en adressais pas mes très chères amies M^{me} Heddi Djawhar, M^{elle} Benbekhti Fatiha, M^{elle} Dounia Merah, M^{elle} Ghania, M^{elle} Amel, M^{elle} Hafssa, M^{me} Fatima Zohra, M^{elle} Ania, M^{elle} Salima Kebbal, M^{elle} Soukaina, M^{elle} Naceur Eddine Amina pour leurs encouragements et leurs services sans oublier la famille hadj Slimane Rachida, Samira, Safaa, Hichem et Adem, je remercie aussi M^f Benchadli Abbes, M^f Salah Eddine, M^f Daoud Youssef, M^f Touile Mohammed, M^f Bendedouche Mohammed et M^f Diafi Fethalah.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

LISTE DES ABREVIATIONS

NVP: N-vinylpyrrolidone.

PVP: Poly(N-vinylpyrrolidone).

BNa: Bentonite sodique.

BNa-PVP: Composite à base de bentonite sodique et poly(N-vinylpyrrolidone).

AIBN: 2,2'-azobisisobutyronitrile.

MCP: Méthyle-2-chloropropionate.

Me₆Cyclam: 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclo-tétradécane.

ATRP: Atom transfert radical polymérisation.

FT-IR : Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier.

RMN ¹H: La résonance magnétique nucléaire du proton.

CES: Chromatographie d'exclusion stérique.

THF: Tétrahydrofurane.

DMSO: Diméthylsulfoxyde.

DP_n: Degré de polymérisation moyen en nombre.

I_p: Indice de polymolécularité.

DRX: Diffraction des rayons X.

BET: Brunauer Emmett et Teller.

ATG: Analyse thermogravimétrique

d_{hkl}: Distance interfeuille ou interfoliaire (Å).

CEC: Capacité d'Echange Cationique.

LISTE DES SYMBOLES

- C₀** : Concentration initiale en ion métallique (mg.L⁻¹)
C_t : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'instant t exprimé en (mg.L⁻¹)
C_e : Concentration en adsorbant dans la solution à l'équilibre (mg.L⁻¹).
m : Masse d'adsorbant introduite en solution (g)
V : Volume de la solution métallique (L)
q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g⁻¹).
K : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant qui dépendant de la température et des conditions expérimentales (L.mg⁻¹),
K_f : Capacité de l'adsorbant.
q_e : Quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).
q_t : Quantité de l'adsorbant adsorbée à l'instant t, (mg.g⁻¹).
K₁ : Constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹).
K₂ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min.mg⁻¹).
K : Coefficient de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg.g⁻¹.min^{0.5}).
C : Interception représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.
ΔH° : Variation d'enthalpie (KJ .mol⁻¹).
ΔG° : Variation d'enthalpie libre (KJ .mol⁻¹).
ΔS° : Variation d'entropie (J. mol⁻¹.K⁻¹).
K_C : Constante de distribution de sorption.
R : Constante des gaz parfaits 8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹
T : Température K

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Sources d'émission des métaux lourds.

Tableau I.2: Impacts des métaux sur la santé humaine.

Tableau I.3: Limites en teneur métalliques dans l'eau de rejet selon l'article 12 de décrets exécutifs N°06-141 de 23 Avril 2006 Normes Algérienne.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des produits utilisés dans la polymérisation conventionnelle.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des produits utilisées dans la polymérisation radicalaire contrôlée.

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques des produits utilisés dans la polymérisation cationique.

Tableau II.4: Propriétés physico-chimiques des sels métalliques utilisés.

Tableau III.A.1: Solubilité des PVP synthétisés dans différents solvants.

Tableau III.A.2: Les principales bandes d'absorptions caractéristiques du poly(N-vinylpyrrolidone).

Tableau III.A.3: Analyse RMN ^1H de la N-vinylpyrrolidone dans le CDCl_3 .

Tableau III.A.4: Analyse RMN ^1H du PVP dans le CDCl_3 .

Tableau III.A.5: Attribution des signaux du PVP synthétisé par voie cationique.

Tableau III.A.6: Analyse SEC du PVP synthétisé par voie radicalaire et cationique dans la DMF.

Tableau III.B.1: Composition chimique de la bentonite de Maghnia.

Tableau III.B.2: Identifications de la phase majoritaire de la bentonite sodique.

Tableau III.B.3: Identification des impuretés qui se trouvent dans la bentonite sodique.

Tableau III.B.4: Analyse ATG du PVP, BNa et le composite BNa-PVP.

Tableau III.B.5: Propriétés structurales des adsorbants.

Tableau IV.A.1: Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétention du cuivre, fer et zinc.

Tableau IV.A.2: Rétention des métaux sur le BNa- PVP.

Tableau IV.A.3: Effet de la masse du BNa-PVP sur la rétention du cuivre, fer et zinc.

Tableau IV.A.4: Comparaison entre les quantités du cuivre adsorbées par différents matériaux.

Tableau IV.A.5: Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétention du cadmium, chrome, nickel et plomb.

Tableau IV.B.1: Paramètres de Langmuir et Freundlich.

Tableau IV.B.2: Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre des métaux étudiés.

Tableau IV.B.3: Les constantes de vitesses du pseudo second ordre.

Tableau IV.B.4: Les coefficients de la diffusion intraparticulaire.

Tableau IV.B.5: Effet de température sur l'adsorption des métaux par BNa-PVP.

Tableau IV.B.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux par BNa-PVP.

Tableau IV.C.1: Caractéristiques physiques des échantillons d'eau prélevés.

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1:** Structure des phyllosilicates type T:O:T.
- Figure I.2:** Différentes morphologies des composites polymère-argile.
- Figure II.1:** Montage de la polymérisation radicalaire conventionnelle.
- Figure II.2:** Montage de la polymérisation radicalaire contrôlée.
- Figure II.3:** Montage de la polymérisation cationique.
- Figure II.4:** Courbe d'étalonnage des métaux étudiés.
- Figure III.A.1:** Spectres FT-IR.
- Figure III.A.2:** Spectre RMN ^1H du N-vinylpyrrolidone dans le CDCl_3 .
- Figure III.A.3:** Spectre RMN ^1H du poly(N-vinylpyrrolidone) (AG01) dans le CDCl_3 .
- Figure III.A.4:** Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire du poly(N-vinylpyrrolidone) amorcé par AIBN.
- Figure III.A.5:** Spectre RMN ^1H du poly(N-vinylpyrrolidone) (AG03) dans le CD_2Cl_2 .
- Figure III.A.6:** Schéma réactionnel de la polymérisation cationique du poly(N-vinylpyrrolidone).
- Figure III.A.7:** Chromatogramme du polyvinylpyrrolidone dans la DMF.
- Figure III.B.1:** Spectre FTIR de la bentonite sodique.
- Figure III.B.2:** Diffractogramme DRX de la bentonite sodique.
- Figure III.B.3:** Spectre FTIR des matériaux adsorbants.
- Figure III.B.4:** Diffractogrammes DRX des différents adsorbants.
- Figure III.B.5:** Thermogrammes des matériaux adsorbants.
- Figure III.B.6:** Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BET.
- Figure III.B.7:** Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH.
- Figure IV.A.1:** Adsorption des métaux par la bentonite sodique seule.
- Figure IV.A.2:** Adsorption du Cu, Fe et Zn par le composite BNa-PVP.
- Figure IV.A.3:** Effet de l'immobilisation du PVP dans BNa sur la rétention du Cu, Fe et Zn.
- Figure IV.A.4:** Effet de la masse du BNa-PVP sur la rétention du métal.
- Figure IV.A.5:** Influence du pH sur la rétention du cuivre par BNa-PVP.
- Figure IV.A.6:** Adsorption du cadmium, nickel, plomb et chrome sur la bentonite sodique.
- Figure IV.A.7:** Adsorption des métaux sur le composite BNa-PVP.
- Figure IV.A.8:** Effet de l'immobilisation du PVP dans BNa sur la rétention des métaux.
- Figure IV.A.9:** Quantités des métaux adsorbés sur la bentonite de Maghnia.
- Figure IV.A.10:** Quantités des métaux adsorbés sur le composite.
- Figure IV.B.1:** Isotherme d'adsorption des métaux étudiés.
- Figure IV.B.2:** Modélisation de Langmuir.
- Figure IV.B.3:** Modélisation de Freundlich.
- Figure IV.B.4:** Modèle cinétique du pseudo second ordre.
- Figure IV.B.5:** Modèle de la diffusion intraparticulaire d'adsorption des métaux par le BNa-PVP selon le modèle de Morris et Webber.
- Figure IV.B.6:** Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption des métaux par l'adsorbant BNa-PVP.
- Figure IV.C.1:** Teneur en Fe, Zn et Cu dans différents sites de prélèvements.
- Figure IV.C.2:** Teneur en Cd, Ni et Pb dans différents sites de prélèvements
- Figure IV.C.3:** Taux d'adsorption des différents métaux des effluents industriels.
- Figure IV.C.4:** Taux d'adsorption des différents métaux de différentes eaux de robinets.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
✚ CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Pollution des eaux par les métaux	4
I.2. La pollution des eaux par les métaux lourds	5
I.3. Adsorption des polluants	9
<i>I.3.1. Généralités</i>	9
<i>I.3.2. Types d'adsorption</i>	10
<i>I.3.3. Facteurs influençant sur l'adsorption</i>	11
<i>I.3.4. Mécanismes d'adsorption</i>	12
<i>I.3.5. Adsorption des métaux</i>	12
<i>I.3.6. Adsorption des métaux par les polymères</i>	14
<i>I.3.7. Adsorption des métaux par la bentonite</i>	15
<i>I.3.8. Adsorption des métaux par les composites</i>	19
I.4. Conclusion	21
Références	21
✚ CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	
II.1. Introduction	24
II.2. Matériels	25
II.3. Méthodes et description des protocoles	26
<i>II.3.1. Protocoles de la polymérisation du poly(N-vinylpyrrolidone)</i>	27
<i>II.3.2. Protocoles de traitement de la bentonite</i>	29
II.4. Etude physico-chimique de la rétention des métaux	31
<i>II.4.1. Suivi de l'étude cinétique de l'adsorption des métaux</i>	32
<i>II.4.2. Effet de la concentration initiale en adsorbant</i>	32
<i>II.4.3. Effet du pH du milieu sur l'adsorption</i>	32
<i>II.4.4. Effet de la température sur l'adsorption des métaux</i>	32
II.5. Méthodes de dosage des métaux	33
II.6. Conclusion	35
Références	35
✚ CHAPITRE III:SYNTHESE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PREPARATION DU COMPOSITE	
PARTIE A : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE)	
III.A.1. Introduction	36
III.A.2. Synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone)	36
<i>III.A.2.1 Synthèse par voie radicalaire</i>	36
<i>III.A.2.2. Synthèse radicalaire contrôlée type Atom transfert radical polymérisation</i>	37
<i>III.A.2.3. Polymérisation cationique</i>	37
III.A.3. Caractérisation du poly(N-vinylpyrrolidone)	38
<i>III.A.3.1 Etude de la solubilité</i>	39
<i>III.A.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR</i>	39
<i>III.A.3.3. Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton</i>	41
<i>III.A.3.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique</i>	48

PARTIE B: PREPARATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX ADSORBANTS

III.B.1. Introduction	50
III.B.2. Immobilisation du poly(N-vinylpyrrolidone) sur la bentonite sodique	50
III.B.2.1. <i>Traitement de la bentonite sodique</i>	51
III.B.2.2. <i>Situation géographique</i>	51
III.B.2.3. <i>Purification et traitement de la bentonite</i>	51
III.B.2.4. <i>Composition chimique de la bentonite</i>	52
III.B.2.5. <i>Caractérisation de la bentonite sodique</i>	52
III.B.2.6. <i>Préparation du composite</i>	55
III.B.3. Caractérisation du composite	55
III.B.3.1 <i>Caractérisation par Infrarouge</i>	55
III.B.3.2. <i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	56
III.B.3.3. <i>Caractérisation par analyse thermogravimétriques</i>	58
III.B.3.4. <i>Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller</i>	61
III.B.4. Conclusion	64
Références	65

✚ CHAPITRE IV : ETUDE DE LA RETENTION DES METAUX PAR LE COMPOSITE A BASE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET LA BENTONITE DE MAGHNIA

PARTIE A: RETENTION DES METAUX

IV.A.1. Introduction	68
IV.A.2. Etude de la rétention du cuivre, fer et zinc	68
IV.A.2.1. <i>Etude cinétique de l'adsorption des métaux sur la bentonite sodique seule</i>	68
IV.A.2.2. <i>Etude de l'adsorption du fer, zinc et cuivre sur le poly(N-vinylpyrrolidone)</i>	70
IV.A.2.3. <i>Etude cinétique de l'adsorption du fer, zinc et cuivre sur le composite</i>	70
IV.A.2.4. <i>Influence de l'immobilisation du PVP dans BNa sur l'adsorption des métaux</i>	72
IV.A.2.5. <i>Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des métaux</i>	75
IV.A.2.6. <i>Influence du pH du milieu sur l'adsorption du cuivre, fer et zinc</i>	77
IV.A.3. Etude de la rétention du cadmium, nickel, chrome et plomb	82
IV.A.3.1. <i>Etude cinétique de l'adsorption des métaux par la bentonite sodique</i>	82
IV.A.3.2. <i>Etude cinétique de l'adsorption des métaux par le composite</i>	84
IV.A.3.3. <i>Influence de l'immobilisation du PVP dans BNa sur l'adsorption des métaux</i>	86
IV.A.4. Affinité d'adsorption des métaux	87
IV.A.5. Conclusion	90

PARTIE B: ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE RETENTION DES METAUX

IV.B.1. Introduction	91
IV.B.2. Application des isothermes d'adsorption aux fer, zinc et cuivre	92
IV.B.2.1. <i>Application du modèle de Langmuir</i>	94
IV.B.2.2. <i>Application du modèle de Freundlich</i>	95
IV.B.3. Application des modèles cinétiques à l'adsorption du fer, zinc et cuivre	98
IV.B.3.1. <i>Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre</i>	98
IV.B.3.2. <i>Modèle de la cinétique du pseudo second ordre</i>	99
IV.B.4. Application du modèle diffusionnel à l'adsorption du fer, zinc et cuivre	101
IV.B.5. Etude de l'effet de température sur l'adsorption du fer, zinc et cuivre	103
IV.B.5.1. <i>Etude de l'effet de température</i>	103
IV.B.5.2. <i>Etude thermodynamique</i>	104
IV.B.6. Conclusion	107

PARTIE C: APPROCHE DE LA RETENTION DES METAUX DES EFFLEUNTS INDUSTRIELS ET DES EAUX POTABLES	
IV.C.1. Introduction.	108
IV.C.2. Dosage des métaux	108
IV.C.3. Evaluation de la contamination métallique	109
IV.C.4. Protocole d'adsorption	114
IV.C.5. Résultats	114
IV.C.6. Conclusion	119
Références	119
CONCLUSION GENERALE	123
ANNEXES	126



INTRODUCTION GENERALE

*« C'est une triste chose de songer que la nature parle
et que le genre humain ne l'écoute pas »*

Victor Hugo

INTRODUCTION GENERALE

L'altération de la qualité et de la nature d'eau par les métaux lourds reste toujours un déficit d'actualité. Les polluants métalliques sont considérés parmi les polluants qui présentent un risque potentiel pour la nature et la santé des êtres vivants [1]. Ce type de polluants provoque des effets néfastes même lorsqu'ils sont rejetés en quantités très faibles, car leur toxicité se développe à long et à court terme par bioaccumulation.

Les polluants métalliques s'infiltrent dans l'environnement aquatique provenant de sources naturelles et industrielles. Néanmoins, l'industrie demeure responsable de la quasi-totalité des rejets métalliques, sous leurs différentes formes dans l'eau. Les métaux qui se trouvent dans les eaux usées sont généralement: Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, etc.

Afin de minimiser leurs effets néfastes et de dépolluer les eaux métallifères, de nombreuses techniques sont appliquées tels que l'osmose inverse, l'électrocoagulation, la précipitation, l'échange d'ions et l'ultrafiltration.

Ces techniques ont prouvé leurs efficacités tandis que leurs applications restent limitées. A cet effet, il est indispensable d'appliquer une méthode simple et fiable. L'adsorption est parmi les techniques qui a prouvé son efficacité dans la décontamination des eaux métallifères en interpellant différents matériaux adsorbants [2-3]. En effet, les adsorbants tels que les argiles [2] ou les polymères ont trouvé un intérêt majeur dans l'élimination des métaux [1,4]. Ainsi, l'idée principale de cette étude consiste à évaluer la capacité adsorbante de la bentonite de Maghnia et du composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone) et de cette bentonite. Le choix de l'application de ces adsorbants revient au fait que la bentonite n'est pas coûteuse, elle est dotée de propriétés intéressantes grâce à l'importance de sa surface spécifique et sa capacité d'échange cationique.

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les polymères biodégradable ayant de bonnes propriétés chélatantes des métaux lourds, nous pouvons citer le poly(N-vinylpyrrolidone). Cette étude ainsi est orientée vers l'application du processus d'adsorption par des matériaux non polluants et non toxiques dans la décontamination des ions métalliques en l'occurrence de la bentonite de Maghnia et le poly(N-vinylpyrrolidone).

Ce manuscrit regroupe 4 chapitres:

- ❖ Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique répartie en trois parties, englobant un aperçu général sur la pollution des eaux par les métaux et leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine, sur la technique de dépollution par adsorption et sur des substrats tels que l'argile, les polymères et les composites.
- ❖ Le deuxième chapitre représentera la partie expérimentale, il résumera le protocole de synthèse du polymère, de préparation du composite et d'analyse du processus de rétention des métaux par la technique d'absorption atomique.
- ❖ Le troisième chapitre comportera deux parties, la première est consacrée à la synthèse et la caractérisation du poly(N-vinylpyrrolidone) et la deuxième à la préparation et la caractérisation du matériau adsorbant à base du poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite.
- ❖ Le quatrième chapitre s'étalera sur l'ensemble des résultats et discussions de l'étude de la rétention des métaux, en l'occurrence le cuivre, fer, zinc, cadmium, nickel, le chrome et le plomb en solutions aqueuses. Des tests d'application du composite réalisé bentonite-PVP comme étant un dépolluant des eaux contaminées issus des rejets industriels de la région de Tlemcen seront exposés dans le cadre d'une première approche dans ce domaine.

Références

- [1] Djamaà, Z., Choukchou-Braham, E., Benabadji, I., Mansri, A., Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry., Vol: 50., pp: 679–684., (2013).
- [2] Bourliva, A., Michailidis, K., Constantine, S., Filippidis, A., Betsiou, M., Journal Environmental Earth Sciences., Vol:73., pp: 5435– 5444., (2015).
- [3] Burakova, A. E., Galunina, E.V., Burakovaa, I.V., Kucherovaa, A. E., Agarwalb, S., Tkacheva, A.G., Gupta, V.K., Journal Ecotoxicology and Environmental Safety., Vol:148., pp: 702-712., (2018).
- [4] Benguella, B., Benaissa, H., Journal Water Research., Vol:36., pp:2463–2474., (2002).



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

*«L'eau est source de vie, préservons-la pour notre survie»
Monique Moreau*

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Pollution des eaux

La pollution de l'environnement semble toujours d'actualité car différents secteurs industrielle demeurent générer divers polluants, en particulier les métaux lourds qui se présentent comme étant des micropolluants à l'origine de nocivité lorsqu'ils sont rejetés en quantités même très faibles. D'autre part, la présence des métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines, leurs toxicités s'évaluent par la bioaccumulation [1]. Cela provoque un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables. Ce qui pose une immense pollution d'eau par l'altération de sa qualité et de sa nature qui rend son usage très dangereux et qui provoque la perturbation de l'écosystème aquatique.

La pollution des eaux s'exprime particulièrement, dans les eaux de surface, par :

- ❖ L'abaissement de la teneur en oxygène dissous: les matières organiques indispensables à la vie aquatique peuvent être les éléments perturbateurs lorsque leurs concentrations semblent importantes. En effet, l'une des substances qui provoquent une consommation notable d'oxygène, en particulier, sont les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques (détergents à base de phosphore et/ou d'azote...etc). Par conséquent, la diminution de l'oxygène dissous peut provoquer dans la plus part des cas une mortalité de poissons.

- ❖ La présence des substances toxiques: rejetées sous différentes formes qui provoquent des effets qui peuvent avoir deux formes d'effets.

- ❖ Effet à court terme ou immédiat qui provoque un effet toxique et conduisant à la mort rapide de différents organismes.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

❖ Effet à long terme ou différé, au cours du temps, des substances toxiques s'accumulent chez certains organismes. Les produits toxiques résultent de l'industrie chimique, de la métallurgie, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.

La teneur de l'eau en matières polluantes peuvent également y contribuer. Par exemple:

❖ Le contact des gisements minéraux avec l'eau peut provoquer par désagrégation ou dissolution des concentrations importantes en métaux lourds.

❖ Des envahissement volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent être une source d'une pollution significative.

I.2. La pollution des eaux par les métaux lourds

Les rejets industriels se caractérisent par leurs diversités selon l'usage de l'eau au cours de l'application d'un procédé industriel.

En effet, suivant le processus industriel appliqué, la pollution peut être à l'origine des:

- ❖ Substances organiques et matières grasses (industries agro-alimentaires, ...etc),
- ❖ Hydrocarbures (industries pétrolières, transports, ...etc),
- ❖ Métaux (traitements de surface, métallurgie, ...etc),
- ❖ Substances chimiques (industries chimiques, tanneries, ...etc),
- ❖ Substances radioactives (centrales nucléaires, déchets radioactifs, ...etc),

Les industries estimées comme rejetant des produits et des substances polluantes de l'eau et qui sont considérées comme étant une source de pollution sont les industries agro-alimentaires, papetière, l'industrie de cuir,...etc.

A cet effet, la responsabilité potentielle des spécialistes en traitement des eaux ne consiste pas seulement à appliquer des principes connus mais aussi d'utiliser de nouveaux matériaux efficaces et non coûteux, étant donné l'évolution de la croissance démographique et l'industrialisation qui ont provoqué l'augmentation de la quantité des déchets rejetés dans les

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

rivières et les lacs. Ce qui a engendré plusieurs risques, il est donc recommandé de résoudre techniquement et de façon économique la problématique de la pollution des eaux.

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement sous forme de traces. En effet, il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital (d) insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (spécifiquement bloc d et f de la classification périodique de Mendeleïev), à l'exception du scandium et du titane.

De point de vue biologique, ils existent deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques: métaux essentiels et métaux toxiques [2].

❖ Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn), fer (Fe) et le Cr(III).

❖ Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium(Cd).

Dans ce contexte, l'utilisation du terme «métaux lourds» est pour désigner l'impact toxique sur la santé humaine et sur l'environnement.

1.2.1. Source d'émission

Les sources principales d'émission des métaux lourds sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement des surfaces, les tanneries, le verre, la photographie, l'imprimerie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, l'industrie de la peinture, la fabrication de céramique, les explosifs, le transport routier qui génère des pollutions importante en plomb et en zinc. Le tableau I.1 présente quelques exemples de sources industrielles des métaux lourds présents dans l'environnement.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Sources d'émission des métaux lourds [3].

Utilisations	Métaux
Batteries et les appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni.
Peintures et pigments	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,
Alliages et soudures	Fe
Pesticides et herbicides	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Verre	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	As, Sn, Mn
Matières plastiques	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Produits dentaires et cosmétiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Sn, Hg
Raffineries	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn, Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

1.2.2. Impact sur la santé humaine

Les différentes voies de pénétration des métaux lourds dans l'organisme peuvent être effectuées par l'inhalation de l'air, l'ingestion de nourriture ou d'eau ou par le contact dermique. L'inhalation est le mode majeur de contamination, les particules les plus fines chargées en métaux pénètrent profondément dans les voies respiratoires. Par ingestion, les métaux s'accumulent dans le corps humain tels que le sang, le foie, les reins et l'os.

Des troubles neurologiques, digestifs, cardiovasculaires ou rénaux se progressent en présence du mercure [4]. Le tableau I.2 résume les effets de quelques métaux sur la santé humaine.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.2: Impacts des métaux sur la santé humaine [4].

Eléments	Effets	
	Chronique exposition peu intense de longue durée	Exposition intense de courte durée.
Fer	Troubles digestifs.	Troubles digestifs, lésions du rein, irritations (peau, muqueuses).
Cuivre	Lésions des muqueuses respiratoires.	Lésions des muqueuses respiratoires
Chrome	Effets cancérigènes (poumon), lésions du rein, troubles respiratoires et gastro-intestinaux.	Irritations des muqueuses Respiratoires.
Zinc	Irritations de muqueuses respiratoires.	Irritations de muqueuses respiratoires, gastro-intestinales et cutanées.
Cadmium	Potentiellement cancérigène, ostéoporose, lésions de rein.	Troubles digestifs, pulmonaires et rénaux.
Nickel	Cancérigène, asthme, rhinites chroniques.	Troubles respiratoires, digestifs et cutanés.
Plomb	Potentiellement cancérigène, convulsions, troubles neurologiques.	Troubles neurologiques (enfants plus sensibles), digestifs et rénaux.

1.2.3. Impact sur l'environnement

La nocivité et la toxicité des métaux dépendent de leurs doses à l'exception du mercure, cadmium, le plomb et le chrome hexavalent qui sont toujours toxiques même à faible concentrations. Leurs effets se manifestent chez les végétaux et les animaux en provoquant une diminution de la fonction de reproduction, une baisse de croissance, de productivité ou de biodiversité. En outre, la pollution métallique affecte la qualité des eaux de surface et des nappes phréatiques pouvant aller jusqu'à une limitation de l'utilisation de l'eau.

Dans les systèmes terrestres, les métaux s'accumulent dans les sols et provoquent une contamination des cultures. Néanmoins, les effets des métaux lourds sur les écosystèmes ne peuvent pas toujours être bien établis en raison de l'émergence d'organismes résistants ou

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

adaptés. Le tableau I.3 montre les limites en teneur métalliques selon les Normes Algérienne dans les eaux de rejets.

Tableau I.3 : Limites en teneur métalliques dans l'eau de rejet selon l'article 12 de décrets exécutifs N°06-141 de 23 Avril 2006 (Normes Algérienne) [5].

Eléments métalliques	Limite de rejet (mg.L ⁻¹)
Plomb	0,5
Nickel	0,1
Mercure	0,01
Cuivre	0,5
Chrome(VI)	0,1
Cadmium	0,07
Cobalt	0,1
Chrome(III)	0,05
Etain	2
Fer	3
Zinc	3

I.3. Adsorption des polluants

I.3.1. Généralités

L'adsorption est un procédé physico-chimique fiable, efficace, non coûteux et potentiellement appliqué dans l'élimination des polluants qui se trouvent dans l'air ou dans les eaux polluées.

Au fil de ce processus, les constituants d'un fluide appelés adsorbats s'attachent sur la surface d'un solide appelé adsorbant. En effet, les matériaux adsorbants appliqués dans l'élimination des polluants sont qualifiés d'une structure microporeuse qui leur attribue une surface active importante.

Dans cette partie, un rappel général sur le processus d'adsorption, l'évaluation de l'utilisation de la bentonite et les macromolécules dans le traitement des eaux métallifères vont être discuté simultanément.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

En effet, l'adsorption est un processus manifesté par l'accumulation d'une espèce à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide...etc).

Ce phénomène développe des forces d'attraction qui sont responsable de l'adhésion des différentes phases liquide ou solide.

1.3.2. Types d'adsorption

Suivant la nature des forces qui attirent les espèces adsorbées à la surface de l'adsorbant, deux types d'adsorption peuvent être distingués :

1.3.2.1. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou la chimisorption est un processus irréversible qui traduit la formation d'une liaison chimique type covalente entre les groupements fonctionnels du solide et celle des espèces adsorbées. Ce genre d'adsorption implique des énergies d'attractions importantes qui provoquent par suite des chaleurs d'adsorption élevées comparables aux énergies de liaisons chimiques covalentes qui valent de 20 à 80 Kcal. mol⁻¹.

1.3.2.2. Adsorption physique

A l'opposition de la chimisorption, la physisorption ou l'adsorption physique s'effectue à basses températures. En effet, les espèces s'adsorbent sur des multicouches manifestées par des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 Kcal. mol⁻¹. Les interactions entre les atomes ou les groupements d'atomes des adsorbats et la surface de l'adsorbant se fassent par le biais des forces électrostatiques, liaison hydrogène ou de Van der Waals.

Ce type d'adsorption est rapide, réversible et n'affecte aucune modification au niveau des espèces adsorbées.

1.3.3. Facteurs influençant sur l'adsorption

Lorsqu'un matériau adsorbant est mis en contact avec une solution polluante, chaque constituant tel que le solvant et le soluté développe une certaine affinité d'être adsorbé à la

surface de l'adsorbant. L'efficacité d'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les prédominants sont les suivants [6-7]:

1.3.3.1. Nature de l'adsorbant

Plusieurs adsorbants ont une affinité spécifique qui se manifeste suivant la polarité et la porosité de la surface externe.

En effet, l'adsorption d'une espèce s'évolue selon la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux constituants de la solution de se pénétrer dans les pores de l'adsorbant influençant ainsi sur la taille des pores de ce dernier sur la surface spécifique qui va être développée.

1.3.3.2. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une adsorption importante il faut qu'il y'ait une certaine affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. Plus une espèce est polaire, plus son adsorption ne se fait que sur une surface polaire et vice versa. La variation de la concentration de l'adsorbat durant le processus d'adsorption permet de tracer les isothermes d'adsorption en fonction du temps.

1.3.3.3. Potentiel d'hydrogène pH

L'efficacité du phénomène d'adsorption dépend fortement du pH du milieu. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH différents selon la nature du milieu et la nature des groupements fonctionnels de surface acido-basique de l'adsorbant et l'adsorbat.

1.3.3.4. Concentration

L'étude de l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption est notable, ce qui facilite de connaître la nature de l'isotherme et le modèle d'orientation des espèces adsorbantes qui facilite la détermination du type d'adsorption.

1.3.3.5. Température

Ce paramètre permet de connaître l'évolution de la quantité des espèces d'adsorbats en fonction de la variation de la température et de déterminer si la réaction est exothermique ou endothermique.

1.3.4. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui se fait en quatre étapes qui sont susceptibles d'être en interaction avec l'adsorbant [8].

Les étapes d'absorptions de l'adsorbat se déroulent comme suit :

- ❖ La diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase qui se situe aux alentours de la surface de l'adsorbant.
- ❖ La diffusion extragranulaire qui signifie le transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant.
- ❖ Le transfert intragranulaire qui indique le transfert de l'adsorbat de la surface extérieure vers les sites actifs.

1.3.5. Adsorption des métaux

Les métaux lourds sont évalués comme étant des polluants environnementaux primordiaux.

A cet effet, les polluants métalliques qui se trouvent dans les eaux usées doivent impérativement être éliminés afin de minimiser leurs effets et de protéger l'environnement et par conséquent la protection de la santé humaine.

1.3.5.1. Méthodes d'élimination des métaux lourds

Parmi les différentes techniques de traitements des eaux métallifères envisageables, l'adsorption reste une technique simple dans son utilisation, efficace et non coûteuse.

Cette technique a prouvé une grande souplesse dans l'exploitation et la conception du traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

1.3.5.2. Les principaux adsorbants

Il existe différents matériaux adsorbants pouvant être utilisés dans le procédé d'adsorption liquide/solide et qui sont destinées aux traitements des eaux polluées spécifiquement les eaux contaminées par les métaux lourds.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les adsorbants de nature organiques ou inorganiques sont principalement les deux grandes familles les plus répandues dans la dépollution des eaux. Un matériau adsorbant devrait avoir les caractéristiques [9] suivantes :

- ❖ Non coûteux et disponible.
- ❖ Possède des propriétés texturales typiques en termes de granulométrie, de porosité et de surface spécifique.
- ❖ Avoir des propriétés de stabilité d'un point de vue chimique, thermique et mécanique.
- ❖ Avoir une capacité d'adsorption remarquable d'une large gamme de polluants.
- ❖ Possède des cinétiques d'adsorption rapides et qui prouve des sélectivités considérable.
- ❖ Possède une efficacité d'adsorption remarquable.

En effet, parmi les adsorbants qui peuvent répondre aux conditions citées ci-dessus et qui ont prouvés une efficacité dans le traitement des eaux contaminées avec les métaux lourds sont les alumines activées, le gel de silice, les hydroxyapatites et les charbons actifs ces matériaux se sont révélés efficaces mais dans la plupart des cas se sont très onéreux et leurs décompositions donnent des produits toxiques [10]. A cet effet, il est impérativement recommander d'utiliser des adsorbants non toxiques, non polluants et non coûteux tels que les polymères [11-12] et les matériaux argileux [13-14].

Dans la partie qui suit, une étude récapitulative sur l'évaluation de l'utilisation des matériaux adsorbants tels que les polymères, la bentonite et les matériaux à base des composites polymères-bentonite appliqués à l'élimination des polluants métalliques qui contaminent les eaux usées.

1.3.6. Adsorption des métaux par les polymères

Les polymères sont des adsorbants qui ont connu des applications destinées aux traitements des eaux contaminées avec les polluants métalliques. L'efficacité des polymères à retenir les

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

métaux lourds et de former des complexes métal-ligand stables dépendant de plusieurs paramètres.

En effet, la forme de la chaîne macromoléculaire, simple ou ramifiée, influe sur la chélation; comme dans le cas du polyéthylène-imine (PE). Il a été prouvé que la structure ramifiée montre de meilleures propriétés chélatantes que dans le cas de la structure linéaire [12]. D'autre part, la macromolécule doit avoir des groupements fonctionnels capables de former des complexes stables avec le cation métallique à retenir.

Cependant, une grande densité de groupements chélatants sur la chaîne macromoléculaire, peut entraîner une précipitation lors de la formation du complexe métallique [15]. La rétention du métal dépend donc de la bonne complexation de celui-ci par le polymère.

Parmi les polymères synthétique, le poly(4-vinylpyridine) modifié a été appliqué afin d'éliminer le chrome hexavalent, ce matériau a prouvé une quantité de 26,31 mg.g⁻¹ après une durée de 10 minutes de contact entre adsorbant-adsorbat [13].

Par ailleurs, d'autres travaux ont étudié l'interaction des métaux lourds avec le PVP. Le choix de ce type de polymère a été motivé en raison qu'il est non toxique, biocompatible et non polluant ainsi de la facilité de sa mise en œuvre. Néanmoins, la solubilité du PVP limite l'application directe de ce polymère à éliminer les métaux lourds et d'évaluer le taux de rétention. Mais cela n'empêche pas l'utilisation de ce matériau dans la fabrication des membranes destinée aux traitements des eaux vu qu'il est considéré comme étant un polymère ligand qui forme des complexes instables avec les métaux et qui peut contrôler la porosité des pores de ce type de membrane [16].

Parmi les travaux qui ont traité l'interaction du PVP avec les métaux lourds sont les travaux de Manhong, L., et coll., [17], ils ont étudié l'interaction du poly(N-vinylpyrrolidone) d'une masse macromoléculaire moyenne en poids de 10 000 g.mol⁻¹ avec les différents cations métalliques en particulier Fe³⁺, Co²⁺ et Ni²⁺ dans l'eau et dans l'éthanol à une température de

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

13,5 °C. L'analyse du spectre IR du PVP et le complexe PVP-métal a montré un décalage de la bande du C=O du polyvinylpyrrolidone non complexé de $1661,5 \text{ cm}^{-1}$ à $1655,7 \text{ cm}^{-1}$ après complexation du Co^{2+} par le polymère, un autre décalage a été remarqué vers $1656,2 \text{ cm}^{-1}$ après complexation du Fe^{3+} . Ceci est dû à l'interaction qui se fait entre le groupement carbonyle-oxygène de 2-pyrrolidone et les cations métalliques.

Une autre étude a été effectuée par Maturana, H.A., et coll., [18] et qui ont analysé l'interaction du poly(N-vinylpyrrolidone) avec différents cations métalliques Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II), Cr(III) et le Fe(III) dans le solvant octanol/kérosène (4 : 6, V/V). L'étude de l'élimination de ces cations à différents pH a été évaluée à un temps de contact qui varie de 2 minutes à 16 minutes. Le taux de rétention du Cu(II) est de 53 %, le Ni(II) est de 37 %, le Co(II) est de 12 %, le Cd(II) est de 17 %, le Zn(II) est de 1 %, le Pb(II) est de 0,5 %.

1.3.7. Adsorption des métaux par la bentonite

1.3.7.1. Rappels sur les argiles

L'étymologie du mot argile vient du mot Argos selon les Grecs qui signifie matière blanche. Les minéraux argileux sont des phyllosilicates d'aluminium hydratés sous forme de fines particules de l'ordre du micromètre (μm). L'argile est le constituant le plus important des sols qui se produit à partir de l'altération physico-chimique de la roche siliceuse, à cet effet, l'argile formée dépend fortement de la nature et l'origine de cette roche. La structure de la matière argileuse et la composition chimique confèrent à ce matériau d'avoir de bonnes propriétés physico-chimiques telles que la grande surface spécifique, la capacité d'échange cationique (CEC), la grande capacité de sorption et l'énorme potentiel de gonflement. Ceci confère aux argiles d'avoir un intérêt croissant dont leurs applications industrielles qui ont été évoluées énormément [19].

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les argiles contiennent aussi des minéraux non argileux qui ont été définies comme des impuretés tels que le quartz et les matières organiques.

L'argile est structurée principalement par des feuillets et des couches. En effet, les feuillets sont constitués de deux types de couches octaédrique et tétraédrique dont leurs sommets sont occupés par les ions O^{2-} et OH^- .

Ces ions négativement chargés ont tendance à s'écarter et de former une charpente où il peut logée des cations (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) qui permettent la stabilité électrostatique de toute la structure. Par conséquent, la structure des minéraux argileux peut être présentée par une unité qui unit un feuillet et un espace interfoliaire.

Le feuillet est constitué par deux types de couches:

❖ *Couche tétraédrique*: est composée de tétraèdres Si^{4+} entourés de quatre anions O^{2-} aux sommets.

❖ *Couche octaédrique*: est constituée d' Al^{3+} , généralement, entourés de six hydroxyles OH .

D'autre part, la combinaison d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) forme un empilement qui constitue des feuillets élémentaires de ces phyllosilicates.

La classification des argiles est basée sur l'utilisation des critères suivants: type de feuillets T:O:T (2:1) ou T:O (1:1), la charge globale du feuillet, la nature des cations interfoliaires, l'épaisseur et la structure du feuillet. La présentation schématique des phyllosilicates est sur la figure I.1.

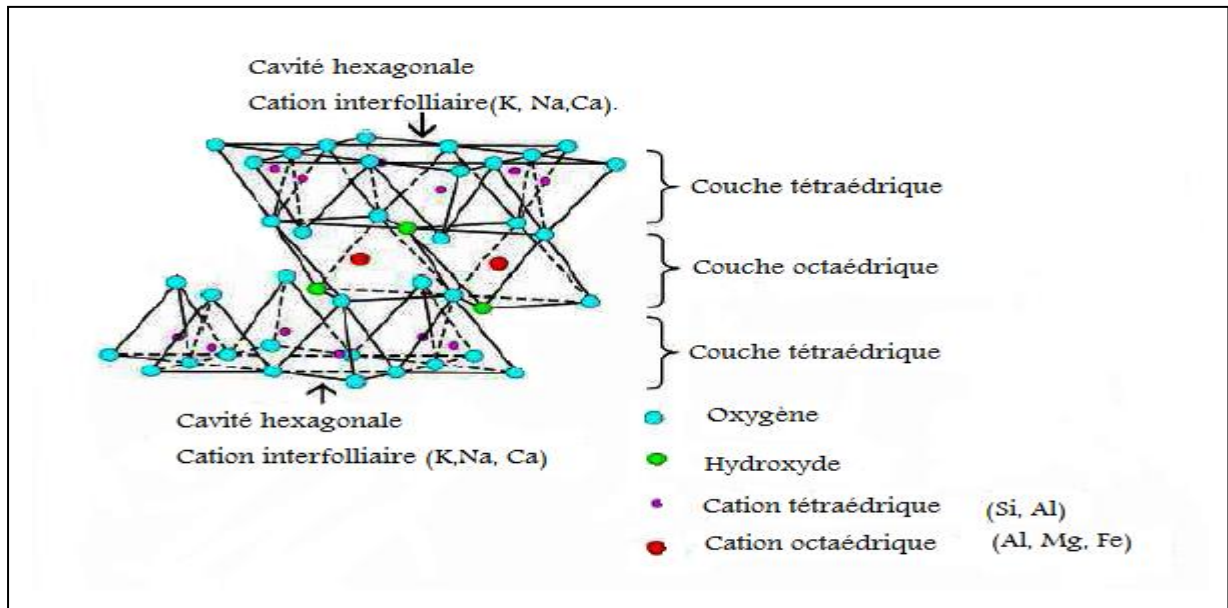


Figure I.1: Structure des phyllosilicates type T: O:T. [20]

En effet, parmi les deux cents types d'argiles, il existe trois grandes familles telles que kaolinite, l'illite et les smectites qui sont les plus répandues et les plus appliquées dans différents domaines.

I.3.7.2. Facteurs influençant la modification des argiles

Les facteurs qui peuvent influencer la modification des argiles sont nombreux [21]:

- ❖ La nature des cations échangeables de l'argile joue un rôle primordial, vu que l'intercalation peut se faire par échange cationique. Généralement, le sodium est le cation échangeable qui facilite le phénomène d'être réalisé.
- ❖ La nature de l'argile elle-même joue un rôle notable, autant du point de vue minéralogique, tel que la composition des feuillets et l'origine de la matière argileuse que du point de vue textural, tel que la dimension et la forme des feuillets et ses agrégats.
- ❖ La concentration initiale des silicates lamellaires en solution aqueuse influe sur la taille des agrégats, à cet effet, à des faibles concentrations (< 0.1 %), il peut y avoir une disparition complète des agrégats.
- ❖ Le pH du milieu influe sur la distribution des charges des silicates lamellaires.

- ❖ La température appliquée lors du déroulement du traitement peut modifier la morphologie des silicates lamellaires.
- ❖ Le mode de séchage, la lyophilisation crée une macroporosité intéressante.

1.3.7.3. Rappels sur la bentonite

La bentonite appartient à la famille smectites constituée de deux feuillets de silice et un feuillet d'alumine. Elle est désignée comme un minéral de type 2:1 dont les feuillets sont séparés par un espace appelé "espace interfoliaire". Selon la nature du cation échangeable, la bentonite prend son nom soit sodique quand le cation est le Na^+ soit calcique dans le cas du cation Ca^{2+} elle peut aussi contenir des molécules d'eau.

La bentonite est une argile appartenant au phyllosilicates constituée de la montmorillonite et d'autres impuretés tels que le quartz, la dolomite, calcite...etc. Le nom de bentonite, vient du gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis) qui possède plus de 75 % de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France [19].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et celle de Mostaganem (M'zila).

1.3.7.4. Caractéristique de la bentonite

Les bentonites possèdent la propriété de gonflement la plus remarquable de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates et une capacité d'échange cationique importante. Ceci est dû par la compensation électrique qui est assurée par l'insertion des cations plus ou moins hydratés dans l'espace interfoliaire. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium.

1.3.8. Adsorption des métaux par les composites

La rétention des métaux lourds a été aussi testé par des composites à base du polymère-bentonite, en effet, le choix de la bentonite dans la préparation de ce type de matériaux adsorbants a été motivé en raison d'améliorer les propriétés macroscopique du polymère afin d'améliorer l'adsorption des polluants métalliques.

Dans ce cas, l'adsorption se fait par la formation des liaisons avec les sites d'adsorption de la bentonite et avec les groupements fonctionnelles des polymères.

1.3.8.1. Morphologies des composites à base polymère-argile

Les composites à base polymère-argile sont établis par une dispersion des feuillets élémentaires des phyllosilicates dans le polymère, leurs morphologies se varient selon les techniques de préparation ainsi que les différents états de dispersion. Les différentes morphologies des composites peuvent être décrites comme suit [21]:

❖ *Intercaler*

L'intercalation se fait quand les chaînes de polymère pénètrent dans l'espace interfeuille, ce qui provoque une augmentation de la distance interfoliaire tout en maintenant leur organisation bien ordonnée.

❖ *Exfolier*

L'exfoliation se manifeste par l'éclatement de la structure périodique des feuillets qui sont individualisés et totalement dispersés dans le polymère.

❖ *Conventionnel*

Ce cas se manifeste lorsque les composites ne sont ni intercalés, ni exfoliés.

Les différentes morphologies sont regroupées dans la figure I.2 [21].

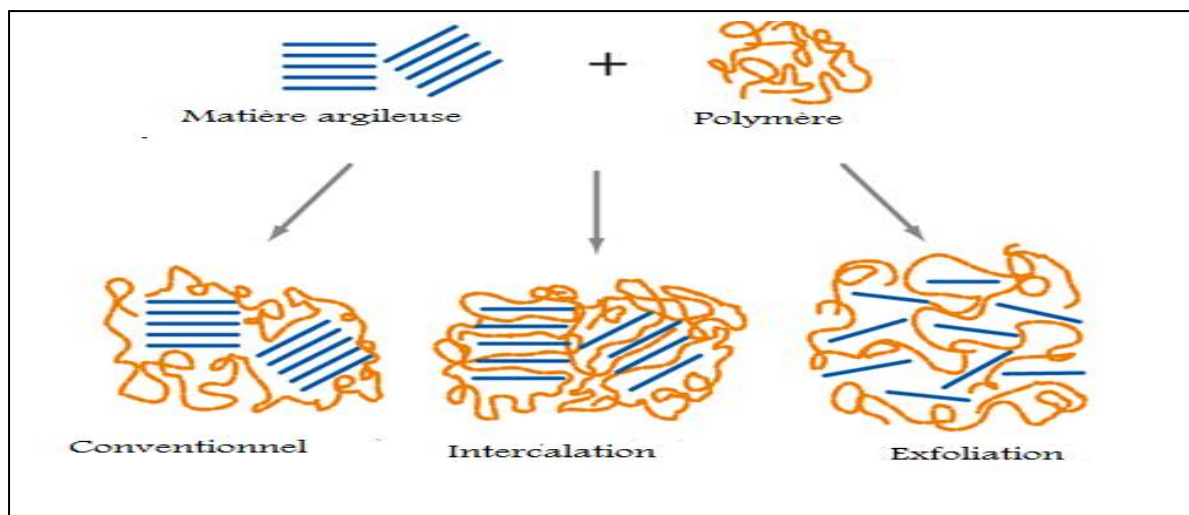


Figure I.2: Différentes morphologies des composites polymère-argile [22].

L'élimination des métaux lourds a été aussi testé par des composites à base du polymère-bentonite. En effet, plusieurs recherches ont été entamées sur le traitement des eaux polluées par les composites à base polymère-bentonite. En (2011), Saravanan, D., et coll., [23] ont appliqué des composites bentonite-chitine à l'élimination du cuivre et du chrome, les résultats ont montré que le polymère a été intercalé dans les feuillets de la bentonite et que la quantité des métaux retenus augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des polluants.

Un autre travail élaboré par Ake, C. L., et coll., [24] qui traitent l'application de différents types d'argiles et des composites à base argile- carboxyméthylcellulose à retenir le plomb dont la quantité du métal retenue s'évolue après modification d'argile avec le polymère et avec l'évolution du pH du milieu et la masse du composite.

En (2018), Yu, T., et coll., [25] ont testé le pouvoir de sorption des métaux lourds tels que le cuivre, le chrome et le plomb par des composites à base de bentonite-chitosane.

Le taux d'adsorption des métaux a été trouvé de 78,90 %, 82,22 % et 60,09 % respectivement à pH 4,9, après un temps d'équilibre de 60 minutes, en effet, la quantité des métaux retenus s'évoluent avec l'augmentation de la quantité du chitosane inclus dans la bentonite

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le polyacrylamide, il a été aussi incorporé dans la bentonite afin de préparer un composite qui a pour but de retenir les métaux lourds tels que le cuivre, ce type d'adsorbant a prouvé un taux de rétention de 9 % allant jusqu'à 97 % quand le pH augmente de 2,4 à 7, l'adsorption dans ce cas est endothermique et irréversible [26].

I.4. Conclusion

L'adsorption est considérée comme étant un procédé fiable et efficace destiné au traitement des eaux et à l'élimination des métaux lourds. Les adsorbants appliqués sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur contribue une grande surface active par unité de masse. Il existe plusieurs matériaux adsorbants tels que les bentonites qui sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter leurs porosité, ou par des adsorbants de nature organique tel que les polymères. En outre, l'application des matériaux composites à base des polymères-bentonite ont aussi prouvé leurs efficacités dans la dépollution des eaux métallifères. L'adsorption se fait par l'interaction entre les groupements fonctionnels des polymères et les sites d'adsorption de la bentonite et par échange cationique.

References

- [1] Men, C., Liu, R., Xu, F., Wang, Q., Guo, L., Shen, Z., China Journal Science of the Total Environment., Vol:15., pp:138–147., (2018).
- [2] Nagajyoti, P. C., Lee, K. D., Sreekanth, T. V. M., Journal Environmental Chemistry Letters., Vol: 8., pp: 199–216., (2010).
- [3] Othmer., K., Encyclopaedia of Chemical Technology., Journal Wiley Inter sciences., Vol: 15., pp: 69- 157., (1978).
- [4] Järup, L., Journal British Medical Bulletin., Vol: 68., pp: 167–182., (2003).
- [5] Article 12 de décrets exécutifs N°06-141, Limites en teneur métalliques dans l'eau destiné à la consommation humaine selon les Normes Algérienne, Journal officiel de la république

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Algérienne. n° 26., pp: 5-9., (2006).

[6] Ruthven, D. M., Journal Wiley, Chap: 2-3., pp: 29-60., (1984).

[7] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M., Journal Sustainable Materials and Technologies., Vol:9., pp:10-40., (2016).

[8] Hao, C., Zhao, Y., Zhou, L., Xu, Y., Wang, D., Xu, D., Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics., Vol : 45., pp: 1589–1598., (2007).

[9] Gadd, G.M., Journal Chemical Technology and Biotechnology., Vol: 84., pp: 13-28., (2009).

[10] Erto, A., Giraldo, L., Lancia, A., Moreno-Piraján, J. C., Journal Water, Air and Soil Pollution., Vol: 19., pp: 465–474., (2013).

[11] Bourliva, A., Michailidis, K., Constantine, S., Filippidis, A., Betsiou, M., Journal Environmental Earth Sciences., Vol: 73., pp: 5435– 5444., (2015).

[12] Kashif, U., Journal Chemical Engineering., Vol: 21., pp: 1-25., (2017).

[13] Djamaa, Z., Benabadji, K.I., Choukhou-Braham, E., Mansri, A., J. Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry., Vol: 50., pp: 679–684, (2013).

[14] Kobayashi, S., Idrolsm, K., Tokunoh, M., Saegusa, T., J. Macromolecules., Vol: 20., pp: 1496-1530., (1987).

[15] Geckeler, K., Lange, G., Eberhard, H., Bayer, E., Journal Pure and applied chemistry., Vol: 55., pp: 1883-1905., (1980).

[16] Ji, J., Candeloro, D., Mahesh, J.M., Patent N°: US 6,596,167 B2., (2003).

[17] Manhong, L., Xiaoping, Y., Hanfan, L., Weiyong, Y., Journal Reactive & Functional Polymers., Vol: 44., pp: 55–64., (2000).

[18] Maturana, H. A., Perič, I. M., Pooley, S. A., Rivas, B. L., Journal Polymer Bulletin., Vol: 45., pp: 425–429., (2000).

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [19] Besq, A., Malfoy, C., Pantet, A., Monnet, P., Righi, D., Journal Applied Clay Science., Vol: 23., pp: 275-286., (2003).
- [20] Luckham, P. F., Rossi, S., Journal Advance in Colloid and Interface Science., Vol: 82., pp: 43-92., (1999).
- [21] Laribi, S., Fleureau, J. M., Grossiord, J. L., Kbir-Ariguib, N., Journal Rheologica Acta., Vol: 44., pp: 262-269., (2005).
- [22] Chiu, Y.C., Huang, L.N., Huang, J.f., Journal colloids and surfaces., Vol: 46., pp: 327-337., (1990).
- [23] Saravanan, D., Hemalatha, R., Sudha, P.N., Journal Der Pharma Chemica., Vol: 3., pp: 406-424., (2011).
- [24] Ake, C. L., Mayura, K., Huebner, H., Bratton, G. R., Phillips, T. D., Journal Toxicology and Environmental Health A., Vol: 63., pp: 459–475., (2001).
- [25] Yu, T., Qu, C., Fan, D., Xu, R., Journal Bulletin of chemical reaction engineering and catalysis., Vol:8., pp: 14-23., (2018).
- [26] Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y., Wang, X, Journal Hazardous Materials., Vol: 173., pp: 661–668., (2010).



CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

*«Ce n'est pas parce que les choses sont difficiles que nous n'osons pas,
c'est parce que nous n'osons pas qu'elles sont difficiles»
Sénèque*

CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.1. Introduction

Dans cette partie, une description des expériences qui ont été effectuées et qui traitent les différents axes qui orientent la thématique de cette présente recherche vont être discuté.

Celles-ci englobent:

❖ La synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone) par la polymérisation radicalaire conventionnelle, contrôlé notamment de type atom transfert radical polymerization (ATRP) et par polymérisation cationique. L'analyse des polymères obtenus a été effectuée par spectroscopie infrarouge (IR), résonance magnétique nucléaire (RMN¹H) et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

❖ La préparation du matériau adsorbant à base du poly(N-vinylpyrrolidone) et de la bentonite sodique. La caractérisation des matériaux adsorbants par spectroscopie infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétriques (ATG) et par l'analyse texturale (B.E.T).

❖ Application du matériau adsorbant à l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse tels que le cuivre, le fer, le zinc, cadmium, le nickel, le chrome et le plomb. Afin de réaliser cette partie, différents tests ont été élaborés:

- Effet du temps de contact polluant-adsorbant.
- Effet de l'immobilisation du polymère dans la bentonite sodique sur l'adsorption.
- Effet de la masse du matériau adsorbant.
- Effet de pH initial de la phase aqueuse.
- Effet de la concentration initiale du polluant.
- Effet de la température.

II.2. Matériels

II.2.1. Synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone)

II.2.1.1. Produits utilisés lors de la synthèse radicalaire conventionnelle

Les produits utilisés lors de la synthèse radicalaire conventionnelle du PVP ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés physico-chimiques des produits utilisés dans la polymérisation conventionnelle.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	Densité (g.cm ⁻³)
N-Vinylpyrrolidone	C ₆ H ₉ NO	111,14	193	13,5	1,04
Azobisisobutyronitrile	C ₈ H ₁₂ N ₄	164, 21	-	101,15	1,1
1, 4- Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88,105	101	12	1,034
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	39,6	95,1	1,33
Ether diéthylique	C ₄ H ₁₀ O	74,12	34,6	-116,3	0,1

II.2.1.2. Produits utilisés lors de la synthèse radicalaire contrôlée

Les réactifs utilisés qui sert à effectuer la polymérisation radicalaire contrôlée ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Propriétés physico-chimiques des produits utilisées dans la polymérisation radicalaire contrôlée.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	Densité (g.cm ⁻³)
Méthyl-2-chloropropionate	C ₄ H ₇ ClO ₂	122,5	132	-10	1,19
Bipyridine	C ₁₀ H ₈ N ₂	156,18	273	70	0,98
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	60,01	82,6	-88,5	0,78
Chlorure de cuivre (I)	CuCl	98,99	1490	426	4,14
Chlorure de cuivre (II)	CuCl ₂	134,45	993	498	3,39

CHAPITRE II: PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

II.2.1.3. Produits utilisés lors de la synthèse cationique

Les réactifs utilisés qui servent à effectuer la polymérisation cationique ainsi leurs propriétés physico-chimiques sont regroupés sur le tableau II.3.

Tableau II.3: Propriétés physico-chimiques des produits utilisés dans la polymérisation cationique.

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	Densité (g.cm ⁻³)
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	84,93	40	-95,1	1,33
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98	337	3	1,83
Ethylène glycol	C ₂ H ₆ O ₂	62,02	197,3	-12,69	1,11

II.2.2. Sels métalliques

Les sels métalliques utilisés ainsi leurs propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Propriétés physico-chimiques des sels métalliques utilisés.

Sels	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	T _f (°C)	Densité (g.cm ⁻³)
Chlorure de Fer	FeCl ₂	126,75	1026	677	3,16
Chlorure de cuivre	CuCl ₂ .2H ₂ O	162,21	315	306	2,9
Nitrate de Zinc	Zn(NO ₃) ₂	189,39	105	110	2,07
Nitrate de Cadmium	Cd(NO ₃) ₂	236,42	132	360	3,6
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂	182,70	136,7	56,7	2,05
Nitrate de Plomb	Pb(NO ₃) ₂	313,2	500	485	4,49

II.3. Méthodes et description des protocoles

Dans cette partie, les différents modes opératoires qui ont été suivi afin de traiter les différentes parties qui encadrent ce travail tels que la synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone), le traitement de la bentonite, la préparation du composite et les protocoles d'étude physico-chimiques afin d'évaluer l'efficacité des matériaux adsorbants vont être décrites.

II.3.1. Protocoles de la polymérisation du poly(N-vinylpyrrolidone)

II.3.1.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle

Dans un ballon tricol, 2,71 mL de N-vinylpyrrolidone ont été placés dans 10 mL de 1,4-dioxane, sous une agitation modérée et sous atmosphère d'azote. Une quantité de 0,246 g d'azobisisobutyronitrile a été ajoutée. La polymérisation a été effectuée sous une agitation modérée à une température de 70 °C. La réaction a été arrêtée après 1 heure, le mélange réactionnel a été concentré par évaporation du solvant. Le polymère a été purifié par précipitation dans l'éther diéthylique. Le polymère est isolé par filtration et après séchage sous vide le rendement s'élève à 93 %. Le protocole a été décrit par Torchilin et coll., [1].

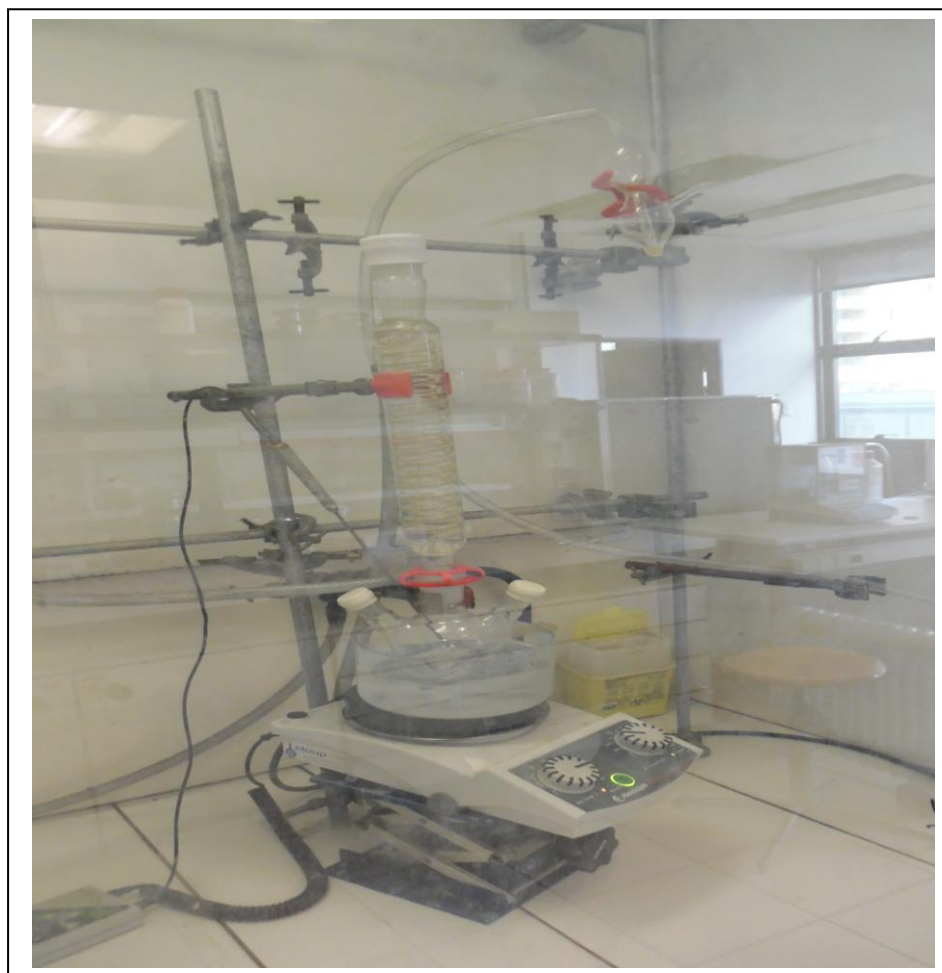


Figure II.1: Montage de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

II.3.1.2. Polymérisation radicalaire contrôlée

Sous atmosphère d'azote et sous une agitation modérée à température ambiante, des concentrations de $0,840 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu(I)Cl , de $0,15 \text{ mmol.L}^{-1}$ de Cu(II)Cl et de 1 mmol.L^{-1} de la bipyridine ont été mis dans un ballon tri-cols de 100 mL. Un volume de $0,114 \text{ mL}$ et de $10,68 \text{ mL}$ en méthyle-2-chloropropionate et du N-vinylpyrrolidone respectivement ont été ensuite additionnés. La réaction a été déroulée dans un mélange de solvant de 1,4 dioxane et de l'isopropanol pendant 4 heures. Un volume du chloroforme a été ajouté afin de désactiver la réaction puis le mélange a été passé à travers une colonne d'alumine basique pour éliminer le catalyseur utilisé lors de la polymérisation. Le produit obtenu a été précipité dans l'éther diéthylique. La purification du polymère a été aussi réalisée à l'aide d'une membrane de dialyse qui a servi à l'élimination des impuretés, les réactifs toxiques ainsi que le monomère qui n'a pas réagi.



Figure II.2: Montage de la polymérisation radicalaire contrôlée.

II.3.1.3. Polymérisation cationique

Un volume de 10 mL de N-vinylpyrrolidone et de 10 mL en dichlorométhane ont été mis dans un ballon tricol. Un volume de 200 μL de H_2SO_4 a été ajouté. La réaction a été déroulée sous atmosphère d'azote pendant 24 heures sous une agitation modérée et à une température qui vaut 35 °C. La désactivation de la polymérisation a été effectuée par l'ajout de l'éthylène glycol. Le mélange réactionnel a été concentré par évaporation du solvant. Le protocole de la polymérisation du poly(N-vinylpyrrolidone) a été décrit par Baba et coll., [2].



Figure II.3: Montage de la polymérisation cationique.

II.3.2. Protocoles de traitement de la bentonite

II.3.2.1. Purification de la bentonite

La bentonite a été prélevée à partir du gisement de Hammam Boughrara, carrière de Roussel. La purification de la bentonite a été réalisée par le lavage avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) plusieurs fois suivi d'un rinçage à l'eau distillée et calcination à 450 °C

afin d'éliminer les molécules organiques et des composants minéralogiques indésirables tels que le quartz.

L'échange de cations sodiques a été effectué par le lavage répété de la bentonite par une solution de NaCl (1 M) quatre fois sous une agitation pendant 6 heures. La bentonite sodique est obtenue par cation échangé. Les ions chlorures sont lavés avec de l'eau distillée quatre fois [3]. La bentonite sodique est ensuite séchée à 80 °C pendant 3 jours, puis stockée pour une utilisation ultérieure. Selon les travaux d'Azzouz et coll., [3] la capacité d'échange cationique, la CEC est estimée entre 0,95-110 meq/100 g à pH neutre.

II.3.3. Préparation du composite

Le matériau adsorbant BNa-PVP a été préparé en solution aqueuse à partir le poly(N-vinylpyrrolidone) noté PVP d'une concentration de 60 g.L⁻¹ et une concentration de 100 g.L⁻¹ en bentonite sodique notée BNa. Le composite a été préparé à pH de 5,53 [4]. La solution du poly(N-vinylpyrrolidone) préparée ainsi que la suspension de la bentonite sodique ont été laissée sous agitation modérée pendant 24 heures.

Le poly(N-vinylpyrrolidone) a été ensuite ajouté goutte à goutte à la bentonite sodique, le mélange a été laissé sous agitation modéré pendant 24 heures.

Le mélange a été ensuite placée dans un godet de centrifugation (4500 t/min pendant 20 min), la fraction solide a été donc séparé de la solution. Cinq lavages préliminaires avec l'eau distillée de la phase solide ont été effectués afin d'éliminer les contaminants tels que les impuretés. Les filtrats ont été ensuite analysés par UV-visible à 210 nm, afin de s'assurer qu'il n'y a plus de relargage de PVP.

La phase solide représentant le composite a été ensuite séchée à l'air libre à température ambiante pendant trois jours.

II.4. Etude physico-chimique de la rétention des métaux

Afin d'évaluer l'efficacité d'adsorption en mode batch, des quantités déterminées des matériaux adsorbants bentonite sodique, bentonite sodique modifié par le PVP ont été mis en contact dans des piluliers sous une agitation modéré (350 rpm) avec un volume de 10 mL de chaque solution polluante tels que le cuivre, le fer, le zinc, le chrome, le cadmium, le nickel et le plomb prise séparément (solution monocomposé).

La détermination du temps d'équilibre t_{eq} est primordiale afin d'évaluer les effets d'autres paramètres tels que l'effet du pH du milieu, l'effet de la nature et la masse d'adsorbant, l'effet de la concentration du métal et l'effet de la température. Le mélange adsorbant-adsorbat est ensuite centrifugé et dosé par absorption atomique (SAA) afin de déterminer la concentration résiduelle en ion métallique. L'estimation de l'efficacité d'adsorption a été fait par la détermination de la quantité du polluant retenu par le matériau adsorbant, noté (q_t) exprimée en (mg) par gramme (g), la quantité du métal retenu à l'équilibre noté q_e en $mg.g^{-1}$; ou par la détermination du taux du métal adsorbé notée (Adsorption %) exprimé en pourcentage sont définis par les formules suivante (appliquées éventuellement dans le chapitre III):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times v \quad (1)$$

Pour le taux d'adsorption, il est défini comme suit :

$$Ads \% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (2)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale en ion métallique ($mg.L^{-1}$)

C_t : Concentration résiduelle en ion métallique relevée à l'instant t exprimé en ($mg.L^{-1}$)

m : Masse d'adsorbant introduite en solution (g)

V : Volume de la solution métallique (L)

II.4.1. Suivi de l'étude cinétique de l'adsorption des métaux

Pour effectuer l'étude du suivi cinétique de l'adsorption des métaux étudiés sur la bentonite seule et le composite, un volume de 10 mL de chaque solution métallique à des concentrations précises a été mis en contact avec une quantité de 0,010 g de chaque adsorbant à des intervalles de temps allant d'une minute jusqu'à 180 minutes. Afin de mieux évaluer l'efficacité du processus d'adsorption de chaque métal.

II.4.2. Effet de la concentration initiale en adsorbant

L'étude de l'effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'efficacité d'adsorption des métaux tels que le cuivre, le fer et le zinc ont été étudiées, en mettant en contact une quantité de 0,010 g de la bentonite modifiée par le PVP avec des concentrations de 5 mg.L⁻¹ pour la solution métallique en fer et en zinc tandis que pour le cuivre est de 3,71 mg.L⁻¹. Les filtrats ont été ensuite analysés par absorption atomique en mode flamme.

II.4.3. Effet du pH du milieu sur l'adsorption

L'étude de l'influence de l'effet de pH du milieu sur la rétention des métaux, notamment le fer, le zinc, le cuivre a été effectuée par la variation du pH qui se fait par l'ajustement du milieu avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) ou par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M). L'étude consiste à mettre une quantité de 0,010 g en adsorbant en contact avec un volume de 10 mL de chaque solution polluante à différents pH durant le temps d'équilibre de chaque métal. La concentration résiduelle est analysée par absorption atomique.

II.4.4. Effet de la température sur l'adsorption des métaux

Le suivi de l'effet de la température sur l'adsorption des métaux est primordial. Elle renseigne sur la nature du processus d'adsorption soit de nature exothermique ou endothermique. Cette étude permet d'étudier la quantité en métal adsorbée en fonction de la variation de la température.

En effet, l'étude expérimentale consiste à mettre une quantité de l'adsorbant qui a montré une meilleure adsorption de chaque métal en contact avec un volume de 10 mL de chaque métal à un temps d'équilibre spécifique de chaque polluant à différentes températures allant de 25 °C à 60 °C. Les concentrations résiduelles en métal sont mesurées par absorption atomique.

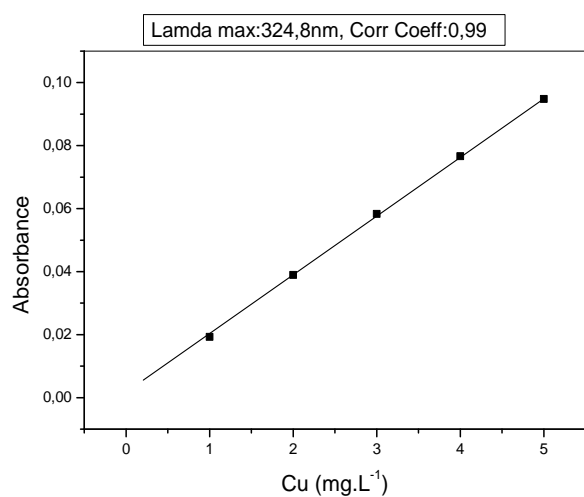
II.5. Méthodes de dosage des métaux

L'évaluation de chaque paramètre indiqué ci-dessus consiste à analyser les concentrations résiduelles en métal non retenus par l'adsorbant par la spectrométrie d'absorption atomique. En effet, cette opération consiste en premier à tracer les courbes d'étalonnage de chaque métal.

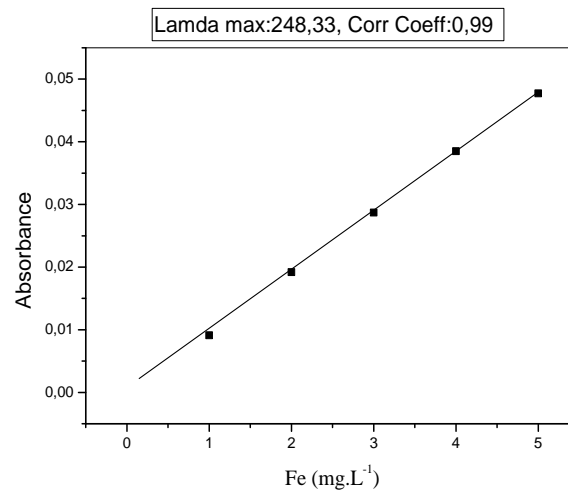
❖ *Courbes d'étalonnage*

A partir des différentes solutions standard de cuivre, fer, zinc, cadmium, nickel, chrome et de plomb des solutions ont été préparées à des concentrations précises selon les recommandations décrites par l'appareil d'absorption atomique.

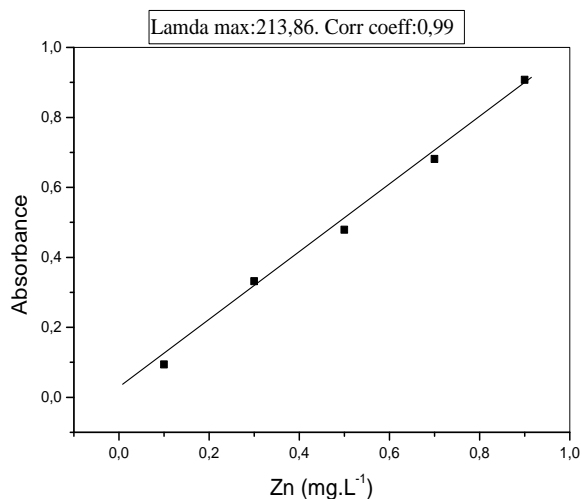
Les tracés des courbes d'étalonnage sont donnés par l'appareil spectrométrie d'absorption atomique, enregistrés sur la figure II.4.



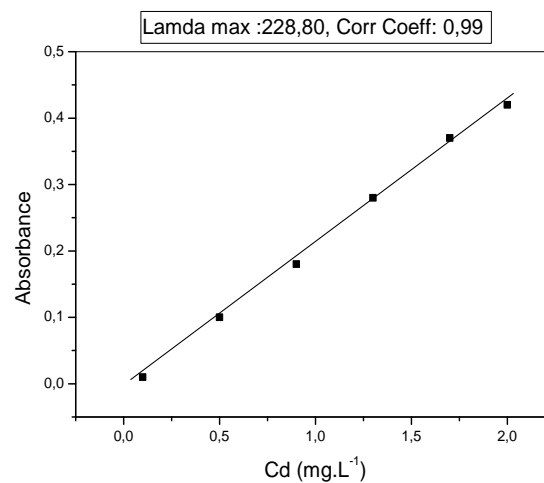
a) Cuivre



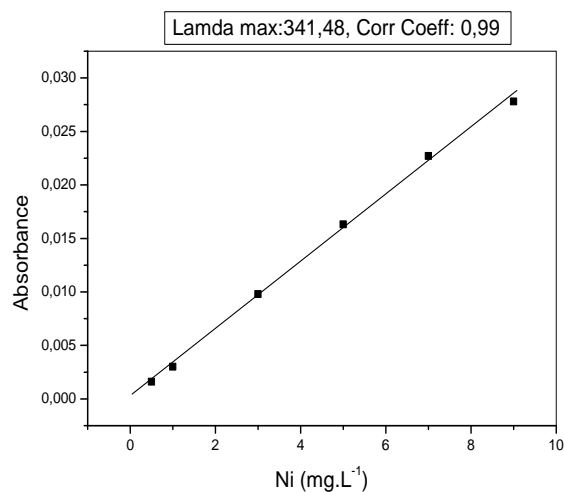
b) Fer



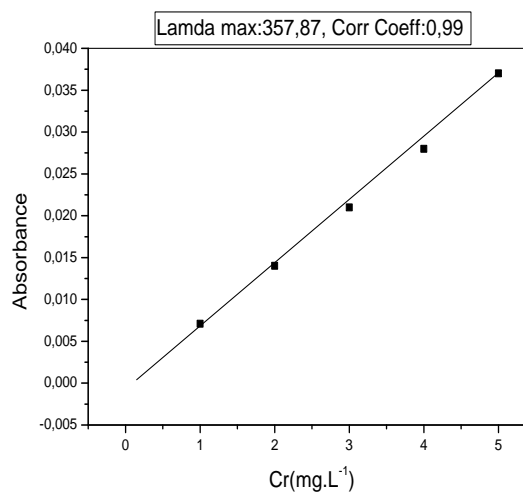
c) Zinc



d) Cadmium



d) Nickel



e) Chrome

Figure II.4: Courbe d'étalonnage des métaux étudiés.

II.6. Conclusion

Cette partie vient de décrire la synthèse radicalaire conventionnelle, contrôlée et cationique du poly(N-vinylpyrrolidone). La préparation du matériau composite à partir la bentonite de Maghnia et du polymère afin d'évaluer l'efficacité des différents adsorbants. Les processus d'étude des effets des différents paramètres tels que l'effet du temps de contact, l'effet de la nature de l'adsorbant, la concentration initiale en métal, effet du pH du milieu et l'effet de la température ont été aussi exposés.

Les relations qui permettent de calculer la quantité des métaux retenus ainsi le pourcentage de l'adsorption qui facilite l'analyse de l'efficacité des matériaux adsorbants à retenir les polluants métalliques ont été décrit.

Références

- [1] Torchilin, V.P., Levchenko, T.S., Whiteman, K.R., Yaroslavov, A.A., Tsatsakis, A.A., Rizos, A.K., Michailova, E.V., Shtilman, M.I., Journal Elsevier, Biomaterials., Vol: 22., pp: 3035-3044., (2011).
- [2] Baba, O., Ould Kada, S., Bradai, M., Journal Der Pharma Chemica, Vol: 8., pp: 304-311., (2016).
- [3] Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R., Journal Thermochemica Acta., Vol: 449., pp: 27-34., (2006).
- [4] Séquaris, J.M., Decimavilla, S.C., Corrales Ortega, J.A., Journal Colloid and interface science., Vol: 252., pp: 93-101., (2002).



CHAPITRE III SYNTHESE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PREPARATION DU COMPOSITE

*«Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont »
Aristote*

**✚ PARTIE A: SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION
DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE)**

III.A.1. Introduction

La polymérisation radicalaire conventionnelle est le mode de synthèse le plus utilisé à l'échelle industriel. Le plus appliqué aux monomères vinyliques vu la grande facilité de mise en œuvre [1]. Cependant, cette technique n'assure pas l'homogénéité des masses molaires au cours du temps. Le développement de nouvelles techniques de polymérisation radicalaire notamment la radicalaire dite vivante ou contrôlée a été pratiquée pour un certains monomères ces dernières années, elle permet l'obtention des polymères à structure chimique bien définie et un faible indice de polydispersité ce qui oriente la voie vers de multiples applications [1-2]. En outre, la polymérisation par voie cationique permet, sous certaines conditions, l'obtention d'homopolymères à chaînes linéaires [3,4]. Dans cette partie, la synthèse du PVP par polymérisation radicalaire et cationique a été élaborée, le polymère obtenu par les différentes voies de synthèse a été analysé.

III.A.2. Synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone)

III.A.2.1. Synthèse par voie radicalaire

La polymérisation radicalaire classique ou conventionnelle du N-vinyl-2pyrrolidone a été largement décrite dans la littérature [5-6]. L'amorçage de cette polymérisation peut se faire par le peroxyde d'hydrogène comme a été décrit dans les travaux de Haaf, F., et coll., [6] ou en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) [7].

III.A.2.1.1. Protocole de la polymérisation

Le monomère N-vinylpyrrolidone est polymérisé sous atmosphère inerte en solution dans le 1,4-Dioxane comme solvant et amorcé par l'azobisisobutyronitrile. La réaction a lieu à 70 °C pendant une heure.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Le polymère obtenu est purifié facilement par précipitation dans l'éther diéthylique. Après séchage nous obtenons une poudre blanche avec un bon rendement proche de 93%, cet échantillon est mentionné AG01.

III.A.2.2. Synthèse radicalaire contrôlée type Atom transfert radical polymérisation

Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée est basé sur l'établissement d'un équilibre dynamique et rapide entre une espèce active et une espèce dormante, sous l'influence d'un contrôle externe [2].

III.A.2.2.1. Protocole de la polymérisation

La synthèse du N-vinylpyrrolidone a été déroulée en présence du méthyle-2-chloropropionate (MCP) comme amorceur, et la bipyridine comme ligand pour le Cu(I)Cl Cu(II)Cl₂ à la place du Me₆Cyclam utilisé par Xiaojun et coll., [2]. La réaction a été déroulée dans un mélange de solvant de 1,4-dioxane et de l'isopropanol pendant 4 heures à température ambiante. La polymérisation a été désactivée par l'ajout de chloroforme, le mélange a été passé à travers une colonne d'alumine basique pour éliminer le catalyseur utilisé.

Le produit brut obtenu est précipité dans l'éther diéthylique afin d'éliminer le monomère qui n'a pas réagi ainsi que le métal en quantité résiduelle.

Malheureusement, les tests effectués par ce protocole ont donné un produit visqueux avec de faibles rendements en poids proche de 9 %, (échantillon AG02).

Néanmoins, ce résultat a permis de déduire que le ligand bipyridine est inadapté à la polymérisation du N-vinylpyrrolidone par la technique ATRP.

III.A.2.3. Polymérisation cationique

La polymérisation cationique est un type de polymérisation en chaîne dans lequel le centre actif est un cation.

Cette synthèse macromoléculaire a été largement élaborée dans le cas des motifs monomériques vinyliques et dans le cas des motifs monomères hétérocycliques (éthers, acétals, amides) [8].

Peu de travaux ont été élaborés sur la polymérisation par voie cationique du N-vinyl pyrrolidone, néanmoins, les travaux de Biswas et Mishra [9] ont traité la polymérisation cationique du monomère N-vinylpyrrolidone en présence des amorceurs tels que: l'oxychlorure de phosphore (POCl_3), le chlorure de thionyle (SOCl_2), et le trifluorure de bore (BF_3). En effet, la polymérisation cationique des hétérocycles peut être effectuée en utilisant les mêmes amorceurs que ceux utilisés lors de la polymérisation cationique des monomères vinyliques [4].

III.A.2.3.1. Protocole de la polymérisation

Sous atmosphère d'azote, la polymérisation cationique du N-vinyl-2-pyrrolidone est amorcée par l'acide sulfurique à 37 °C en présence du dichlorométhane comme solvant.

Après 24 heures, les chaînes en croissances sont désactivées par un dialcool éthylène glycol. La polymérisation par voie cationique permet, sous certaines conditions, l'obtention d'homopolymères à chaînes linéaires, si la réaction de polymérisation s'effectue sans réaction de transfert. Le produit final obtenu avec un rendement de 75 % est très visqueux, (échantillon AG03). Cependant, sa précipitation dans l'éther diéthylique n'a pas permis de purifier le produit, probablement à cause des faibles masses du polymère obtenu.

III.A.3. Caractérisation du poly(N-vinylpyrrolidone)

Des tests de solubilité du polymère PVP issu des différents types de polymérisation ont été effectués. Ces polymères sont également caractérisés par différentes techniques d'analyses telles que la spectroscopie d'absorption infrarouge à transformée de fourier (FT-IR), la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et l'analyse par chromatographie

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

d'exclusion stérique (SEC), afin d'identifier la structure et la détermination des masses macromoléculaires moyennes.

III.A.3.1 Etude de la solubilité

Les résultats expérimentaux des tests de solubilité des échantillons AG01, AG02, AG03 sont en bonne concordance avec ceux trouvés dans la littérature [6-11], très solubles dans l'eau et dans certains solvants organiques comme le montre le tableau III.A.1.

Tableau III.A.1: Solubilité des PVP synthétisés dans différents solvants.

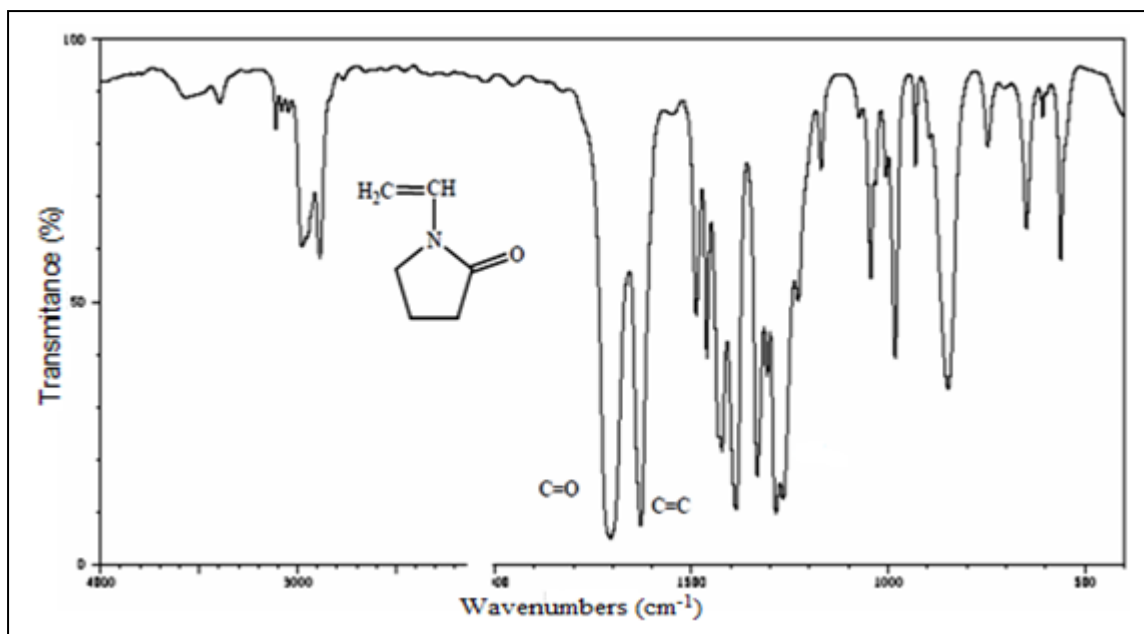
Solvants	Eau	Dioxane	CH ₂ Cl ₂	THF	Ethanol	DMSO	Ether diéthylique	Toluène
Solubilité	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)	(-)

(+) : Soluble, (-) : Insoluble

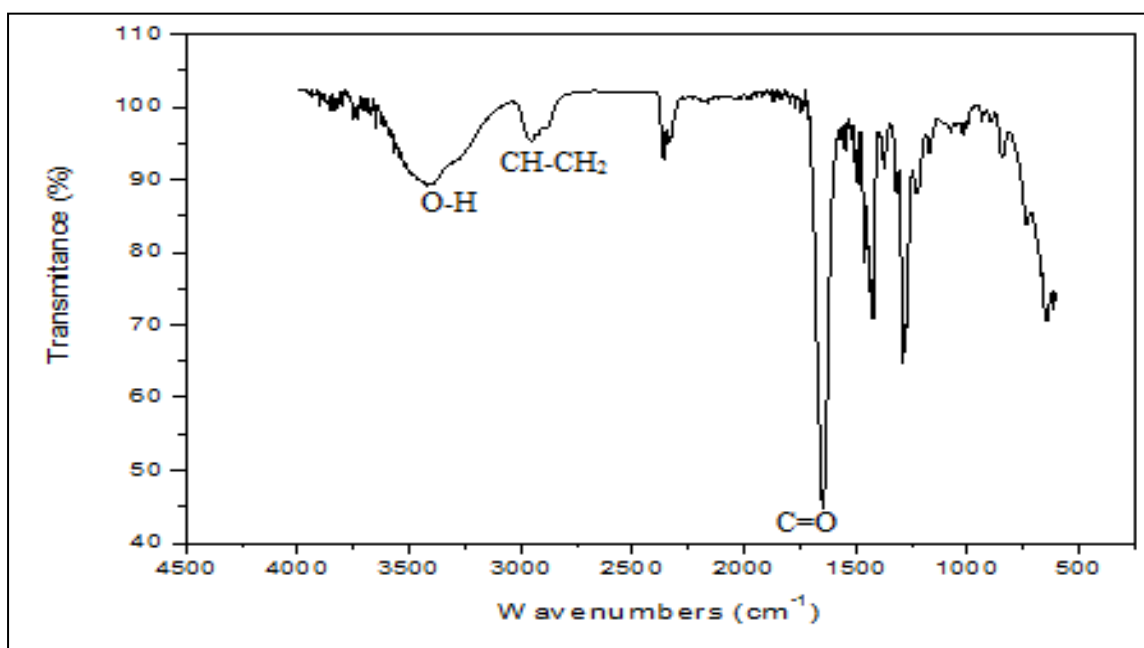
III.A.3.2. Analyse par spectroscopie FT-IR

Les spectres IR du monomère et du polymère obtenus sont, respectivement représentés dans la figure III.A.1 (a, b). A titre comparatif, l'analyse du spectre du polymère synthétisé permet clairement la mise en évidence de la disparition de la bande de vibration correspondant à la double liaison vinylique à 1630 cm⁻¹. Les fréquences des principales bandes du PVP synthétisé sont enregistrées dans le tableau III.A.2

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE



a) N-vinylpyrrolidone dans CHCl_3 [10].



b) Poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie radicalaire (AG01).

Figure III.A.1: Spectres FT-IR.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Tableau III.A.2 : Les principales bandes d'absorptions caractéristiques du poly(N-vinylpyrrolidone).

PVP		
Liaisons	Attribution	Bandes (cm^{-1})
C-H	CH-CH ₂	2924 - 2855
C=O	N-C-O	1680
C-N	N-C=O	1175

A partir du spectre infrarouge de la figure III.A.1. (b) nous observons une bande d'absorption large à 3484 cm^{-1} correspondant au groupe hydroxyle O-H de l'eau absorbée par le PVP hygroscopique. Une bande de vibration entre $2855- 2924 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des liaisons C-H et CH₂ dans le fragment CHCH₂ du motif monomère.

La bande caractéristique d'absorption du groupe carbonyle C=O est légèrement décalée vers 1680 cm^{-1} dans le polymère par rapport à 1706 cm^{-1} observé dans le spectre du monomère. Il est également important de noter la disparition de la bande caractéristique correspondant à la vibration de la liaison C=C à 1630 cm^{-1} suite à la polymérisation de la liaison vinylique. Ces résultats d'analyse IR obtenus pour le poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé concordent avec ceux trouvés dans la littérature [12-13].

III.A.3.3. Analyse par résonance magnétique nucléaire du proton

III.A.3.3.1. RMN ¹H du monomère

Le spectre RMN ¹H du N-vinyl-2-pyrrolidone réalisé dans du chloroforme est mentionné sur la figure III.A.2. Il permet d'observer les différents signaux correspondants aux protons du monomère et s'assurer de sa qualité.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

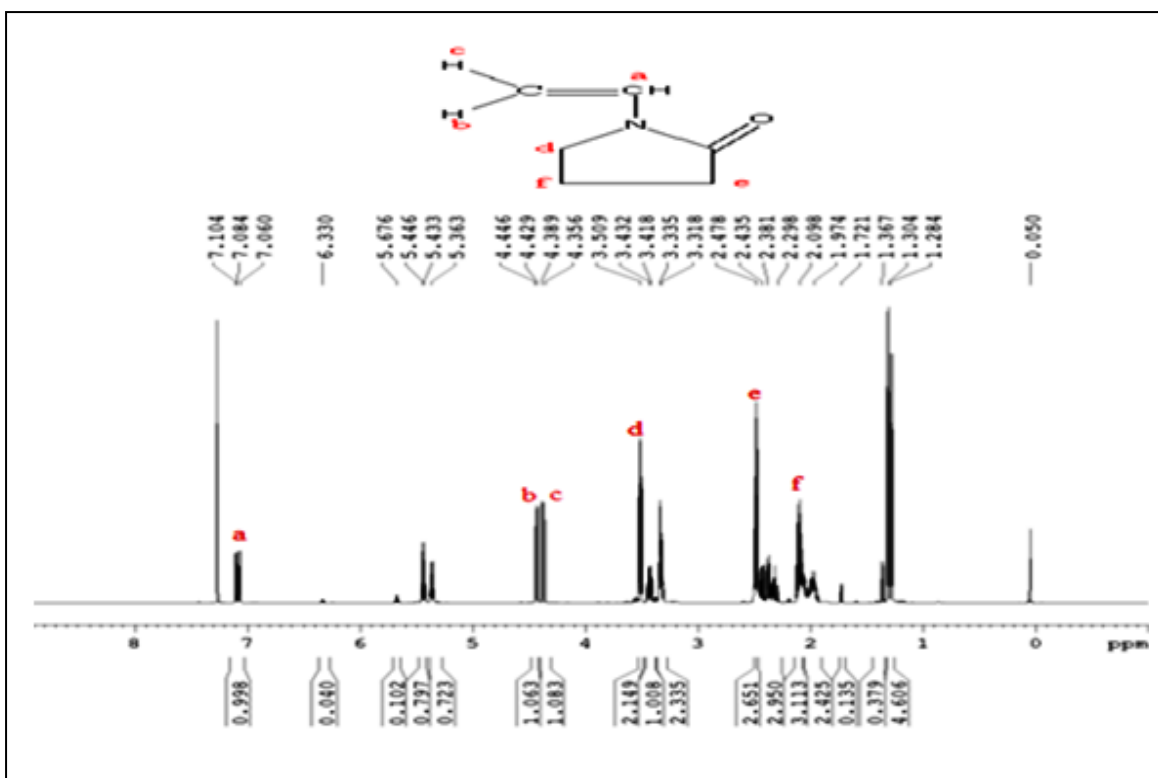


Figure III.A.2: Spectre RMN ^1H du N-vinylpyrrolidone dans le CDCl_3 .

Les différents types de protons du monomère résonnant en RMN ^1H sont signalés par des lettres sur la figure III.A.2. L'attribution des différents pics est détaillée dans le tableau III.A.3.

Tableau III.A.3: Analyse RMN ^1H de la N-vinylpyrrolidone dans le CDCl_3 .

Type de protons	f	e	d	c	b	a
Déplacement Chimique (ppm)	2,1(m)	2,45 (t)	3,48 (t)	4,34(d)	4,45(d)	7,08(dd)

m : multiplet, t : triplet, dd : doublet de doublet.

Le spectre RMN ^1H du poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie radicalaire (AG01) est présenté sur la figure III.A.3. Le spectre indique la présence des principaux signaux et déplacements chimiques relatifs aux groupements d'atomes d'hydrogène du polymère.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

III.A.3.3.2. RMN ^1H du polymère obtenu par voie radicalaire AG01

Le spectre RMN ^1H du poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie radicalaire réalisé dans le chloroforme est mentionné sur la figure III.A.3. Il permet d'observer les différents signaux correspondants aux protons du polymère.



Figure III.A.3: Spectre RMN ^1H du poly(N-vinylpyrrolidone) (AG01) dans le CDCl_3 .

La comparaison des spectres du monomère et du polymère nous a permis de voir clairement la disparition des signaux relatifs aux protons de la double liaison du monomère qui se situent à 7,085 ppm et entre 4,45 – 4,34 ppm et l'apparition de deux massifs, le premier entre 1 et 2,5 ppm et le deuxième entre 3 et 4,5 ppm.

Ces deux massifs sont caractéristiques à la présence du poly(N-vinylpyrrolidone) et identiques à ceux obtenus par Haaf et coll., [6], l'attribution de ces signaux est proposée dans le tableau III.A.4.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Tableau III.A.4: Analyse RMN ^1H du PVP (AG01) dans le CDCl_3 .

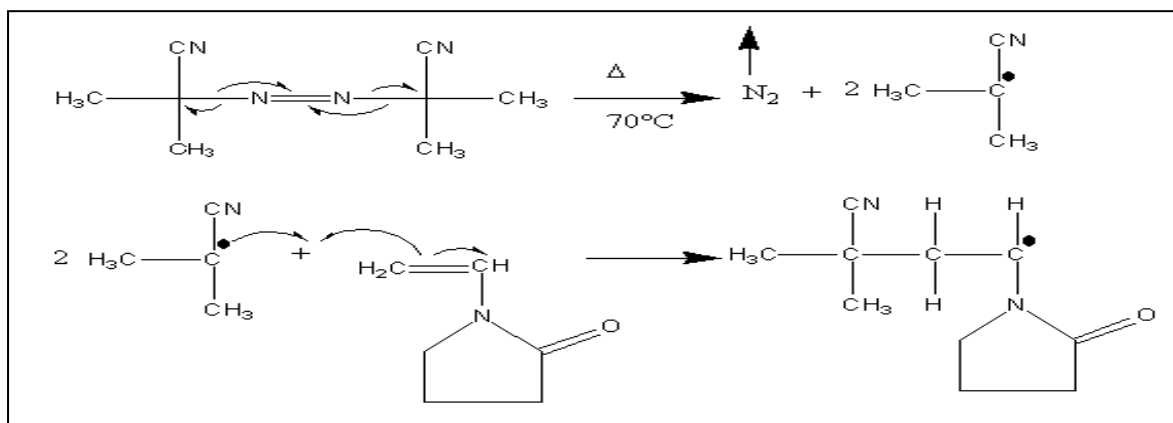
Type de protons	a	b	c	d	e	f	g	h
Déplacement Chimique (ppm)	3,911 3,701	3,265 3,194	2,374	2,195	2,068	1,981	1,668	1,411

Sur le spectre du polymère de la figure III.A.3, nous pouvons constater également les signaux des protons de l'extrémité du polymère correspondant au fragment de l'amorceur AIBN comme peut l'expliquer le schéma réactionnel de la figure III.A.4. Dans cette réaction la polymérisation par l'AIBN avec une terminaison par recombinaison de deux chaînes polymériques en croissance.

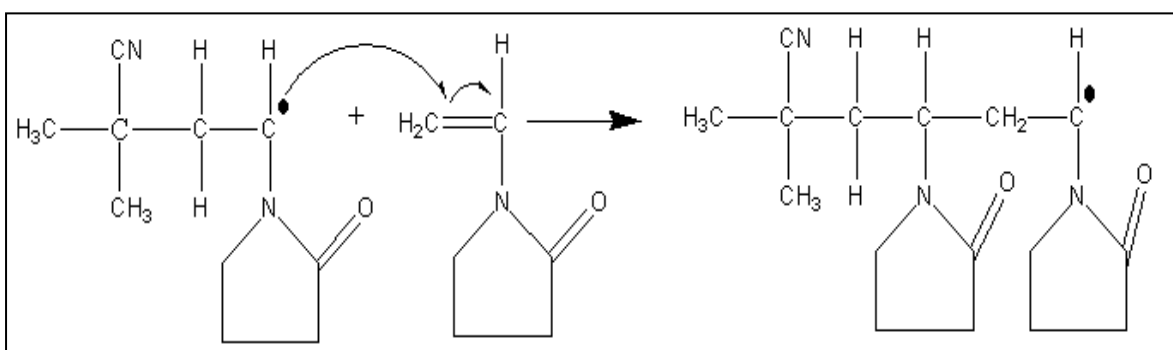
CHAPITRE III: SYNTHESE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PREPARATION DU COMPOSITE

Schéma réactionnel par voie radicalaire

Amorçage



Propagation



Terminaison

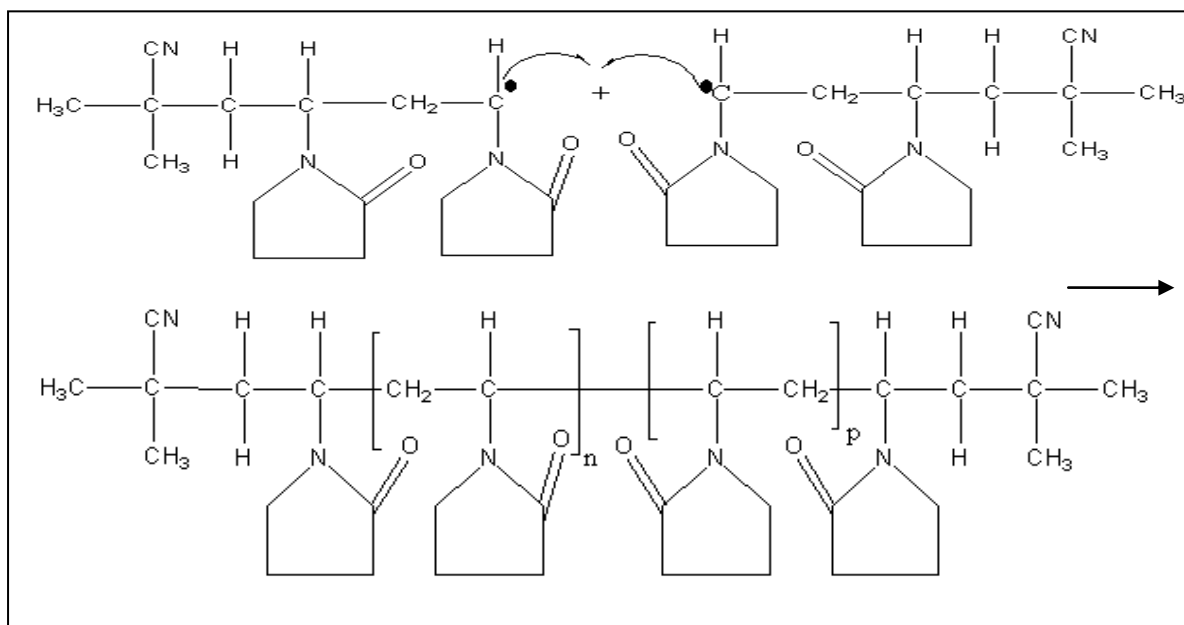


Figure III.A.4: Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire du poly(N-vinylpyrrolidone) amorcée par AIBN.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

III.A.3.3.3. RMN¹H du polymère par voie cationique AG03

Le spectre RMN¹H du poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie cationique est enregistré dans la figure III.A.5.

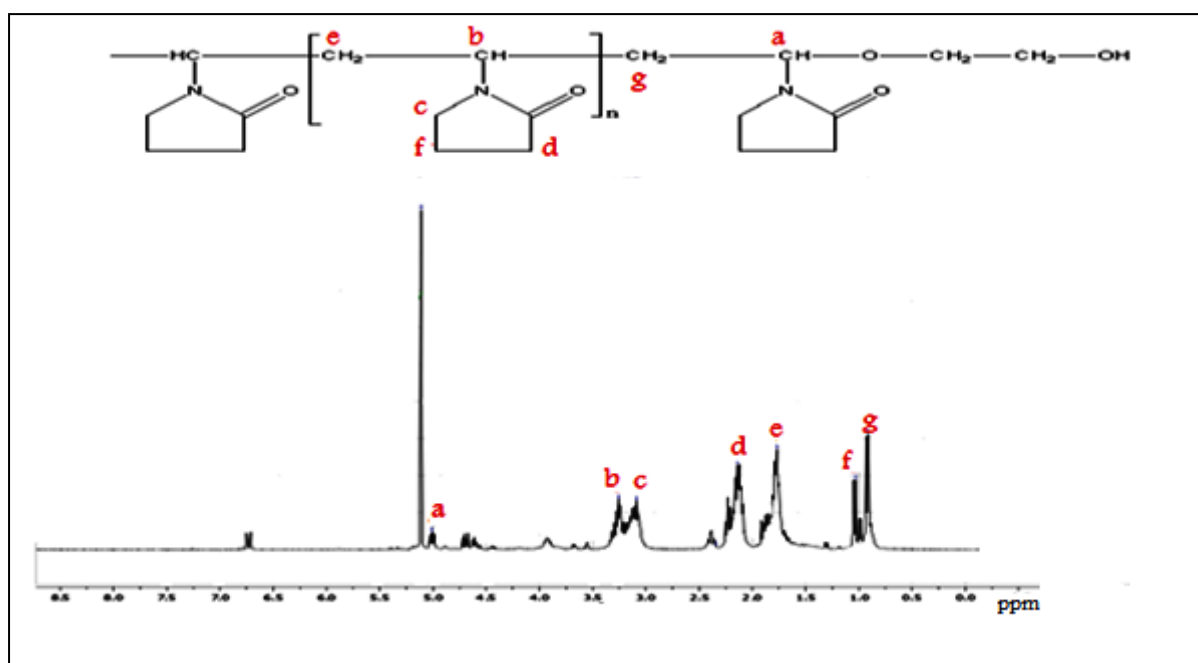


Figure III.A.5: Spectre RMN¹H du poly(N-vinylpyrrolidone) (AG03) dans le CD₂Cl₂.

Le spectre de la figure III.A.5 mentionne l'existence des signaux principaux relatifs aux déplacements chimiques des atomes hydrogène indiqués sur le schéma du polymère. L'attribution des différents pics est mentionnée dans le tableau III.A.5.

Tableau III.A.5: Attribution des signaux du PVP synthétisé par voie cationique

Type de protons	a	b	c	d	e	f	g
Déplacement chimique (ppm)	5	3,26	3,09	2,34	1,77	1,04	0,9

Le signal vers 5 ppm correspond aux protons du groupement N-CH-O-, extrémité du polymère lié à l'éthylène glycol.

Le massif situé entre 3,09 et 3,26 ppm correspond respectivement aux protons du CH et CH₂ lié à l'azote du motif monomère de répétition.

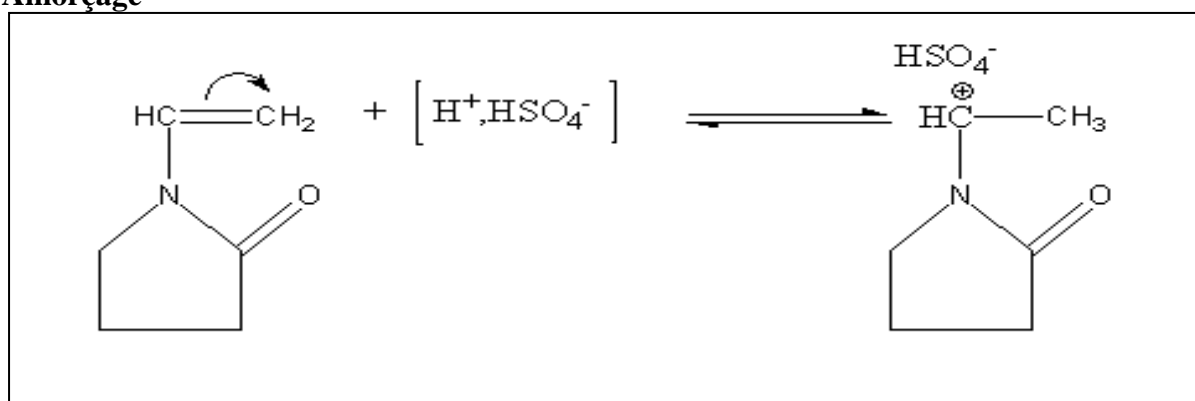
Les signaux entre 2,4 et 1ppm correspondent également aux protons restants du motif monomère.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Le signal vers 0,9 ppm correspond probablement au signal des protons méthylène de la chaîne linéaire du premier motif vinylpyrrolidone lié à l'extrémité. Cette extrémité éthylène glycol peut être expliquée par une des étapes de terminaison prépondérante et favorisée par le fait que le protocole de cette polymérisation engage ce réactif à la fin de réaction pour désactiver les sites cationiques comme peut le montrer le schéma réactionnel de la figure III.A.6.

Schéma réactionnel cationique

Amorçage



Propagation

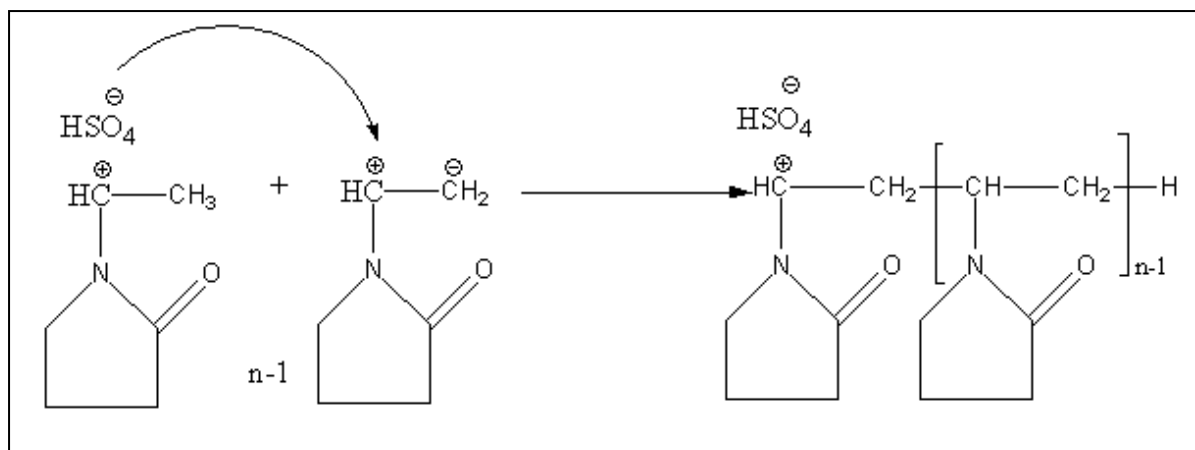


Figure III.A.6: Schéma réactionnel de la polymérisation cationique du poly(N-vinylpyrrolidone).

Terminaison

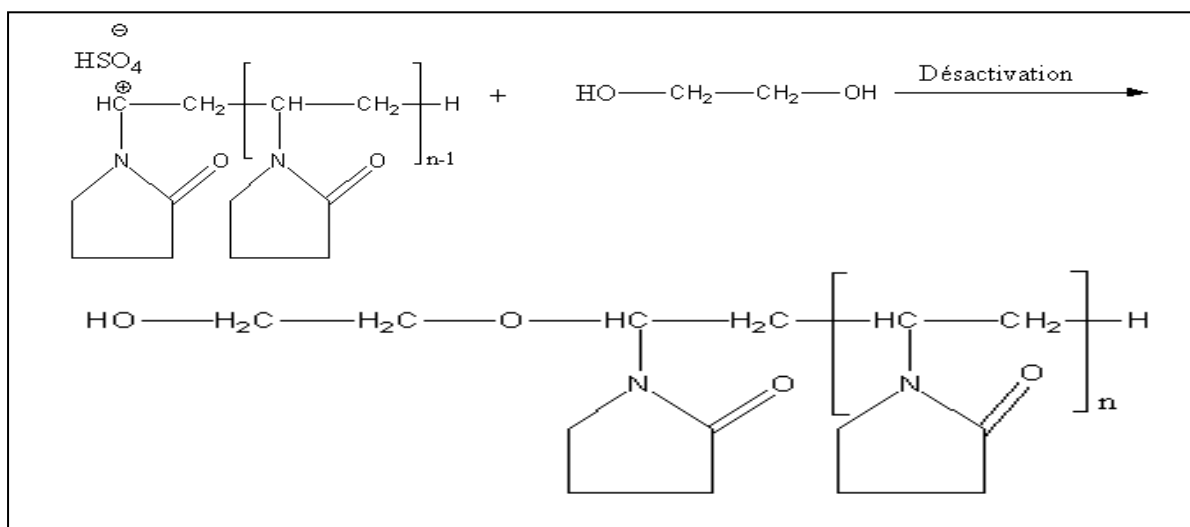


Figure III.A.6: Suite de schéma réactionnel de la polymérisation cationique du poly(N-vinylpyrrolidone).

III.A.3.4. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique du PVP synthétisé permet de déterminer la masse molaire moyenne en nombre (M_n), la masse molaire en poids (M_w), et l'indice de polydispersité (IP). L'analyse a été effectuée en utilisant la diméthylformamide (DMF) comme éluant et le poly(oxyde d'éthylène) comme étalon.

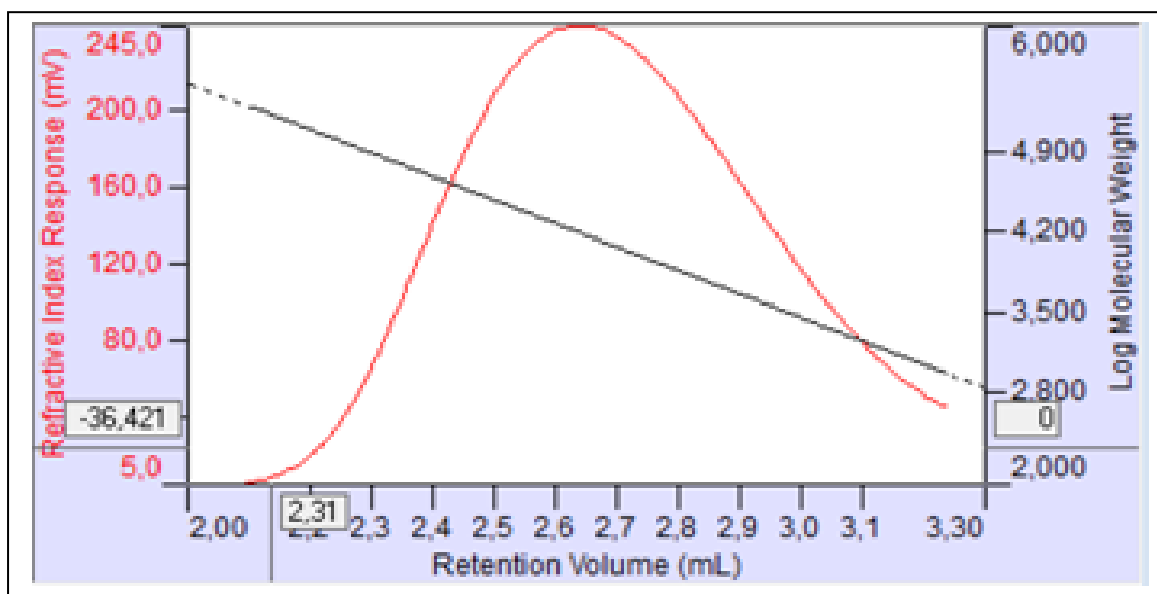


Figure III.A.7: Chromatogramme du poly(N-vinylpyrrolidone) dans la DMF.

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Le chromatogramme illustré sur la figure III.A.7 du poly(N-vinylpyrrolidone) synthétisé par voie radicalaire. Les différentes masses molaires en nombre et en poids pour les deux échantillons de polymère sont représentés dans le tableau III.A.6.

Les résultats obtenus pour ces deux échantillons AG01 et AG03 issus respectivement de la polymérisation radicalaire et cationique montrent que le phénomène de couplage par la voie radicalaire est important d'où la masse en poids élevée et par conséquent un indice de polydispersité élevé ($I_p = 3,2$). Cependant, dans la polymérisation cationique, nous constatons que la masse expérimentale est proche de celle calculée théoriquement, ($M_{exp} = 3000$ g/mol et $M_{SEC} = 3600$ g/mol).

Ceci permet de déduire que les réactions de transferts sont très faibles ce qui est en accord avec un indice de polydispersité proche de 1.

Tableau III.A.6: Analyse SEC du PVP synthétisé par voie radicalaire et cationique dans la DMF.

Expérience	M_{wSEC} (g/mol)	M_{nSEC} (g/mol)	I_p
AG01 (radicalaire)	20 300	6 300	3,2
AG03 (cationique)	2 800	3 600	1,28

**✚ PARTIE III.B: PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION
DES MATÉRIAUX ADSORBANTS**

III.B.1. Introduction

La conception des matériaux adsorbants en particulier l'élaboration des composites à base du polymère et de la bentonite sodique destinés au traitement des eaux métallifères est l'objet de cette présente étude. Plusieurs procédés sur la mise en œuvre de ces matériaux ont été décrits [14-16]. Un mode simple et fiable qui provoque l'incorporation du polymère dans la bentonite sodique et l'insertion directe du polymère soluble en solution aqueuse a été choisi. Ce mode s'applique à tous les types de matériaux qui répondent plus spécifiquement aux revendications industriels. En effet, trois types de composites peuvent être formés; l'intercalé dans le cas où le polymère est intégré entre les feuillets d'argile ce qui conduit par une augmentation de l'espace interfeuille, l'exfolié dans le cas de l'éclatement de la structure périodique des feuillets de la matière argileuse qui deviennent individualisées, la dispersion de l'argile dans le polymère et en dernier la formation d'agrégats qui se traduit par une mauvaise dispersion des feuillets de la bentonite dans le polymère [14,17]. Dans cette présente étude, la préparation et la caractérisation du composite à base du PVP et de la bentonite sodique va être discutée.

III.B.2. Immobilisation du poly(N-vinylpyrrolidone) sur la bentonite sodique

L'immobilisation du poly(N-vinylpyrrolidone) sur des supports minéraux tels que la bentonite a été amplement élaborée [14, 18-20]. À l'inverse de la majorité des études qui ont été articulées sur le sujet, l'intérêt de cette étude est d'améliorer les propriétés de rétention du polymère lors de son intercalation dans la bentonite sodique ce qui induit une augmentation de l'espace interfoliaire de la bentonite sodique.

Cette étude a été orientée sur le poly(N-vinylpyrrolidone) en raison de son caractère non toxique et de sa biocompatibilité ainsi de son importance industrielle.

Sauf que, la solubilité de ce polymère en solution aqueuse se manifeste comme étant un inconvénient dans le terme de la préparation des composites et de leurs applicabilités dans le traitement des eaux. En effet, le but principal de cette étude est l'insertion de ce polymère dans la bentonite, la caractérisation de ce matériau et l'évaluation par suite de son efficacité dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds tels que le cuivre, le fer, le cadmium, le zinc, le nickel le chrome et le plomb.

III.B.2.1. Traitement de la bentonite sodique

La matière première utilisée est la bentonite appartenant à la famille de la montmorillonite extraite du gisement de Hammam Bouhrara (Tlemcen).

III.B.2.2. Situation géographique

La commune de Hammam Bouhrara est située au Nord Ouest de la wilaya de Tlemcen, elle s'écarte de 50 Km du chef lieu de la wilaya et à 10 Km de Maghnia. Les réserves géologiques de la bentonite sont estimées à 11 millions de tonnes, les réserves exploitables sont supérieur de 3 millions de tonnes.

III.B.2.3. Purification et traitement de la bentonite

La matière première étudiée, a été fournie par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF). Le protocole de la purification et du traitement a été effectué selon Figueras et Azzouz [21-22].

Un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M) suivi d'un lavage avec l'eau distillée. La calcination de la bentonite a été effectuée pour éliminer les molécules organiques et les minéraux tel que le quartz, ensuite elle a été mise en contact avec une solution de NaCl (1 M) sous une agitation modérée pendant 24 h.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Ainsi, la bentonite sodique a été obtenue par échange cationique. L'élimination des ions (Cl⁻) a été effectuée par un lavage répété avec l'eau distillée. La bentonite sodique obtenue a été séchée à 80 °C pendant une durée de trois jours.

III.B.2.4. Composition chimique de la bentonite

Les analyses de la composition chimique de la bentonite ont été élaborées par spectroscopie de fluorescence X, ceci permet de déterminer la composition centésimale de l'échantillon analysé (aspect quantitatif). Les résultats obtenus des éléments trouvés ainsi que leurs pourcentages massiques sont regroupés dans le tableau III.B.1.

Tableau III.B.1: Composition chimique de la bentonite de Maghnia [22].

Eléments	SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	MgO	CaO	Na₂O	P.A.F
Masse (%)	57,5	19	3	1-2	1-3	1-3	10-12

L'analyse de la composition chimique de la bentonite montre qu'elle appartient à la famille des phyllosilicates et spécifiquement à la montmorillonite, ceci a été confirmé par la valeur du rapport SiO₂/Al₂O₃ qu'est égale à 3,02 [21-22].

Ce rapport est supérieur à la valeur classique des bentonites qui signifie probablement qu'elle peut former une suspension stable dans l'eau et qu'elle possède une fraction de quartz libre.

III.B.2.5. Caractérisation de la bentonite sodique

III.B.2.5.1. Caractérisation par Infrarouge

La caractérisation de la bentonite sodique par spectroscopie infrarouge donne lieu à un spectre représenté par la figure III.B.1

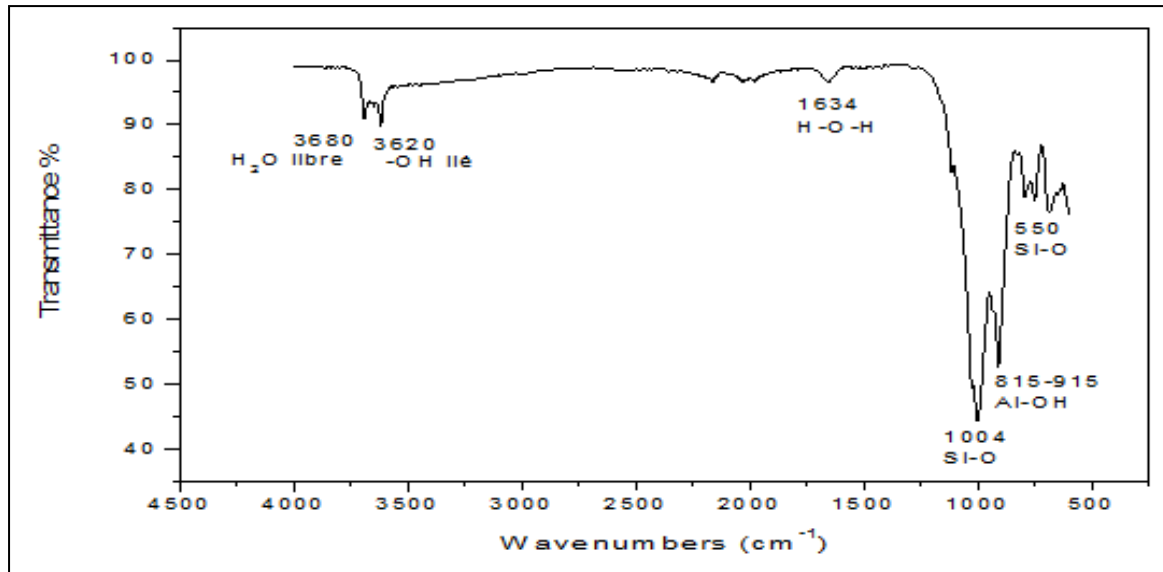


Figure III.B.1: Spectre FTIR de la bentonite sodique.

L'examen du spectre enregistré entre 4000 cm^{-1} et 500 cm^{-1} fait apparaître des bandes d'absorption présentées comme suit:

Une bande qui s'étale entre 3620 et 3680 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongations du groupement hydroxyle OH de l'eau d'hydratation.

Une bande située à 1634 cm^{-1} caractéristique aux vibrations de déformation de la liaison OH des molécules d'eau incluses dans la matrice d'argile.

Une bande intense située entre $1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ et centré à 1004 cm^{-1} caractérise la vibration de la bande Si-O, cette dernière est caractérisée également par la bande de vibration de déformation à 550 cm^{-1} .

D'autres bandes, caractérisant la montmorillonite et correspondant aux vibrations de déformation de la liaison Al-OH de la couche octaédrique sont visibles entre $815 - 915\text{ cm}^{-1}$ [23-24].

III.B.2.5.2. Caractérisation minéralogique par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet d'identifier les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines et cela grâce à la mesure de l'intensité des rayons incidents en fonction des angles de diffractions.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

L'interprétation qualitative du diffractogramme de DRX permet d'identifier les différentes phases qui constituent la bentonite sodique. L'analyse par diffraction des rayons X de la bentonite sodique est présentée par un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ est donné sur la figure III.B.2.

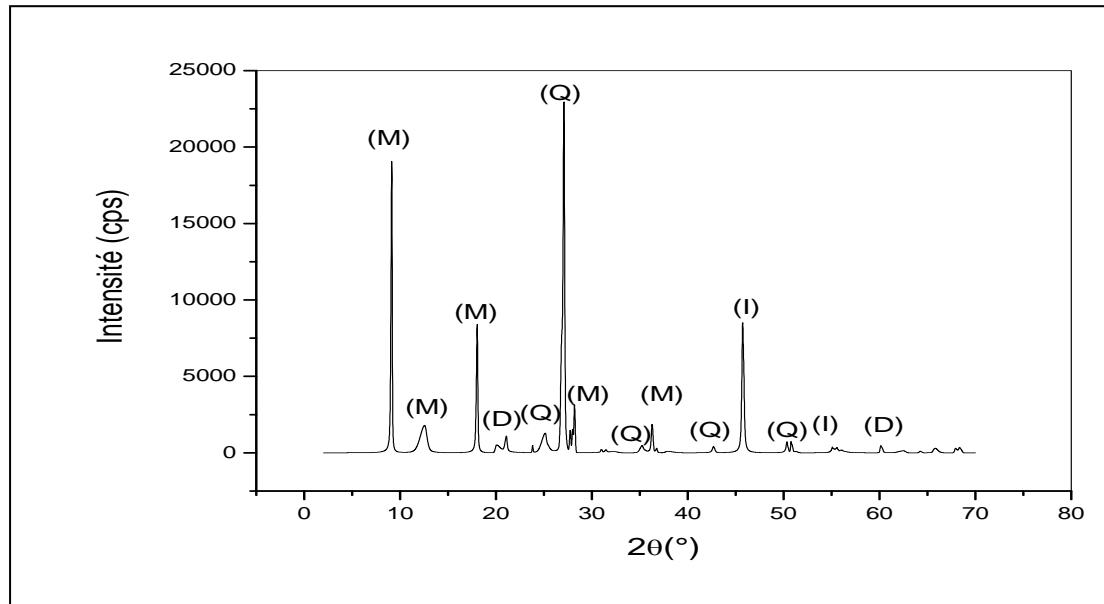


Figure III.B.2: Diffractogramme DRX de la bentonite sodique.

D'après la figure III.B.2, les valeurs angulaires peuvent être converties en espace basal d (Å), et ceci en appliquant la loi de Bragg et en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ de l'anode utilisée pour produire le rayonnement X incident.

L'identification de différentes phases argileuses et les impuretés ainsi que les distances interfoliaires propres à cette bentonite sodique sont données dans les tableaux III.B.2 et III.B.3.

Tableau III.B.2: Identifications de la phase majoritaire de la bentonite sodique.

	Montmorillonite (M)							
2θ (°)	9,26	19,81	23,60	25,78	27,81	35,129	41,67	62,001
Plans (hkl)	001	110, 020	200	005	114	006	007	060

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Les impuretés cristallines telles que les minéraux non argileux se composent essentiellement de quartz, dolomite et l'illite sont regroupées dans le tableau III.B.3.

Tableau III.B.3 : Identification des impuretés qui se trouvent dans la bentonite sodique.

	Quartz (Q)					Dolomite (D)			Illite (I)	
2θ (°)	21,22	26,79	36,4	34,99	51,27	21,98	30,93	60,02	45,58	54,29
Plans (hkl)	320, 221	101	117	100	112	101	104	211	201	133

L'examen du diffractogramme de la bentonite sodique révèle la présence des phases cristallines suivantes : la montmorillonite (M), le quartz (Q), dolomite (D) et l'illite (I).

Le minéral argileux prépondérant est la montmorillonite, caractérisée par un pic intense apparent à ($2\theta = 9,26^\circ$, $d_{001} = 9,5 \text{ \AA}$) et une série de pics d'intensités variables qui sont présentés dans le tableau III.B.2. En effet, la valeur de la distance interfoliaire de la bentonite sodique est bien inférieure à celle trouvée fréquemment dans la littérature, ceci est due probablement au fait que la bentonite sodique est anhydre [25].

III.B.2.6. Préparation du composite

Le poly(N-vinylpyrrolidone) noté PVP d'une masse macromoléculaire moyenne de 40 000 g.mol^{-1} (commercial) ou de 20 300 g.mol^{-1} (synthétisé) est utilisé avec une concentration de 60 g.L^{-1} avec de la bentonite sodique de concentration de 100 g.L^{-1} notée BNa. Le composite a été réalisé sous certaines conditions selon le protocole d'élaboration décrit par S'équarris et coll., [20]. Le composite obtenu est noté BNa-PVP et a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX), analyse thermogravimétrique (ATG) et par analyse (BET).

III.B.3. Caractérisation du composite

III.B.3.1 Caractérisation par Infrarouge

La figure III.B.3 montre une analyse comparative entre les spectres IR de la bentonite sodique, le poly(N-vinylpyrrolidone) et le composite (a, b et c) respectivement.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Aucune bande caractéristique du polymère n'a été remarquée sur le spectre IR du composite. L'analyse des spectres IR ne renseignent pas clairement le type du composite formé après l'addition du polymère au sein de la bentonite sodique.

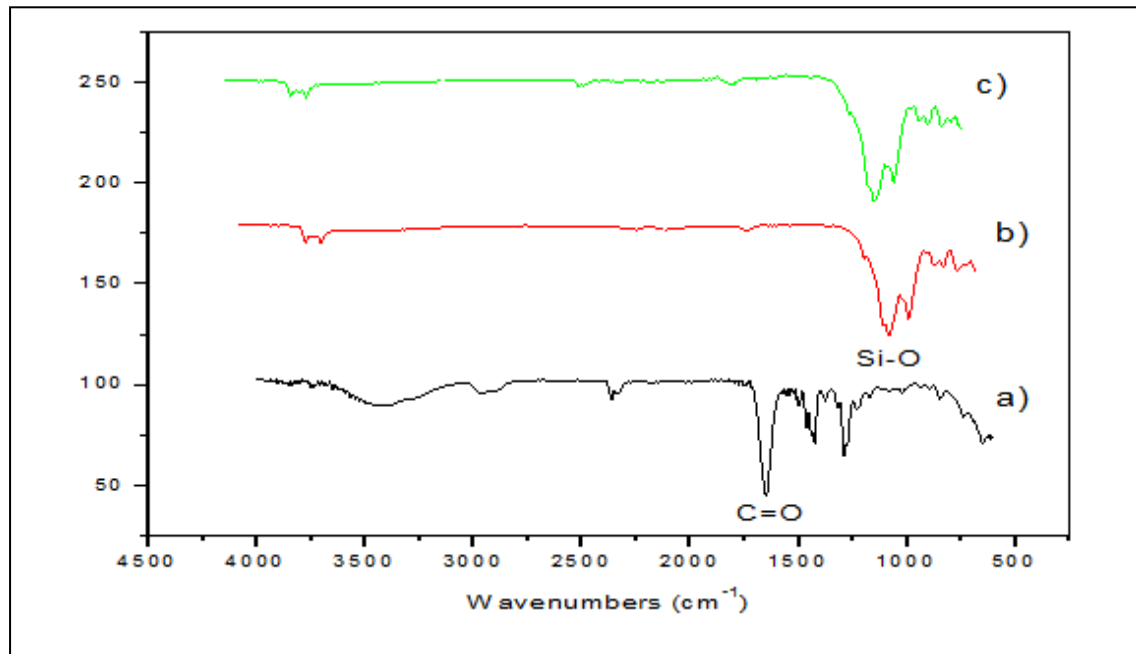


Figure III.B.3: Spectre FTIR des matériaux adsorbants.

a) PVP

b) BNa

c) BNa-PVP

III.B.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation du composite par DRX a été réalisée dans l'intervalle angulaire $[2^\circ-70^\circ]$ en 2θ , un comportement cristallin similaire à celui de la bentonite a été remarqué. La détermination de la morphologie du composite obtenu nécessite l'analyse des diffractogrammes DRX réalisés dans l'intervalle angulaire $[2^\circ-15^\circ]$ en 2θ du PVP, la bentonite sodique seule et le composite BNa-PVP, représentés respectivement sur la figure III.B.4. (a, b et c).

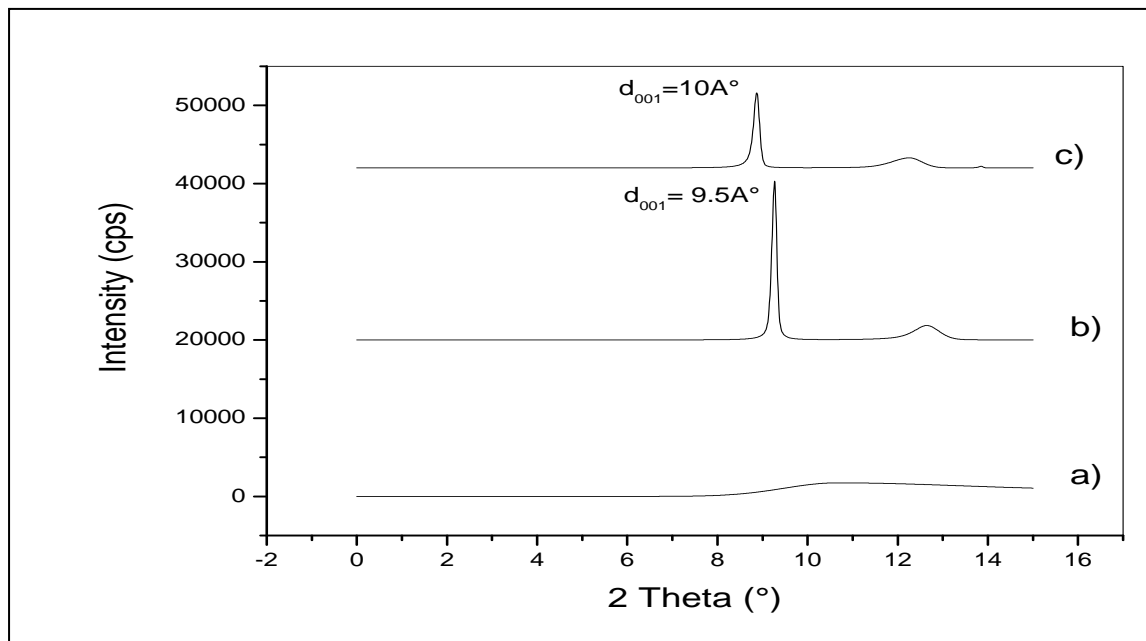


Figure III.B.4: Diffractogrammes DRX des différents adsorbants.

a) PVP

b) BNa

c) BNa-PVP

L'analyse des diffractogrammes DRX a montré clairement que le poly(N-vinylpyrrolidone) a une morphologie amorphe tandis que la bentonite sodique seule et le composite préparé ont une morphologie cristalline.

Le diffractogramme du composite BNa-PVP est caractérisé par le principal pic de la montmorillonite à $9,26^\circ$. Toutefois, une diminution de la valeur ($2\theta^\circ$) vers les faibles valeurs a été remarquée, variant de $9,26^\circ$ dans le cas de la bentonite sodique seule à $8,87^\circ$ dans le cas de BNa-PVP et représentant les distances interfoliaires 9,5 et 10 Å respectivement. Cette augmentation de la distance interfoliaire peut être interprétée par l'intercalation du polymère entre les feuillets de la bentonite.

En effet, dans le cas d'une morphologie intercalée ordonnée, les diffractogrammes montrent des pics très nets, car les plans de diffraction des feuillets proches sont probablement parallèles [26].

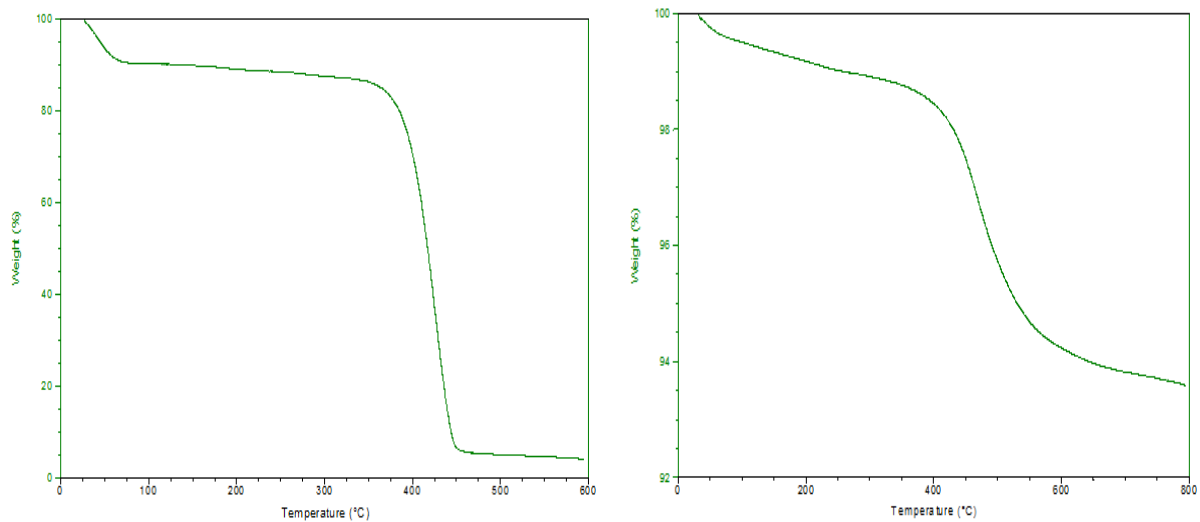
L'analyse des spectres IR et des diffractogrammes ont mis en évidence que la solubilité du poly(N-vinylpyrrolidone) en solutions aqueuses n'empêche pas son interaction et son intercalation au sein de l'espace interfeuillet de la bentonite sodique.

Ceci est en bonne concordance avec les résultats élaborés par les chercheurs Francis et coll., [19] qui ont discuté l'adsorption du PVP de différentes masses macromoléculaire sur la montmorillonite par spectroscopie infrarouge et par diffractions des rayons X. D'après leurs résultats, l'adsorption des polymères n'est pas influencée par leurs masses macromoléculaires, tandis qu'elle est influencée par les caractéristiques structurales de la surface.

III.B.3.3. Caractérisation par analyse thermogravimétriques

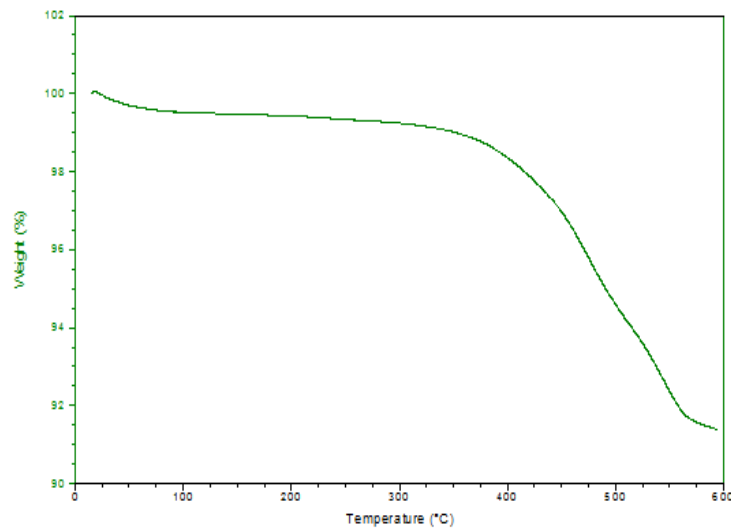
L'étude de la stabilité thermique du composite préparé a été effectuée par l'analyse thermogravimétrique. La vitesse de chauffage utilisée est de 10 °C/min, l'intervalle de la température allant de 40 °C jusqu'à 800 °C sous atmosphère d'azote (d'un débit de 20 mL/min). La quantité du polymère intercalée dans la bentonite sodique peut être déduite à partir des courbes ATG, des thermogrammes du poly(N-vinylpyrrolidone), la bentonite sodique et le composite BNa-PVP sont représentés dans la figure III.B.5 a, b et c respectivement.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE



a) PVP

b) BNa



c) BNa-PVP

Figure III.B.5: Thermogrammes des matériaux adsorbants.

a) PVP

b) BNa

c) BNa-PVP

La figure III.B.5.a) illustre le thermogramme du poly(N-vinylpyrrolidone) caractérisé par deux étapes de perte en masse, la première se situe à une température inférieure à 100 °C et correspondant à une perte de 10 % due à l'évaporation des molécules d'eau absorbés par le PVP très hygroscopique.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

La deuxième étape débute vers 100 °C et se prolonge jusqu'à 380 °C et correspond à une perte en masse due à la dégradation du polymère évaluée à 5 %. Ces résultats de pertes en masses du poly(N-vinylpyrrolidone) se concorde avec les résultats de l'étude de la dégradation du poly(N-vinylpyrrolidone) par Peniche. C., et coll., [26].

L'analyse thermogravimétrique de la bentonite sodique figure III.B.5 (b) est caractérisée par les étapes suivantes:

- ❖ Une faible perte en masse détectée à $T < 380$ °C associé à une perte totale de 1 %. Ceci est dû à l'évaporation d'eau contenue dans l'espace interfeuille et également à la dégradation de la matière organique incluse physiquement sur les bords des feuillets de la bentonite [27].
- ❖ L'autre décomposition s'effectue à partir de 380 °C est relié à la déshydroxylation des feuillets de la bentonite sodique et départ des hydroxyles des couches octaédrique [27].
- ❖ La perte de masse détectée au-delà de 600 °C est allouée généralement à l'élimination des hydroxyles restants ce qui provoque la destruction du le réseau cristallin [27].

L'analyse thermogravimétrique du composite préparé est enregistré sur la figure III.b.5. (c). Il montre que la température de décomposition du poly(N-vinylpyrrolidone) a été évolué. En effet, l'incorporation du PVP au sein de la bentonite sodique engendre une amélioration de la stabilité thermique du polymère examinée par l'analyse thermogravimétrique, en l'occurrence un gain de 20 °C est observé.

Dans le même contexte, une étude a été élaboré par Ianchis, R., et coll., [28] traitant la stabilité thermique des composites à base du poly(N-vinylpyrrolidone) et d'argile ont montré une évolution de la température de décomposition du polymère dans le composite de 10 °C à 20 °C par rapport à la température de décomposition du PVP seul.

Le tableau III.B.4 résume l'ensemble de pertes de masses en fonction de la température pour les trois matériaux utilisés; le polymère, la bentonite et le composite.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

D'après ces résultats, nous pouvons déduire que le pourcentage massique en PVP introduit dans l'argile est d'environ 3 %. Ce faible taux d'intercalation est bien en accord avec les résultats d'analyse DRX et spectroscopie IR obtenus et discutés au paravent.

Tableau III.B.4 : Analyse ATG du PVP, BNa et le composite BNa-PVP.

	Perte en masse (%)			Polymère intercalé (%)
	T < 100 °C	T : 100-380 °C	T : 380-600 °C	
BNa	0,5	1	4,5	/
PVP	10	5	80	/
BNa-PVP	0,6	0,5	7,5	3

III.B.3.4. Caractérisation texturale par Brunauer Emmett Teller

L'analyse de la texture du composite est indispensable afin d'estimer la surface spécifique et le diamètre des pores de la bentonite sodique sans et avec modification par le polymère.

La surface spécifique de la bentonite sodique et de la bentonite sodique modifiée par le PVP ont été évalués par la technique BET (Brunauer, Emmett et Teller). Les échantillons analysés ont été soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température égale à 300 °C pendant 04 heures sous un vide poussé.

La figure III.B.6 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues de la bentonite sodique seule et de la bentonite sodique modifiée par le poly(N-vinylpyrrolidone). Les isothermes sont de type IV avec une boucle d'hystérèse type H4 selon la classification IUPAC [29].

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Ce type d'isotherme est caractérisé par le phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Le type de boucle d'hystérèse obtenu prouve que les adsorbants ont des pores et des formes uniformes.

Les surfaces spécifiques, le diamètre des pores et le volume poreux obtenus par analyse texturale des différents adsorbants sont regroupés dans le tableau III.B.5.

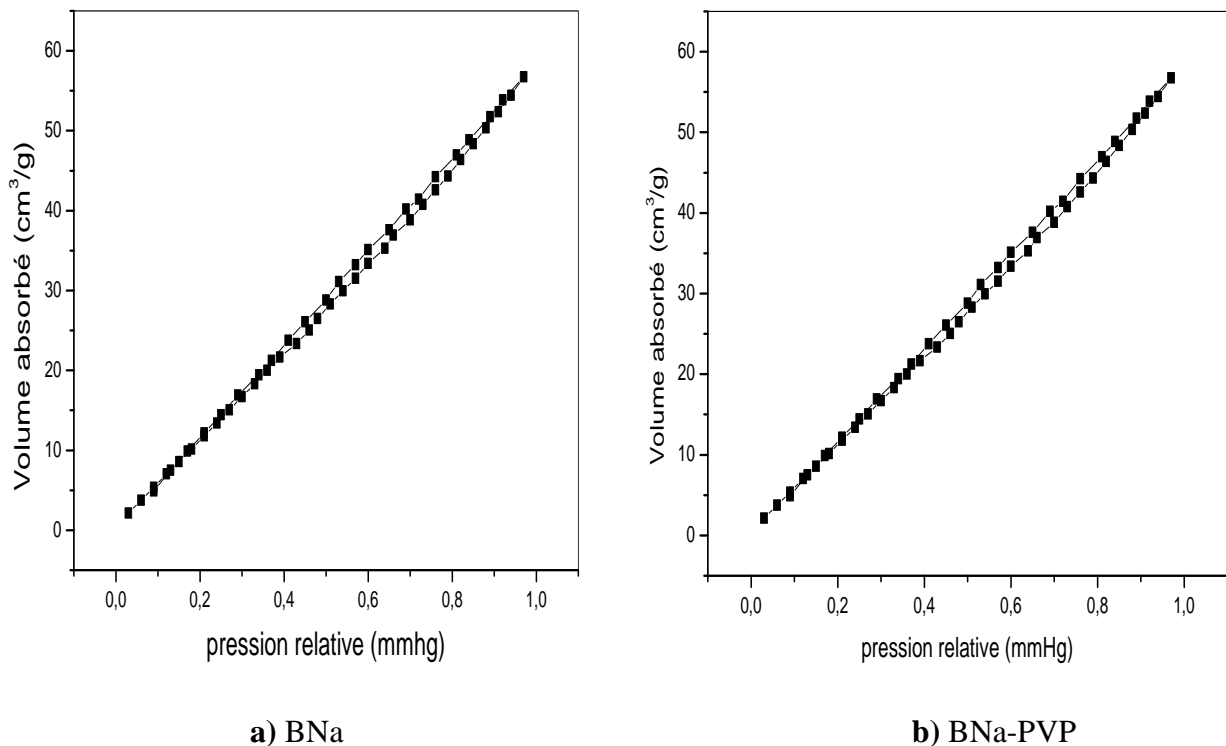


Figure III.B.6: Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BET.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

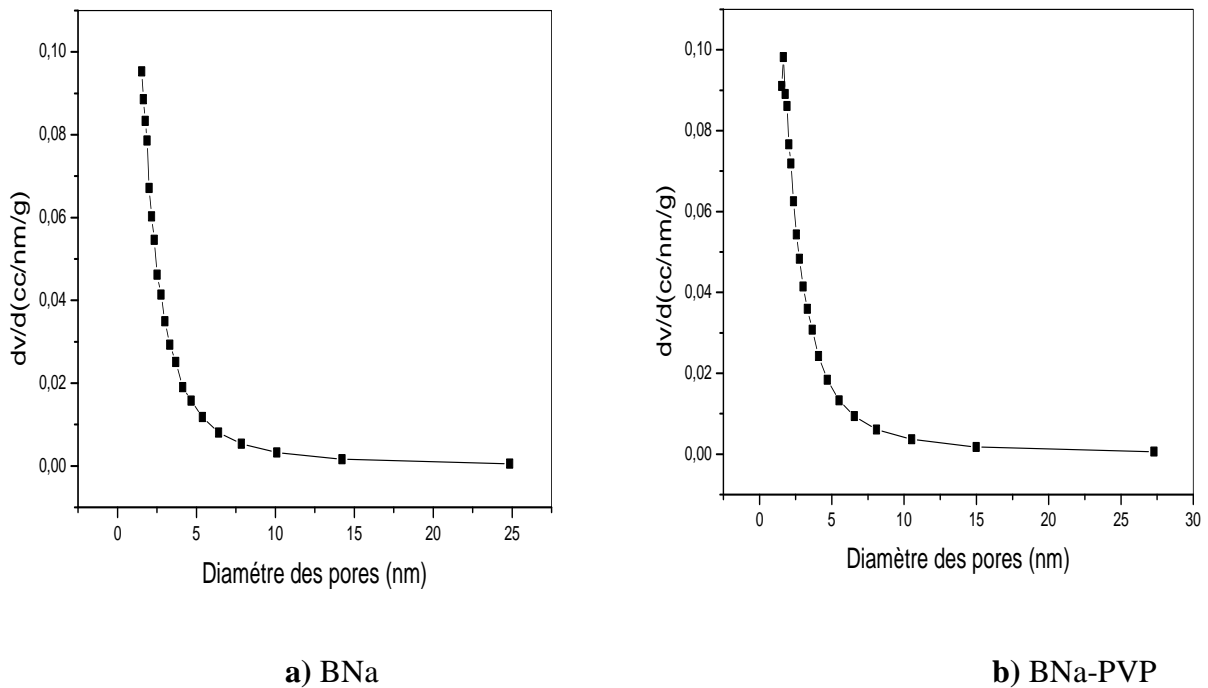


Figure III.B.7: Isotherme d'adsorption-désorption et les distributions poreuses par la méthode BJH.

Les caractéristiques texturales des différents adsorbants sont regroupés dans le tableau III.B.5.

Tableau III.B.5: Propriétés structurales des adsorbants.

Echantillons	Surface spécifique S_{BET} (m^2/g)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
BNa	79,83	32,73	0,083
BNa-PVP	97,46	36,58	0,098

Les résultats des propriétés texturales montrent d'une manière très nette l'augmentation des surfaces spécifiques de la bentonite sodique après modification avec le polymère. Une évolution remarquable de la surface spécifique, le diamètre des pores et le volume poreux de la bentonite sodique après l'intercalation du poly(N-vinylpyrrolidone) a été observé.

En effet, la surface spécifique de la bentonite sodique obtenue par l'analyse BET se concorde avec les résultats qui ont été obtenus par Zaghouane-Boudiaf et coll., [29] dont la valeur a été estimée à $82,50 m^2/g$.

III.B.4. Conclusion

La polymérisation du N-vinylpyrrolidone effectuée par les deux voies radicalaire et cationique a permis d'obtenir un polymère avec de hauts rendements de 93 % et 75 % respectivement. La polymérisation radicalaire contrôlée du N-vinylpyrrolidone a donné un très faible taux de rendement ce qui indique la difficulté de la synthèse de ce monomère par cette voie et l'inadaptation du protocole utilisé. L'analyse structurale des produits obtenus, par spectroscopie d'absorption infrarouge et par résonance magnétique nucléaire ont montré que les structures observées correspondent bien aux poly(N-vinylpyrrolidone). La chromatographie d'exclusion stérique a permis de constater que les masses obtenues sont différents selon le mode de synthèse. En effet, une faible masse ainsi qu'un faible indice de polydispersité du poly(N-vinylpyrrolidone) ont été obtenus lorsque ce dernier est synthétisé par voie cationique ce qui traduit une faible proportion des réactions de transfert.

Le composite à base du poly(N-vinylpyrrolidone) et de la bentonite sodique a été élaboré par une mode simple et fiable.

L'analyse du spectre IR du composite n'a pas permis de mettre en évidence l'introduction du PVP dans la bentonite sodique, ceci est probablement dû à la faible quantité du PVP incorporée, en revanche l'analyse par diffraction des rayons X a montré une augmentation de la distance interfoliaire ce qui permet de confirmer l'obtention d'un matériau composite intercalé.

La caractérisation par analyse thermogravimétrique a montré que la bentonite sodique a amélioré la température de dégradation du poly(N-vinylpyrrolidone) et que le composite préparé est stable thermiquement.

La caractérisation structurale de la bentonite sodique seule et la bentonite sodique modifiée par le polymère a montré une amélioration de la surface spécifique, le volume poreux ainsi la taille des pores du composite.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

Références

- [1] Zaremski, M., Eremeev, I., Garina. E., Borisova, O., Korolev, B., Journal Polymer Research, Vol: 24., pp:151-161., (2017).
- [2] Xiaojing, C., Chen, S., Chen, L., Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry Vol: 46., pp: 2177-2185., (2008).
- [3] Nemiche, N., Sebba, F. Z., Ould Kada, S., Journal Research on Chemical Intermediates., Vol:40., pp:1-8., (2013).
- [4] Penczek, S., Kubisa, P., Matyjaszewski, K., Szymanski, R., Goethals, EJ, editor. Cationic polymerizations and related processes. New York: Academic Press; Vol: 32., pp: 51-139., (1984).
- [5] Zhang, Y., Lam, Y.M., Journal of Colloid and Interface Science., Vol: 285., pp:80-85., (2005).
- [6] Haaf, F., Sanner, A., Straub, F., Polymer Journal, Vol:17., pp: 143-152., (1985).
- [7] Torchilin, V.P., Levchenko, T.S., Whiteman, K.R., Yaroslavov, A.A., Tsatsakis, A.A., Rizos, A.K., Michailova, E.V., Journal Elsevier, Biomaterials, Vol:22., pp: 3035-3044, (2011).
- [8] Bouchekif, H., Philbin, M.I., Colclough, E., Amass, A.J., Journal Macromolecules., Vol:41., pp:1989-1995., (2008).
- [9] Biswas, M., Mishra, P.K., Journal of Polymer Science., Vol:16., pp: 2071-2077., (1976).
- [10] Oster, G., Immerg, E. H., Journal of the American Chemical Society., Vol: 76., pp:1393–1396., (1954).
- [11] Polymer Data Handbook. Copyright, by Oxford University Press, Inc., (1999).
- [12] Parsons, A. E., Journal of Molecular Spectroscopy., Vol: 6., pp: 201-204., (1961).
- [13] Marchant, R.E., Yu, D., Khoo, C., Journal of Polymer Science: Part A, Polymer Chemistry., Vol:27., pp: 881-895., (1989).

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DU POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET PRÉPARATION DU COMPOSITE

- [14] Séquaris, J.M., Hild, A., Narres, H. D., Schwuger, M. J., Journal of Colloid and Interface Science., Vol: 230., pp: 73–83., (2000).
- [15] Alver, E., Metin, A.U., Ciftci, H., Journal of Inorganic Organometallic Polymers., Vol: 24., pp: 1048–1054., (2014).
- [16] DeLeo, C., Velankar, S., Pinotti, C. A., do Carmo Gonçalves, M., Journal of Polymer and Environment., Vol: 19., pp: 689–697., (2011).
- [17] Okamoto, M., Journal Materials Science and Technologie., Vol:22., pp: 756-779., (2006).
- [18] Francis, C. W., Journal of Soil Science., Vol:115., pp :40-54., (1973).
- [19] Francis, C. W., Levy, R., Journal of Colloid and Interface Science., Vol: 50., pp:442-450., (1975).
- [20] Séquaris, J.M., Decimavilla, S.C., Corrales Ortega, J.A., Journal of Colloid and interface science., Vol: 252., pp: 93-101., (2002).
- [21] Figueras, F., Journal Catalysis Reviews Science and Engineering., Vol: 30., pp:457-499.,(1988).
- [22] Azzouz, A., Nistor, D., Miron, D., Ursu, A.V., Sajin T., Monette, F., Niquette, P., Hausler, R., J. Thermochemica.Acta., Vol: 449., pp: 27–34., (2006).
- [23] Petit, S., Chapter 12.6., Handbook of Clay Science., Developments in Clay Science, Journal Elsevier, Vol:1., pp: 909–918., (2006).
- [24] Gu, Z., Gao, M., Luo, Z., Lu, L., Ye, Y., Liu, Y., Journal Applied Surface Science., Vol: 290., pp :107–115, (2014).
- [25] Didier, G., Bulletin du Groupe francais des argiles., Tome 24., pp. 99-110., (1972).
- [26] Peniche, C., Zaldivar, D., Pazos, M., Paz, S., Bulay, A., San Romans, J., Journal of Applied Polymer Science., Vol: 50., pp: 485-493., (1993).

[27] Makhoukhi, B., Villemin, D., Didi, M.A., Journal Materials Chemistry and Physics, Vol: 138., pp:19–203., (2013).

[28] Ianchis, R., Donescu, D., Cinteza, L.O., Purcar, V., Nistor, C. L., Petcu,C., Nicolae, C. A., Gabor, R., Preda, S., Journal of Chemical Sciences., Vol: 126., pp: 609–616., (2014).

[29] Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., International Journal of Mineral Processing., Vol: 100, pp: 72–78., (2011).



CHAPITRE IV

ETUDE DE LA RETENTION DES METAUX
PAR LE COMPOSITE A BASE DU
POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) ET LA
BENTONITE DE MAGHNIA

*«Ce qui reste éternellement incompréhensible dans la nature,
c'est qu'on puisse la comprendre»
Albert Einstein*

PARTIE A: RETENTION DES METAUX

IV.A.1. Introduction

A la différence de la plupart des contaminants organiques, les métaux lourds sont des constituants non biodégradables et toxiques lorsque leurs concentrations deviennent très importantes. Différents polluants peuvent altérer la qualité des eaux. La contamination par les métaux lourds tels que le cuivre, le fer, le zinc, le cadmium, le plomb, le nickel et le chrome a fait l'objet de cette étude. Le choix de ces métaux a été sélectionné à cause de leurs grandes toxicités lorsque leurs concentrations dépassent un certain seuil et de leurs grands usages au sein des différents secteurs industriels.

L'intérêt de cette étude est de tester le pouvoir d'adsorption de quelques métaux sur la bentonite sodique seule et la bentonite sodique modifiée par le PVP notée BNa-PVP dont la concentration en polymère est de 60 g.L⁻¹ et de 100 g.L⁻¹ en bentonite sodique. Différents paramètres ont été examinés, notamment: le temps de contact, le suivi cinétique du processus d'adsorption du polluant, la nature et la masse de l'adsorbant, la concentration initiale en polluant et le pH du milieu. En effet, les quantités des métaux retenus ainsi le taux d'adsorption sont calculées à partir des équations 1 et 2 du chapitre II. pp 31.

IV.A.2. Etude de la rétention du cuivre, fer et zinc

IV.A.2.1. Etude cinétique de l'adsorption des métaux sur la bentonite sodique seule

La capacité d'adsorption des métaux (Cu, Fe, Zn,) a été testée par la bentonite sodique seule. L'étude cinétique de l'adsorption d'un volume de 10 mL d'une solution de sel métallique de concentration de 3,71 mg.L⁻¹ en cuivre et de 5 mg.L⁻¹ en fer et en zinc a été mis en contact avec 0,010 g de la bentonite sodique seule notée BNa à 25 °C, le résultat d'analyse obtenu est porté sur la figure IV.A.1.

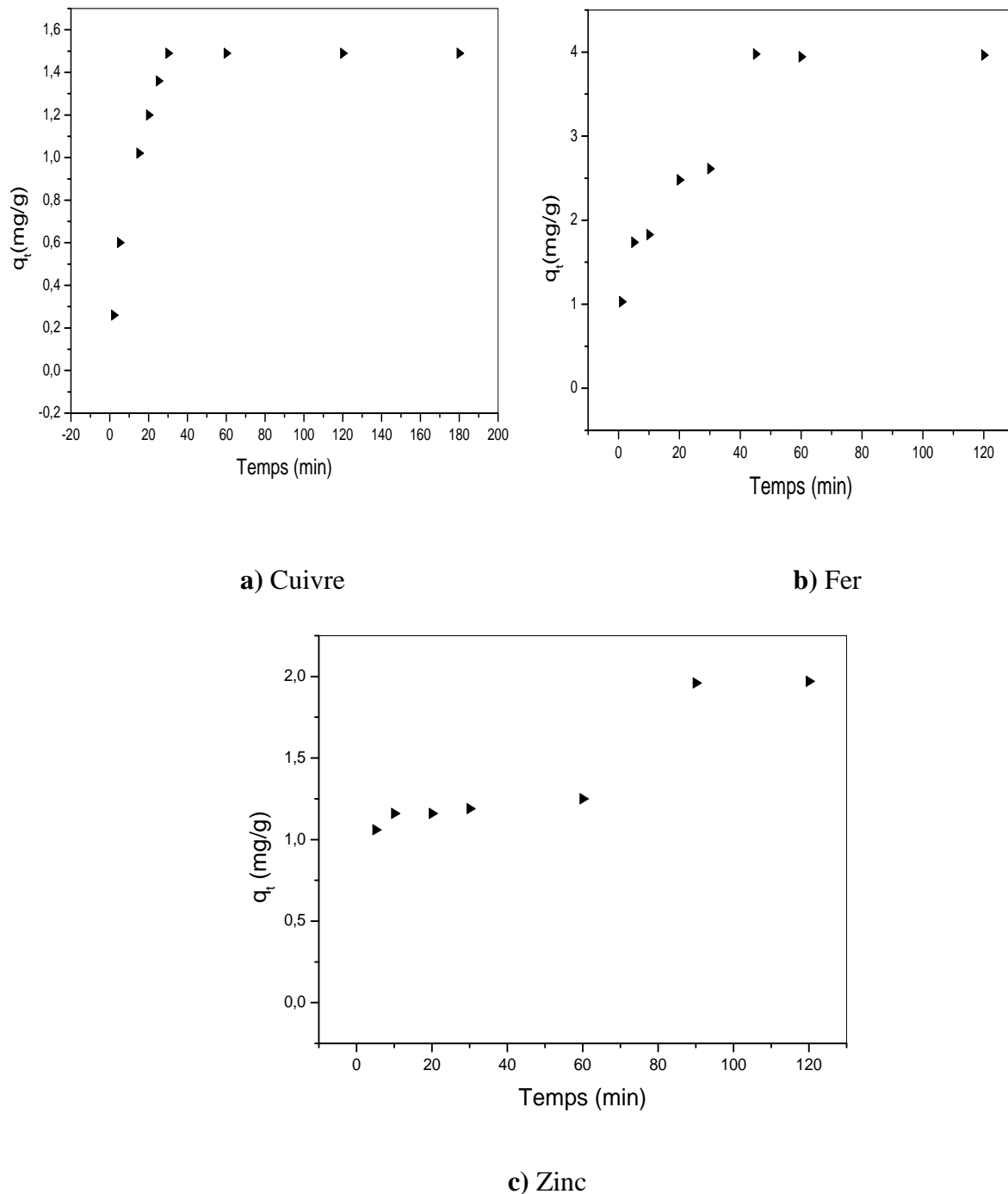


Figure IV.A.1: Adsorption des métaux par la bentonite sodique seule.
 m_{BNa} : 0,010 g, $V_{\text{mét}}$: 10 mL, pH_{Cu} : 4,43, $\text{pH}_{\text{Fe, Zn}}$: 5, T: 25 °C.

La figure IV.A.1 montre l'évolution de la cinétique d'adsorption des métaux sur la bentonite sodique seule, elle est caractérisée par une meilleure adsorption dès les premières minutes de contact, suivi d'une étape de stabilisation qui correspond à la quantité du métal adsorbée à l'équilibre.

La quantité de cuivre retenue par la bentonite sodique à l'équilibre est de $1,5 \text{ mg.g}^{-1}$ qui correspond à un taux de rétention de 40,16 % pour un temps d'équilibre de 30 minutes.

Par contre pour le fer le temps d'équilibre est de 45 minutes pour une quantité de $3,97 \text{ mg.g}^{-1}$ qui correspond à un taux de rétention de 79,5 %.

Pour le zinc le temps d'équilibre qui est estimé de 90 minutes, la quantité du métal retenue à l'équilibre est de $1,96 \text{ mg.g}^{-1}$ et un taux d'adsorption de 39,2 %.

La bentonite de Maghnia a une affinité pour retenir le fer que le cuivre que le zinc.

Le mécanisme d'interaction entre la bentonite sodique et les métaux étudiés se fait probablement par échange cationique entre les ions Na^+ et les cations métalliques et par des interactions type électrostatiques [1], elle se fait aussi par formation des complexes avec la surface des groupements hydroxyles [1,2].

IV.A.2.2. Etude de l'adsorption du fer, zinc et cuivre sur le poly(N-vinylpyrrolidone)

Le poly(N-vinylpyrrolidone) a un intérêt majeur dans le domaine de la rétention des métaux, du fait que la plupart des membranes utilisées dans le traitement des eaux sont fabriquées à base de ce polymère [3]. L'étude du contact du cuivre, fer et zinc par le PVP de différentes concentrations a été testé, aucun précipité n'a été observé vue la grande solubilité de ce polymère, ce qui a rendu toute quantification de la rétention difficile.

IV.A.2.3. Etude cinétique de l'adsorption du cuivre, fer et zinc sur le composite

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption des métaux par le composite est primordiale. Les courbes d'adsorption du cuivre, fer et zinc par BNa-PVP en fonction du temps sont représentées sur la figure IV.A.2.

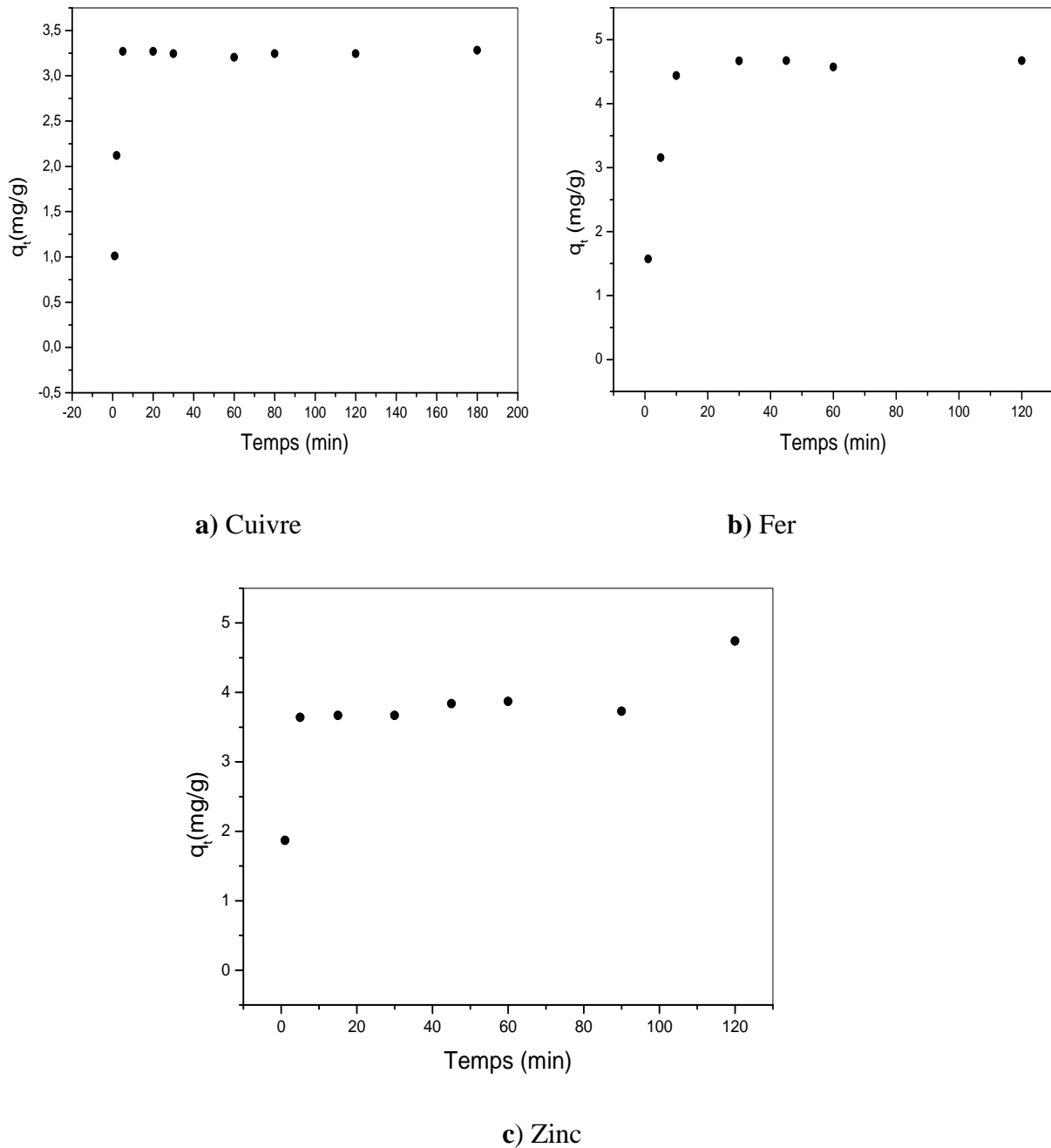


Figure IV.A.2: Adsorption du Cu, Fe et Zn sur le composite BNa-PVP.
 $m_{\text{BNa-PVP}}$: 0,010 g, $V_{\text{mét}}$: 10 mL, pH_{Cu} : 4,43, $\text{pH}_{\text{Fe, Zn}}$: 5, T: 25 °C.

La figure IV.A.2 montre la variation de la quantité du métal retenue en fonction du temps.

Le processus d'adsorption peut être séparé en deux étapes :

La première étape se déroule à $t < 05$ min, elle présente une cinétique d'adsorption très rapide due aux interactions qui s'établissent entre l'adsorbant et les sites fonctionnels de l'adsorbant.

Durant la deuxième étape qui se déroule à $t > 05$ min, le processus d'adsorption atteint l'équilibre et une stabilité de la quantité du métal adsorbée.

Pour le cuivre la quantité maximale adsorbée est de $3,27 \text{ mg.g}^{-1}$ par contre pour le fer, elle est de $4,67 \text{ mg.g}^{-1}$ et pour le zinc, elle est de $3,67 \text{ mg.g}^{-1}$. Les résultats obtenus sont accompagnées probablement par les interactions qui se suivent:

❖ Au niveau de la bentonite sodique, il y'a probablement une interaction entre les groupements hydroxyles et les cations métalliques [1-2,4], il se forme des liaisons de coordination. D'autre part, l'interaction se fait par échange cationique entre les cations Na^+ et les cations métalliques [1,5].

❖ Au niveau du poly(N-vinylpyrrolidone), l'interaction se fait probablement entre les groupements fonctionnels du polymère et l'ion métallique [5] par formation des liaisons de coordinations [6]. Le poly(N-vinylpyrrolidone) réagit comme étant un agent stabilisant par le fait que les groupements amides du cycle pyrrolidone sont des stabilisants électrostatiques [7]. Cependant, vue la présence des liaisons d'hydrogène formées par les molécules d'eau et les groupements fonctionnels du polymère et que chaque ion métallique est entouré d'une enveloppe d'eau [8,9] le mécanisme reste compliqué à interpréter.

IV.A.2.4. Influence de l'immobilisation du PVP dans BNa sur l'adsorption des métaux

L'effet de l'immobilisation du poly(N-vinylpyrrolidone) dans la bentonite sodique sur l'adsorption des métaux a été envisagé. A cet effet, une étude comparative entre la variation de la quantité du métal adsorbée par les deux adsorbants est nécessaire. Les résultats obtenus ont été enregistrés sur la figure IV.A.3 (a, b et c).

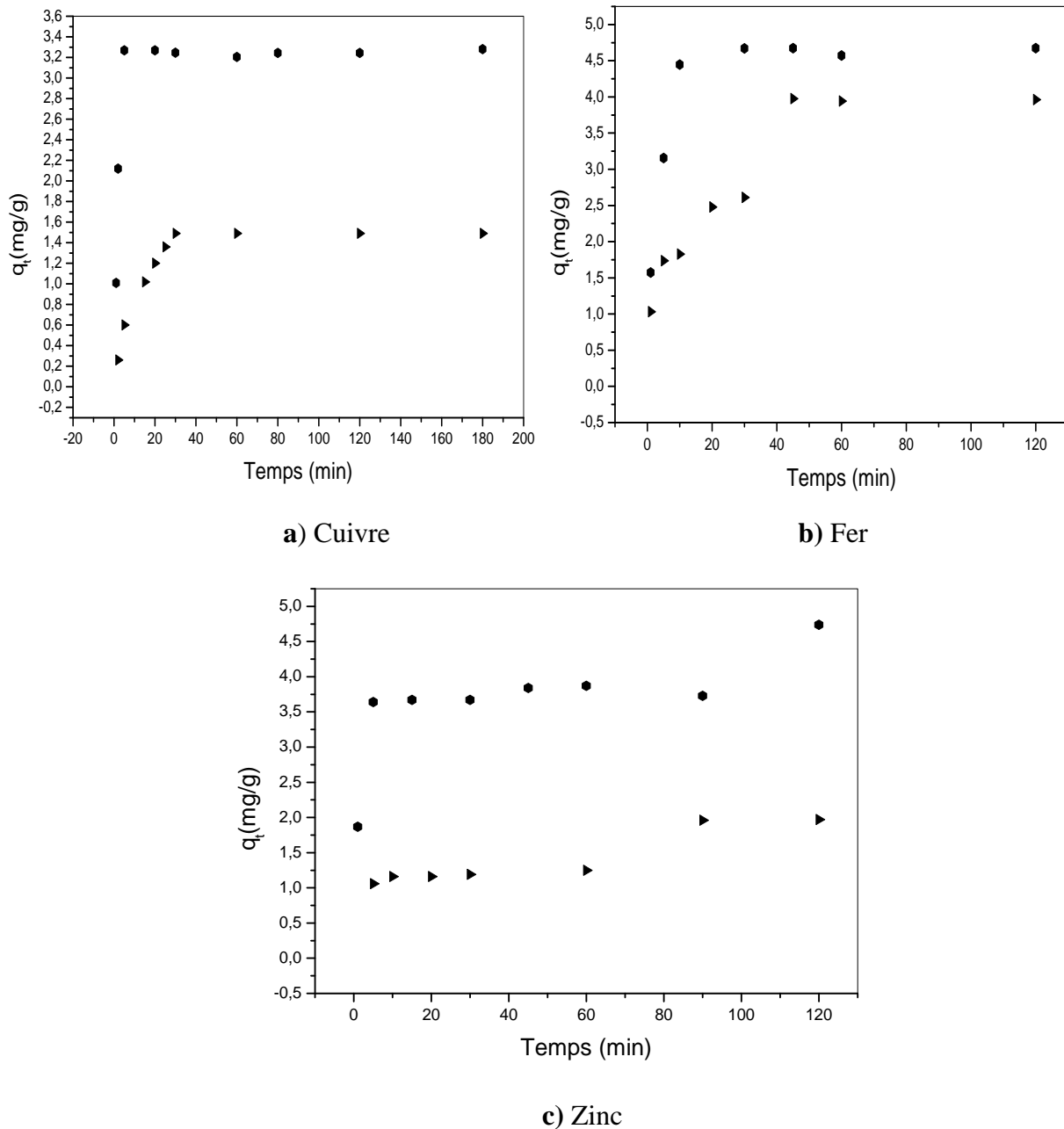


Figure IV.A.3: Effet de l'immobilisation du PVP dans BNa sur la rétention du Cu, Fe et Zn.

BNa
 BNa-PVP

$m_{\text{BNa, BNa-PVP}}: 0,010 \text{ g}, V_{\text{mét}}: 10 \text{ mL}, \text{pH}_{\text{Cu}}: 4,43, \text{pH}_{\text{Fe, Zn}}: 5, T: 25 \text{ }^\circ\text{C}.$

La figure IV.A.3 présente la cinétique d'adsorption du cuivre, fer et zinc sur les différents adsorbants. En effet, l'adsorption de ces métaux sur BNa-PVP a montré une forte adsorption de chaque métal dès les premières minutes du contact suivie d'un palier qui correspond à la quantité du métal adsorbée à l'équilibre.

Les résultats de l'adsorption des trois métaux : fer, zinc et cuivre sont rassemblés dans le tableau IV.A.1.

Tableau IV.A.1: Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétention du cuivre, fer et zinc.

Métal	Cuivre			Fer			Zinc		
	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)
BNa	30	1,5	40,16	45	3,97	79,5	90	1,96	39,2
BNa-PVP	5	3,27	88,14	30	4,67	93,4	15	3,67	73,4

L'introduction du polymère dans la bentonite améliore l'adsorption des trois métaux: cuivre, fer et zinc.

- ✓ Pour le cuivre, le taux d'adsorption passe de 40,16 % à 88,14 %.
- ✓ Pour le fer, le taux d'adsorption passe de 79,5 % à 93,4 %.
- ✓ Pour le zinc, le taux d'adsorption passe de 39,2 % à 73,4 %.

L'amélioration est également observée par rapport au temps d'équilibre de chaque métal. En effet, les temps d'équilibres obtenus sont de 30, 45 et 90 minutes pour le cuivre, le fer et le zinc respectivement dans le cas de la bentonite seule et diminuent à 05, 30 et 15 minutes pour les trois métaux dans le cas de la bentonite modifiée par le PVP. Les résultats obtenus peuvent être expliqués par l'augmentation de l'espace interfoliaire de la bentonite de 9,5 Å à 10 Å et de l'augmentation de sa surface spécifique de 79,83 m².g⁻¹ à 97,46 m².g⁻¹ qui sont dues à l'incorporation du polymère dans la bentonite.

Ces modifications dans la bentonite donnent lieu à un nouveau composite BNa-PVP qui améliore les propriétés de rétention de ce matériau vis-à-vis des métaux lourds.

L'utilisation des deux composites à base du PVP synthétisé par voie radicalaire de masse 20300 g.moL⁻¹ et à base du PVP commercial de masse 40000 g.moL⁻¹ a permis de constater qu'il n'y a aucun effet de masse sur le composite formé destiné à la rétention des trois métaux

par ces deux composites BNa-PVP(20300) ou BNa-PVP(40000) a donné les mêmes taux de rétention aussi que les mêmes temps d'équilibre,

Les résultats sont décrits dans le tableau IV.A.2.

Tableau IV.A.2: Rétention des métaux sur le BNA- PVP

Métal Paramètres	Cuivre		Fer		Zinc	
	t_{eq} (min)	Ads (%)	t_{eq} (min)	Ads (%)	t_{eq} (min)	Ads (%)
BNa-PVP(40000)	5	88,14	30	93,40	15	73,4
BNa-PVP(20300)	5	88,14	30	90	15	71

IV.A.2.5. Influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des métaux

L'influence de la masse de l'adsorbant BNa-PVP sur la rétention des cations métallique a été testée. A cet effet, les manipulations ont été effectuées pour les trois métaux au temps d'équilibre en d'autres termes 5 min pour le cuivre, 15 min pour le zinc et 30 min pour le fer. Les quantités adsorbées du métal par différentes masses 0,010 g, 0,015 g, 0,020 g et 0,030 g du composite BNa-PVP sont illustrés sur la figure IV.A.4.

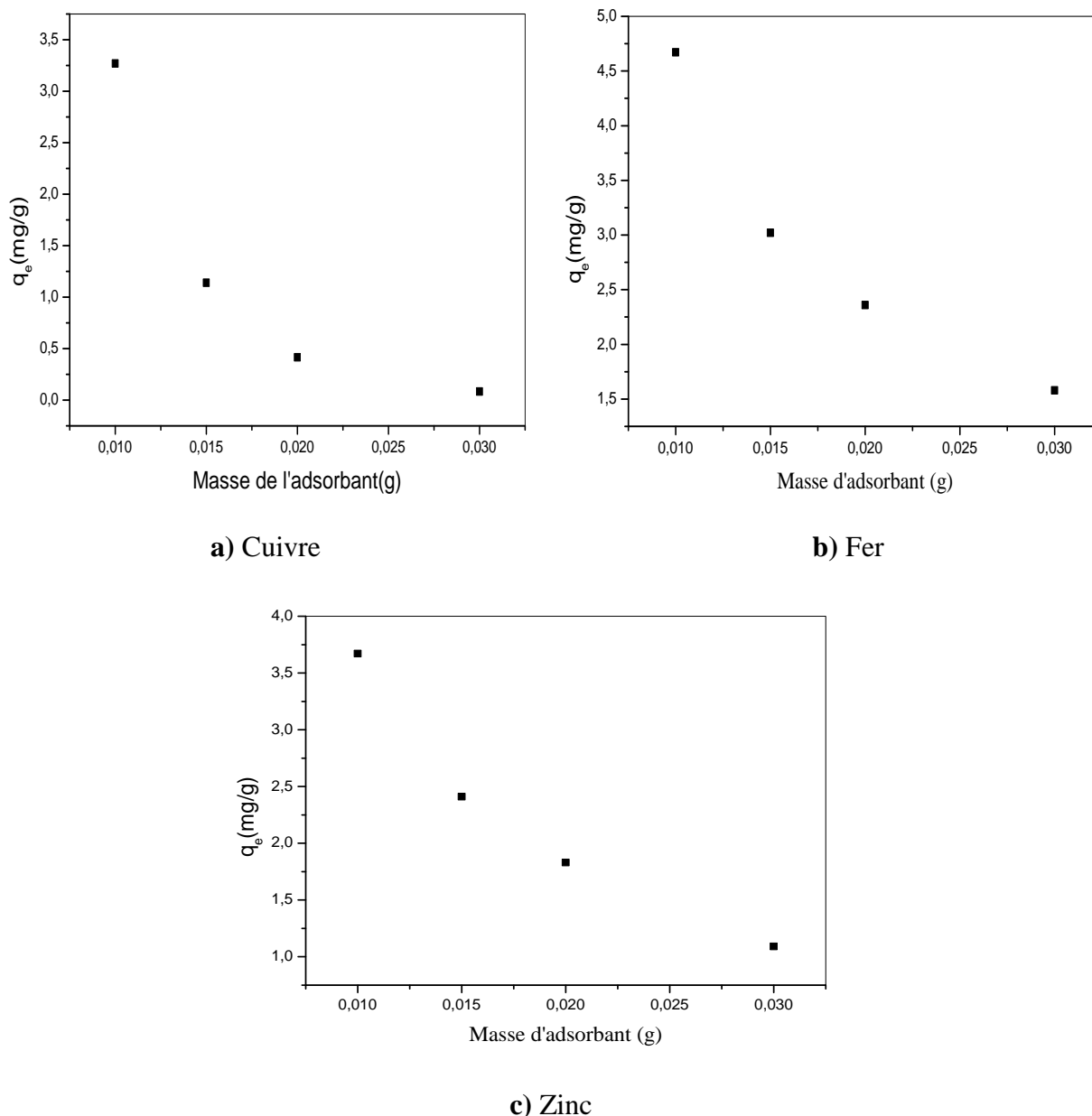


Figure IV.A.4: Effet de la masse du BNa-PVP sur la rétention du Cu, Fe et Zn.
 $m_{\text{BNa-PVP}}$: 0,010 g, $V_{\text{mét}}$: 10 mL, pH_{Cu} : 4,43, $\text{pH}_{\text{Fe, Zn}}$: 5, T: 25 °C.

Les quantités du cuivre, fer et zinc retenus en fonction de la variation de la masse de l'adsorbant sont regroupées dans le tableau IV.A.3

Tableau IV.A.3: Effet de la masse du BNa-PVP sur la rétention du cuivre, fer et zinc.

Masse (g)	0,010	0,015	0,020	0,030
q_e (mg.g ⁻¹) pour Cu	3,27	1,14	0,41	0,08
q_e (mg.g ⁻¹) pour Fe	4,67	3,02	2,36	1,58
q_e (mg.g ⁻¹) pour Zn	3,67	2,40	1,83	1,095

La figure IV.A.4 montre une diminution successive de la quantité des cations adsorbée avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. Il existe une relation inversée entre la masse de l'adsorbant et la quantité du polluant retenue. L'augmentation de la masse de BNa-PVP provoque une diminution de la quantité du métal adsorbée. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre les particules qui augmente par diffusion et diminue l'aire de la surface de l'adsorbant [10].

En effet, l'augmentation de l'aire superficielle libre dans les grains du composite pour les faibles masses peut être due à la diminution de la suspension du composite ce qui entraîne une meilleure dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées aux molécules adsorbées et facilite l'accessibilité à un grand nombre de sites libres de l'adsorbant [11-12].

Pour de grandes masses en adsorbant, l'agrégation des particules se manifeste et induit une diminution de la surface totale. Ce phénomène, diminue la capacité de sorption d'ions métalliques sur la bentonite [13-17].

En effet, pour une masse de 0,010 g d'adsorbant, la rétention est meilleure quel que soit le métal: cuivre, fer et zinc mais dépend du temps d'équilibre.

IV.A.2.6. Influence du pH du milieu sur l'adsorption du cuivre, fer et zinc

IV.A.2.6.1 Effet du pH sur l'adsorption du cuivre

L'efficacité du processus d'adsorption est due à la fois à la nature des charges de la surface de l'adsorbant et à l'état ionique du polluant. Il est donc primordial de suivre l'influence de ce paramètre. L'effet du pH sur la rétention des cations métalliques a été effectué par la préparation des solutions à des pH qui varient entre 0,5 et 5,8. Le choix de l'étude du pH est régit par la prédominance des espèces métalliques dans le milieu.

En effet, à partir le pH de 5,9 les hydroxydes métalliques apparaissent et se précipitent dans le milieu [18]. Il est impérativement recommandé de travailler à pH inférieur à la valeur de 5,9.

L'étude de l'effet de pH du milieu sur l'efficacité d'adsorption des cations métalliques est enregistrée sur la figure IV.A.5.

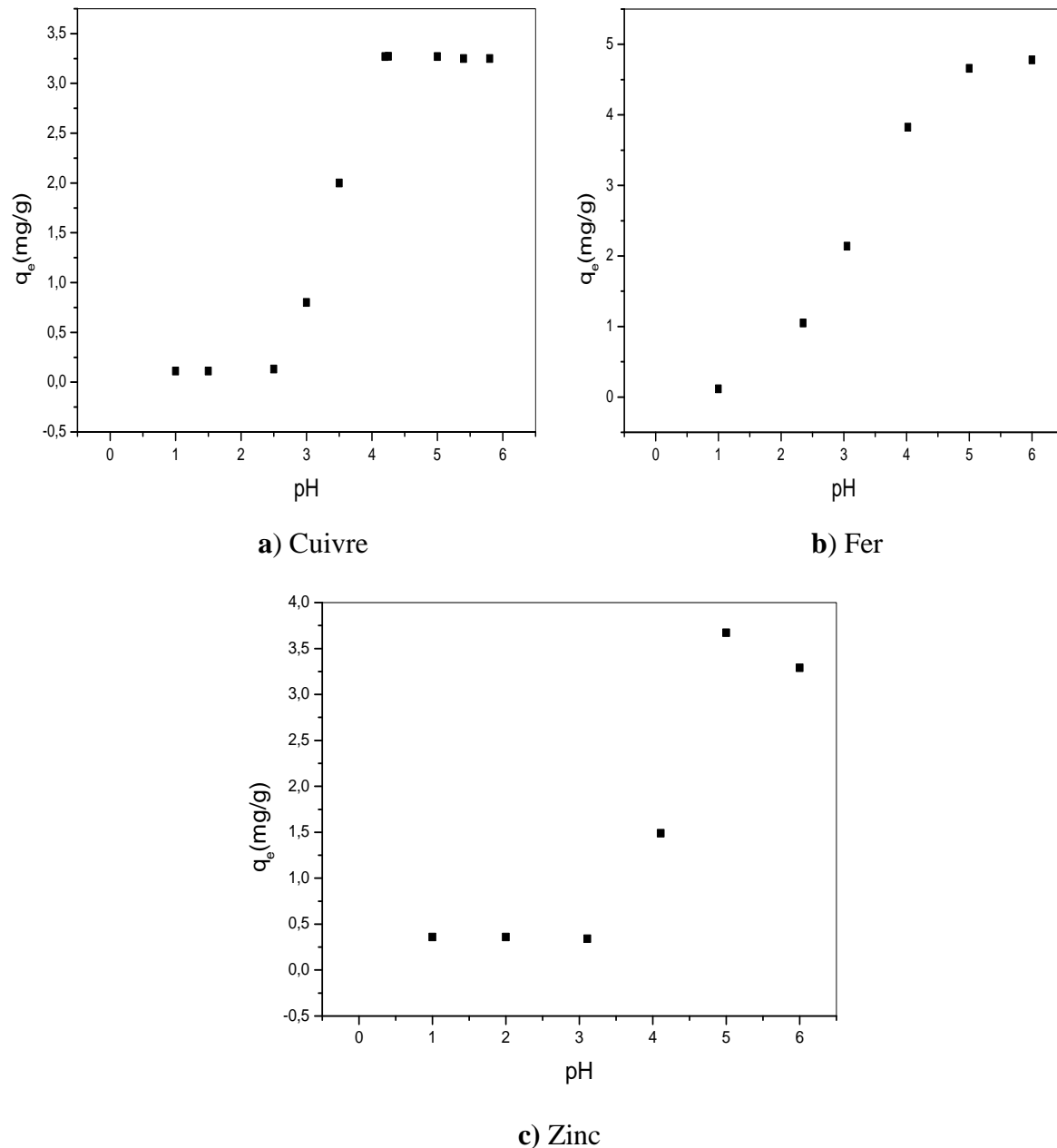


Figure IV.A.5: Influence du pH sur la rétention du cuivre par BNa-PVP.
 $m_{\text{BNa-PVP}}$: 0,010 g, $V_{\text{mét}}$: 10 mL, T: 25 °C.

La capacité de rétention des cations Cu(II) évolue avec l'augmentation du pH du milieu. La courbe de la figure IV.A.5 (a) se manifeste en trois phases, l'évolution de l'adsorption du cuivre à chaque étape sera interprétée comme suit:

❖ La première étape qui se déroule entre $0,5 < \text{pH} < 2,5$ est caractérisée par une faible quantité adsorbée du cuivre qui correspond à une valeur de $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$. Ce résultat est attribué à une compétition entre les ions métalliques et les protons du milieu acide [7].

D'autre part, ceci s'expliquerait par le fait qu'à l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant [19-22]. Ce qui induit à une répulsion électrostatique sensiblement élevée entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les cations métalliques du cuivre.

❖ La deuxième étape se déroule entre $2,5 < \text{pH} < 4$ est caractérisée par l'augmentation de la quantité du métal adsorbée de $0,13 \text{ mg.g}^{-1}$ à $3,27 \text{ mg.g}^{-1}$. Dans cette phase, les protons H^+ sont en diminution ce qui induit une faible compétition entre les ions H^+ en solution et les ions Cu^{2+} .

❖ La troisième étape se déroule dans l'intervalle de $4 < \text{pH} < 5,8$, une stabilité de la quantité du cuivre adsorbée par l'adsorbant BNa-PVP à une valeur de $3,27 \text{ mg.g}^{-1}$ a été remarquée.

Ce résultat est dû probablement à la saturation des sites. D'une façon générale, le processus de sorption du Cu(II) peut être dû à plusieurs phénomènes. D'une part, ceci est dû à l'existence des atomes d'oxygène et d'azote du polymère et les groupements hydroxyle des sites tétraédriques et octaédriques et qui peuvent former des liaisons de coordinations avec le cation métallique [20]. Aussi à l'espace interfoliaire qui permet l'insertion du métal par échange cationique [21]. D'autre part, les hydroxyles des molécules d'eau pourraient également s'attacher aux atomes de silicium des tétraèdres de valence incomplets [22], ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser lorsque le pH augmente. Ceci aura pour

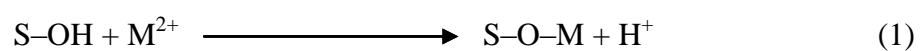
conséquence d'accroître le nombre de charges négatives [22]. L'existence des hydroxyles à la surface de la bentonite sodique peuvent conduire à la formation des complexes sur la surface argileuse [21]. L'existence de différentes interactions mises en jeu entre le polymère, la bentonite sodique et le cation métallique ont permis d'avoir une affinité d'adsorption des cations Cu(II) par le composite BNa-PVP dans ce milieu de pH. Cette étude a permis de déterminer le pH qui a prouvé une rétention maximal du cuivre qui est de 4,43.

IV.A.2.6.2. Effet du pH sur l'adsorption du fer et du zinc

L'étude de l'effet de pH sur la rétention du fer et du zinc a été effectuée à pH inférieur à 6 et à 6,5 respectivement afin d'éviter la précipitation de ces cations métalliques.

L'examen de la figure IV.A.5, (b) montre l'évolution de l'influence du pH sur la rétention du fer. Une augmentation de la quantité du métal retenue de 0,11 mg.g⁻¹ à 4,66 mg.g⁻¹ en allant du pH de 1 à 5. Une stagnation de la quantité du métal retenue à pH > 5. La figure IV.A.5, (c) montre la variation de la quantité du zinc adsorbée en fonction le pH. La figure exploite une faible quantité retenue de 0,36 mg.g⁻¹ à pH < 3. Une deuxième phase se déroule à l'intervalle de 3 < pH < 5 dont une augmentation de la quantité du métal retenu a été remarquée. Une légère diminution de la quantité du zinc adsorbée à pH 6 a été observée. L'exploitation des résultats obtenus vise à déterminer le pH qui a assuré une meilleure rétention du fer et du zinc qui égale 5 pour les deux métaux.

Généralement, la dépendance de l'adsorption des cations métalliques sur la bentonite sodique peut être décrite comme suit :



Dont S représente la surface active des groupements actifs de la bentonite sodique notamment les groupements silanol (Si-O⁻) et aluminol (Al-O⁻), S-OH et S-O⁻ indique la forme neutre et

ionisée de la surface hydroxyle des groupements fonctionnels, M représente le cation métallique.

Afin d'évaluer l'efficacité d'adsorbant appliqué dans cette présente étude avec celle trouvés dans la littérature une étude comparative entre les quantités adsorbées ainsi le temps de contact a été effectué, à titre d'exemple dans le cas de cuivre les résultats sont regroupés sur le tableau IV.A.4.

Tableau IV.A.4: Comparaison entre les quantités du cuivre adsorbées par différents matériaux.

Matériaux	Quantité adsorbée (mg.g⁻¹)	Temps d'équilibre (min)	Références
Zéolite	1,11	120	[24]
Ghezeljeh montmorillonite	0,65	10	[2]
Bentonite brute (Inde)	1,5-1,8	15	[25]
Bentonite naturelle (Tunisie)	0,019	60	[26]
Bentonite sodique BNa	1,5	30	Présente étude
Poly(N-vinylpyrrolidone)-BNa	3,27	5	Présente étude

L'application des matériaux adsorbants, non coûteux, non toxiques et non polluants a fait l'objet de nombreux travaux de recherches. La décontamination des eaux métallifères par ces matériaux rentables est la technique la plus utilisée.

L'application de la zéolite à la décontamination des eaux polluées par les métaux lourds tels que le zinc et le cuivre a été effectuées, l'adsorption du cuivre a été trouvé 0,11 mg.g⁻¹ qui correspond à un temps d'équilibre de 2 heures [24].

Des travaux de recherche de Soleimani et coll., [2] dont la capacité d'adsorption du cuivre a été trouvée inférieure à 0,65 mg.g⁻¹ après un temps de 10 minutes de contact adsorbant-adsorbat et qui présente le temps d'équilibre. Récemment, Venkatesan, G., et coll., [25] a utilisé une argile naturelle provenant des carrières de l'Inde pour étudier l'adsorption du

cuivre, et il a été trouvé 15 minutes en temps d'équilibre, l'adsorption maximale du cuivre variait entre 1,5 et 1,8 mg.g⁻¹. Sdiri, A., et coll., [26] ont appliqué une argile calcaïque tunisienne et une argile modifiée par NaCl (1M) afin d'étudier l'effet des minéraux carbonatés sur l'adsorption de cuivre et du zinc.

Le temps d'équilibre d'adsorption du cuivre a atteint 60 minutes, la quantité éliminée à l'équilibre a été trouvée 0,019 mg.g⁻¹ à pH 6. En effet, la bentonite sodique de Maghnia et le composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique BNa-PVP ont présenté un meilleur temps d'équilibre et une meilleure quantité de cuivre adsorbée après la comparaison avec les autres matériaux adsorbants à base d'argile naturelle (tableau IV.A.3).

La quantité des cations Cu(II) adsorbée par le composite BNa-PVP a été trouvée 3,27 mg.g⁻¹, ceci montre que l'adsorbant appliqué lors cette présente étude est plus efficace que d'autres adsorbants cités dans la littérature.

L'utilisation pratique et économique du poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique a prouvé une augmentation de la quantité du métal retenue par rapport la bentonite sodique seule et une efficacité remarquable dans le domaine de la décontamination des eaux métallifères [27].

Afin d'évaluer l'efficacité du composite préparé sur la rétention d'autres métaux toxiques l'adsorption d'autre métaux a été effectuée.

IV.A.3. Etude de la rétention du cadmium, nickel, chrome et plomb

L'étude de l'évolution cinétique de la rétention d'autres métaux tels que le Cd, Ni, Cr et Pb par les deux adsorbants BNa et BNa-PVP ainsi l'effet de l'intercalation du polymère dans la bentonite sodique a été réalisé.

IV.A.3.1. Etude cinétique de l'adsorption des métaux par la bentonite sodique

Afin de suivre l'établissement de l'équilibre d'adsorption du cadmium, nickel, chrome et le plomb et par la bentonite sodique, une étude cinétique a été effectuée qui permet aussi d'évaluer la variation de la quantité de ces différents métaux retenue au cours du temps. Une quantité de 0,010 g d'adsorbant a été mise en contact avec 10 mL de chaque solution polluante d'une concentration initiale de 5 mg.L⁻¹ à pH 5 qui a été choisi comme étant le milieu qui a présenté un maximum du taux de rétention selon les travaux qui ont été effectués dans la littérature à une température de 25 °C. Le mélange a été mis sous une agitation modérée à différents intervalles de temps, les filtrats ont été ensuite analysés et les résultats obtenus sont enregistré sur la figure IV.A.6.

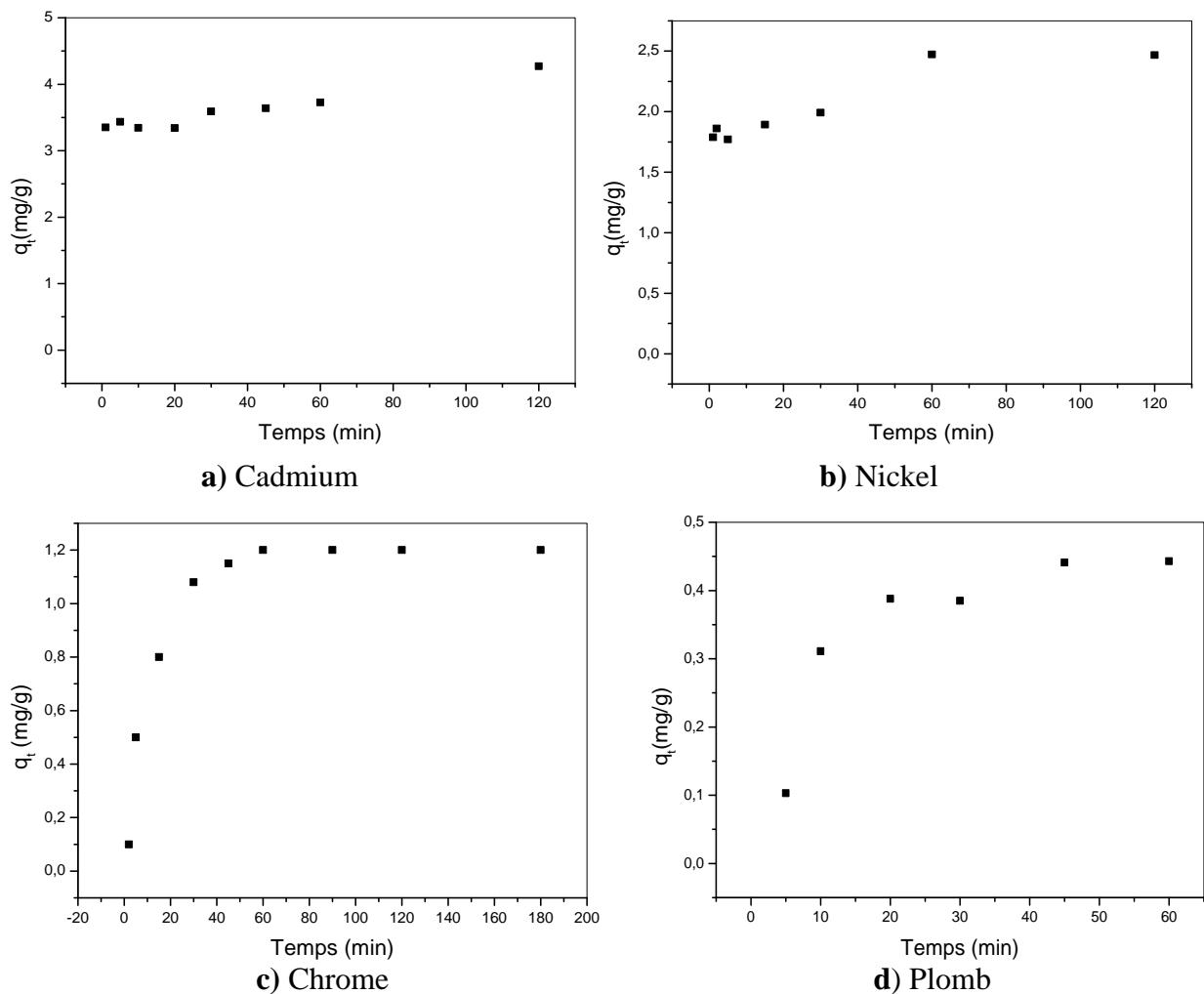


Figure IV.A.6: Adsorption du cadmium, nickel, chrome et plomb par la bentonite sodique.
 $m_{\text{BNa}}: 0,010 \text{ g}$, $V_{\text{mét}}: 10 \text{ mL}$, $\text{pH}_{\text{Cd, Ni, Cr, Pb}}: 5$, $T: 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure IV.A.6 montre que le processus d'adsorption des cations métalliques par la bentonite sodique peut être séparé en deux étapes.

❖ La première étape se déroule à $t < 45$ min dans le cas de l'adsorption du cadmium et le plomb et à $t < 60$ min dans le cas d'adsorption du nickel et du chrome. Cette étape présente une cinétique rapide caractérisée par l'augmentation de la quantité adsorbée en fonction du temps.

❖ La deuxième étape correspond à la stabilisation de la quantité adsorbée. Elle se déroule à $t > 45$ min dans le cas de l'adsorption du cadmium et le plomb et à $t > 60$ min dans le cas d'adsorption du nickel et du chrome, cette étape correspond à la saturation des sites de rétention. L'adsorption est due aux différents types d'interactions qui s'établissent entre les différents polluants et la bentonite sodique: par échange cationique, adsorption surfacique et par complexation des métaux avec les groupements hydroxyles de l'adsorbant.

IV.A.3.2. Etude cinétique de l'adsorption des métaux par le composite

La mise au point de l'étude du suivi cinétique de la rétention du cadmium, nickel, chrome et le plomb est primordial vu l'importance des informations tels que le temps d'équilibre qui s'établit entre l'adsorbant-adsorbat et la quantité du polluant retenue. Un volume de 10 mL de chaque solution métallique d'une concentration de 5 mg.L^{-1} a été mis en contact sous une agitation modérée avec une quantité de 0,010 g de BNa-PVP.

Cette étude a été effectuée dans un intervalle de temps qui se varie entre 05 minutes jusqu'à 120 minutes à température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. L'étude de la variation des quantités des métaux retenues en fonction du temps est illustrée sur la figure IV.A.7. (a, b et c).

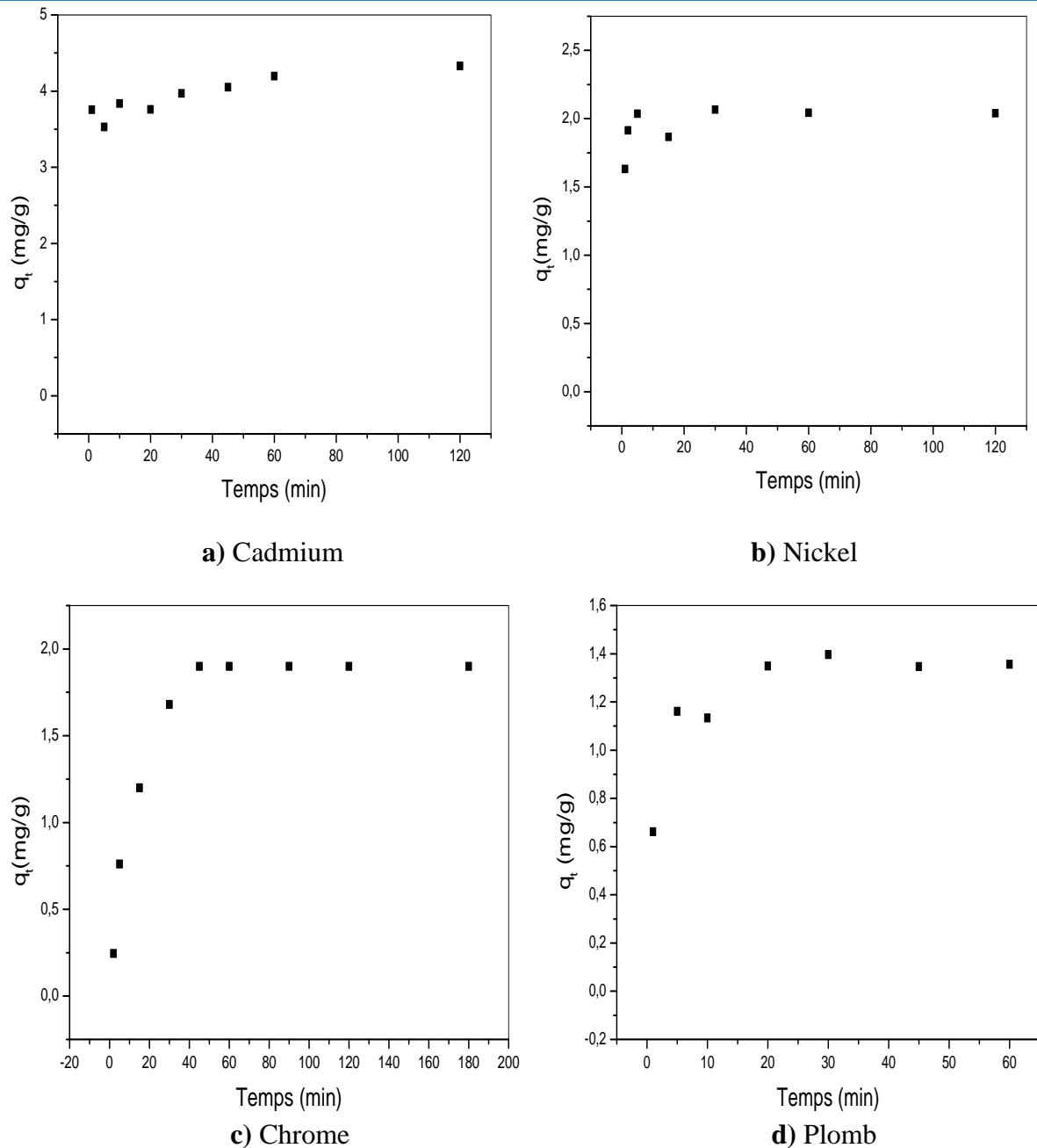


Figure IV.A.7: Adsorption des métaux par le composite BNa-PVP.
 $m_{\text{BNa-PVP}}$: 0,010 g, $V_{\text{mét}}$: 10 mL, $\text{pH}_{\text{Cd, Ni, Cr, Pb}}$: 5, T : 25 °C.

L'analyse de la courbe d'adsorption de différents polluants expose deux étapes:

❖ Une adsorption rapide des polluants dès les premières minutes manifestée par l'amélioration de la quantité du métal retenue en fonction du temps.

Cette étape se déroule à $t < 30$ min, $t < 05$ min, à $t < 20$ min et à $t < 45$ min caractérisent respectivement l'adsorption de cadmium, nickel, plomb et chrome. Ceci est expliqué par la disposition des sites d'interaction entre BNa-PVP et les cations métalliques.

La figure IV.A.8 dévoile la variation de la quantité du cadmium, nickel, plomb et le chrome retenue par les différents adsorbants BNa et BNa-PVP au cours du temps.

Cette étude cinétique a montré deux phases. La première est caractérisée par une évolution de la quantité du métal retenue, la deuxième est caractérisée par une stabilisation de la quantité adsorbée correspondant à une étape d'équilibre.

La capacité d'adsorption du cadmium, nickel, chrome et le plomb et par la bentonite sodique a marqué un taux de rétention de 72,8 %, 39,84 % , 60 % et de 8,82 % respectivement, le BNa-PVP a montré une amélioration dans le taux de rétention de ces métaux à 79,4 %, 40,72 % et 26,97 %. Une amélioration dans le temps d'équilibre a été aussi remarquée.

Néanmoins, la rétention du plomb reste insuffisante et faible à comparer avec les autres métaux. Le tableau IV.A.5 résume le temps et le taux d'adsorption des métaux adsorbés à l'équilibre.

Tableau IV.A.5: Effet de la nature de l'adsorbant sur la rétention du cadmium nickel, chrome et plomb.

Métal Paramètre	Cadmium			Nickel			Chrome			Plomb		
	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)	t _{eq} (min)	q _e (mg.g ⁻¹)	Ads (%)
BNa	45	3,64	72,8	60	2,73	39,84	60	1,2	60	45	0,44	8,82
BNa-PVP	30	3,97	79,4	5	2,06	40,72	45	1,9	75	20	1,34	26,97

Les résultats obtenus ont montré que la bentonite et le composite ont une affinité vis à vis la rétention des métaux étudiés.

IV.A.4. Affinité d'adsorption des métaux

La bentonite sodique et le composite à base du poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sont des excellents adsorbants pour les métaux. L'histogramme IV.A.9 regroupe les quantités des différents métaux adsorbées par les deux adsorbants.

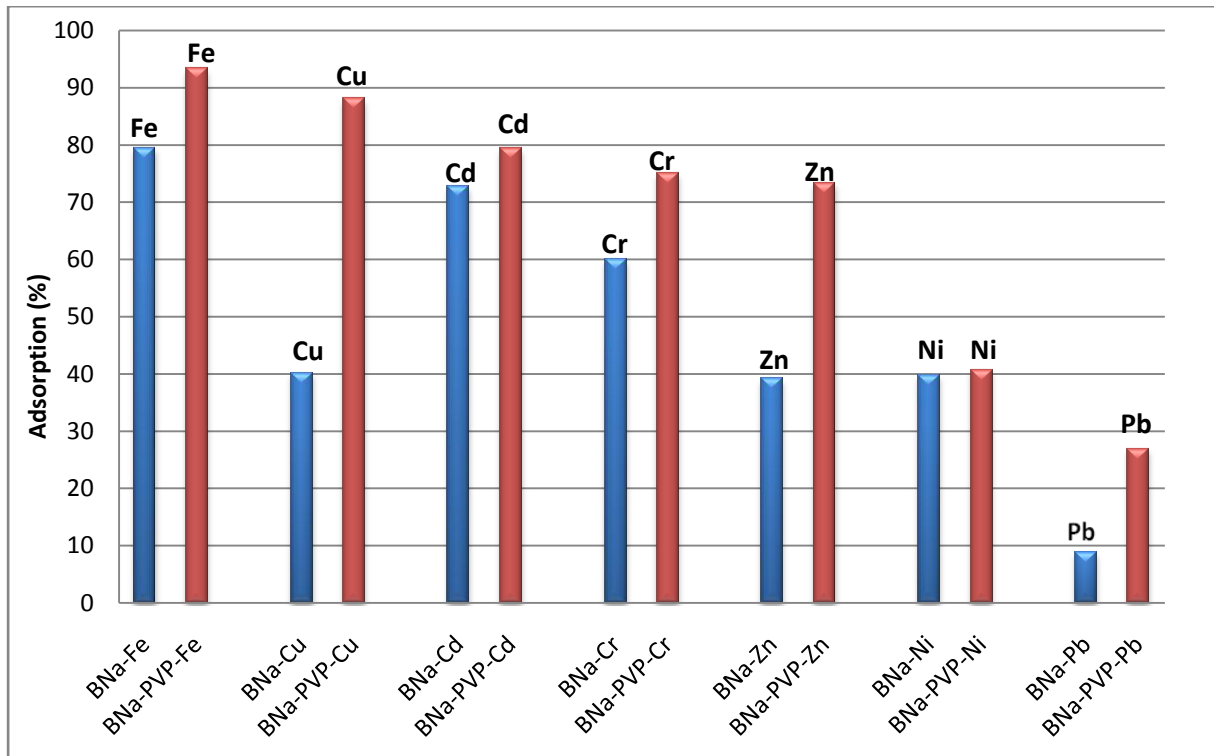


Figure IV.A.9: Taux des métaux adsorbés sur la bentonite sodique et le composite.

La figure IV.A.9 présente le taux des polluants métalliques adsorbés sur la bentonite sodique et le composite BNa-PVP. Cet histogramme montre que le poly(N-vinylpyrrolidone) intercalé dans l'espace interfeuillet a induit une amélioration de la quantité des métaux retenue.

Le classement par ordre décroissant de l'affinité de la rétention des métaux par la bentonite:

$Fe > Cd > Cr > Cu \approx Ni \approx Zn > Pb$.

Le classement par ordre décroissant de l'affinité de la rétention des métaux par le composite:

$Fe > Cu > Cd > Cr > Zn > Ni > Pb$.

L'affinité dans la rétention des métaux étudiés est observée dans le cas des deux adsorbants mais de manière différente.

Une étude très poussée doit être réalisée pour comprendre les phénomènes de rétention et d'affinité.

IV.A.5. Conclusion

Le composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique est un excellent adsorbant pour les métaux. L'introduction du polymère dans la bentonite améliore le taux d'adsorption. L'amélioration est nette même en temps d'équilibre. Cette étude a été portée d'une part sur l'évaluation de l'adsorption des polluants métalliques tels que le cuivre, le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le chrome et le plomb sur la bentonite sodique seule et sur le composite. L'étude de l'influence des différents paramètres afin de déterminer les conditions optimales qui assurent une meilleure adsorption des ions de cuivre, fer et zinc a été décrite.

L'incorporation du polymère PVP dans la bentonite améliore le processus d'adsorption en temps et en pourcentage. La cinétique d'adsorption est très rapide sur BNa-PVP.

Pour le cuivre, le taux d'adsorption passe de 40,16 % à 88,14 %. Pour le fer, le taux d'adsorption passe de 79,5 % à 93,4 %. Pour le zinc, le taux d'adsorption passe de 39,2 % à 73,4 %.

L'introduction du polymère dans la bentonite influe très peu sur la rétention du cadmium. La capacité de rétention du nickel sur le composite montre une faible amélioration par rapport à celle retenue par la bentonite sodique seule tandis que le temps d'équilibre s'est amélioré progressivement, il passe de 60 min à 5 min. L'adsorption du chrome sur le composite a prouvé une amélioration, elle passe de 60 % à 75 %. Le composite et la bentonite ont montré un faible taux de rétention du plomb, il passe de 8,82 à 26,97 %. La bentonite et le composite sont sélectifs pour la rétention des métaux étudiés.

L'adsorption du cuivre, fer et zinc diminue avec l'augmentation de la masse du composite, la meilleure rétention est assurée par une masse de 0,010 g en composite. Les quantités de cuivre, fer et zinc adsorbées sont influencées par le pH du milieu, elles augmentent avec l'augmentation de ce dernier.

✚ PARTIE B: ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE RETENTION DES METAUX

IV.B.1. Introduction

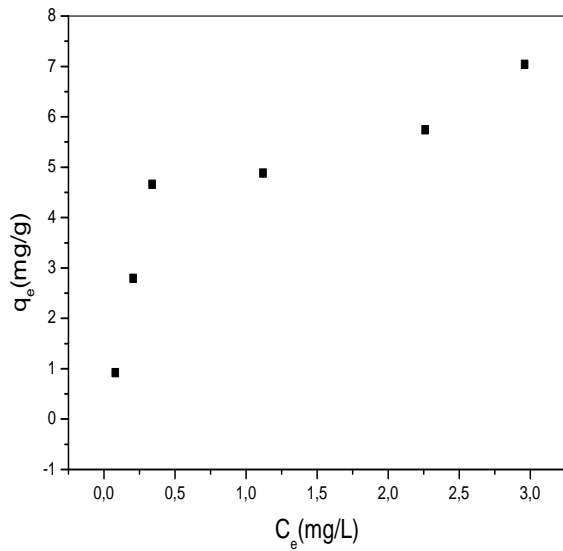
Le phénomène d'adsorption qui se manifeste entre chaque système adsorbant-adsorbat ne se comporte pas de la même manière, il est influencé par plusieurs paramètres primordiaux qui contribuent afin de décrire les relations existantes entre le temps de contact, la concentration, la température et la quantité d'adsorbat retenus. Ceci, permet de connaître les isothermes, les modèles cinétiques et les modèles diffusionnels adéquat avec le processus d'adsorption.

L'étude cinétique et thermodynamique va être décrite pour le fer, le zinc et le cuivre en utilisant le composite BNa-PVP.

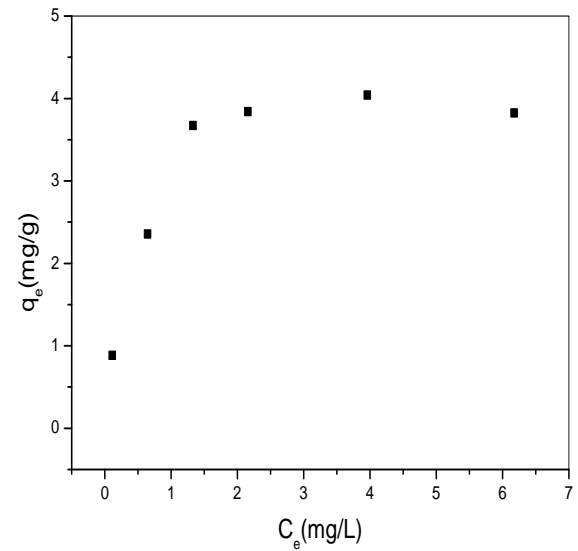
IV.B.2. Application des isothermes d'adsorption aux fer, zinc et cuivre

Le suivi de l'étude d'adsorption d'un liquide ou d'un gaz par un solide permet à fournir des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorbat retenue en fonction de sa concentration à l'équilibre est représentée par une courbe appelée isotherme d'adsorption [28]. La capacité d'adsorption devient maximale lorsque la quantité adsorbée reste constante à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption ont été classées par Gilles et coll. [29] en quatre principales classes: S, L, H et C.

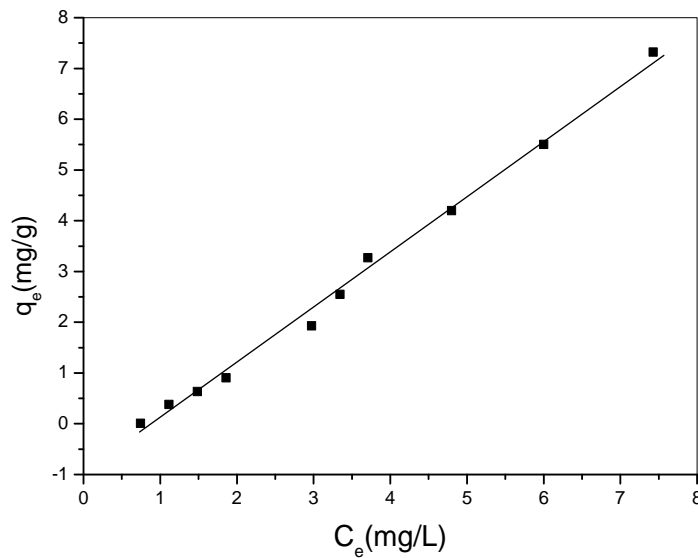
L'étude de la variation de la quantité des métaux retenue par l'adsorbant BNa-PVP en fonction de la concentration à l'équilibre a abouti aux courbes de la figure IV.B.1.



a) Fer



b) Zinc



c) Cuivre

Figure IV.B.1: Isotherme d'adsorption des métaux étudiés.

La figure IV.B.1 montre l'évolution de la capacité d'adsorption des métaux étudiés en fonction de la variation de la concentration à l'équilibre de ces derniers. L'existence d'une relation proportionnelle entre la quantité retenue à l'équilibre des différents polluants par l'adsorbant BNa-PVP et la concentration du métal et a été remarquée.

Le type d'isotherme d'adsorption du fer et du zinc correspond à l'isotherme type L2 et L3 respectivement, cette isotherme caractérise une forte adsorption des cations métalliques.

L'isotherme d'adsorption est de type C dans le cas du cuivre, la linéarité prouve que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption et que les sites sont créés au cours de l'adsorption, les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant, par suite une modification de la texture de l'adsorbant peut être induite avec cette action [30].

Les isothermes d'adsorption servent à déterminer les capacités maximales théoriques et d'identifier le type d'adsorption. Plusieurs modèles d'adsorption à l'équilibre ont été fréquemment appliqués tels que celui de Langmuir [31] et de Freundlich [32].

IV.B.2.1. Application du modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus fréquemment appliqué afin de modéliser les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'examen de l'adsorption des polluants en solution aqueuse. Théoriquement, il est appliqué que dans le cas des sites d'adsorption localisés, homogènes et sans interactions latérales entre les particules adsorbées. Il indique également que l'adsorption est réversible. Les hypothèses du modèle de Langmuir se résument dans les points primordiaux suivants: tous les sites d'adsorption sont identiques et ne peuvent complexer qu'une seule molécule ce qui mène à une adsorption en monocouche. Ce ci peut être défini à l'équilibre par l'équation (1) suivante :

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

La linéarisation de l'équation (1) conduit à la relation (2) suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times k} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

Où :

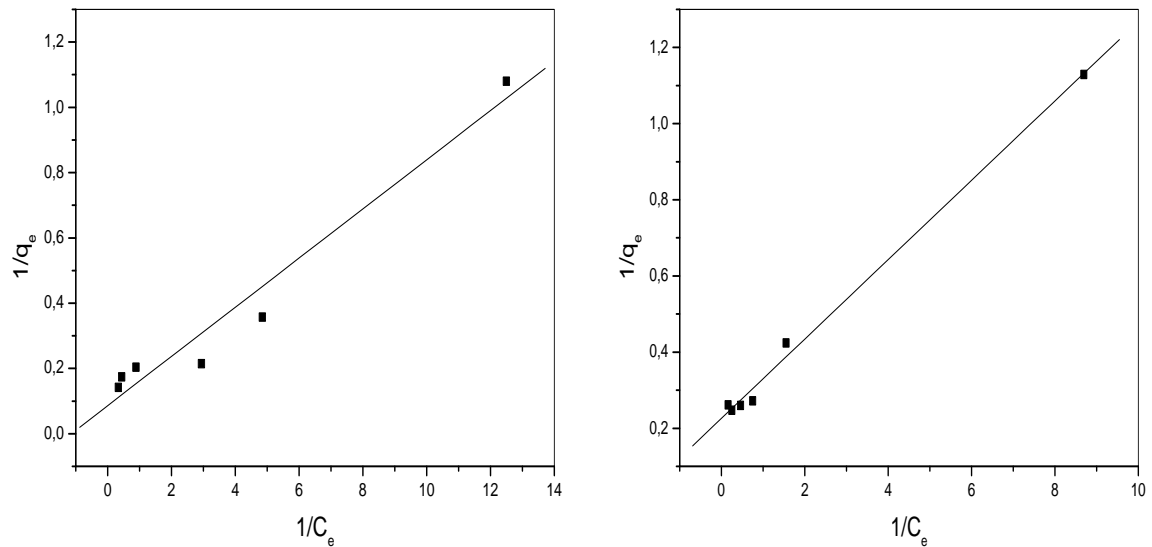
q_e : Quantité de l'adsorbât adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

C_e : Concentration en adsorbât dans la solution à l'équilibre (mg. L^{-1}).

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g^{-1}).

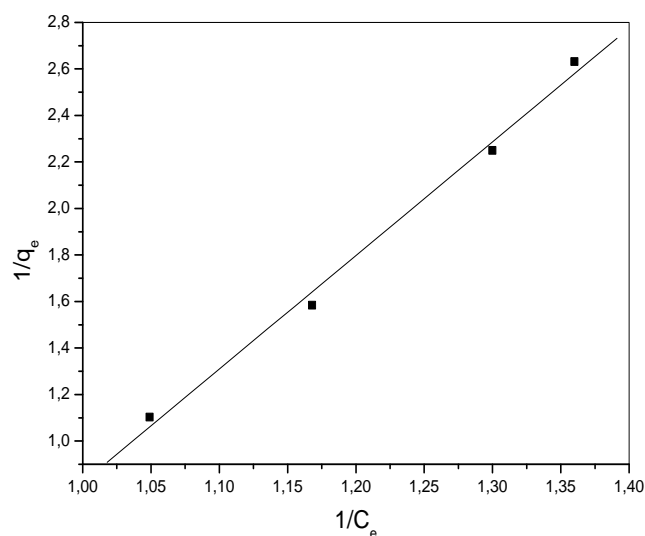
K : Constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant qui dépendant de la température et des conditions expérimentales (L.mg^{-1}),

Pour évaluer les résultats d'adsorption obtenus, les formes linéarisée de l'isotherme d'adsorption des métaux étudiés par l'adsorbant BNa-PVP suivant le modèle de Langmuir sont présentées dans la figure IV.B.2.



a) Fer

b) Zinc



c) Cuivre

Figure IV.B.2: Modélisation de Langmuir.

IV.B.2.2. Application du modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle qui se base sur une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption qui permet de modéliser

des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents).

Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience.

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (3). D'après Freundlich (1909); le modèle est empirique, basé sur la relation qui existe entre la quantité adsorbée (q_e) et la concentration résiduelle du soluté C_e , selon l'équation (3) suivante :

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

La linéarisation de l'équation qui sert au modèle de Freundlich est donnée par l'équation (4).

$$\ln q_e = \ln K_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln(C_e) \quad (4)$$

Où:

q_e : Quantité de l'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg.g^{-1}).

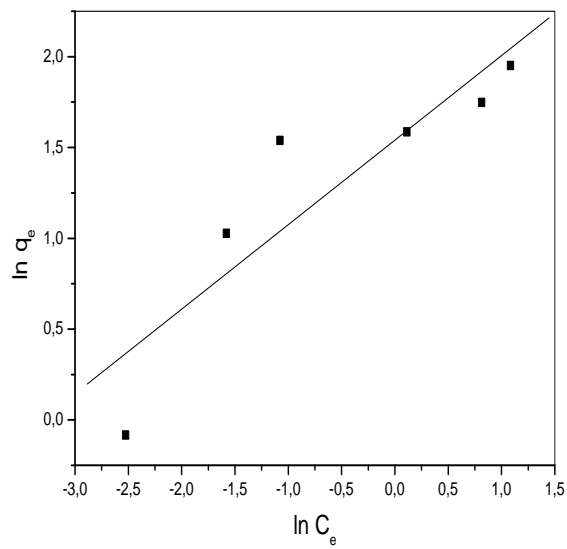
C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

K_f : Capacité de l'adsorbant.

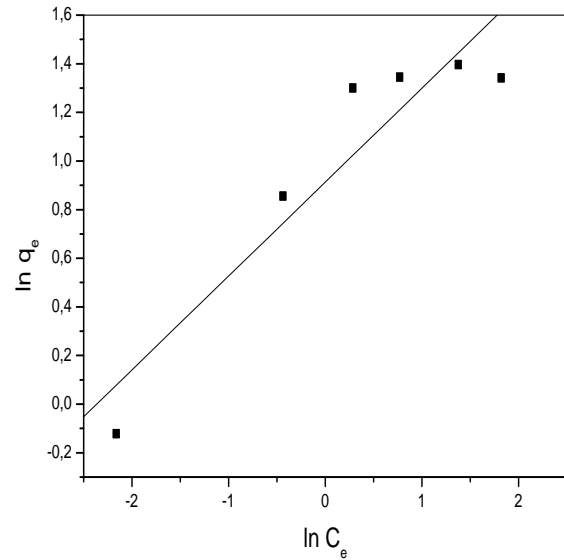
K_f et n sont des constantes à déterminer, ce sont spécifique pour chaque système adsorbant-adsorbat à température fixe.

La constante n indique l'intensité de l'adsorption. Généralement, il est admis que les valeurs élevées de K_f et n traduisent une forte adsorption, n a toujours une valeur supérieure à 1.

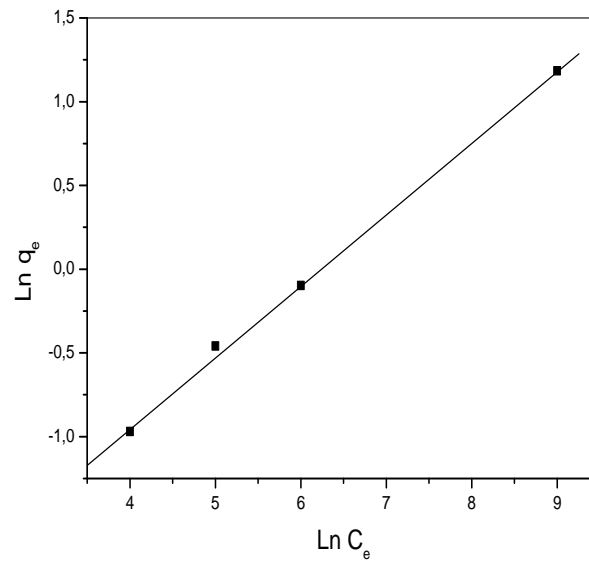
L'adsorption des métaux étudiés ont été modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Freundlich en appliquant l'équation (4). Les isothermes d'adsorption des métaux sur l'adsorbant BNa-PVP suivant le modèle de Freundlich sont présentées dans la figure IV.B.3.



a) Fer



b) Zinc



c) Cuivre

Figure IV.B.3: Modélisation de Freundlich.

Les paramètres de Langmuir et de Freundlich de chaque métal sont regroupés dans le tableau IV.B.1.

Tableau IV.B.1 : Paramètres de Langmuir et Freundlich.

Isothermes	Langmuir			Freundlich			
	Paramètres	$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	$b(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	1/n	K	R^2
Fe(II)		11,62	1,148	0,95	0,47	4,66	0,80
Zn(II)		4,44	2,16	0,98	0,39	2,49	0,87
Cu(II)		0,406	0,50	0,992	0,42	0,95	0,999

La modélisation des résultats expérimentaux de l'adsorption du fer, du zinc et du cuivre ont montré une concordance avec le modèle de Langmuir. L'adsorption du cuivre a montré une concordance avec le modèle de Freundlich.

IV.B.3. Application des modèles cinétiques à l'adsorption du fer, zinc et cuivre

L'étude cinétique du processus d'adsorption a été étudiée en se basant sur les équations de Lagergreen [33] et de Ho et Mc Kay [34].

IV.B.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

L'expression de Lagergreen décrivant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est donnée par l'équation (5):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

L'intégration de l'équation (5) pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = t q$ à $t = t$, devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (6)$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}).

q_t : Quantité de l'adsorbât adsorbée à l'instant t , (mg.g^{-1}).

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

Les constantes K_1 et R^2 ont été déterminés après la représentation de $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (min) selon la relation (6).

Les constantes de vitesse de chaque métal étudié sont regroupées dans le tableau IV.B.2.

Tableau IV.B.2: Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre des métaux étudiés.

Métal	K_1 (min ⁻¹)	R^2
Fe(II)	0,05	0,64
Zn(II)	1,10	0,94
Cu(II)	0,02	0,67

L'examen du tableau IV.B.2 montre clairement que les résultats expérimentaux sont différents par rapport aux résultats théoriques du fait que les coefficients de corrélation (R^2) sont faibles. Le modèle de Lagergren dans ce cas n'est pas applicable pour décrire l'adsorption des ions métalliques sur le BNa-PVP.

IV.B.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

L'équation du modèle cinétique du pseudo second ordre est donnée par l'équation décrite par Ho et Mc Kay [34].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

En intégrant l'équation (7) et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_t$ à $t = t$, l'équation devient:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Où :

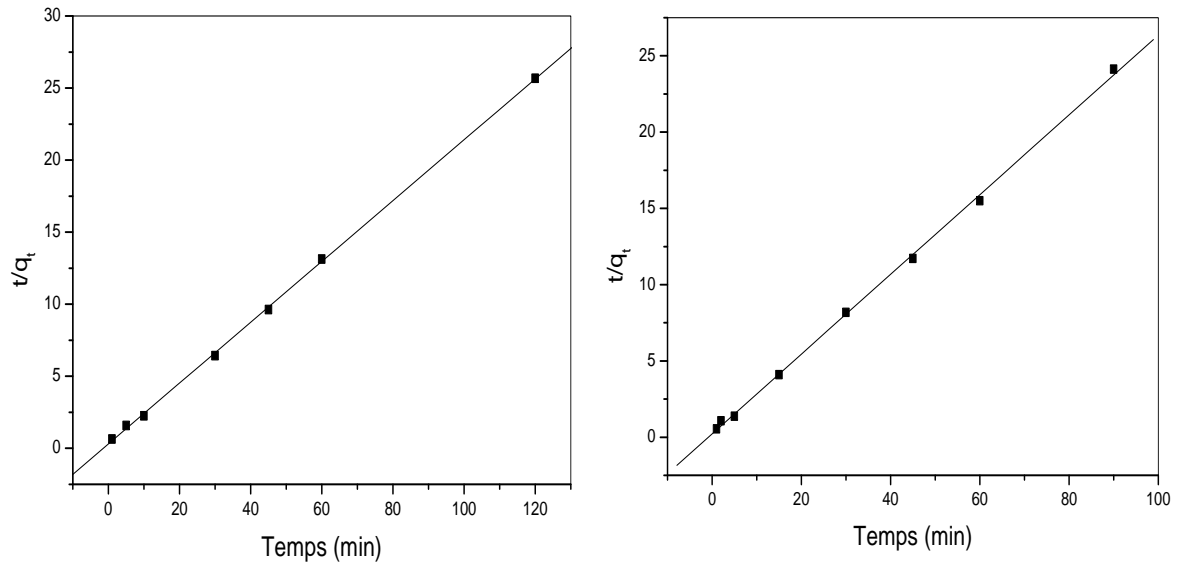
q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g⁻¹).

q_t : Quantité de l'adsorbât adsorbée à l'instant t (mg.g⁻¹).

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min.mg⁻¹).

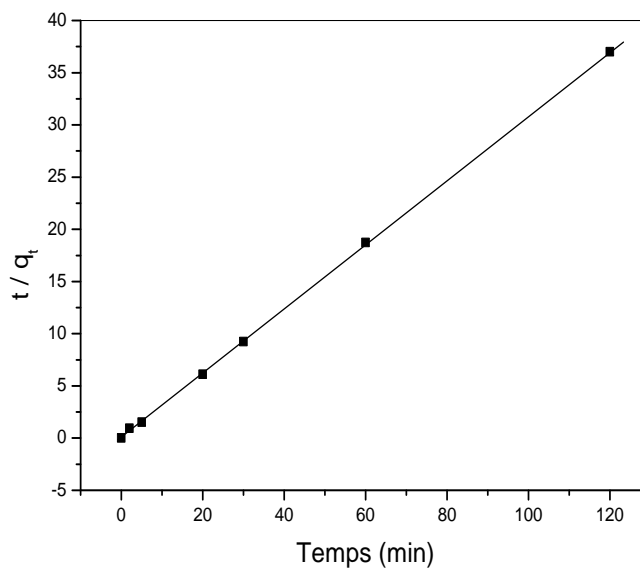
La constante de vitesse K_2 et la quantité adsorbée des métaux calculées ont été déduites à partir du tracé du $\left(\frac{t}{q_t}\right)$ en fonction du temps (min).

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps est enregistré sur la figure IV.B.4.



a) Fer

b) Zinc



c) Cuivre

Figure IV.B.4: Modèle cinétique du pseudo second ordre.

L'examen des données de la figure IV.B.4 qui décrit le modèle cinétique de pseudo second ordre a permis de déterminer les constantes de vitesses qui sont regroupés sur le tableau IV.B.3.

Tableau IV.B.3: Les constantes de vitesses du pseudo second ordre.

Métal	q_e (mg.g ⁻¹) Théorique	K' (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹). 10 ⁻¹	R^2	q_e (mg.g ⁻¹) Expérimentale
Fe(II)	4,73	3,02	0,99	4,67
Zn(II)	3,83	2,15	0,99	3,67
Cu(II)	3,25	1,53	0,99	3,27

L'examen des données du modèle pseudo second ordre représentés dans le tableau IV.B.3 montre clairement que les résultats expérimentaux coïncident avec les résultats théoriques.

Les coefficients de corrélation des métaux adsorbés sont supérieurs à ceux du modèle pseudo premier ordre. Les constantes de vitesses de ce modèle appliquées pour décrire la cinétique d'adsorption des métaux étudiés sont assez élevées indiquant une rétention rapide des ions métalliques par l'adsorbant BNa-PVP.

IV.B.4. Application du modèle diffusionnel à l'adsorption du fer, zinc et cuivre

La diffusion intraparticulaire selon Morris et Weber considère que l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans la phase solide obéit à l'équation (10), dont la fraction de l'adsorbat retenu varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$):

$$q_t = K t^{0,5} + C \quad (10)$$

Où :

q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg.g⁻¹).

t : Temps (min).

K : Coefficient de vitesse (mg.g⁻¹.min^{0,5}).

C : Interception représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite.

La détermination de la pente et l'ordonné à l'origine de la courbe $q_t = f(t^{0.5})$ permettra d'avoir accès à la vitesse de diffusion intraparticulaire ainsi à l'épaisseur de la couche limite.

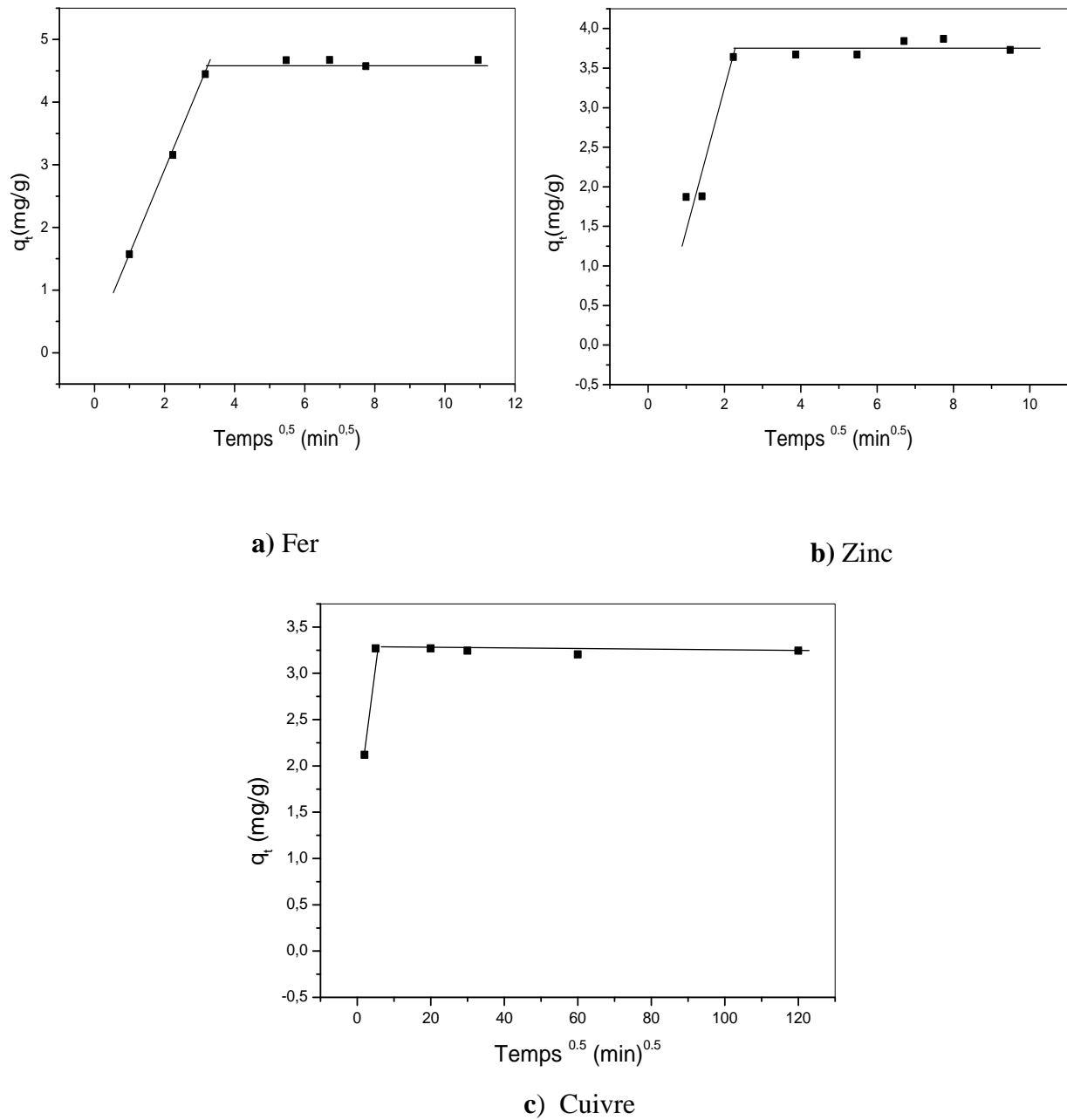


Figure IV.B.5: Modèle de la diffusion intraparticulaire d'adsorption des métaux par le BNa-PVP.

La figure IV.B.5 décrit le modèle de la diffusion intraparticulaire, elle montre deux paliers différents dont le premier ne passe pas par l'origine, ceci montre que la diffusion des ions métalliques dans les pores du BNa-PVP n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique de sorption [35]. Les coefficients de la diffusion intraparticulaire sont regroupés dans le tableau IV.B.4.

Tableau IV.B.4: Les coefficients de la diffusion intraparticulaire.

Métal	K (mg.g ⁻¹ .min ^{0.5})	C
Fe(II)	0,253	2,16
Zn(II)	0,21	2,29
Cu(II)	0,10	2,9

Les coefficients de vitesse de la diffusion intraparticulaire selon le modèle de Morris et Weber [35], ont été trouvés rapides. Ce résultat suggère qu'un grand nombre des ions métalliques se diffusent vers les pores de l'adsorbant avant qu'elles soient adsorbées sur la surface.

D'après l'exploitation des résultats obtenus, le modèle de Morris et Weber n'est pas le seul modèle qui permet de décrire le phénomène d'adsorption des ions métalliques sur l'adsorbant BNa-PVP vue que les mécanismes d'adsorption sont probablement plus compliqués de les décrire.

IV.B.5. Etude de l'effet de température sur l'adsorption du fer, zinc et cuivre

IV.B.5.1. Etude de l'effet de température

L'influence de la température sur l'adsorption des métaux étudiés a été portée sur le composite a été décrite. Les résultats de l'effet de la température sur le processus d'adsorption obtenus sont regroupés dans le tableau IV.B.5.

Tableau IV.B.5: Effet de température sur l'adsorption des métaux par BNa-PVP.

Température (K)	298	313	323	333
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$ pour Fe	4,67	4,296	3,637	2,401
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$ pour Zn	3,67	2,82	1,97	1,452
$q_e(\text{mg.g}^{-1})$ pour Cu	3,27	2,078	1,818	1,633

L'augmentation de la température de 25 à 60 °C a induit une diminution de la quantité des métaux adsorbée.

L'élévation de température aurait pour incidence de déstabiliser les forces mises en jeu. Néanmoins, il y a une valeur de température optimale qui favorise l'adsorption des métaux, elle est représentée par la température 25 °C, elle représente la température qui assure le maximum de quantité en métal adsorbée.

IV.B.5.2. Etude thermodynamique

La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir de l'équation (11).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Où :

ΔH° : Variation de l'enthalpie (KJ .mol⁻¹).

ΔG° : Variation de l'enthalpie libre (KJ .mol⁻¹).

ΔS° : Variation de l'entropie (J. mol⁻¹.K⁻¹).

La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ est associée à la relation Vant' Hoff :

$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c$, a permet d'aboutir à l'équation suivante:

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (12)$$

$$K_c = \frac{C_e}{C_0 - C_e} \quad (13)$$

Où :

K_c : Constante de distribution de sorption.

R : Constante des gaz parfaits $8,31 \text{ J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T : Température K

En effet, l'expérimentation de l'étude thermodynamique traduit la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être évalués à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Le tracé de $\ln(K_c)$ en fonction de $1000/T$ est représenté sur la figure IV.B.6.

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir les résultats expérimentaux et qui sont représentés dans le tableau IV.B.6.

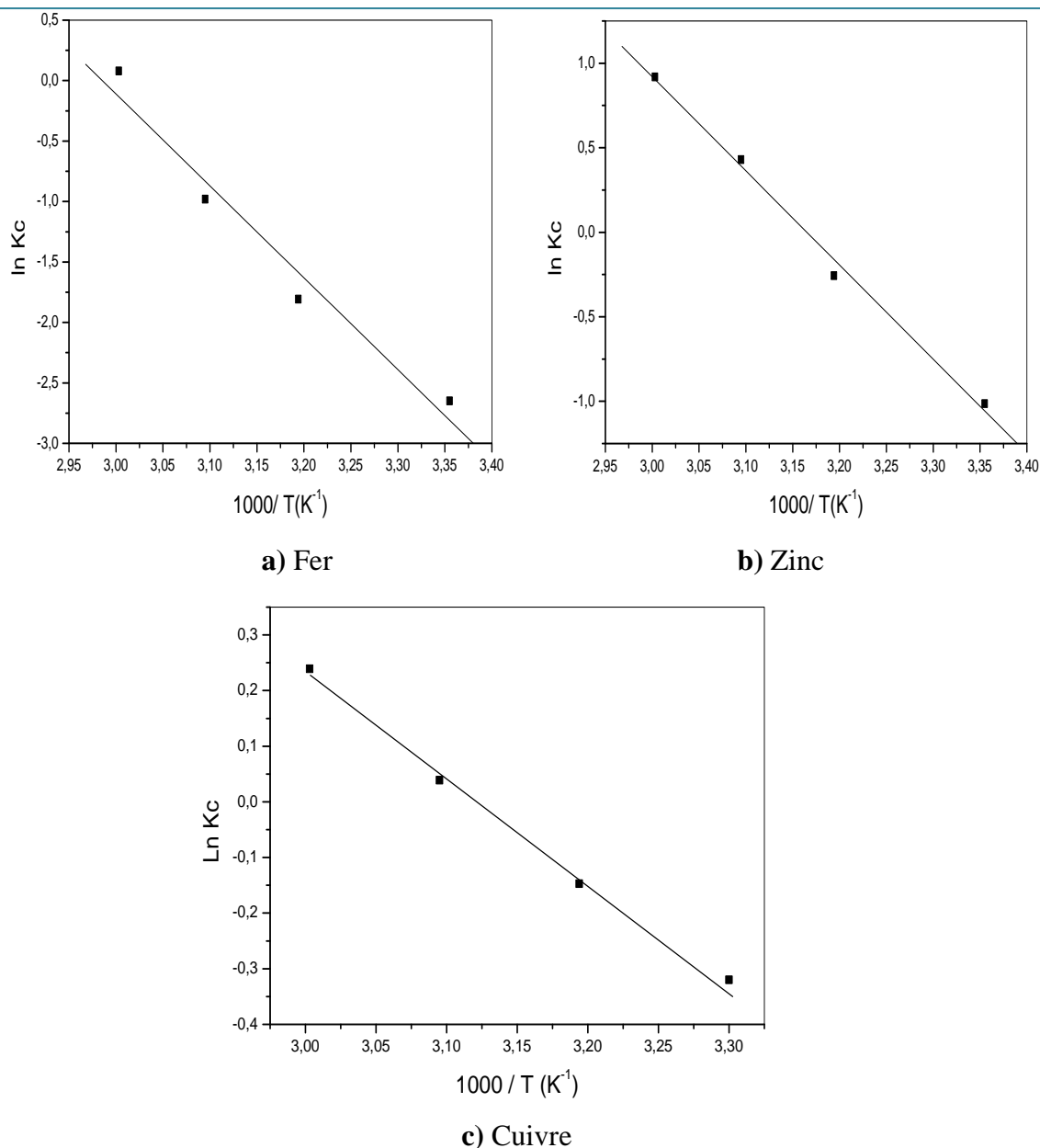


Figure IV.B.6: Détermination de l'enthalpie et l'entropie de l'adsorption des métaux par l'adsorbant BNa-PVP.

Les paramètres thermodynamique de l'adsorption des métaux sont regroupés dans le tableau IV.B.6.

Tableau IV.B.6: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux par BNa-PVP.

Métal	ΔH (KJ/ mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)
Fe(II)	-7,60	188,55	-56,18
Zn(II)	-5,57	146,50	- 43,66
Cu(II)	- 1,878	48,72	-14,52

L'examen des résultats montre que l'adsorption du fer, zinc et cuivre par BNa-PVP est un processus exothermique, ceci a été confirmé par la valeur négative de l'enthalpie libre. Elle est inférieure à 20 KJ/mol qui indique une adsorption physique. La valeur négative de ΔG° indique que l'adsorption des polluants est spontanée.

De façon générale, dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbant-adsorbat envisagé.

IV.B.6. Conclusion

L'effet de la concentration des ions métallique, les types d'isothermes, les modèles cinétiques, le modèle diffusionnels et l'effet de la température ont été étudiés pour la rétention des métaux tels que le fer, le zinc et le cuivre en solution aqueuse par le composite BNa-PVP.

L'isotherme obtenu est de type L2, L3 dans le cas d'adsorption du fer et du zinc et de type C dans le cas d'adsorption du cuivre.

Les isothermes d'adsorption obtenus ont été trouvés en bonne concordance avec le modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du fer, zinc et de cuivre et de type Freundlich dans le cas de l'adsorption du cuivre. La cinétique d'adsorption des métaux par le composite est de l'ordre du pseudo second ordre dont les quantités théoriques des métaux adsorbées se concordent avec celles déduite expérimentalement. La diffusion intraparticulaire des ions métalliques par la selon le modèle de Morris et Webber n'est pas le seul mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption. Les quantités des métaux adsorbées diminuent avec la température. L'adsorption des ions métalliques sur le composite est un processus exothermique caractérisé par un désordre du milieu et la réaction est spontanée.

PARTIE C: ETUDE DE LA RETENTION DES METAUX DES EFFLUENTS INDUSTRIELS ET DES EAUX POTABLES

IV.C.1. Introduction

Dans l'optique de la valorisation économique de l'application de la bentonite sodique et le composite à base poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique à l'élimination des polluants métalliques et de valoriser leurs rôles dans la rétention des métaux lourds qui présentent une menace contre l'environnement et la santé humaine. Cette présente étude s'est proposée afin de contribuer à la connaissance de l'état actuel de la contamination de différentes eaux de la région de la wilaya de Tlemcen par différents polluants métalliques tel que les effluents de l'usine Alzinc de Ghazaouet rejetés dans le port, l'eau du Barrage Sekak, l'eau du robinet de la région d'Ain Youcef, de la région de Remchi et l'eau de robinet du centre-ville et aussi de valoriser l'efficacité de ce type d'adsorbants sur la décontamination des eaux.

IV.C.2. Dosage des métaux

IV.C.2.1. Zones d'étude

Différentes zones ont été sélectionnées, l'eau du Barrage Sekak, l'eau du robinet de la région d'Ain Youcef, de la région de Remchi et l'eau du robinet du centre-ville de Tlemcen et le port de Ghazaouet.

Trois différents sites de prélèvements ont été effectués; le premier se situe très proche de l'usine dont l'eau de rejets est mobile, le deuxième se trouve à 15 mètres de distance du premier point, le troisième est le site de contact entre la mer et les rejets de la même usine et à une distance de 400 à 550 mètres du premier point.

IV.C.2.2. Prélèvement et échantillonnage

Les échantillons prélevés ont été mis dans des flacons en verre bien nettoyés et rincés avec de l'acide nitrique, la température et le pH du milieu ont été mesurés. La décontamination des échantillons de toutes les bactéries se fait par l'ajout des gouttes d'acides nitrique 69 %. La bonne conservation des échantillons a été faite par le maintien de ces derniers au réfrigérateur. Les paramètres mesurés de différents échantillons sont regroupés dans le tableau IV.C.1.

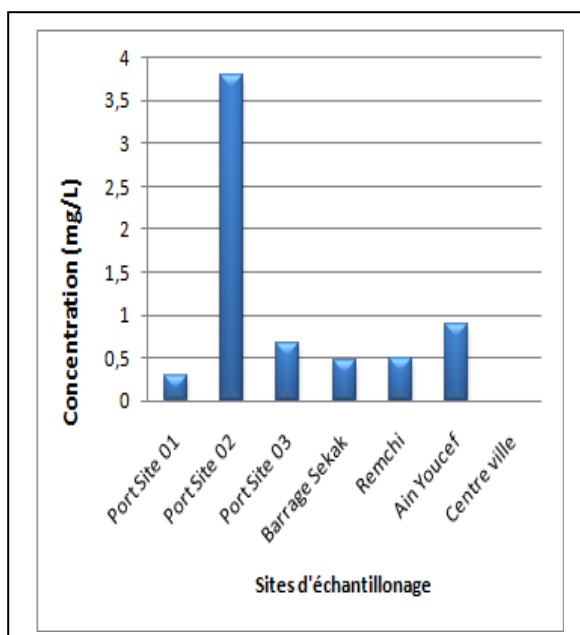
Tableau IV.C.1: Caractéristiques physiques des échantillons d'eau prélevés.

	Observations	pH	Température (°C)
<i>Port Site 01</i>	Trouble	7,96	21
<i>Port Site 02</i>	Clair	8,08	19
<i>Port Site 03</i>	Clair	8,13	22
<i>Barrage Sekak</i>	Trouble	8,39	20
<i>Eau de Remchi</i>	Transparent	7,54	18
<i>Eau d'Ain Youcef</i>	Transparent	7,80	19
<i>Eau du centre-ville</i>	Transparent	7,90	20

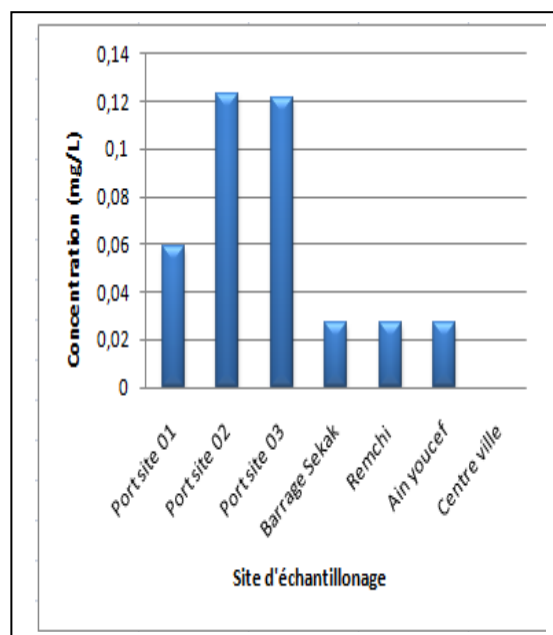
Les caractéristiques des échantillons prélevés se diffèrent selon la zone d'échantillonnage et les sites de prélèvements. En effet, les eaux de robinet de différentes zones ont une apparence transparente tandis que les autres eaux ont une apparence claire ou trouble, le pH du milieu varie entre 7,54 et 8,39. L'analyse des échantillons prélevés a été effectuée par SAA afin d'évaluer la contamination métalliques de ces différentes eaux.

IV.C.3. Evaluation de la contamination métallique

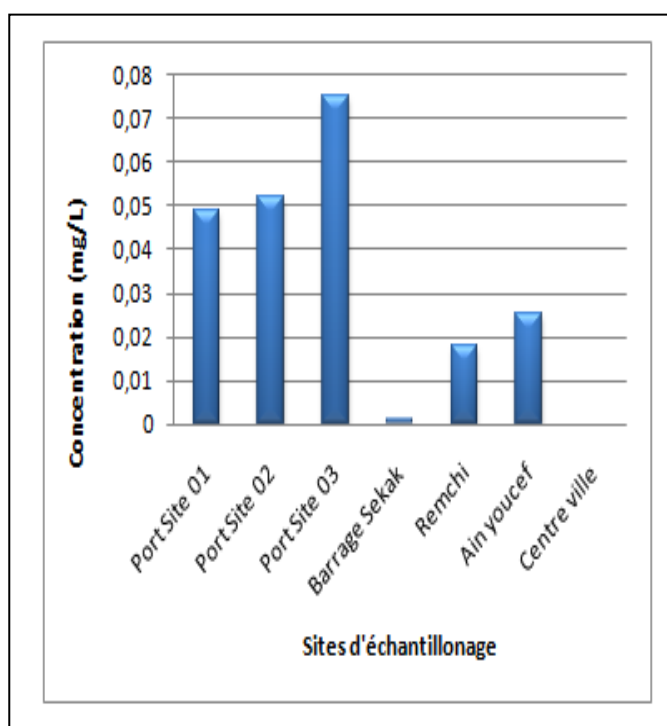
La teneur en fer, zinc et cuivre dans les eaux de différents sites analysés ont été enregistrés sur la figure IV.C.1.



a) Fer



b) Zinc



c) Cuivre

Figure IV.C.1: Teneur en Fe, Zn et Cu dans différents sites de prélèvements.

La teneur en fer, zinc et en cuivre est évaluée comme suit :

❖ **Fer**

Le port site 02 a montré une teneur remarquable en fer de $3,79 \text{ mg.L}^{-1}$ par rapport autres sites de prélèvements, la dose de ce métal a dépassé la valeur limite qui vaut 3 mg.L^{-1} décrite dans les rejets d'effluents liquides industriels selon les Normes Algérienne [36]. L'eau de robinet de la région d'Ain Youcef contient une concentration de $0,895 \text{ mg.L}^{-1}$ plus élevée par rapport autres eaux de robinets mais elle reste inférieure à la valeur limite [36]. L'eau du centre-ville de Tlemcen a montré la présence des traces.

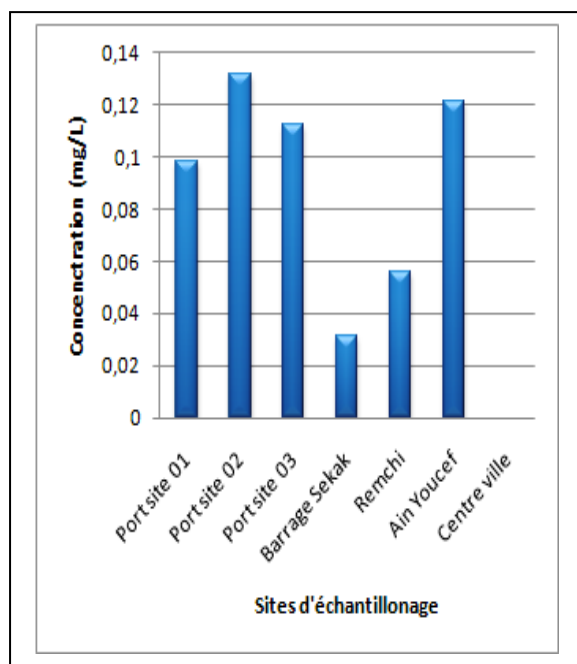
❖ **Zinc**

Le port site 02 a montré une teneur remarquable en zinc par rapport aux autres sites de prélèvements de la même zone industrielle d'une concentration de $0,132 \text{ mg.L}^{-1}$, l'eau de robinet d'Ain Youcef contient une concentration remarquable, par contre les teneurs restent inférieur à la valeur limite qui vaut 3 mg. L^{-1} [36]. L'eau du centre-ville de Tlemcen a montré la présence des traces.

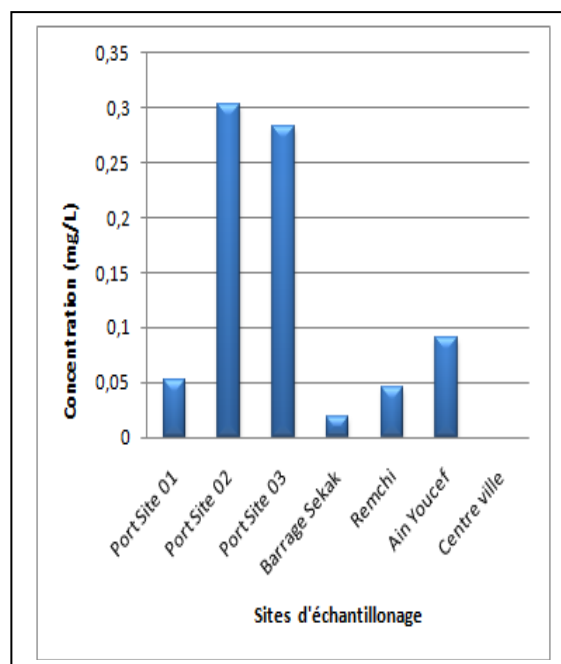
❖ **Cuivre**

Les rejets de la zone industrielle du Ghazaouet notamment le port sites 03 contiennent une teneur remarquable en cuivre par rapport aux autres sites d'une teneur de $0,07 \text{ mg.L}^{-1}$ néanmoins elle reste inférieure à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ la valeur décrite selon les normes algériens [36]. D'autre part, les eaux de robinet sont moins contaminées, la teneur de ce métal dans l'eau de robinet du centre-ville de Tlemcen est de l'ordre de traces.

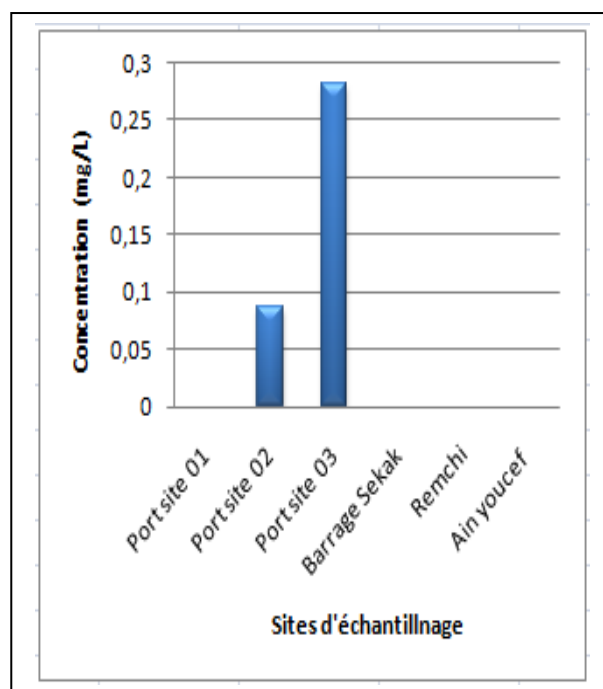
La figure IV.C.2 présente la teneur en cadmium, nickel, chrome et le plomb.



d) Cadmium



e) Nickel



f) Plomb.

Figure IV.C.2: Teneur en Cd, Ni et Pb dans différents sites de prélèvements.

L'évaluation de la teneur en cadmium, nickel et le plomb se fait comme suit :

❖ **Cadmium**

L'eau du port site 01, port site 02 et port site 03 ont prouvé des teneurs remarquables en cadmium, elle est de 0,98 mg.L⁻¹, 0,13 mg.L⁻¹ et de 0,11 mg.L⁻¹ respectivement. La présence de ce métal dans les eaux de robinet d'Ain Youcef a montré une teneur de 0,12 mg.L⁻¹. Ces teneurs sont supérieures à la valeur limite qui vaut 0,07 mg.L⁻¹ [36]. Tandis que les teneurs de l'eau de Remchi et de Barrage Sekak sont inférieure à la teneur limite. L'absence totale de ce métal dans l'eau du centre-ville a été remarquée.

❖ **Nickel**

Les eaux de la zone industrielle ont montré une teneur remarquable en nickel dont le port site 02 et le port site 03 ont montré une teneur de 0,303 mg.L⁻¹ et de 0,28 mg.L⁻¹ respectivement. Elles sont supérieures à la valeur limite qui vaut 0,1 mg.L⁻¹ [36]. L'eau de robinet de la région d'Ain Youcef contient une concentration remarquable, elle est de 0,09 mg.L⁻¹ tandis que le centre-ville de Tlemcen a contenu que des traces.

❖ **Chrome**

La teneur en chrome dans différentes eaux est sous forme de traces dont la détection de ces concentrations nécessite d'effectuer l'analyse par absorption atomique mode four.

❖ **Plomb**

Le plomb est classé parmi les métaux caractérisés par une toxicité aigüe même à très faible concentrations. La présence de ce métal a été détecté au niveau du port site 03 et port site 02. Néanmoins, la présence de ce métal en quantité de trace dans les différents échantillons ne dépasse pas la dose maximale admissible 0,5 mg.L⁻¹ selon la réglementation Algérienne.

L'analyse des échantillons des eaux de rejets de la zone industrielle d'Alzinc a montré que le port site 01 est contaminé par le cadmium, le port site 02 est contaminé par le fer, le cadmium et le nickel, le port site 03 est contaminé par le nickel et le cadmium.

L'eau de robinet de centre ville de Tlemcen a nécessité l'analyse par absorption atomique mode four vue les teneurs en différents métaux sont très faible. L'eau de robinet d'Ain Youcef est contaminée par le nickel et le cadmium.

L'eau de Barrage Sekak et l'eau de robinet de Remchi ont montré des faible teneurs en métaux étudiés qui ne dépassent pas les doses maximales admissibles. Néanmoins, l'accumulation des métaux même à faible concentration peut présenter un risque provoquant une pollution réelle de l'environnement et peut engendrer aussi des problèmes de santé à long terme. A cet effet, le traitement des différentes eaux par différents adsorbants tels que la bentonite sodique a été testés.

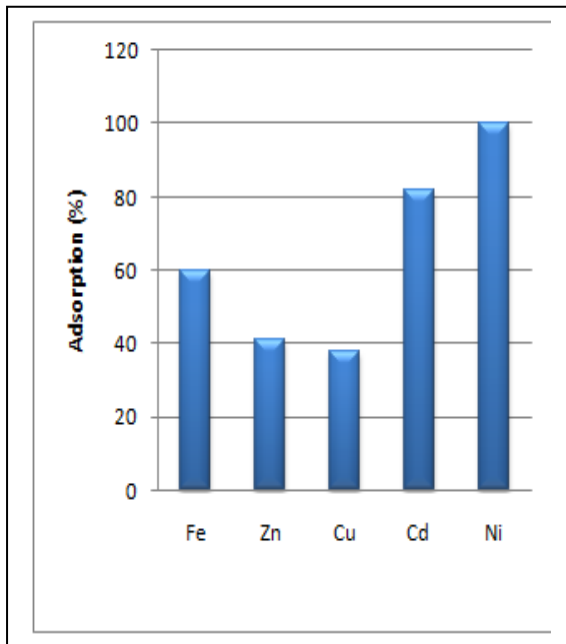
IV.C.4. Protocole d'adsorption

Un volume de 10 mL d'eau prélevé a été mis en contact avec une masse de 0,01 g en bentonite sodique ou de composite BNa-PVP. Après une durée de 2 heures de contact entre adsorbant-adsorbat, les suspensions ont été centrifugées à 4000 tours/minutes afin de séparer la phase liquide de la phase solide. Les filtrats ont été ensuite analysés par spectromètre d'absorption atomique.

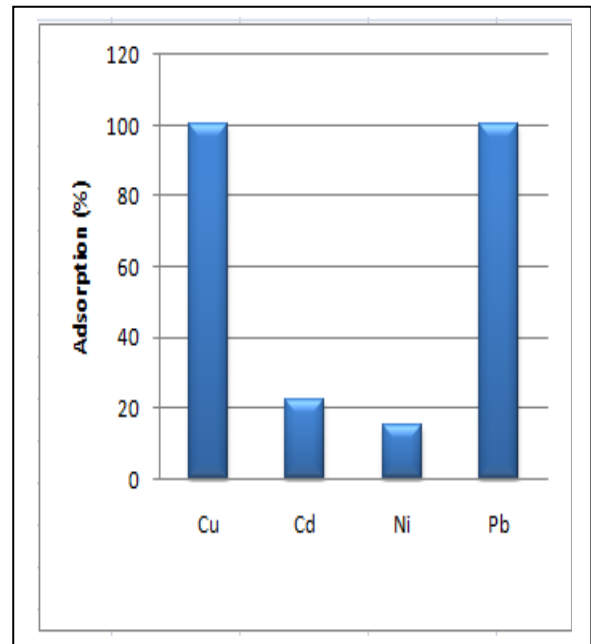
IV.C.5. Résultats

Les tests de décontaminations des échantillons des effluents industriels sont traités par la bentonite sodique. Les eaux de robinets sont traités par la bentonite sodique et par le composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique.

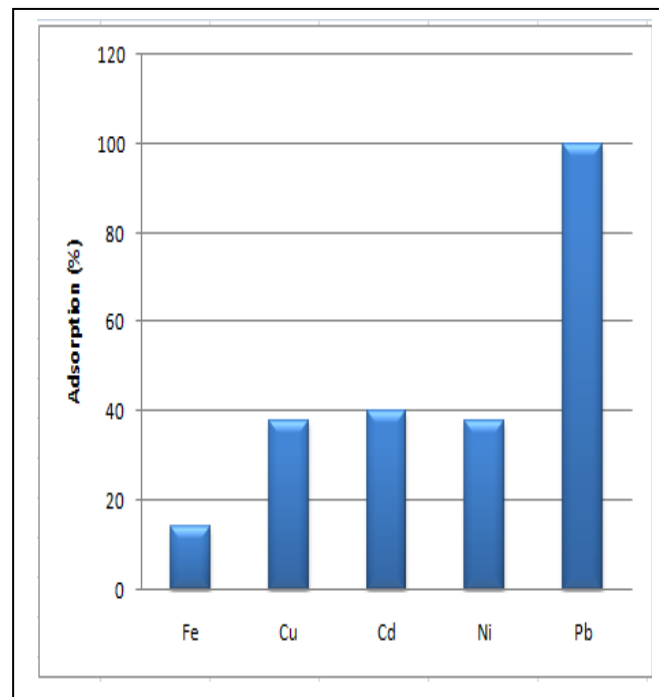
Les figures IV.C.3 et IV.C.4 présentent les histogrammes qui montrent le taux d'élimination du fer, cuivre, zinc, cadmium, nickel et le plomb dans les eaux de différents sites analysés.



a) Port site 01

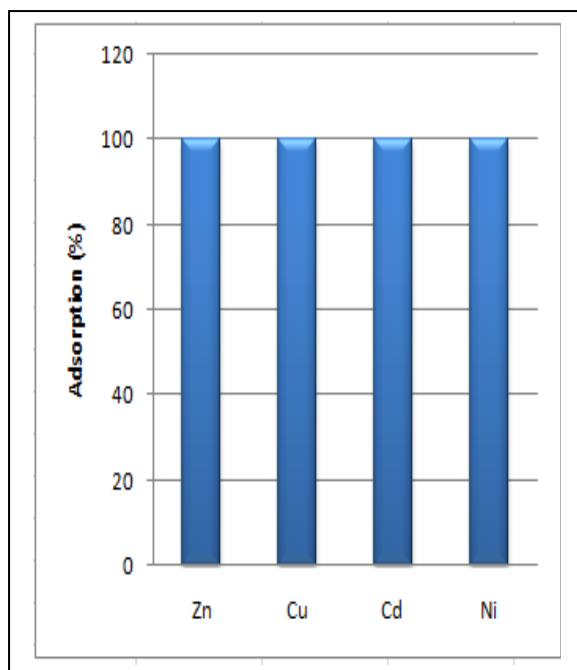


b) Port site 02

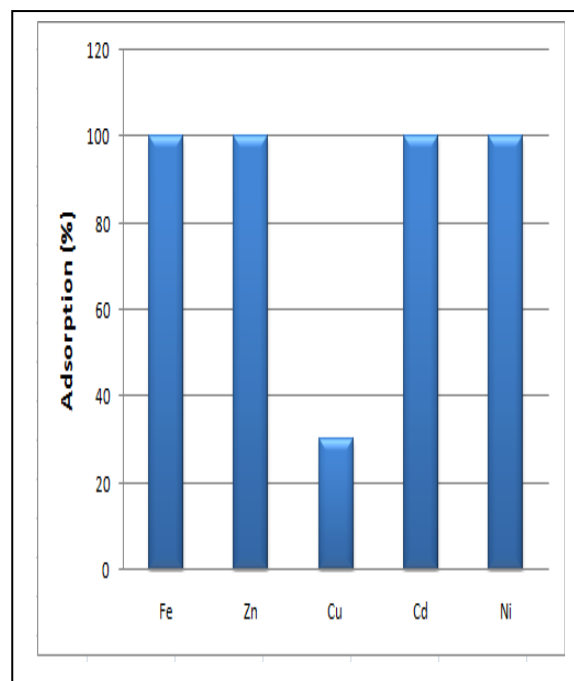


c) Port site 03

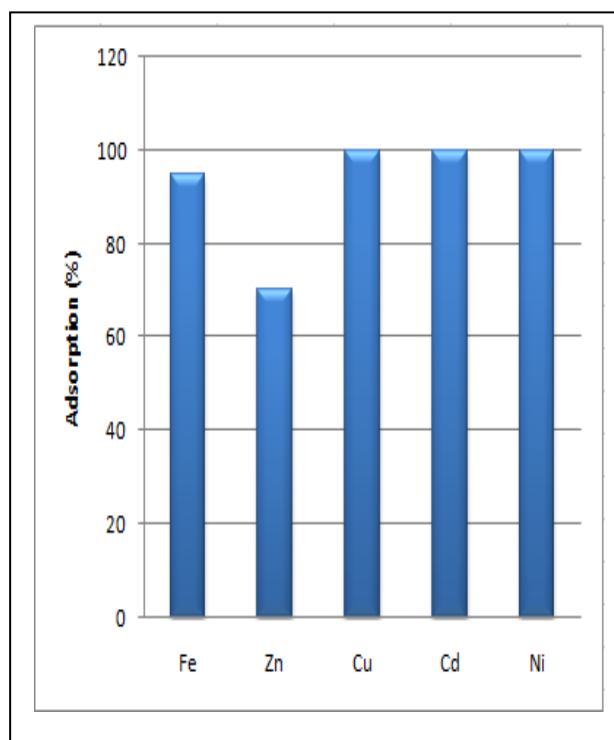
Figure IV.C.3: Taux d'adsorption des différents métaux des effluents industriels.



d) Barrage Sekak



e) Remchi



f) Ain Youcef

Figure IV.C.4: Taux d'adsorption des différents métaux dans différentes eaux de robinets.

L'évaluation de l'adsorption des métaux dans les différents sites d'échantillonnage est comme suit:

❖ **Fer**

La décontamination du fer prouve l'élimination de 60 % à partir le port site 01, 14 % a été adsorbé dans le port site 03, 95 % a été éliminé à partir l'eau d'Ain Youcef, une adsorption totale a été remarqué dans l'eau de robinet de Remchi. Une augmentation de la teneur de ce métal dans le port site 02 et le barrage Sekak, ce phénomène reste inexplicé et demande plus d'investigation.

❖ **Zinc**

Une adsorption de 41 % de ce métal a été remarquée à partir du port site 01 tandis que la teneur de ce métal dans le port site 02 et 03 a été augmentée après traitement. Une adsorption totale du zinc à partir de l'eau du barrage Sekak et Remchi, 70 % dans le cas d'eau d'Ain Youcef.

❖ **Cuivre**

Un taux de 38 % en cuivre a été décontaminé à partir le port site 01 et le port site 03. Une adsorption totale de ce métal a été détectée dans le port site 02, l'eau de Barrage Sekak et l'eau de robinet d'Ain Youcef. 30 % de ce métal a été adsorbée à partir l'eau de robinet de Remchi.

❖ **Cadmium**

Une décontamination de 82 % à partir le port site 01, 22 % à partir port site 02 et de 40 % partir de site 03 a été remarqué. Un taux de 100 % du cadmium a été adsorbé à partir le Barrage Sekak et les eaux de robinets de Ain Youcef et de Remchi.

❖ **Nickel**

Une adsorption totale a été adsorbée à partir le port site 01. Une adsorption de 15 % a été détectée à partir le port site 02 et de 38 % à partir le port site 03. Une adsorption totale a été aussi remarquée à partir le Barrage Sekak, l'eau de robinet de Remchi et d'Ain Youcef.

❖ **Plomb**

Une adsorption de 100 % du plomb a été remarquée à partir l'eau de la zone industrielle de port site 01 et port site 02.

L'analyse des résultats a montré l'intérêt pratique de l'application de nos adsorbants à la décontamination des eaux chargées en métaux.

En effet, la bentonite sodique a prouvé une bonne élimination des métaux à partir des eaux des échantillons contaminées par le cadmium, le nickel. L'adsorption du cadmium à partir de l'eau de robinet d'Ain Youcef est totale, 80 % du même polluant a été adsorbé à partir le port site 01, 22 % et 40 % ont été éliminé à partir le port site 02 et le port site 03. Une élimination totale du nickel à partir l'eau de robinet d'Ain youcef, 15 % et 38 % du même polluant a été adsorbée à partir le port site 02 et le port site 03 respectivement.

D'autre part, la bentonite sodique a une sélectivité de rétention par rapport à différents métaux.

- ✓ L'adsorption du fer est totale pour la région de Remchi et Ain Youcef.
- ✓ L'adsorption du zinc est totale pour le Barrage Sekak et la région de Remchi.
- ✓ L'adsorption du cuivre est totale pour le Port site 02, Barrage Sekak et Ain Youcef.
- ✓ L'adsorption cadmium est totale Barrage Sekak, la région de Remchi et Ain Youcef.
- ✓ L'adsorption nickel est totale pour le port site 01, Barrage Sekak, la région de Remchi et Ain Youcef.
- ✓ L'adsorption plomb est totale pour le port site 02 et port site 03.

En effet, l'application du composite à l'élimination du cuivre à partir de l'eau de robinet de Remchi, le fer et le zinc à partir l'eau de robinet d'Ain Youcef a montré une adsorption totale de ces métaux.

IV.C.6. Conclusion

Cette approche à l'échelle laboratoire prouve l'intérêt pratique et environnemental de l'application des matériaux adsorbants naturels à la décontamination des effluents industriels et les eaux de robinet contaminées par des métaux lourds.

Les régions sont contaminées par des métaux, l'échantillon prélevé à partir le port site 01 est contaminé par le cadmium, le port site 02 est contaminé par le fer, le cadmium et le nickel, le port site 03 est contaminé par le cadmium et le nickel, l'eau de robinet d'Ain Youcef est contaminée par le cadmium. Les teneurs de ces métaux ont dépassé la dose maximale admissible. L'application de la bentonite sodique à la décontamination de ces échantillons d'eau a montré son efficacité. D'autre part, la teneur en différents métaux des autres échantillons ne dépassent pas la dose maximale admissible sauf que l'accumulation à long terme d'où le danger.

La décontamination des eaux de robinet par le composite à base de poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique a montré une élimination totale des métaux.

Le rôle efficace d'un matériau naturel non toxique très disponible en Algérie et pas cher dans le domaine de la dépollution des eaux est efficace.

Références

- [1] Bouazza, D., Miloudia, H., Adjdir, M., Tayeb, A., Boos, A., Journal Applied Clay Science., Vol: 151., pp: 118–123., (2018).
- [2] Soleimani, M., Rafiei, B., Hassanzadeh Siahpoosh, B. Z., Journal of Analytical Chemistry., Vol: 70., pp: 794–803., (2015).

- [3] Abdelrazek, E.M., Ragab, H.M., Abdelaziz, M., Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering., Vol: 2., pp: 1–8., (2013).
- [4] Liu, M., Yan, X., Liu, H., Yu, W., Journal Reactive and Functional Polymers Elsevier., Vol:44., pp: 55–64., (1990).
- [5] Abedini, A., Saion, E., Larki, F., Zakaria, A., Noroozi, M., Soltani N., Journal International of Molecular Sciences., Vol: 13., pp: 11941-11953., (2012).
- [6] Shahmiri, M., Ibrahim, N.A., Shayesteh, F., Asim, N., Motallebi, N., Journal of Materials Research., Vol: 28., pp: 3109-3118., (2013).
- [7] El-Sofany, E.A., Journal of Hazardous Materials., Vol: 153., pp: 948-954., (2008).
- [8] Rudolph, W.W., Mason, R., Pye, C.C., Journal of Physical Chemistry., Vol: 2., pp: 5030–5040., (2000).
- [9] Yamanaka, K., Kameda, Y., Amo, Y., Usuki, T., Journal of Physical Chemistry., Vol: 111., pp: 11337–11341., (2007).
- [10] Khan, M. S., Gul, K., Rehman, N.Ur., Journal of Polymer Science Part A: Polymer chemistry., Vol: 22., pp: 581-584., (2004).
- [11] Boumehdi Toumia, L., Hamdia, L., Salema, Z., Alliaa, K., Journal Desalination and Water Treatment., Vol: 53., pp: 806-817., (2015).
- [12] Serverston, S.J., Banerjei, S., Journal Environmental Sciences and Technology., Vol: 27., pp: 1690–1692., (1993).
- [13] Shukla, A., Zhang, Y., Dubey. P., Margrave, J.L., Shukla, S., Journal Hazard Mater., Vol: 95., pp: 137–152., (2002).
- [14] Chen, YG, Y. He., WM, Ye., CH, Lin., Zhang, XF., Ye, B., Journal Environmental Earth Sciences., Vol: 67., pp: 1261–1268., (2012).
- [15] Gupta, S.S., Bhattacharyya, KG., Journal of Environmental Management., Vol: 87., pp: 46–58., (2008).

- [16] Veli, S., Alyuz, B., Journal of Hazardous Materials., Vol: 149., pp: 226–233., (2007).
- [17] Vieira, M.G.A., Neto, A.F.A., Gimenes, M.L., da Silva, M.G.C., Journal of Hazardous Materials., Vol: 177., pp: 362–371., (2010).
- [18] Sandy, Maramis, V., Kurniawan, A., Ayucitra, A., Sunarso, J., Ismadji, S., Journal. Frontiers of Chemical Sciences and Engineering., Vol: 6., pp: 58–66., (2012).
- [19] Sposito, G., Journal Chimia international for chemistry., Vol: 43., pp: 169-176., (1989).
- [20] Geckeler, K, K., Journal Pure and Applied Chemistry., Vol: 52., pp: 1883-1905., (1980).
- [21] Serpaud, B., AL-Shukry, R., Casteigneau, M., Journal Revue des Sciences de l'Eau., Vol: 7, pp: 343-365., (1994).
- [22] Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., Betsiou, M., Journal Environmental Earth Sciences., Vol: 73., pp: 5435–5444., (2015).
- [23] Errais, E., Elhabiri, M., Journal Elsevier., Vol: 403., pp :69–78., (2013).
- [24] Abdel Salam, O.E., Reiad, N. A., ElShafei, M. M., Journal of Advanced Research., Vol: 2., pp: 297–303., (2011).
- [25] Venkatesan, G., Rajagopalan, V., International Journal of Environmental Sciences and Technology., Vol: 13., pp: 1123–1130., (2016).
- [26] Sdiri, A. T., Higashi, T., Jamoussi, F., International Journal of Environmental Sciences and Technol., Vol: 11., pp:1081–1092., (2014).
- [27] Gadiri, A., Benkhaled, A., Choukchou-Braham, E., Journal of macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry., Vol: 55., pp: 393-400., (2018).
- [28] Limousine, G., Barthèse, V., Kimissa, M., Journal Applied Geochemistry., Vol: 22., pp: 294-275., (2007).
- [29] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., Journal of Colloid and Interface Sciences., Vol: 47., pp: 755–765., (1974).

- [30] Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Journal Colloids and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects., Vol: 403., pp: 69–78., (2012).
- [31] Langmuir, I., Journal of the American Chemical Society., Vol: 40., pp: 1361–1403., (1918).
- [32] Freundlich, H., Journal of Physical Chemistry., Vol: 57., pp: 385–470., (1907).
- [33] Lagergren, S., Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar., Vol: 24., pp: 1–39., (1898).
- [34] Ho, Y.S., Mc Kay, G., Journal Process Biochemistry., Vol: 34., pp: 451–459., (1999).
- [35] Morris, J.C, Weber, W.J, Advances in water pollution research Pergamon Press, New York., Vol: 2., pp: 231-366., (1962).
- [36] Article 12 de décrets exécutifs N°06-141, valeurs limites des paramètres de rejets d’effluents liquides industriels selon les Normes Algérienne, Journal officiel de la république. Algérienne. n° 26 ., pp: 4-9., (2006).



CONCLUSION GENERALE

*«Si vous pensez que la protection de l'environnement et le maintien de l'eau n'a pas d'importance. Essayez de compter votre argent en buvant de l'eau contaminée ou d'inhaler de l'air pollué»
Anissa Gadiri*

CONCLUSION GENERALE

Cette présente étude est axée sur la synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone), la préparation d'un composite à base du poly(N-vinylpyrrolidone) et la bentonite de Maghnia et l'évaluation de la capacité d'adsorption des polluants métalliques par ces différents matériaux.

Le poly(N-vinylpyrrolidone) a été synthétisé par deux méthodes radicalaire et cationique. La caractérisation a été réalisée par IR, RMN¹H et SEC.

Le matériau composite à base du poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique a été préparé selon un mode simple et fiable. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le polymère est intercalé dans la bentonite mais à très faible quantité. Le composite obtenu est stable thermiquement. La caractérisation structurale a montré une amélioration de la surface spécifique, le volume poreux ainsi que la taille des pores lors de la modification de la bentonite par le poly(N-vinylpyrrolidone).

La bentonite est un bon matériau adsorbant qui a une affinité pour retenir le fer que le cadmium que le chrome que le cuivre que le nickel que le zinc que le plomb.

Le matériau composite a été appliqué dans l'élimination des métaux lourds tels que le cuivre le fer, le zinc, le cadmium, le nickel, le chrome et le plomb. L'influence de différents paramètres tels que; le pH, la concentration en métal et la masse d'adsorbant a été évaluée.

Le composite préparé s'avère être un excellent adsorbant pour les métaux étudiés. L'introduction du polymère dans la bentonite améliore le taux d'adsorption. Le contact est très rapide pour le métal-composite.

La quantité du métal adsorbée dépend du pH. Les conditions optimales pour une meilleure rétention sont 0,010 g pour l'adsorbant et à une température de 25 °C.

CONCLUSION GENERALE

En effet, pour l'adsorption du cuivre, l'incorporation du polymère dans la bentonite améliore le temps d'équilibre ainsi que le taux d'adsorption, il passe de 30 min à 05 min et de 40,16 % à 88,14 %. Même résultat a été remarqué dans l'adsorption du fer et du zinc, le temps d'équilibre passe de 45 min à 30 min et de 90 min à 15 respectivement, le taux d'adsorption passe de 79,5 % à 93,4 % et de 39,2 % à 73,4 % respectivement.

Pour le cadmium, le nickel et le plomb, le temps passe de 45 min à 30 min, de 60 min à 5 min et de 45 min à 20 min tandis que le taux de rétention augmente très peu de 72,8 % à 79,4 % et de 39,84 % à 40,72 % et de 8,82 % à 26,97 %. Concernant le chrome, le temps passe de 60 min à 45 min et le taux d'adsorption passe de 60 % à 75 %.

Il est important de noter que le composite BNa-PVP a une affinité vis-à-vis de la rétention des métaux étudiés. L'effet de la concentration des ions métalliques, les modes d'isothermes, les modèles cinétiques, le modèle diffusionnel et l'effet de la température ont été étudiés pour la rétention des métaux tels que le fer, le zinc et le cuivre en solution aqueuse par ce composite.

L'isotherme obtenu est de type L2, L3 dans le cas d'adsorption du fer et du zinc et de type C dans le cas d'adsorption du cuivre.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont en bonne concordance avec le modèle de Langmuir dans le cas d'adsorption du fer et du zinc et également de type Freundlich dans le cas de l'adsorption du cuivre.

La cinétique d'adsorption des métaux par le composite est de type du pseudo second ordre révélant des quantités théoriques adsorbées en métaux très proches de celles déduites expérimentalement.

Les quantités des métaux adsorbées diminuent avec la température. L'adsorption des ions métalliques sur le composite est un processus exothermique caractérisé par un désordre du milieu et la réaction est spontanée.

CONCLUSION GENERALE

Une approche à l'échelle laboratoire prouve l'intérêt pratique intéressant dans l'application des matériaux adsorbants naturels à la décontamination des effluents industriels et les eaux potables chargées en métaux lourds. Le composite a prouvé une efficacité et a donné des résultats satisfaisante et promoteurs dans la décontamination des eaux métallifères.



ANNEXES

*«On ne mesure le prix de l'eau qu'une fois le puits asséché»
Proverbe Anglais*

ANNEXES : METHODES DE CARACTERISATION

I. Introduction

Dans cette partie, les principes fondamentaux de multiples techniques d'analyse appliquées durant l'élaboration du matériau adsorbant et de l'étude de la rétention des métaux lourds vont être discutés simultanément. Les méthodes de caractérisation du polymère, de la bentonite sodique et du composite à base polymère-bentonite sodique vont être détaillées.

II. La spectrophotométrie Ultraviolet/Visible (UV -Visible)

Sous l'influence des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400–800 nm), les électrons des atomes et des molécules sont portés de leur état fondamental vers un état excité. Le passage de l'électron de l'état initial à l'état final se fait en absorbant d'une énergie électromagnétique. L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est une méthode non destructive basée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'une substance à analysée. Le principe d'analyse est fondé sur la loi de Beer Lambert. La spectrophotométrie UV-visible conduit à déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale d'une substance (λ_{\max}) et l'intensité de cette absorption.

❖ *Principe*

Lorsqu'un faisceau monochromatique franchit une solution homogène de concentration C d'une substance contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur de l (trajet optique), la fraction de la lumière absorbée dépend de la concentration et de l'épaisseur du milieu. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

Transmittance T: exprimée en % :
$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon l C} \quad (1)$$

$$\text{Absorbance } A: A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad (2)$$

Où:

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution.

ε : Coefficient d'extinction molaire (l. mol⁻¹.cm).

l : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (1cm).

C : Concentration de la solution à analyser.

Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique. Etant basée sur l'étude de l'absorption de la lumière par le milieu, l'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière, une partie de la lumière incidente sur un milieu est absorbée par le milieu et le reste est transmis.

❖ *Appareillage*

Le montage est constitué d'une source de lumière monochromatique rendue soit par un dispositif dispersant (prisme) ou par un dispositif diffractant (réseau). La source de lumière monochromatique pour le visible est une lampe à Tungstène et iode, tandis que pour l'UV la source est une lampe à arc à Deutérium ou à Xénon ou en mercure. En effet, le faisceau monochromatique d'une longueur donnée traverse l'échantillon et un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

Un photomultiplicateur enregistre l'intensité de la lumière et il suffit de faire varier la longueur d'onde sur une plage adéquate de manière à obtenir un spectre électronique.

En effet, la spectroscopie par absorption ou transmission est plus adaptée à l'analyse quantitative que pour l'analyse qualitative, car il est difficile de différencier entre deux composés dont la structure chimique est proche. L'absorption de la lumière se traduit par un nombre de photons (une intensité lumineuse) plus faible à la sortie (I) de l'échantillon qu'à l'entrée (I_0).

L'absorbance dépend de la nature de la substance et de la longueur d'onde qui passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

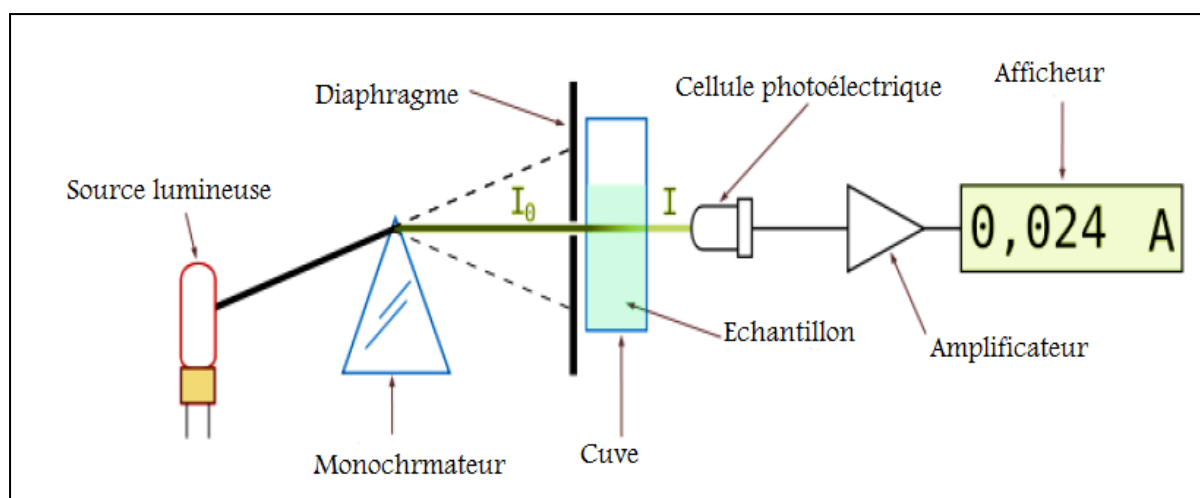


Figure 1: Principe du spectrophotomètre UV-visible.

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre Optizen2120UV disponible au laboratoire Toxicomed. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 200-800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées lors du dosage des échantillons.



Figure 2: Appareil spectrophotomètre UV-visible.

III. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge sert à identifier la nature chimique d'une substance par l'identification des bandes d'absorption qui se figurent sur un spectre. Cette technique est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par la substance à analyser. Cette technique conduit via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques.

❖ *Principe*

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvement vibratoire. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde et les intensités de l'absorption, auxquelles le matériau absorbe. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

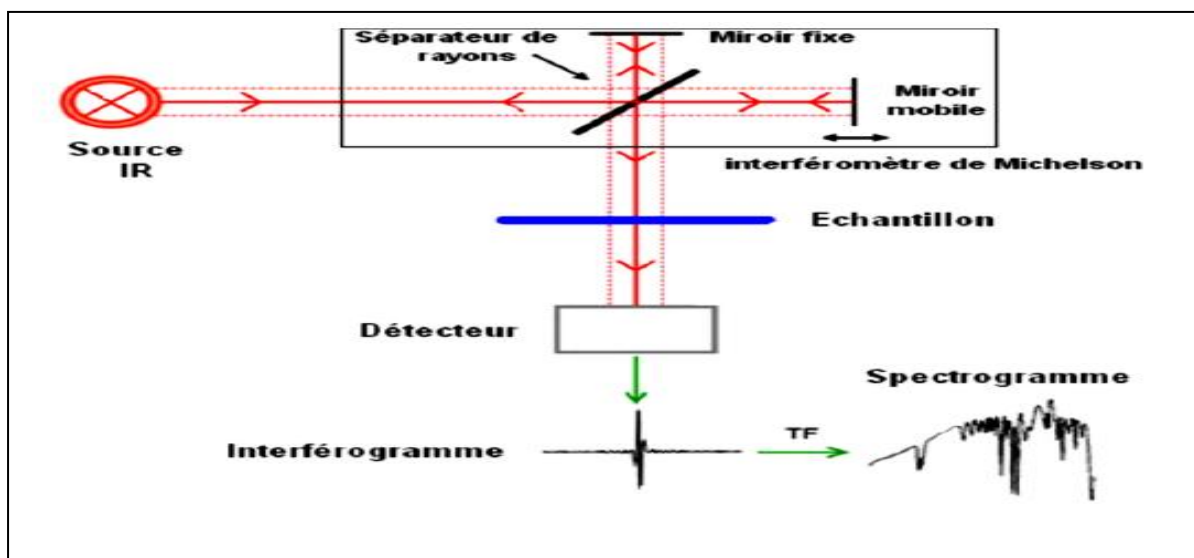


Figure 3: Principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

❖ *Appareillage*

Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange de poudre broyée et tamisée à 100 μm et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis dans un moule et est pressé. Des pastilles transparentes de 12,5 mm sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infrarouge. Elle est considérée comme étant une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle Spectrum one de Perkin Elmer FTIR à large bande ($4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) piloté par un micro-ordinateur menu d'un logiciel d'acquisition des données Spectrum permettant l'enregistrement des spectres en fonction de la combinaison source/séparatrice/détecteur utilisée disponible au laboratoire de catalyse.



Figure 4: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

IV. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est une technique qui sert à déterminer les structures des molécules chimiques à l'état liquide ou solide, la caractérisation de leurs

enchaînements atomiques et permet aussi de détecter des informations sur l'environnement des noyaux atomiques (nature des voisins proches).

Le phénomène de RMN a été découvert de façon indépendante par Bloch et Purcell en 1942 et leur a valu le premier prix Nobel en 1952. Elle a fait son apparition au début des années 1960 dans les laboratoires de chimie. Cette technique est très performante, elle est utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

❖ *Principe*

Le principe de la RMN se base sur le magnétisme nucléaire dont les noyaux de certains atomes ont un moment magnétique, ces noyaux se comportent comme des dipôles magnétiques semblables à des aimants microscopiques, caractérisés par une grandeur quantique. Le phénomène de la RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par les noyaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique.

Les principaux noyaux étudiés en RMN sont le proton ^1H , le carbone ^{13}C et le phosphore ^{31}P . Cependant, ces dernières années, les études ont été orientées vers d'autres noyaux, appelés noyaux de "routine" tels que l'isotope ^{95}Mo du molybdène, le vanadium ^{51}V , le lithium ^7Li , le silicium ^{29}Si et les noyaux lourds tels que le platine ^{195}Pt , le mercure ^{199}Hg et le plomb ^{207}Pb . La progression de l'application de la RMN en chimie revient à la spécificité de l'isotope ^1H de l'atome d'hydrogène qui possède un fort moment magnétique qui lui confère une grande sensibilité, ce qui facilite l'observation des signaux de résonance.

❖ *Appareillage*

Afin de pouvoir effectuer des expériences de RMN, un champ magnétique statique principal et un champ magnétique oscillant dans le domaine des radiofréquences sont nécessaires.

Le champ oscillant est généré par une bobine à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon figure 5. En fonction du noyau qui le constitue et de la valeur du champ magnétique statique,

l'échantillon absorbe et réémet de l'énergie, de manière efficace à une fréquence bien particulière, dite de résonance, la réponse à l'apportée par la radiofréquence, est le spectre de RMN.

Si tous les protons d'un composé résonnaient exactement à la même fréquence, la RMN ne serait d'aucune utilité pratique. En effet, les raies de résonance caractéristiques des noyaux excités apparaissent à des fréquences légèrement différentes, déterminées par l'environnement électronique de ces noyaux. L'analyse d'un tel processus permet de détecter les propriétés de l'échantillon. La réunion d'un appareil performant et d'un ordinateur peut conduire à des résultats exceptionnels.

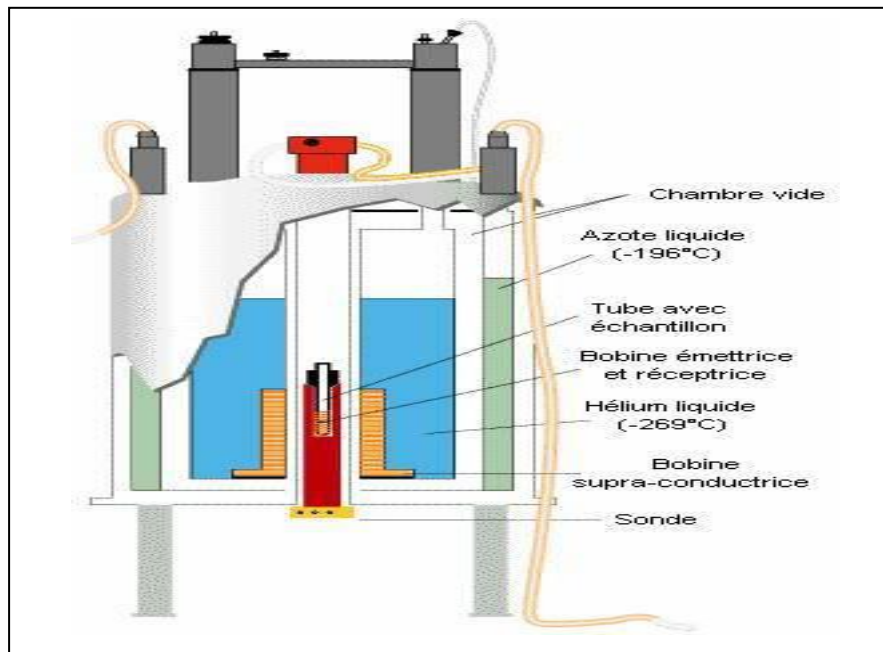


Figure 5: Principe de l'analyse par résonance magnétique nucléaire.

Les analyses RMN du proton, en phase liquide, ont été enregistrées à 600MHz sur un spectromètre Bruker Advanced AM 600 disponible au laboratoire LAMBE paris. Le solvant deutéré utilisé dépendait du type de l'échantillon à analyser. L'appareillage utilisé est illustré sur la figure 6.



Figure 6: Spectromètre de résonance magnétique.

V. Spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique d'analyse décrite pour la première fois par Walsh (1955). Elle étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une technique mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques. Elle est qualifiée de nombreux avantages: haute sensibilité, grande spécificité, rapidité et elle demande qu'un faible volume de substance analyte.

❖ Principe

Cette technique se base sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un analyte (élément à doser) qui est porté à une température de 2000 à 3000 °C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites, ce qui rend les atomes libres.

L'excitation des électrons des atomes se fait par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde dépend de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse), une partie de ces radiations est absorbée et une autre partie est émet. Néanmoins, la particularité du rayonnement émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines. Ce signal est traité et la quantité d'analyte

dans l'échantillon est déterminée en fonction de l'absorbance mesurée. En effet, les longueurs d'onde et l'intensité énergétique absorbée se varient selon la nature et la concentration de l'élément à analyser. Le principe est représenté sur la figure 7.

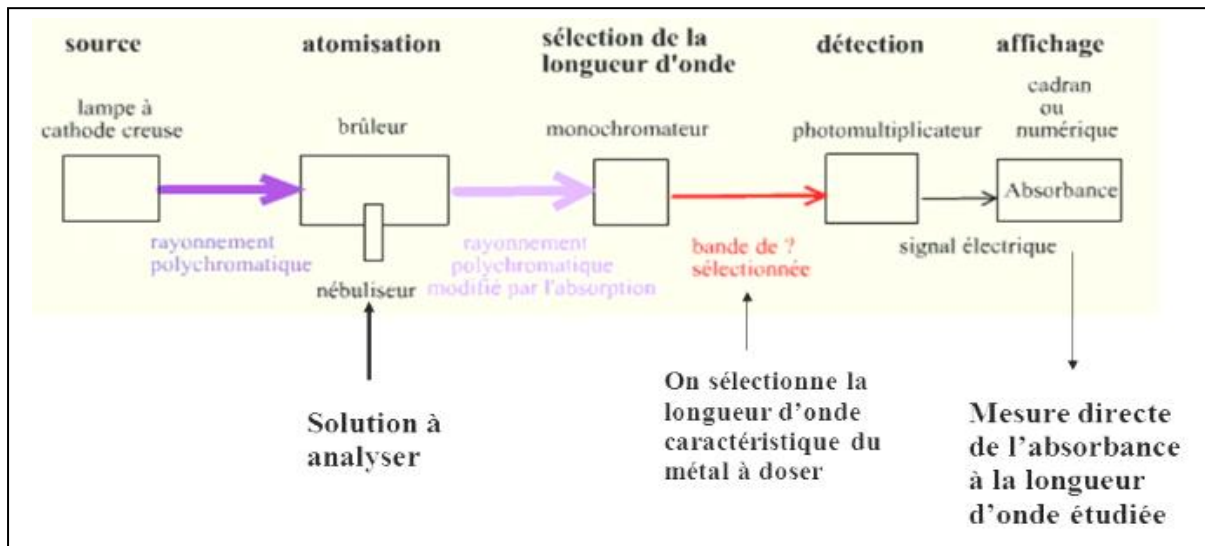


Figure 7: Principe de l'analyse par spectrophotométrie d'absorption atomique.

❖ *Appareillage*

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique, Perkin Elmer900, se compose d'une source, la lampe à cathode creuse, d'un brûleur et un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

Le contact entre les atomes et la source lumineuse est assuré par la cellule d'absorption qui est une flamme générée par la combustion d'un mélange air/acétylène (2500 °C) ou un mélange d'azote/acétylène (3100 °C) pour les éléments Al, Mo, Sr. L'échantillon à analyser est aspiré par le nébuliseur et le transforme en aérosol. La flamme atomise ensuite les éléments de l'échantillon contenus dans l'aérosol qui passent à travers le faisceau de la lampe à cathode creuse. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant ce qui permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique applique la loi de Beer- Lambert.

Les analyses par spectrophotométrie d'absorption atomique, ont été enregistrées sur un spectrophotomètre Perkin Elmer900 existant au laboratoire Toxicomed. L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 8.



Figure 8: Spectrophotomètre d'absorption atomique.

VI. Analyse par chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC), aussi connue sous la désignation de chromatographie à perméation de gel (GPC), basée sur la séparation par chromatographie liquide de macromolécules selon leurs tailles.

Actuellement, cette technique est largement appliquée pour analyser les polymères, les biopolymères, les protéines et les matériaux naturels ou synthétiques.

La SEC a connu une progression depuis sa découverte, elle est devenue actuellement une technique de caractérisation de poids moléculaire hautement sophistiquée lorsqu'elle est couplée à un détecteur de diffusion de lumière, à un viscosimètre et à un détecteur de concentration (triple détection).

A l'aide de logiciels appropriés et en présence de ces détecteurs, cette technique permet d'accéder à effectuer l'analyse des données SEC plus précises et performantes.

Elle permet de mesurer la distribution de la masse molaire, la taille des molécules, la viscosité intrinsèque, elle indique aussi des informations sur la structure macromoléculaire, l'agrégation et la conformation.

❖ *Principe*

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique comprend simplement à l'examen de la figure 9. Un volume de (0,1 - 0,2 mL) d'une solution diluée du polymère à analyser est injecté en tête de colonne.

Sous l'action d'une pompe, le solvant traverse la colonne à une vitesse d'écoulement constante, induisant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constituant l'échantillon à analyser passent également à travers la colonne qui est remplie de billes de polymères réticulés sous forme sphériques. En phase stationnaire, les macromolécules traversent un chemin plus ou moins long selon leurs aptitudes à pénétrer dans les pores, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Tandis que les plus grosses macromolécules, leur volume peut les empêcher de pénétrer dans tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume d'exclusion V_0 de la colonne. Généralement, la colonne est faite en polystyrène, poly(oxyde d'éthylène) et en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) réticulé.

Le choix des conditions analytiques tels que l'éluant ainsi que le polymère réticulé construisant la colonne se basent sur des travaux du groupe Pasch ainsi que des discussions des tables des Polymer Standards Service pour la caractérisation des à analysés.

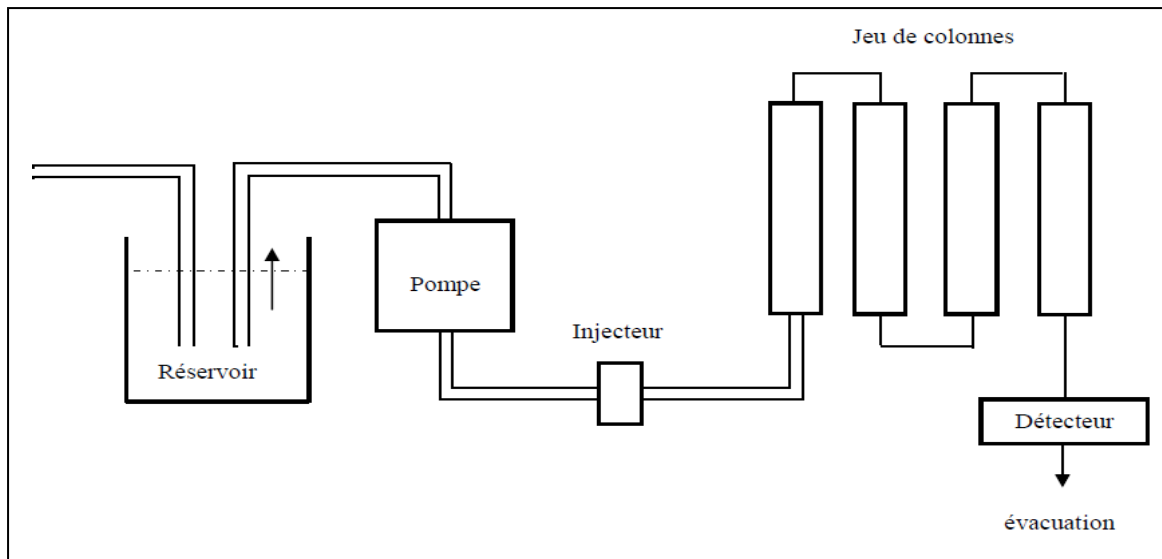


Figure 9: Principe de la chromatographie d'exclusion stérique phase liquide.

❖ *Appareillage*

Un chromatographe est constitué d'un réservoir de solvant, d'un système de pompe, d'un injecteur, d'un jeu de colonnes et de détecteurs disposés en sortie de colonne.

En effet, le système de pompage doit être capable de travailler à haute pression, il sert à délivrer le solvant à un débit constant de l'ordre de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Le système de pompage est suivi d'un injecteur qui permet l'introduction des échantillons à l'aide d'une seringue hypodermique.

La colonne est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte. Les résultats peuvent être donnés par des détecteurs qui peuvent être classés en deux groupes, les détecteurs qui donnent des résultats proportionnels à la concentration du polymère dans la solution: réfractomètre différentiel, détecteurs par spectroscopie d'absorption et détecteurs de masse volumique; et des autres détecteurs qui donnent des résultats proportionnels à la masse molaire moyenne en masse des polymères: viscosimètre, détecteurs à diffusion de lumière.

Les analyses SEC, en phase liquide, ont été effectuées à l'aide du CPGVarian3900 existant au laboratoire LAMBE paris. L'appareillage utilisé est illustré sur la figure 10.



Figure 10: Principe de la chromatographie d'exclusion stérique phase liquide.

VII. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique qui permet la caractérisation des composés réduits en poudre, elle est appliquée usuellement à la caractérisation des solides. Cette technique a été appliquée dans cette étude afin de caractériser les matériaux adsorbants et d'identifier les modifications structurales induites.

❖ *Principe*

La diffraction des rayons X est un bon moyen d'identifier la structure d'un composé, elle est basée sur la relation de Bragg:

$$2dhkl \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (3)$$

Où:

dhkl: Distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques désignée par les indices de Miller h, k, l, (Å).

θ : Angle de Bragg de diffraction, formé par deux faisceaux incident et diffracté (°).

λ : Longueur d'onde du rayonnement monochromatique, (pour K α du cuivre, λ : 1,54 Å).

n: Nombre entier qui représente l'ordre de diffraction de Bragg.

Le détecteur enregistre l'intensité des rayons diffractés en fonction de l'angle 2θ .

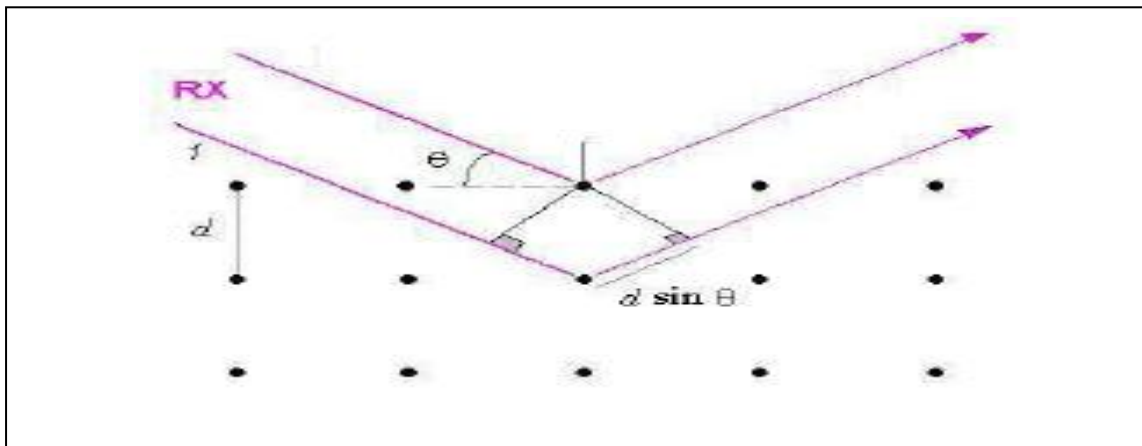


Figure 11: Principe de la diffraction des rayons X.

❖ *Appareillage*

Les différents matériaux adsorbants qui ont fait l'objet de cette présente étude ont été broyés afin d'obtenir une granulométrie homogène. Les poudres ont été compactées sur une lame de verre afin d'acquérir une surface plane.

Les enregistrements des diffractogrammes ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre (RigakuminiFlex 600) existant à la faculté des sciences université de Tlemcen, muni d'une anticathode en cuivre, utilisant une radiation monochromatique $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, sous une tension de 45 kV, une intensité de 30 MA et piloté par un ordinateur pour le stockage et le traitement des données. Les données ont été recueillies entre 2° et 70° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 1s afin de mesurer l'espacement $d(001)$ de la bentonite de sodique avant et après modification par le polymère. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique produit par le tube qui sont envoyés sur l'échantillon. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, produisant un signal qui est collecté par le détecteur, et présenté sous forme d'un diffractogramme présentant des pics à des angles spécifiques de diffraction.

La position des pics présentent l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intracristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.



Figure 12: Appareil de la diffraction des rayons X.

IX. Mesure de la surface spécifique (BET)

La détermination de la Surface Spécifique appelée aussi Aire Massique est primordial dans la caractérisation des poudres ou des solides, sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon. Elle présente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules.

❖ Principe

Ce type d'analyse se base sur l'adsorption d'un gaz à la surface d'un solide, illustré par l'isotherme d'adsorption et/ou de désorption. La force de la théorie BET est de permettre d'envisager le nombre de molécules nécessaires à la formation d'une monocouche sans que celle-ci soit véritablement remplie, ce qui est le cas où des multicouches se débute à se former avant que la monocouche ne soit complète.

❖ *Classement des pores*

La technique sert à accéder à des données qualitatives et quantitatives sur la porosité d'un échantillon, le classement des pores se fait selon des critères de forme et de taille. Les pores dont la dimension est supérieure à 50 nm sont qualifiés de macropores, les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores. La famille intermédiaire regroupe les mésopores. La forme de l'isotherme d'adsorption donne une information sur la taille des pores, la classification proposée par Brunauer et coll., [1] sont regroupées dans la figure 13.

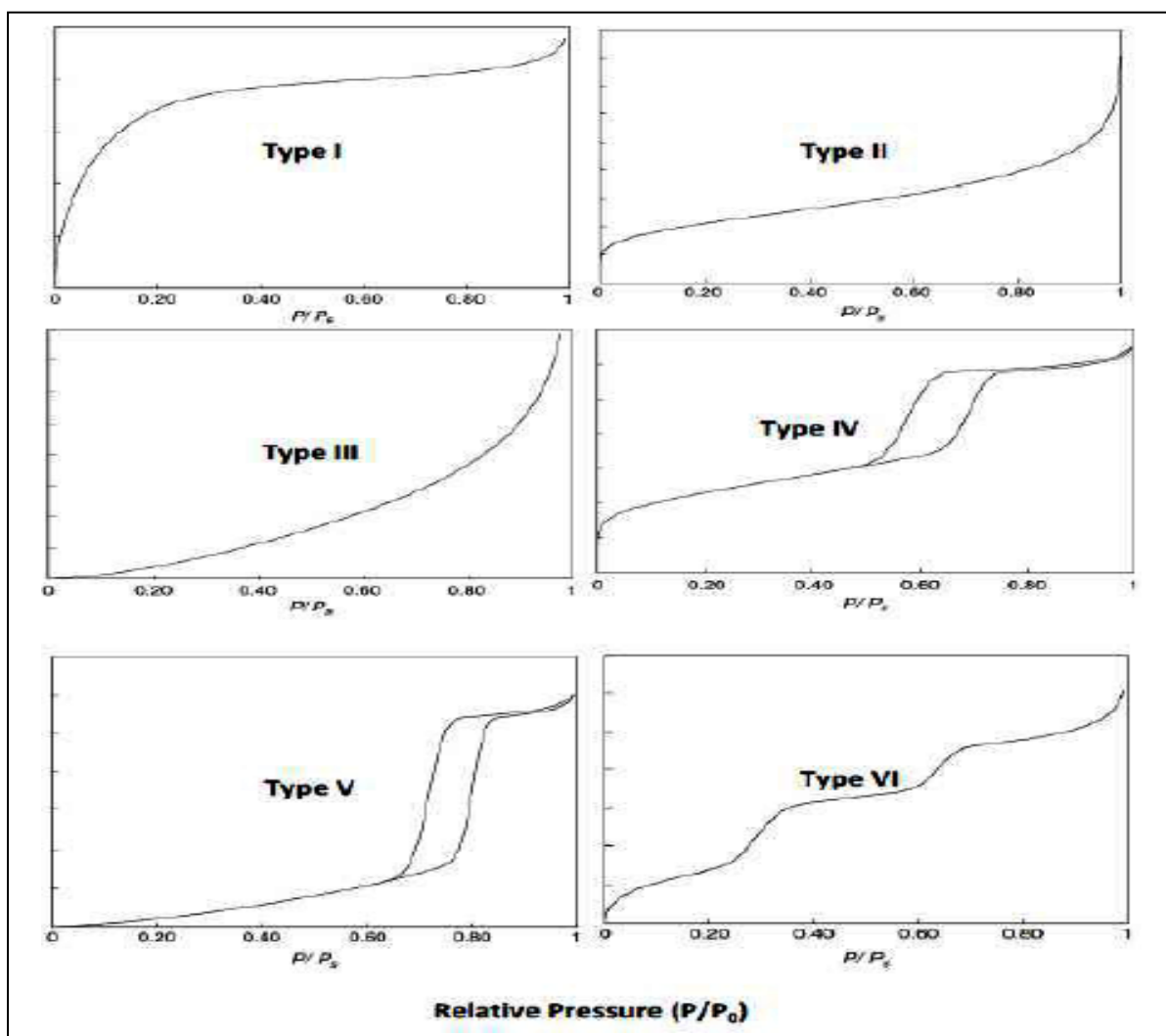


Figure 13: Classes d'isotherme [1].

Cette classification regroupe six familles d'isothermes:

Type I: Noté aussi isotherme de Langmuir, il est obtenu lorsqu'une grande quantité de gaz est adsorbée à faibles pressions, il indique le caractère microporeux de l'échantillon analysé.

Type **II**: Caractérise tout solide non poreux ou macroporeux, il indique une adsorption monocouche puis multicouche.

Type **III** : Typique de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe, il indique une faible interaction entre adsorbant-adsorbât.

Type **IV**: Indique l'existence du phénomène de condensation capillaire dans les mésopores.

Type **V**: Regroupe les propriétés de l'isotherme de type III et la présence de mésopores.

Type **VI** : Ce type a été détecté dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes dont lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

Les boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption ont été corrélées par l'allure présentée dans la figure 14.

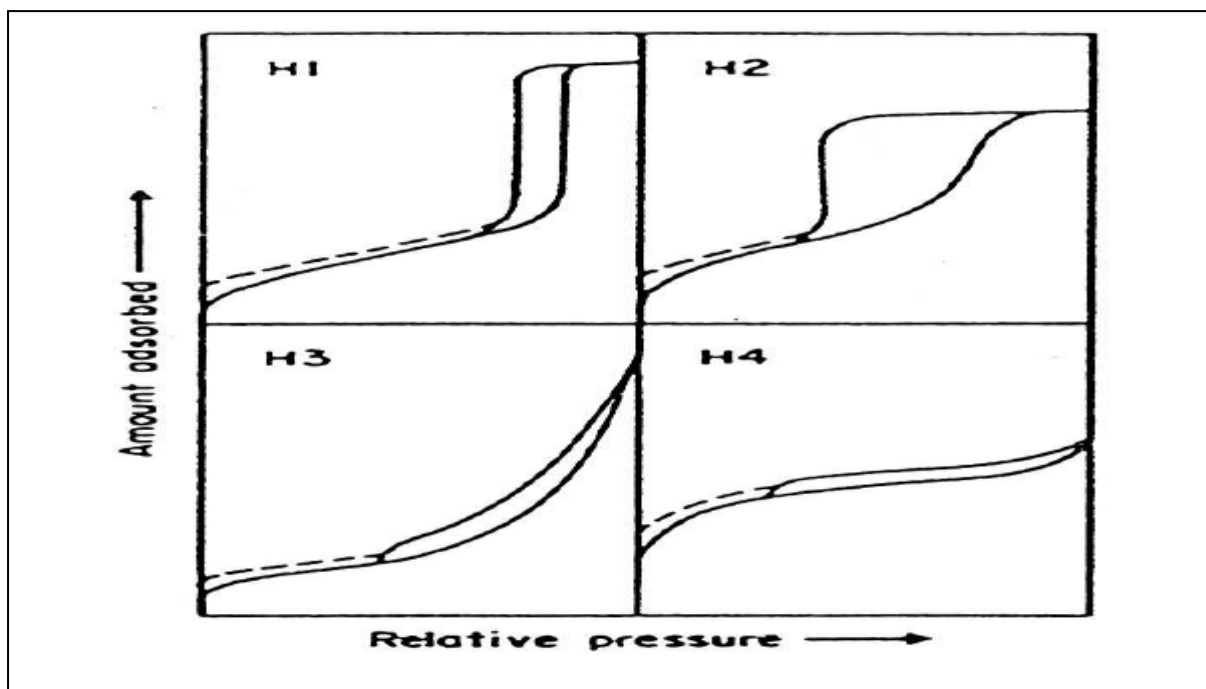


Figure 14: Classification des différentes boucles d'hystérésis formées par les isothermes d'adsorption et de désorption [2].

La boucle d'hystérésis H1 montre des branches d'adsorption et de désorption qui sont parallèles et même verticales ce qui indique une distribution très étroite des mésopores, dans certains cas, des pores cylindriques, voir de forme très homogène.

La boucle d'hystérésis H2 distingue les matériaux possédant des mésopores en intercommunication.

Les boucles d'hystérésis H3 manifestent les isothermes de type II qui ne présente aucun palier de saturation, elle est observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats.

La boucle d'hystérésis H4 fait remarquer les adsorbants possédant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide dont lesquels une condensation capillaire peut se produire.

➤ *Distribution de la taille des pores*

La distribution de la taille des mésopores se fait par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, elle est souvent appelée méthode BJH [3]. Elle se base sur les hypothèses suivantes:

La texture des pores est constituée par de mésopores d'une géométrie définie. L'adsorption se fait sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane. La méthode B.E.T. ne s'applique que dans le cas de mésopores, mais ce modèle est maintenant utilisé pour tous les matériaux.

❖ *Appareillage*

L'échantillon a été introduit dans la cellule de mesure et il est mis dans la partie «A», dont il a subi un dégazage sous vide à 150 °C, durant deux heures et trente minutes.

Ensuite, la cellule a été placée dans la partie «B» afin d'effectuer les mesures, le moment où le dewar est rempli par l'azote liquide (-70 °C). Après la mise sous vide du système, le dewar monte automatiquement pour couvrir toute la cellule contenant l'échantillon, l'analyse est lancée. La mesure a été obtenue en laissant pénétrer dans le tube d'analyse, où se trouve l'échantillon maintenu à température constante, un volume connu de gaz.

Une fois l'équilibre atteint, une jauge Pirani mesure la pression d'équilibre dans le tube. Afin de faciliter la comparaison entre plusieurs isothermes, cette pression est exprimée en pression relative P/P_0 où P_0 est la pression de vapeur saturante du gaz.

Les analyses de la bentonite sodique et du composite poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique ont été effectuées sur un appareil disponible au laboratoire catalyse, Quantachrome NOVA 1000e, , dont plusieurs résultats tels que la taille des pores, volume poreux peuvent être déduite en utilisant différentes méthodes telles que BJH.



Figure 15: Appareil analyse BET.

IX. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique notée ATG sert à mesurer la variation de masse que subit un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température. Afin d'effectuer ce type d'analyse des dispositifs, appelés thermobalances, enregistrent les variations de poids en fonction du temps à température constante, ou bien en fonction d'une élévation graduelle de la température.

❖ Principe

Le principe de l'analyse ATG consiste à chauffer dans une enceinte de température programmée l'échantillon à analyser et un autre témoin. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de

transformation, l'écart de température est faible et régulier ceci présente la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle est enregistrée sous la forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

❖ *Appareillage*

Les analyses ATG de la bentonite sodique, poly(N-vinylpyrrolidone) et poly(N-vinylpyrrolidone)-bentonite sodique ont été effectuées avec l'appareil disponible au laboratoire LAMBE paris, le TGA Q50V6.7. Build203 instrument, 10°C/min between 20 °C to 800 °C.

X. Conclusion

Dans cette partie les différentes techniques qui ont été utilisés afin de caractériser les matériaux adsorbants ont été présentées.

Références

- [1] Condon, J. B., in Chapter 2 - Measuring the Physisorption Isotherm, Journal Elsevier Science, Amsterdam, , pp: 29-53. (2006)
- [2] De Boer, J., Everett, D., Stone, F., Butterworths, London, 10, pp: 68., (1958).
- [3] Joyner, L. G., Barrett, E. P., Skold, R., Journal of the American Chemical Society, pp:3155-3158., (1951).

Résumé: Les principaux objectifs de cette étude sont la synthèse du poly(N-vinylpyrrolidone), la préparation du composite à base de PVP et de la bentonite de Maghnia et l'évaluation de son pouvoir adsorbant vis-à-vis des métaux: cuivre, fer, zinc, cadmium, nickel, plomb et le chrome en solution aqueuse. Différents paramètres influençant sur la capacité d'adsorption ont également été examinés. L'analyse par DRX a montré l'obtention d'un composite intercalé, son application dans l'élimination des métaux a prouvé une amélioration de la quantité retenue par rapport à celle prouvée par la bentonite sodique seule. L'intercalation du polymère a montré une cinétique d'adsorption très rapide pour les métaux avec des temps d'équilibre qui ne dépasse pas les 40 min et des taux d'élimination qui varient entre 26,97 à 93,4 %. Une cinétique de sorption de deuxième ordre est mise en évidence pour la plupart des métaux étudiés. Le modèle de Langmuir s'avère le plus adapté pour la modélisation des résultats expérimentaux de l'adsorption du cuivre, fer et zinc. L'étude thermodynamique de rétention de ces trois métaux montre que le processus est spontané à température ambiante. Les adsorbants ont prouvé leurs efficacités à la décontamination des effluents industriels et les eaux de robinets chargées en métaux lourds.

Mots-clés: sorption, métaux, polyvinylpyrrolidone, bentonite de Maghnia

Abstract: The main objectives of this study are the synthesis of poly(N-vinylpyrrolidone), the preparation of the composite based on PVP-bentonite and the evaluation of its adsorbent capacity of metals: Copper, Iron, Zinc, Cadmium, Nickel, lead and chromium in aqueous solution. Various parameters influencing the adsorption phenomenon as well as the influence of the nature of the adsorbent and the effect of the immobilization of the poly(N-vinylpyrrolidone) in bentonite on the adsorption capacity were also examined. XRD analysis has shown that an intercalated composite is obtained, and its application in the removal of metals has shown an improvement in the amount retained compared to that proven by bentonite alone. The intercalation of the polymer showed a very fast adsorption kinetics for the metals with equilibrium times that do not exceed 45 min and elimination rates which vary between 26.97 to 93.4%. Second-order sorption kinetics are evident for most of the metals studied. The Langmuir model is the most suitable for modeling the experimental results of the adsorption of copper, iron and zinc. The thermodynamic study of the retention of these last three metals is carried out and shows that the process is spontaneous at ambient temperature. Our adsorbents proved an effective in the decontamination of industrial effluents and drinking water loaded with heavy metals.

Keywords: sorption, metal, polyvinylpyrrolidone, Maghnia bentonite, effective.

ملخص: من بين الاهداف الاساسية التي ترمي اليها الدراسة الحالية هي تحضير البوليفينيل بيروليدون و تحضير مركب جديد يتكون من البوليفينيل بيروليدون والبتونيت وكذلك الي دراسة امتصاص المعادن كالحديد الزنك الكاديوم النيكل الكروم والرصاص الموجودة في المحاليل المائية وهذا عن طريق دراسة مختلف العوامل التي يمكن ان تؤثر علي كمية المعادن الممتصة. بينت نتائج هذه الدراسة ان البوليفينيل بيروليدون يتواجد وسط البنتونيت. من جهة اخري بينت الدراسة ان نسبة امتصاص المعادن عن طريق المركب اكبر من نسبة امتصاص المعادن عن طريق البنتونيت. ان تواجد البوليفينيل بيروليدون في البنتونيت له تاثير اجابي وفعال في الامتصاص. ان الزمن الازم لاستخلاص هاته الملوثات لم يتجاوز 45دقيقة في حين ان نسبة الامتصاص تراوحت ما بين 26.97% و 93.4%. بينت الدراسة الزمنية لامتصاص من الدرجة الثانية وان تغير درجة الحرارة يؤثر علي نسبة الامتصاص. أثبتت الممتزات فعاليتها في إزالة التلوث من النفايات الصناعية السائلة ومياه الشرب المحملة بالمعادن الثقيلة. **الكلمات المفتاحية:**المعادن. البوليفينيل بيروليدون. الامتصاص. البنتونيت. فعالية.