



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Matériaux Polymères et Environnement*

Par :

Mr HOCINE Tayeb

Sur le thème

Etude sur un pilote de la floculation de nouveaux floculants Acrylamide-4-Vinylpyridine pour la fixation des métaux lourds et des micropolluants

Soutenue publiquement le 23/06/2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr ABDERRAHIM Omar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr MANSRI Ali	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur
Mr BENHABIB Karim	Maître de conférences A	Université de Jules Verne	Co-directeur
Mr GUEMRA Kaddour	Professeur	Université de Sidi Bel Abbas	Examineur
Mr BENDRAOUA Abdelaziz	Professeur	Université d'Oran USTO MB	Examineur
Mr BOURAS Brahim	Maître de conférences A	Université de Tlemcen	Examineur

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

A mes parents

A mes frères et mes sœurs

A mes chers neveux et nièces

A mon Professeur MANSRI Ali

A tous mes amis et mes collègues le long de mes études

Remerciements

Mes remerciements vont en premier lieu à Dieu le tout puissant qui m'a donné le courage, la force et la santé pour réaliser ce travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) de la Faculté des Sciences à l'Université de Tlemcen, sous la direction de Monsieur le Professeur Ali MANSRI. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordé, pour m'avoir proposé ce thème de recherche et avoir suivi sa réalisation avec compétence, et pour les encouragements et les conseils qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

Ce travail est codirigé par Monsieur Karim BENHABIB Maître de Conférences HDR à l'Université de Picardie Jules-Verne France. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a accordé. Pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, sa patience et diligence.

Mes vifs remerciements et ma reconnaissance vont à Monsieur Brahim BOURAS Maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, pour son assistance permanente, son aide à l'analyse RMN et GPC, sa disponibilité et son accompagnement dans la réalisation de ce travail dans toutes ses étapes,

Je suis très reconnaissant aux membres de l'équipe de formation de LAEPO, Messieurs : Pr. A. MANSRI, Pr. L. TENNOUGA, Dr. B. BOURAS, Dr. K.I. BENABADJI, Pr. K. MEDJAHED, Pr A. BENMOUSSAT, Dr. F.H. DERGAL, Mme Dr A. MANSRI. pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.

Mes remerciements vont également au gouvernement Algérien pour le financement de mon séjour en France ainsi que tout le staff de consulat général d'Algérie à Lille. Pour la qualité de leur accueil.

Une partie de ce travail a été réalisée au sein de laboratoire EPROAD 4669 à l'université de Picardie Jules-Verne, sous la direction de Mr le Professeur Mhand HIFI. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance. Je remercie également : Mr Karim BENHABIB pour le temps consacré à m'accompagner durant mon séjour à son laboratoire, Mme Rose-Marie DHEILLY pour son aide à l'analyse des matériaux par MEB, Mr Xavier PIERENS pour son aide à l'analyse SAA et CPG, mes remerciements vont également à Mr Vietdung NGUYEN, Mme Christine PELEGRIS et Mme Adeline Gouilleux pour leurs aides, leur soutien moral et pour leurs encouragements.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur ABDERRAHIM Omar, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail. Mes vifs remerciements s'adressent à Messieurs : GUEMRA Kaddour, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes, Monsieur BENDRAOUA Abdelaziz Professeur à l'Université des Sciences et Technologies d'Oran (U.S.T.O), et BOURAS Brahim Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en jugeant ce travail

Mes remerciements vont également à tous mes collègues chercheurs du LAEPO, qui m'ont soutenu moralement le long de ce travail et particulièrement à Ahmed, Fayçal, Zaki, Nousseiba, Khedidja, Hanane, Wassila (1), Wassila (2), Souhila, Anissa, Nassima, à notre ingénieur Souhila, ... qui ont su créer une ambiance chaleureuse de camaraderie et de travail qui restera un souvenir que je conserve de cette période.

Un grand merci pour ma mère, mon père, mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements et leur soutien.

Enfin, je ne pourrais terminer sans remercier tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'ils soient assurés de ma profonde amitié.

Bref, un grand merci à tous

HOCINE Tayeb

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>Références bibliographiques</i>	4

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>CHAPITRE 1 : COPOLYMERES A BASE D'ACRYLAMIDE ET DE LA 4-VINYLPYRIDINE</i>	
<i>I.1.1 Généralités sur les polyacrylamides (PAM)(s)</i>	5
<i>I.1.1.1 Polymérisation de l'acrylamide (AM)</i>	5
<i>I.1.2 Généralités sur les poly4-vinylpyridines (P4VP)(s)</i>	6
<i>I.1.2.1 Polymérisation de la 4-vinylpyridine (4VP)</i>	6
<i>I.1.3 Copolymérisation des monomères acrylamides et 4-vinylpyridines</i>	7
<i>I.1.4 Technique de copolymérisation adiabatique</i>	10
<i>I.1.4.1 Polymérisation par la technique adiabatique</i>	10
<i>I.1.4.2 Le réacteur adiabatique</i>	11
<i>Références bibliographiques</i>	13

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR LES ARGILES

<i>Introduction</i>	15
<i>I.2.1 Structure et classification des argiles</i>	15
<i>I.2.1.1 Structure cristalline des argiles</i>	15
<i>I.2.1.2 Classification cristalline des argiles</i>	16
<i>I.2.2 Les bentonites</i>	17
<i>I.2.2.1 Les origines de la bentonite</i>	17
<i>I.2.2.2 structure et composition de la bentonite</i>	17
<i>I.2.2.3 Les propriétés de la bentonite</i>	19
<i>Références bibliographiques</i>	22

<i>CHAPITRE 3 : GENERALITES SUR LA TECHNIQUE COAGULATION-FLOCCULATION</i>	
<i>I.3.1 Définition de la technique Coagulation-Floculation</i>	23
<i>I.3.2 Stabilité des suspensions colloïdales</i>	24
<i>I.3.2.1 Théorie de la double couche</i>	24
<i>I.3.2.2 Forces d'attraction- répulsion</i>	24
<i>I.3.3 Etape de la coagulation</i>	25
<i>I.3.4 Etape de la floculation</i>	26
<i>I.3.5 Flocculants à base des polymères</i>	27
<i>I.3.6 Comparaison entre la floculation avec les polymères et avec les sels de métaux</i>	28
<i>Références bibliographiques</i>	29

<i>CHAPITRE 4 : POLLUTION DES EAUX, POLLUANTS ORGANIQUES ET METAUX</i>	
<i>Introduction</i>	30

I.4.1 Les colorants.....	30
I.4.1.1 Généralité sur les colorants	30
I.4.1.2 Classification des colorants	31
I.4.1.3 Le Bleu de méthylène (BM).....	31
I.4.1.4 Procédés d'élimination des colorants textiles	33
I.4.2 Les métaux lourds.....	34
I.4.2.1 définition des métaux lourds	34
I.4.2.2 toxicité des métaux lourds.....	34
I.4.2.3 Métal étudié (le Plomb)	35
Références bibliographiques.....	37

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Spectroscopie Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	39
II.2 Spectrophotométrie Ultra -Violet –Visible (UV).....	40
II.3 Viscosimétrie	41
II.4 Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier(FTIR)	43
II.5 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).....	45
II.6 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	48
II.7 La réfractométrie des rayons X (XRF).....	50
II.8 Potentiométrie	50
II.9 Conductimétrie	51
II.10 Analyse thermogravimétrique (ATG).....	53
II.11 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	54
II.12 Turbidimétrie	56
II.13 Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA)	56
II.14 Coagulation-Floculation sur Jar-Test	57
II.15 Pilote Semi-industriel de la coagulation-floculation	58
Références bibliographiques.....	60

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DES COPOLYMERES POLY(ACRYLAMIDE-CO- (4VINYLPIRIDINE)) ET LEUR CARACTERISATION

Introduction.....	62
III.1.1 Copolymérisation adiabatique.....	62
III.1.1.1 Produits et matériels utilisés	62
III.1.1.2 Mode opératoire.....	63
III.1.1.3 Résultats de synthèse.....	64
III.1.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-VISIBLE.....	64
III.1.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique (RMN).....	67
III.1.3.1 Dosage des comonomères AM et 4VP par RMN 1H.....	69
III.1.4 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IRTF).....	70
III.1.5 Détermination de taux d'hydrolyse des copolymères	71

III.1.5.1 Mode opératoire.....	71
III.1.5.2 Calcul de taux d'hydrolyse.....	72
III.1.6 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères	73
III.1.6.1 Mode opératoire.....	74
III.1.6.2 Résultats et discussions	74
III.1.7 Conclusion	77
Références bibliographiques.....	78

CHAPITRE 2 : MODIFICATION CHIMIQUE DES POLY(ACRYLAMIDE-CO-(4VINYLPYRIDINE)) PAR QUATERNISATION

Introduction.....	80
III.2.1 Synthèse des copolymères quaternisés	80
III.2.1.1 Mode opératoire.....	80
III.2.2 caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge.....	81
III.2.3 caractérisation par spectroscopie RMN.....	82
III.2.4 caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG).....	84
III.2.5 Détermination de taux de quaternisation des copolymères.....	85
III.2.5.1 Dosage conductimétrique.....	85
III.2.5.2 spectroscopie UV-Visible.....	86
III.2.6 Conclusion	88
Références bibliographiques.....	89

CHAPITRE 3 : APLICATION A L'ELIMINATION DE LA TURBIDITE DES SUSPENSION DE BENTONITE PAR FLOCCULATION

Introduction.....	90
III.3.1 Caractérisation de bentonite utilisée	90
III.3.1.1 Fluorescence X (XRF).....	90
III.3.1.2 Diffraction des Rayons-X (DRX).....	91
III.3.1.3 Détermination de point isoélectrique de bentonite	92
III.3.2 Etude de la décantation naturelle des suspensions de bentonite.....	93
III.3.3 Optimisation de la coagulation-floculation sur Jar-Test.....	95
III.3.3.1 Mode opératoire.....	95
III.3.3.2 Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation	96
III.3.3.3 Effet de la vitesse et du temps d'agitation.....	97
III.3.3.4 Effet de la concentration initiale en bentonite sur la coagulation-floculation	99
III.3.3.5 Effet de pH de la solution de flocculant sur la coagulation-floculation.....	101
III.3.4 Coagulation-Floculation des suspensions de bentonite sur Pilot Semi-Industriel.....	102
III.3.5 Approche du mécanisme de la coagulation-floculation.....	103
III.3.5.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	104
III.3.6 Conclusion	110
Références bibliographiques.....	111

**CHAPITRE 4 : COUPLAGE ADSORPTION-COAGULATION-FLOCCULATION POUR
L'ELIMINATION DE BLEU DE METHYLENE (BM)**

<i>Introduction</i>	112
<i>III.4.1 Spectroscopie UV-VISIBLE</i>	112
<i>III.4.1.1 Etalonnage des solutions de colorant (BM)</i>	112
<i>III.4.1.2 Effet de pH sur l'absorbance de (BM) en UV-Visible</i>	113
<i>III.4.2 Etude de l'adsorption du BM sur la bentonite</i>	114
<i>III.4.2.1 Etude de la cinétique l'adsorption du BM sur la bentonite</i>	114
<i>III.4.2.2 Effet de la concentration d'adsorbant</i>	115
<i>III.4.3 Couplage : adsorption-Coagulation-flocculation de solution de BM</i>	116
<i>III.4.4 Conclusion</i>	118
<i>Références bibliographiques</i>	119

**CHAPITRE 5 : COUPLAGE ADSORPTION-COAGULATION-FLOCCULATION POUR
L'ELIMINATION DE PLOMB (Pb)**

<i>Introduction</i>	120
<i>III.5.1 Etalonnage des solutions de Pb par SAA</i>	120
<i>III.5.2 Préparation des solutions de Pb</i>	121
<i>III.5.3 Adsorption de Plomb (Pb) par la bentonite</i>	122
<i>III.5.3.1 Cinétique d'adsorption de Pb par la bentonite</i>	122
<i>III.5.3.2 Effet de la quantité de bentonite sur l'adsorption de Pb</i>	123
<i>III.5.4 Elimination de Plomb (Pb) par le bentonite/polymère</i>	124
<i>III.5.4.1 Effet de la concentration de Flocculant [poly(AM-4VP)0,5%]</i>	125
<i>III.5.4.2 Effet de la cinétique de décantation</i>	126
<i>III.5.5 Conclusion</i>	127
<i>Références bibliographiques</i>	128
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	129
<i>ANNEXES</i>	131

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1.1 : Polymérisation de l'acrylamide	5
Figure I.1.2 : Polymérisation de 4-Vinylpyridine	7
Figure I.1.3 : Structure des copolymères préparés par Damas et al.....	9
Figure I.1.4 : schéma d'un réacteur adiabatique	12
Figure I.2.1 : schéma d'un feuillet de phyllosilicates 2:1.....	16
Figure I.2.2 : La structure d'une montmorillonite	18
Figure I.2.3 : Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	19
Figure I.3.1 : nature et taille des particules colloïdales dans l'environnement	23
Figure I.3.2 : Potentiel électrique de particules colloïdales	24
Figure I.3.3 : Effet de la distance (d) sur la force de répulsion électrostatique (E_R), la force d'attraction (E_A) et l'énergie résultante (E)	25

Figure I.3.4 : Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère	26
Figure I.3.5 : Comparaison entre la floculation par les sels métalliques et les polymères....	28
Figure I.4.1 : Structure chimique de bleu de méthylène	32
Figure I.4.2 : Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb).....	35
Figure I.4.3 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH.....	36

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque	42
Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde.....	43
Figure II.3 : Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions.....	44
Figure II.4 : spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR)	45
Figure II.5 : Représentation de la colonne de CES	46
Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un appareil CES.....	48
Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	49
Figure II.8 : Appareil XRF de type Thermo scientifique Niton XL3t	50
Figure II.9 : pH-mètre type HANNA	51
Figure II.10 : schéma d'une cellule électrolytique	52
Figure II.11 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG	53
Figure II.12 : Dispositif d'un appareil utilisé dans l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	54
Figure II.13 : Flux de chaleur en fonction de la température de chauffage.....	55
Figure II.14 : Thermogramme DSC théorique pour un polymère semi-cristallin.....	56
Figure II.15 : spectromètre d'absorption atomique de type PekinElmer AAnalyst 400	57
Figure II.16 : Jar-test utilisé pour la coagulation-floculation-décantation.	58
Figure II.17 : Pilote semi-industriel de coagulation-floculation-décantation.	59

PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III.1.1 : Synthèse de poly(AM-co-4VP) par voie radicalaire.....	63
Figure III.1.2 : Spectre UV-VISIBLE de poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans l'eau à différentes concentrations.....	65
Figure III.1.3 : Spectres UV-VISIBLE des copolymères dans l'eau, Concentration 10 ⁻⁴ g/ml (a): poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) (b): poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)	65
Figure III.1.4 : Spectre RMN 1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) dans D2O/DCl.....	67
Figure III.1.5 : Spectre RMN 1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans D2O.....	68
Figure III.1.6 : Spectre IRTF du poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)	70
Figure III.1.7 : Dosage conductimétrique des solutions des copolymères par HCl 10 ⁻² M à 25°C	72
Figure III.1.8 : Variation de la viscosité réduite des copolymères en fonction de leurs concentrations en absence et en présence du sel NaCl à 22°C	75
Figure III.2.1 : Copolymères préparés par quaternisation de poly(AM-co-4VP).....	81
Figure III.2.2 : Spectre IRTF de poly(AM-co-4VP)	82
Figure III.2.3 : Spectres RMN 1H des copolymères.....	83
Figure III.2.4 : Thermogrammes ATG des copolymères	85

Figure III.2.5 : Titrage conductimétrique de la solution de poly(AM-co-4VP(50/50)C8).....	86
Figure III.2.6 : Spectres UV-Visibles des copolymères dans l'eau bidistillée, C= 10 ⁻⁴	91
Figure III.3.1 : Diffractogramme DRX de la bentonite	92
Figure III.3.2 : Détermination du point isoélectrique (pH _{iso}) de la bentonite.....	93
Figure III.3.3 : Décantation naturelle des suspensions de bentonites en fonction de la concentration initiale et le pH	94
Figure III.3.4 : l'élimination de la turbidité de bentonite (C _{Bentonite} =100 mg/L, TU _i =23NTU) en fonction de la C _{floculant} à différents temps de décantation	96
Figure III.3.5 : Eau traitée par coagulation-floculation en utilisant le poly(AM-4VP).....	97
Figure III.3.6 : l'élimination de la turbidité de bentonite en fonction de la vitesse d'agitation	98
Figure III.3.7 : l'élimination de la turbidité de bentonite en fonction du temps d'agitation à la C _{optimale}	98
Figure III.3.8 : floculation de bentonite en fonction de la concentration de AM-VP-0,1%-C8	99
Figure III.3.9 : floculation de bentonite en fonction de la concentration de AM-VP-0,1%-CTs	100
Figure III.3.10 : Effet de pH initial de la solution de floculant sur l'efficacité de la floculation à la concentration optimale	101
Figure III.3.11 : Effet de pH sur la conformation des chaînes macromoléculaires.....	102
Figure III.3.12 : Elimination de turbidité en fonction de temps de décantation sur le pilot	103
Figure III.3.13 : Images MEB de bentonite avant la floculation à différents agrandissements	106
Figure III.3.14 : Images MEB des floccs obtenus après le traitement de bentonite par le poly(AM-4VP) à différents agrandissements	109
Figure III.4.1 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible	113
Figure III.4.2 : Spectres UV-Visible de solution de BM (10 ppm) à différents pH.....	113
Figure III.4.3 : Cinétique d'adsorption de BM en fonction de la quantité de bentonite.....	114
Figure III.4.4 : Efficacité d'élimination de BM en fonction de C Bentonite	115
Figure III.4.5 : Solutions de BM traitées par adsorption sur bentonite.....	116
Figure III.4.6 : Résultats de traitement de BM par couplage adsorption/floculation.....	117
Figure III.4.7 : Résultats de traitement de BM par adsorption/floculation sur jar-test.....	118
Figure III.5.1 : Courbe de calibration de Pb par SAA.....	121
Figure III.5.2 : Cinétique d'adsorption de Pb ²⁺ sur la bentonite.....	122
Figure III.5.3 : efficacité d'élimination de Pb en fonction de la concentration d'adsorbant	123
Figure III.5.4 : Effet de pH de la solution sur l'efficacité d'adsorption de Pb.....	124
Figure III.5.5 : Effet de la concentration de [poly(AM-4VP)0,5%] et la cinétique de décantation sur l'efficacité d'élimination de Pb	125
Figure III.5.6 : Turbidité résiduelle en fonction de [poly(AM-4VP)0,5%] à différents temps	126

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Tableau I.1.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acrylamide.....</i>	<i>5</i>
<i>Tableau I.2.1 : Capacité d'échange cationique de quelques minéraux</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I.2.2 : La surface spécifique de quelques minéraux</i>	<i>20</i>
<i>Tableau I.4.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes</i>	<i>30</i>
<i>Tableau I.4.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène</i>	<i>32</i>
<i>Tableau I.4.3 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur</i>	<i>34</i>

PARTIE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

<i>Tableau III.1.1 : Synthèse de poly(AM-co-4VP) par voie radicalaire</i>	<i>64</i>
<i>Tableau III.1.2 : Résultats de calcul de pourcentage des monomères par UV-VISIBLE.....</i>	<i>66</i>
<i>Tableau III.1.3 : Signaux RMN 1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) dans D2O/DCl</i>	<i>69</i>
<i>Tableau III.1.4 : Résultats de calcul de pourcentage des monomères par RMN 1H</i>	<i>70</i>
<i>Tableau III.1.5 : Résultats de calcul de taux d'hydrolyse par conductimétrie.....</i>	<i>73</i>
<i>Tableau III.1.6 : Résultats d'étude viscosimétrique des solutions de copolymères</i>	<i>76</i>
<i>Tableau III.2.1 : Attribution des bandes caractéristiques de poly(AM-co-4VP(40/60))CTs .</i>	<i>82</i>
<i>Tableau III.2.2 : Taux de quaternisation des différents copolymères préparés</i>	<i>88</i>
<i>Tableau III.3.1 : Analyse par Fluorescence X de la bentonite</i>	<i>91</i>
<i>Tableau III.3.2 : Analyse de la bentonite par Diffraction des Rayons- X</i>	<i>92</i>
<i>Tableau III.3.3 : Flocculation de la suspension de bentonite par les différents flocculants</i>	<i>97</i>
<i>Tableau III.3.4 : Résultats de la Flocculation des suspensions de bentonite.....</i>	<i>101</i>
<i>Tableau III.4.1 : Résultats d'élimination de BM par adsorption et adsorption/flocculation. </i>	<i>118</i>
<i>Tableau III.5.1 : Résultats d'élimination de Pb par le système bentonite/polymère.....</i>	<i>127</i>

LISTE DES SYMBOLES

VP	: Vinylpyridine
4VP	: 4-Vinylpyridine
AM	: Acrylamide
Poly(AM-4VP)	: Poly(acrylamide-co-4Vinylpyridine)
C _x	: Concentration de recouvrement
AIBN	: 2,2'-azo-bis-isobutyronitrile
APS	: Persulfate d'ammonium
DMF	: Diméthyl formamide

POE : poly(oxyde d'éthylène)

Q : Flux de chaleur

CEC : capacité d'échange cationique

V_{eq} : Volume équivalent

V_w : Masse moyenne en poids

V_n : Masse moyenne en nombre

V_v : Masse moyenne viscosimétrique

pH_{iso} : pH isoélectrique

ppm : partie par million

NTU : unité de turbidité nuphléométrique

TU : Turbidité

rpm : tour/minute

FO4910 : Flocculant Commercial cationique

PEL : Polyélectrolyte

BM : Le bleu de méthylène

Pb : Le Plomb

Abs : Absorbance

INTRODUCTION GENERALE

A la fin de XX^{ème} siècle, 1,1 milliards de personnes soit 16,6% de la population mondiale n'avaient pas l'accès à l'eau potable [1]. Les besoins en eau potable est en augmentation régulière à cause l'accroissement démographique et l'industrialisation dont de nombreux pays émergents. Souvent réputée être liée au tiers monde, la problématique de l'eau potable s'est généralisée au point que les pays développés commencent à ne plus négliger la préservation de cette ressource naturelle. Le principal problème de l'accès à l'eau potable est dû à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des ressources en eau par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains [2].

Parmi les activités qui polluent, on peut citer l'activité industrielle qui est responsable de la majorité de la pollution dans ses différentes formes. Il ya aussi l'utilisation intensive des engrais qui contiennent des métaux lourds et aussi l'utilisation des pesticides et insecticides. On peut citer aussi les rejets des médicaments par les services de soins ou par les foyers. Ajoutant à toutes ces pollutions, celle générée par la nature à savoir les volcans, les tremblements des terres, les tsunamis et les incendies de forêts.

La coagulation-floculation est considérée comme le processus le plus important dans le traitement des eaux. Il peut être utilisé comme un pré-traitement, post-traitement ou traitement principal [3]. Dans ce procédé, l'utilisation de coagulants et floculants chimiques consiste à combiner des particules insolubles (comme par exemple de la bentonite et/ou de la matière organique dissoute) en grands agrégats. Il a été prouvé que les mélanges résultants améliorent l'élimination des différents produits chimiques lors des étapes subséquentes de sédimentation, de flottaison ou de filtration.

Le procédé de coagulation-floculation dépend fortement de la nature des charges dans le milieu à traiter. En milieu aqueux neutre, ces charges sont portées par des particules inorganiques. Pour déstabiliser le système, des coagulants inorganiques, tels que l'alun, le poly(chlorure d'aluminium), le chlorure ferrique, le sulfate ferreux et le chlorure de magnésium sont utilisés depuis des décennies [4]. Toutefois, en raison de leur impact négatif sur la santé humaine et sur l'environnement, certains de ces coagulants ont fait l'objet de travaux scientifiques intensifs afin d'en atténuer les effets [5,6].

Dans cette perspective, pour minimiser les inconvénients des coagulants inorganiques, des floculants à base de polymères synthétiques ont été utilisés comme alternative pour neutraliser la charge superficielle des particules colloïdales, notamment en raison de leur décantation rapide et de la réduction de la production de boues [7]. En plus de réduire considérablement la répulsion électrique entre les particules qui s'approchent, les floculants à base des polymères sont capables de ponter les particules qui s'approchent avec les chaînes de

polymère. Pour les applications industrielles, les flocculants synthétiques hydrosolubles, principalement à base de polyacrylamide, avec des masses macromoléculaires élevées et des densités de charges différentes, sont largement utilisés en raison de leur avantage économique, de leur source de monomère stable, de leur technologie de synthèse maîtrisée, de leur excellent effet de floculation et de leur facilité d'adaptation [8].

les poly(acrylamide)(s) et leurs copolymères hydrosolubles sont devenus récemment les matériaux les plus utilisés dans de nombreux domaines tels que le traitement des eaux usées par coagulation-floculation et l'inhibition de corrosion comme ils offrent la possibilité d'être chargés [9,10]. Les voies de synthèse et de modification de poly(acrylamide) pour les doter des différentes fonctionnalités sont largement étudiées récemment [11-14]. Les polyélectrolytes cationiques, anioniques et zwitterionique à base d'acrylamide sont les polymères les plus utilisés comme coagulants/flocculants en traitement des eaux en raison de leurs masses macromoléculaires importantes et la présence des sites chargés, [15] ces deux paramètres sont les plus importants pour le procédé de la coagulation-floculation grâce au phénomène de synergie entre la neutralisation de charge et l'adsorption [16-18].

Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) grâce à son atome d'azote présente des propriétés physico-chimiques intéressantes. Le polymère est utilisé dans la rétention des métaux lourds [19], la formulation des microgels [20]. L'ionisation des groupes pyridine résultant des charges cationiques à la surface qui assurent la stabilité de dispersions de ces microgels [21].

La copolymérisation des deux monomères acrylamide et 4-vinylpyridine a un intérêt d'associer les deux fonctions polaires dans la même chaîne macromoléculaire. Les travaux qui font l'objet de cette étude consistent à : synthétiser une série des copolymères poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine)(s) par la copolymérisation adiabatique en milieu aqueux, la structure de ces copolymères dépend de plusieurs paramètres expérimentales tels que le pourcentage en amorceur, le pourcentage en eau et la quantité de chaque comonomère. Une étude bibliographique bien détaillée nous a permis d'ajuster ces paramètres dans le but d'atteindre des masses macromoléculaires importantes [21, 22]. Les propriétés physico-chimiques sont étudiées. Les copolymères obtenus sont appliqués dans le traitement des eaux polluées par la technique de coagulation-floculation dans le but d'éliminer plusieurs polluants à savoir les suspensions de bentonite [15], le bleu de méthylène et le Plomb.

Dans le cadre de cette thèse en collaboration avec le laboratoire EPROAD de l'université de Picardie Jules Verne. J'ai bénéficié d'une bourse de recherche PROFAS B+ pour 7 mois afin d'effectuer les tests de la coagulation-Floculation sur le pilote semi-industriel en utilisant les polymères synthétisés et caractérisés au laboratoire LAEPO.

Ce document sera présenté en trois grandes parties :

- ✓ La première partie comporte quatre chapitres est dédiée à une large revue de la littérature relative aux systèmes poly(acrylamide), poly(4-vinylpyridine) et leurs copolymères. Nous donnons aussi un résumé sur les matériaux argileux (bentonite), leurs caractéristiques et applications. La technique de coagulation-floculation est également décrite dans cette partie. Nous nous intéressons par les colorants industriels et les métaux lourds comme polluants rencontrés dans les eaux usées.
- ✓ Dans la deuxième partie, nous essayons de donner le principe ainsi que l'utilité des différentes techniques utilisées dans les différentes étapes du travail à savoir : la caractérisation physico-chimique des copolymères synthétisés par ^1H RMN, IRTF, ATG, DSC, UV-Visible et conductimétrie. D'autres techniques sont également citées, elles sont utilisées pour l'étude de la coagulation-floculation sur le Jar-test et le pilote semi-industriel.
- ✓ La troisième partie est consacrée pour la discussion de la synthèse des copolymères et leurs caractérisations physico-chimiques. La modification chimique de ces copolymères par quaternisation est également discutée. Les résultats de l'application des copolymères dans le traitement des eaux polluées par coagulation/floculation sont aussi rassemblés dans cette partie. Plusieurs polluants ont fait l'objet de cette étude à savoir : l'argile (bentonite), le bleu de méthylène et le Plomb.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Holt, P.K.; Bartom, G.W.; Mitchell, C.A. *Chemosphere*. **2005**, *59*, 355-367.
- [2] Khemis, *Thèse de doctorat* ; INPL, Nancy, **2005**.
- [3] Rizzo, L.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Belgiorno, V. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 648-653.
- [4] Runkana, V.; Somasundaran, P.; Kapur, P.C. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 182-191.
- [5] Divakaran, R.; Pillai, V.N.S. *Water Res.* **2001**, *35*, 3904-3908.
- [6] Renaut, F.; Sancey, B.; Badot, P.M.; Crini, G. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1337-1348.
- [7] Lee, S.H.; Shin, M.C.; Choi, S.J.; Park, I.S. *Environ. Technol.* **1998**, *19*, 431-437.
- [8] Pal, S.; Ghorai, S.; Dash, M. K.; Ghosh, S.; Udayabhanu, G. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1580-1588.
- [9] Mansri, A.; Bendraoua, A.; Benmoussa, A.; Benhabib, K. *J. Polym. Environ.* **2015**, *23*, 580-587.
- [10] Mansri, A.; Bouras, B.; Tennouga, L.; Medjehed, K. *Der. Pharm. Chem.* **2012**, *4(5)*, 1803-1811
- [11] Yian, R. *Water soluble polymer*; Chemical Industry Press, Beijing. **1988**.
- [12] Bastiat, G.; Grassl, B.; Francois, J. *Polym Int.* **2002**, *51*, 958-965
- [13] Glass, J.E. *Associative polymers in aqueous media*; ACS symposium series 765 Washington. *American Chemical Society*: Washington. **2000**.
- [14] El-Hamshary, H.; El-Garawany, M.; Assubaie, F.; Al-Eed, M. *J Polym Sci.* **2003**, *89*, 2522-2526
- [15] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J Polym Environ.* **2017**, DOI 10.1007/s10924-017-1049-7
- [16] Wan, X.F.; Li, Y.; Wang, X.; Chen, S.; Gu, X. *J Eur Polym.* **2007**, *43*, 3655-3661
- [17] Zheng, B.Q.; Qian, J.W.; Li, X.K.; Zhu, ZH. *J Appl Polym Sci.* **2007**, *103*, 1588-1592
- [18] Qian, J.W.; Xiang, X.J.; Yang, W.Y.; Wang, M.; Zheng, B.Q. *J Eur Polym.* **2004**, *40*, 1699-1704
- [19] Mansri, A.; Benabadji, K. I.; Desbrières, J.; François, J. *Desalination.*, **2009**, *245*, 95,
- [20] Q.D. Chen, S. Xinghai, H. C. Gao, *Colloids and surfaces A. phys. Chem. Eng Aspects.* **2006**, *275*, 45.
- [21] Bouras, B.; A, Mansri.; L, Tennouga.; Grassl, B. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 5839-5858
- [22] Mansri, A.; Bouras, B.; Hocine, T. *Mor. J. Chem.* **2017** *5(1)*, 25-34.

SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE

**CHAPITRE 1 : COPOLYMERES A BASE D'ACRYLAMIDE ET DE LA
4-VINYLPYRIDINE**

I.1.1 Généralités sur les polyacrylamides (PAM)(s)

Le polyacrylamide est un polymère obtenu par la polymérisation de monomère acrylamide (AM), la réaction de la polymérisation peut avoir lieu sous plusieurs conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons et en présence des initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est caractérisée par une grande exothermicité et classée comme dangereuse [1]. Les polyacrylamides obtenus dépendant des conditions opératoires de leurs synthèses, peuvent atteindre des masses macromoléculaires très élevées [2].

Le monomère acrylamide possède des caractéristiques qui confèrent au polymère PAM des propriétés très intéressante notamment par la modification chimique via : l'hydrolyse, la déshydratation, l'estérification et la condensation avec les aldéhydes sur la fonction amide, ou par la copolymérisation de monomère AM avec d'autres monomères vinyliques [3-5].

Tableau I.1.1 : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'acrylamide

Masse molaire (g/mole)	71,08
Point de fusion (°C)	84,5
Point d'ébullition (°C) à 3,33 kPa	125
Densité	1,22
Point d'éclair (°C)	138
Température de décomposition (°C)	> 175
Solubilité	Eau : 215,5 g / 100 ml à 30°C Acétone, Ethanol, Acétate d'éthyle ...

I.1.1.1 Polymérisation de l'acrylamide (AM)

La polymérisation de monomère acrylamide (Figure I.1.1) est possible par plusieurs modes, notamment en solution, en masse, en émulsion inversée, en suspension et par précipitation. La synthèse de polyacrylamide peut se réaliser par voie radicalaire ou anionique

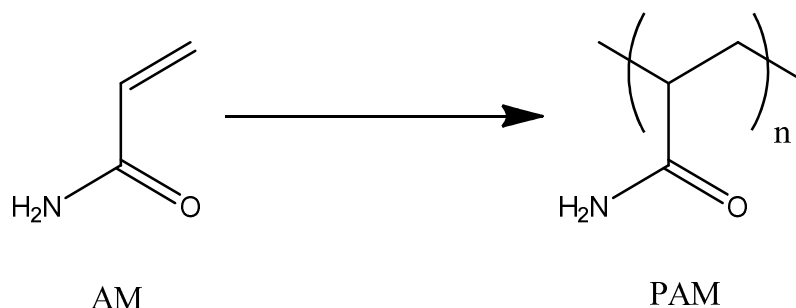


Figure I.1.1 : Polymérisation de l'acrylamide

a) Polymérisation par voie radicalaire

Cette voie de synthèse reste la plus facile à réaliser, le polyacrylamide formé est un solide amorphe de $T_g = 188\text{ °C}$, une température de transition vitreuse relativement élevée qu'est due à la présence des liaisons hydrogène inter et intra chaînes. Le polymère est totalement soluble dans l'eau et dans les solvants polaires (DMF, glycol...) et insoluble dans la plupart d'autres solvants organiques. Plusieurs types d'initiateurs peuvent être utilisés tel que les peroxydes, les persulfates et les composés azoïques [6-8].

b) Polymérisation par voie anionique

La polymérisation des monomères acrylamides par voie anionique a l'avantage de donner naissance à des polyacrylamides d'une faible polydispersité, les tailles obtenues sont bien maîtrisées. Cette voie de synthèse reste très difficile à réaliser à cause de sa cinétique, elle peut aussi conduire à des polymères totalement différents suite au réarrangement de l'espèce nucléophile en croissance.

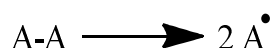
1.1.2 Généralités sur les poly(4-vinylpyridines) (P4VP)(s)

Les Poly(4-vinylpyridine)(s) (P4VP) sont des polymères de très grands intérêts grâce aux nombreuses applications auxquelles il donne lieu. La présence de l'atome d'azote et la faible basicité du noyau pyridinique rendent possible une diversité des réactions de modification du polymère notamment par alkylation et quaternisation. Les polymères à base de P4VP sont largement utilisés dans la rétention de métaux lourds tels que le cuivre et le chrome grâce à la possibilité de former des liaisons de coordinations avec les ions métalliques [9-11], dans la mise en œuvre des membranes [12].

1.1.2.1 Polymérisation de la 4-vinylpyridine (4VP)

Le monomère 4VP peut être polymérisé par la voie radicalaire ou anionique. Le monomère possède une structure et propriétés proches de celles du monomère styrène. La polymérisation cationique de 4VP est impossible à cause l'atome d'azote qui donne un caractère basique au noyau pyridinique qui de son tour désactive les amorceurs cationiques.

Les monomères vinyliques peuvent être polymérisés par voie radicalaire via une réaction en chaîne, qui nécessite un amorçage par la décomposition d'un initiateur (A-A)



L'espèce active est un radical qui attaque la double liaison (C=C) de monomère pour donner naissance à un monomère radical actif. La répétition de ce processus permet la croissance de la chaîne du polymère portant un centre actif radicalaire. Ceci est connu par

l'étape de la propagation. La fin de la polymérisation (phase de terminaison) est traduite par la disparition du centre réactif radicalaire.

Les monomères vinylpyridines (VP) se polymérisent aussi par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. La position de l'atome d'azote dans le cycle des VP a une influence sur la technique de la polymérisation par coordination. En effet, la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [13].

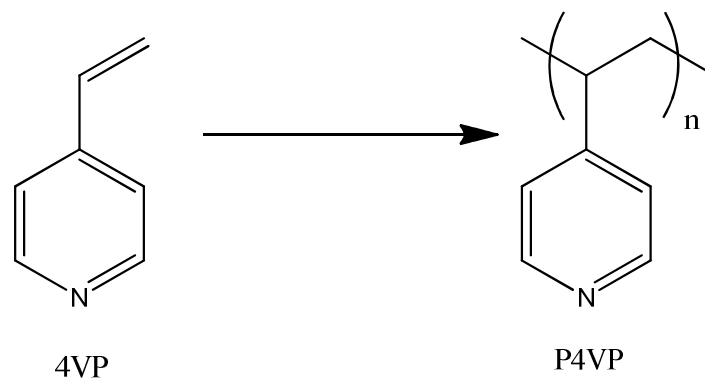


Figure I.1.2 : Polymérisation de 4-Vinylpyridine

1.1.3 Copolymérisation des monomères acrylamides et 4-vinylpyridines

L'acrylamide peut se copolymériser avec plusieurs monomères vinyliques. La copolymérisation micellaire avec le N-octadécylacrylamide, en présence de dodécyle sulfate de sodium (SDS), pour préparer les polyacrylamides associatives modifiées hydrophobes [14, 15]. Les copolymères obtenus contiennent des domaines hydrophobes, ils jouent un rôle de réticulant inter-chaines, ce qui conduit à une viscosité importante des solutions de polymère et finalement à la formation d'un gel physique. Le comportement rhéologique remarquable de ces copolymères ouvre les portes à de nombreuses applications industrielles telles que la formulation des peintures, la cosmétologie, ils sont également utilisés dans différents autres procédés industriels de traitement des eaux tels que la coagulation, la floculation etc.... [16].

Les monomères ioniques assurent aux copolymères d'acrylamide la solubilité dans l'eau et leur donnent des propriétés différentes à celles du polyacrylamide neutre, la présence des fragments chargés sur le copolymère provoque une expansion de la chaîne suivie d'une augmentation de la viscosité. Les copolymères anioniques de l'acrylamide tels que les

poly(acrylamide-co-acrylate d'ammonium), possèdent une importance pratique considérable. Ils peuvent être préparés en solution, en émulsion ou microémulsion inversées [17,18]

La copolymérisation de l'acrylamide avec les monomères zwitterioniques est largement étudiée [19], la présence simultanément des groupes chargés positivement et négativement confère aux copolymères des propriétés électriques importantes.

Les copolymères d'acrylamide et des monomères cationiques sont préparés par plusieurs processus commerciaux. Les monomères cationiques les plus utilisés sont les dérivés d'ammonium quaternaires cationiques des esters d'acide méthacrylique, ces copolymères sont parmi les flocculants les plus importants grâce à la distribution uniforme des comonomères le long de la chaîne polymérique [20].

La copolymérisation des vinylpyridines peut se faire par voie anionique ou radicalaire. La réaction est aisément réalisée par processus en émulsion, plusieurs agents émulsifiants tels que les savons résineux, les huiles sulfonées, laurylsulfate de sodium, disulfonates et le sulfonate de dodecylbenzène ont montré une efficacité importante [21]. Les travaux de Mansri et al [22] sont parmi les premiers travaux sur la copolymérisation anionique, ils ont préparé des copolymères à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et la 4-vinylpyridinium. Par contre, la voie radicalaire est largement étudiée. Cette dernière donne naissance souvent à des polymères amphiphiles. On peut encore citer les travaux de Ishizu et al réalisés sur des copolymères séquencés ou greffés : poly (styrène-co-vinylpyridine) quaternisés par le bromure d'éthyle ou bien l'iodure de méthyle [23].

Le système acrylamide/4-vinylpyridine a connu des nombreuses études. Plusieurs modifications chimiques peuvent s'appliquer sur ce type des copolymères, tels que la quaternisation et la réticulation. La balance hydrophile/hydrophobe est principalement ajustée par le taux de quaternisation (%). Par conséquence les propriétés physico-chimiques du copolymère se changent aussi (viscosité, solubilité, conformation, taux de charge, tension de surface, ...).

Damas et al. (1995, 1996) [24, 25] ont préparés une série de copolymères statistiques poly(N-alkyl acrylamide-co-bromure de 1-méthyl-4-vinylpyridinium). Ce dernier est synthétisé par copolymérisation radicalaire en utilisant d'AIBN ou d'ADVN comme amorceur. Ensuite, la quaternisation par le bromure de méthyle est réalisée dans le chloroforme. L'utilisation de méthanol ou d'un mélange chloroforme/DMF comme solvant permet d'obtenir des taux de conversion quasi total (97%). L'hydrophobie de copolymère est liée au nombre d'atomes de carbone de la chaîne N-alkyl acrylamide, ces polymères forment en milieu aqueux des micro-domaines avec une structure plus ou moins compacte. La présence des micro-domaines a été

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

confirmée par viscosimétrie et spectroscopie de fluorescence. Les propriétés des polymères amphiphiles sont liées à la balance hydrophile/hydrophobe ainsi qu'à la répartition des sites hydrophobes au sein du polymère. Les résultats montrent qu'une faible proportion en chaîne alkyle longue (10 à 16 atomes de carbones) provoque une forte contraction de la macromolécule, alors qu'une proportion élevée de motifs hydrophobes courts ($n=6$) n'est pas suffisante pour donner naissance à une structure compacte. Les phénomènes d'adsorption en surface étudiés par la technique de tensiométrie reflètent le caractère plus ou moins compact des micro-domaines ainsi formés. Damas et al. ont conclu que la proportion relative des deux comonomères et la longueur de la chaîne alkyle pendante de l'unité acrylamide est essentielle pour gouverner la formation et la stabilité des micro-domaines.

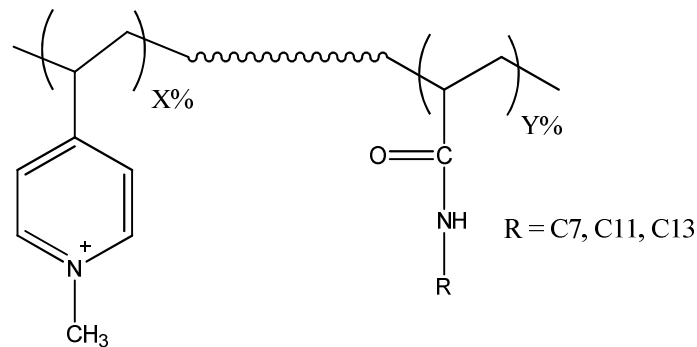


Figure I.1.3 : Structure des copolymères préparés par Damas et al. [24, 25]

Alain et al. ont synthétisé un copolymère à base de N-dodécyle acrylamide et 4-vinylpyridine par copolymérisation radicalaire en utilisant l'AIBN. Ils se sont intéressés à l'établissement de la relation entre la structure macromoléculaire du copolymère et le comportement en solution aqueuse. Ils ont étudié la réactivité du copolymère en fonction du rapport 4VP/C₁₂AM [26].

Fischer et al. ont étudié l'influence de l'amorceur dans la polymérisation radicalaire du N,N-diméthyl acrylamide et du 4-vinylpyridine en présence de nitroxyde. Ils ont conclu que, la copolymérisation est bien contrôlée dans ce cas contrairement au cas où l'amorceur est l'AIBN. Les copolymères obtenus sont des copolymères à blocs [27].

Nous citons aussi, El-Hamshary et al., ils ont préparé un hydrogel à base poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine). La copolymérisation est réalisée dans un solvant organique par le pyroxyde de benzoyle comme amorceur et le N,N-méthylène bis-acrylamide (MBAM) comme agent réticulant. Ils ont montré que cet hydrogel a un très bon pouvoir de

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

gonflement en milieu aqueux. Ce copolymère est utilisé pour éliminer des métaux Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) et Zn(II) dans des solutions aqueuses [28].

Baojiao et al. ont aussi synthétisé un poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) dans un solvant organique en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) comme amorceur. Le copolymère obtenu est modifié par quaternisation. Les résultats montrent que le copolymère cationique peut s'appliquer dans plusieurs domaines comme agent flocculant, inhibiteur de corrosion,... [29].

Un copolymère zwitterionique à base d'acrylamide et de 4-vinylpyridine propylsulfobetaine (AMVPPS) dans une solution du NaCl à 30°C en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme amorceur a été préparé en 2009 par Gui et al. [30]. Le copolymère AMVPPS obtenu montre un très bon rendement de floculation pour les suspensions du kaolin anionique et d'hématite cationique et la performance de la floculation de copolymère est supérieure à celle de polyacrylamide pure (PAM).

Bouras et al. [31] ont synthétisé une série de copolymères poly(AM-co-4VP) par copolymérisation radicalaire adiabatique en milieux aqueux. Les copolymères obtenus ont été quaternisés par différents quaternisants (alkyls halogénés). Le comportement physico-chimique des copolymères est étudié par viscosimétrie et tentiométrie. Les résultats de cette étude montrent que cette méthode de synthèse conduit à une faible hydrolyse des fonctions amines de l'acrylamide. En effet, ces copolymères manifestent un caractère tensioactif. Ils présentent aussi un comportement anti-polyélectrolyte exprimé par une augmentation de la viscosité réduite des solutions aqueuses en présence de sel NaCl. L'application de ces copolymères comme inhibiteurs de corrosion de Fer Armco dans le milieu H_2SO_4 et en rétention de bleu d'aniline donne des très bons résultats.

1.1.4 Technique de copolymérisation adiabatique

1.1.4.1 Polymérisation par la technique adiabatique

Un processus qui induit un auto-chauffage incontrôlable lors d'une réaction chimique peut causer une explosion thermique. En général, la majorité des accidents au cours des réactions sont dus aux erreurs de manipulation ou à l'absence des mesures de sécurité. De plus, les réactions de polymérisation sont caractérisées par une exothermicité importante et une cinétique auto-accélérée, ce qui rend le système étudié incontrôlable. Une diversité des monomères tels que l'acrylamide, l'acrylate et le méthacrylate sont généralement très réactifs et libèrent une grande chaleur qui conduit à une augmentation brutale de la pression durant leur polymérisation. Par conséquent, l'ignorance des mesures de sécurité pendant une réaction de polymérisation peut causer des dégâts considérables. Après des analyses et des développements

de quelques accidents causés par les réactions exothermiques, il a été conclu que la majorité des erreurs commises par l'expérimentateur sont dues à la mauvaise maîtrise de la chimie de la réaction étudiée et à la structure médiocre des réacteurs utilisés [32]. L'utilisation d'un réacteur adiabatique qui sert à conserver le mélange réactionnel dans un environnement isolé de l'extérieur est fortement conseillée pour éviter les dégâts causés par les réactions exothermiques.

L'acrylamide est souvent polymérisé dans des conditions adiabatiques. Plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées pour étudier la cinétique de cette réaction [33]. La polymérisation adiabatique a pour but de préparer des polymères de haute masse macromoléculaire. Dans le cas des solutions concentrées en acrylamide, une augmentation brutale de la viscosité est remarquée. Les produits obtenus sont généralement insolubles dans l'eau à cause des interactions intermoléculaires ce qui pose des problèmes d'application. Toutes ces problèmes peuvent être résolus en effectuant la polymérisation dans un régime adiabatique où la température augmente d'une façon remarquable à cause de la chaleur de la polymérisation et le processus est caractérisé par une faible viscosité, ce qui fait accroître la flexibilité des macromolécules, réduire les interactions intermoléculaires et rendre la polymérisation des solutions concentrées de l'acrylamide possible.

Le processus adiabatique de la polymérisation est effectué généralement dans un réacteur spécial appelé "Dewar", ce dernier est équipé d'un système d'agitation, un flux d'un gaz inerte et un thermomètre. Dans le présent travail toutes les copolymérisations ont été effectuées par voie radicalaire dans un réacteur adiabatique.

1.1.4.2 Le réacteur adiabatique

Un réacteur est dit adiabatique lorsqu'il n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur. Le transfert thermique est nul : $\partial Q = 0$. Il en résulte que la chaleur absorbée ou produite au cours de la réaction reste en milieu réactionnel, ce dernier se refroidit ou s'échauffe en fonction de l'avancement de la réaction.

L'acrylamide a été polymérisé dans un réacteur adiabatique "Dewar", qui se constitue d'un récipient en aluminium avec une très mince couche interne d'un revêtant organique [34]. Il est équipé d'un système de chauffage pour augmenter la température du contenu à la température de décomposition de l'amorceur, enrobé par une couche épaisse de mousse de polyuréthane, l'extérieure est en aluminium.

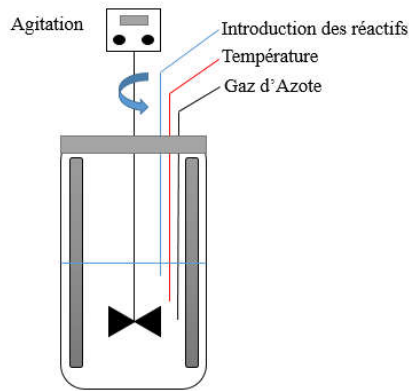


Figure I.1.4 : schéma d'un réacteur adiabatique

Bouras et al. [5] ont étudié la copolymérisation radicalaire adiabatique des monomères AM et 4VP. Ils ont utilisé l'APS comme amorceur dans un milieu aqueux. Ils ont également l'influence des paramètres expérimentaux tels que le pourcentage monomères/solvant et le pourcentage de l'amorceur sur la masse macromoléculaire des copolymères obtenus.

Sur la lumière de cette étude, nous avons optimisé les paramètres désirés pour synthétiser des copolymères poly(AM-co-4VP) avec des masses macromoléculaires importantes dans le but de les appliquer comme flocculants dans le traitement des eaux usées.

Références bibliographiques

- [1] Sax, N.I. ; Lewis, R.J. ; *Dangerous properties of industrial materials*, NewYork, Van Nostrand Reinhold Co. **1984**, 7ème éd.vol.II.
- [2] Kulicke, W. M.; Kniewske, R.; Klein, J. *Prog. Polym. Sci.* **1982**, 8-373.
- [3] Mansri, A.; Bouras, B.; Hocine, T. *Mor. J. Chem.* **2017** 5(1), 25-34.
- [4] Othmer. K.; *Encyclopedia of chemical technology*; 3^{ème} éd; vol1, New-york, John wiley, **1979**.
- [5] Bouras, B.; A, Mansri.; L, Tennouga.; Grassl, B. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, 41, 5839-5858
- [6] Pross, A.; Platokwski, K. ; Reichert, K. *Polym, Int.* **1998**, 1, 45-22.
- [7] Chen, T. M.; Wang, Y. F.; Sakaguchi, T.; Li, Y.J.; Kitamura, M.; Nakayada, T.; Sakurai, T. *Eur. Polym. J.* **1996**, 11, 32-1263.
- [8] Saito, R.; Ni, X.; Ichimura, A.; Ishizu, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 2, 69-211.
- [9] Mansri, A.; Benabadjji, K, I.; Desbrières, J.; François, J. *Desalination.* **2009**, 245, 95.
- [10] Malynych, S.; Luzinov, I.; Chumanov, G. *J. PhysChem.* **2002**, 106, 1280.
- [11] Mansri, A.; Bouras, B.; Tennouga, L.; Clisson, G.; Grassl, B. *Res Chem Intermed.* DOI 10.1007/s11164-012-0961-7, **2012**.
- [12] Jian, H. Q.; Yan W. Z.; Ya, T. Z.; Hao, Q. Z.; Jin, D. L. *Journal of Colloid and InterfaceScience.* **2011**, 354-152.
- [13] Tardi, M.; Rouge, D.; Sigwalt, P. *Eur. Polym. J.* **1967**, 3, 85.
- [14] Grassl, B.; Zhu, Z.; Jian, O.; Paillet, S.; Desbrières, J. *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 824.
- [15] Bastiat, G.; Grassl, B.; François, J. *J. Colloid and Interface Sci.* **2005**, 289, 359.
- [16] Penott-Chang, E, K.; Gouveia, L.; Fernandez, I, J.; Muller, A , J.; Saez, A, E. *Colloids and surfaces.* **2006**, 8, 038.
- [17] Plochocka, K.; *Macromol, J. Sci. Rev. Macromol. Chem. C.* **1981**, 1, 20-67.
- [18] Candau, F.; Zekhnini, Z.; Heatley, F. *Macromolecules.* **1986**, 19, 18-95.
- [19] Grassl, B.; François, J.; Billon, L. *Polym. Int.* **2001**, 50, 1162.
- [20] Gill, R. I. S.; Herrington, T. M. *Colloids and Surfaces*, **1987**, 28, 41-52
- [21] Berg, G.; Blumel, H.; Glothe, M. *U.S. Pat.* **1969**, 3, 476-642.
- [22] Mansri, A.; Frère, Y.; Chovino, C.; Gramain, P.; *Designed Monomers and Polymers.* **2000**, 3, 55.
- [23] Ishizu, K.; Kashi, Y.; Fukutomi, T.; Kakurai, T. *Macromoleculaire Chem.* **1982**, 183, 3099.
- [24] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P.; Baros, F.; Viriot, M, L. *Polymer* **1995**, 36, 2095
- [25] Damas, C.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Macromolecular Symposia.* **1996**, 102, 233.

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- [26] Lucien, L.; Christine, D.; Alain, B.; Robert, C.; Pierre, L. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33*, 1099.
- [27] Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 33.
- [28] El-Hamshary, H.; El-Garawany, M.; Assubaie, F.; Al-Eed, M. *J. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 2522.
- [29] Baojiao, G.; Yuexian, L.; Hongfang, J. *J. Poly. Int.* **2003**, *52*, 1468.
- [30] Gui, Z.; Qian, J.; An, Q.; Xu, X.; Zhao, Q. *J. Eur. Polym.* **2009**, *45*, 1403.
- [31] Mansri, A.; Bouras, B.; Hocine, T. *Mor. J. Chem.* **2017** *5(1)*, 25-34.
- [32] Barton, J. A.; Nolan, P, F. *J. Hazard. Mat.* **1987**, *14*, 233.
- [33] Ross, A. M.; Chin, K. O.; Christine, M. R.; John, M. H. *Makromol. Chem.* **1983**, *184*, 1885.
- [34] Theresa, A. K.; Ferdinand, R. *J. of app. Polym. Sci.* **1983**, *28*, 633.

CHAPITRE 2 : GÉNÉRALITÉS SUR LES ARGILES

Introduction

Les minéraux argileux sont des silicates en feuillets (phyllosilicates) d'aluminium plus ou moins hydratés sous forme des particules fines de l'ordre de micromètre (μm).

Dans la nature, ils sont souvent des constituants majeurs des sols qui se forment à partir de l'altération physico-chimique d'une roche, le type d'argile produit dépend principalement de la nature de la roche, du climat et de la topographie du milieu [1]. La morphologie et la taille des particules des minéraux argileux ainsi que leur structure et leur composition chimique sont alors conditionnées par le processus de formation. Chauvel et Monnier (1953) ont montré que cette structure en feuillet et la composition chimique confèrent à ces types de matériaux des propriétés physico-chimiques d'intérêt commercial (surface spécifique, capacité d'échange cationique (CEC) capacité de sorption, pouvoir de gonflement, la thixotropie, etc.) [2].

La "*bentonite*" est l'argile utilisée dans notre travail. Elle est généralement sous la forme d'une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont composés de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [3].

L'application de la bentonite dans de nombreux secteurs industriels (chimie, pharmacie, cosmétique, génie civil, agroalimentaire ...) trouve un grand intérêt. Elle est utilisée pour le traitement des déchets industriels, ménagers et radioactifs [4], pour la stabilité des forages de fait, de ses propriétés rhéologiques. Ainsi que dans le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds [5].

1.2.1 Structure et classification des argiles

1.2.1.1 Structure cristalline des argiles

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques comme le montre la figure I.2.1.

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

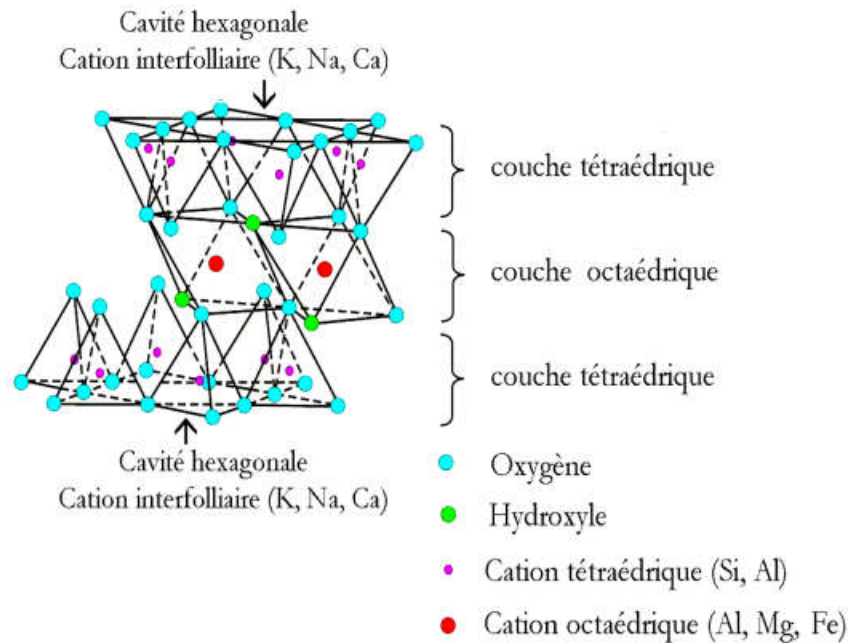


Figure I.2.1 : schéma d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 [7]

L'organisation de ces éléments constitue des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace *interfoliaire*. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique* [8]. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}, Fe^{3+}$) et /ou octaédriques ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}, Fe^{2+}$, ou $Mg^{2+} \rightarrow Li^+$) [6]. Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

I.2.1.2 Classification cristalline des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. Selon l'épaisseur de leurs feuillets, les argiles sont classées en quatre groupes.

i) Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est noté T:O ou 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. Dans ce groupe d'argiles figurent les minéraux de type kaolinite et les familles voisines dickite, nacrite et halloysite. Dans la kaolinite, les espaces interfoliaires sont vides. Les feuillets sont liés directement entre eux par des liaisons de type hydroxyle.

ii) Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une seule couche octaédrique. Il est noté T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Dans ce groupe d'argiles se trouvent les smectites et les familles voisines talcs, vermiculites et micas.

iii) Minéraux à 14 Å : Ce type de feuillet est constitué par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques. La structure consiste en couches alternées de feuillets T:O:T et d'une couche octaédrique non liée (couche de brucite, $Mg(OH)_2$, avec substitution Mg-Al) ou de type 2:1:1. Cette couche octaédrique interfoliaire neutralise les charges portées par les feuillets T:O:T. Le minéral type de ces phyllosilicates est la chlorite.

iii) Minéraux interstratifiés : Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Ainsi, lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement s'avérera gonflant. C'est le cas de la montmorillonite-kaolinite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica et l'illite montmorillonite.

1.2.2 Les bentonites

1.2.2.1 Les origines de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux qui appartiennent principalement au groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite [1] ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'ouest algérien (Oran). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [9].

1.2.2.2 Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est donnée dans la Figure I.2.2.

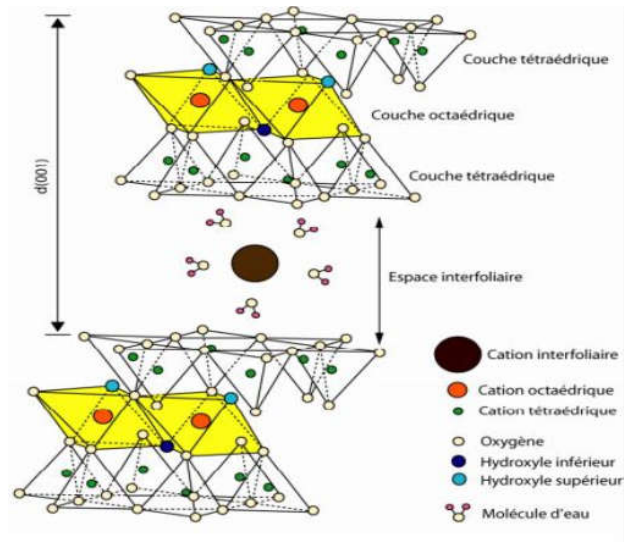


Figure I.2.2 : La structure d'une montmorillonite [10]

La montmorillonite c'est des phyllosilicates dont la formule de base est : $4\text{SiO}_2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, plus riche en silice que la kaolinite ; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très favorisées. Elle fait partie des smectites, construite d'un feuillet à 3 couches : T:O:T (2:1) d'épaisseur 10 \AA avec des substitutions au sein de la couche octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$). La CEC élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à 900°C . L'une des argiles la plus connue de cette famille est la terre décolorante, cette argile n'est jamais pure à l'état naturel mais accompagnée d'impuretés minérales (quartz, muscovite, calcite...), au moins 75% de cette argile est appelée commercialement « bentonite » [11].

Différents chercheurs ont mis en évidence les niveaux d'organisation dans les systèmes argileux, particulièrement les montmorillonites. Nous donnons sur la Figure I.2.3 les trois différents niveaux d'organisation caractéristiques de cette structure multi-échelle de la montmorillonite.

I.2.2.2.1 Le feuillet

Le feuillet est l'unité structurale de base définissant la nature minéralogique, le type d'argile, la physico-chimie ainsi que la nature macroscopique. Le feuillet est l'empilement horizontalement successive dans les directions X et Y pour la demi-maille, il est sous forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ 100-1000 nm de longueur et de 10 \AA d'épaisseur. Ces plaquettes sont déformables surtout en présence de l'eau.

I.2.2.2.2 Le cristal

Les phyllosilicates forment des cristaux composés d'un empilement de feuillets, les cristaux sont constitués d'un nombre variable de feuillets (3 ou 4 pour les smectites jusqu'à

plusieurs dizaines pour les chlorites). Les cristaux de smectites sont très petits (cristallites de moins de $1\mu\text{m}$) et ont une épaisseur très faible (quelque nm, quelque feuillets).

I.2.2.2.3 La particule primaire

L'association de plusieurs cristaux forme une particule, l'empilement de feuillets se fait par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est environ de 8 à 10 nm pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante, c'est à dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire augmente et il y a moins de feuillets dans une particule. [12]

I.2.2.2.4 Les agrégats

Le terme "agrégat" est réservé pour l'état poudreux des argiles (Figure I.2.3), c'est un ensemble des particules primaires orientées dans toutes les directions, ces particules sont reliées entre elles par des forces coulombiennes ou par des dépôts d'hydroxydes ou de matière organique. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

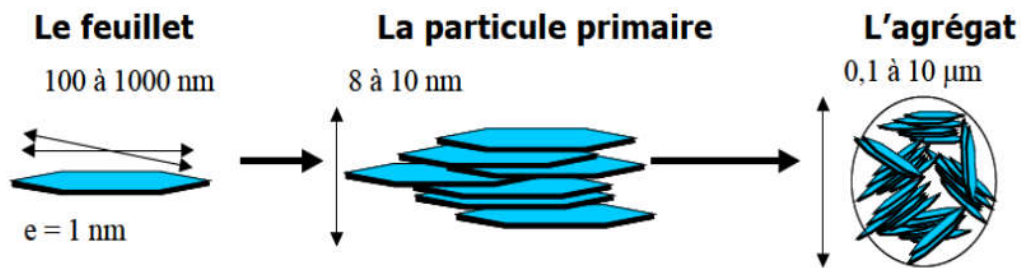


Figure I.2.3: Structure multi-échelle de la montmorillonite

I.2.2.3 Les propriétés de la bentonite

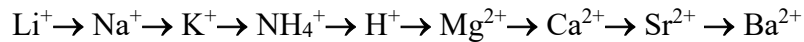
La charge négative permanente à la surface des feuillets de l'argile permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC). Elle permet à la montmorillonite d'absorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres propriétés intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et la stabilité de son état colloïdal.

I.2.2.3.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Une des propriétés les plus intéressantes des argiles est leur pouvoir à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets [13]. Les argiles peuvent fixer une large

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

gamme des cations. Les cations courants peuvent être classés par affinité croissante de la façon suivante :



La capacité d'échange représente la quantité de cations qu'une argile peut retenir ; elle est donnée en milli-équivalents pour 100 g d'argile. Le Tableau I.2.1 résume les CEC de quelques types d'argile.

Tableau I.2.1 : Capacité d'échange cationique de quelques minéraux

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

I.2.2.3.2 La surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme adsorbants grâce à leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m² par gramme d'argile [14], l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important à l'argile. Les surfaces des argiles les plus utilisées sont données dans le Tableau I.2.2.

Tableau I.2.2 : La surface spécifique de quelques minéraux [15]

Minerai	Surface interne (m²/g)	Surface externe (m²/g)	Surface totale (m²/g)
Kaolinite	-	10-30	10-30
Illite	20-55	80-120	100-175
Smectites	600-700	80	700-800
Vermiculite	700	40-70	760
Chlorite	-	100-175	100-175

I.2.2.3.3 Propriétés de gonflement

La bentonite a la possibilité de se gonfler dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Cette propriété de gonflement est due à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

Ce gonflement est un processus réversible. Cela signifie qu'une bentonite gonflée après son séchage à des températures modérées pourra être ensuite gonflée l'essentiel que l'eau

adsorbée est pure ne contient pas d'impuretés. D'autres auteurs ont montré que la présence de certains métaux ou cations d'un grand rayon ionique pouvaient diminuer le gonflement interfoliaire [16].

I.2.2.3.4 Propriétés de sorption

La montmorillonite a des propriétés de sorption importantes en raison de sa grande surface spécifique [17]. La bentonite est largement appliquée dans de nombreux domaines de la technologie d'adsorption des colorants [18,19] et les métaux lourds [20]. La finesse des particules confère aux argiles leur propriété colloïdale. D'autre part, des cations peuvent être fixés à la surface du feuillet, ceci sera d'autant plus important que la granulométrie de l'argile sera fine.

I.2.2.3.5 Etat colloïdal

La stabilité de l'état colloïdal de la bentonite est due aux charges négatives présentes à la surface des particules qui sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux et les particules n'ont plus tendance à se réunir en agrégats. La charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables). Les grains ainsi chargés négativement sur la périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspensions stables. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspensions instables. Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevée par sédimentation.

Références bibliographiques

- [1] Besq, A.; Malfoy, C.; Pantet, A.; Monnet, P.; Righi, D. *Applied Clay Science*. **2003**, *23*, 275-286.
- [2] Chauvel, G. Monnier. Sur signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. *C. R. Acad. Sci.* **1953**, *264*, series in geology.
- [3] Laribi, S.; Fleureau, J.M.; Grossiord, J.L.; Kbir-Ariguib, N. *Acta*. **2005**, *44*, 262-269.
- [4] Jozja, N. *Thèse de doctorat* ; Université d'Orléans, **2003**.
- [5] Hajjaji M.; El Arfaoui H. *Applied Clay Science*. **2009**, *46*, 418-421.
- [6] Caillère, S.; Hénin, S.; Rautureau, M. *Minéralogie des argiles*» Masson, Tomes 1 et 2, **1982**, 184-189.
- [7] Luckham, P.F.; Rossi, S. *Colloid Interface Sci.* **1999**, *82*, 43-92.
- [8] Laribi, S., Fleureau, J, M.; Grossiord, J, L.; Kbir-Ariguib, N. *Acta*. **2005**, *44*, 262-269.
- [9] Abdelouahab C.; Ait Amar H.; Obretenov T. Z.; Gaid A. *Analisis*, **1988**, *16*, 292-299.
- [10] Alain Meunier. **2002** Argiles. Edition scientifique GB.
- [11] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J Polym Environ*. **2017**, DOI 10.1007/s10924-017-1049-7
- [12] Dams, J.M.A. Edward Davies chemical laboratories, university college of wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K, **1978**.
- [13] Akcay, G.; Akcay, M.; Yurdakoc, K. *J. Colloid and Interface Sci.* **2006**, *296*, 428-433.
- [14] O'zcan, A. and al. *Journal of Hazardous Materials*. **2007**, *140*, 173-179.
- [15] Ma, Y. and al. *Spectrochimica Acta Part A*, **2010**, *76*, 122-129.
- [16] Kozaki, T.; Sato, H.; Sato, S.; Ohashi, H. *Engineering Geology*. **1999**, *54*, 223-230.
- [17] Tabak, A.; Afşin, B.; Aygün, S, F.; Köksal, E. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 375-381.
- [18] Yue, Q. Y.; Li, Q.; Gao, B.Y.; Wang, Y. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *54*, 279-290.
- [19] Benguella, B.; Yacouta-Nour, A.; *Desalination*. **2009**, *235*, 276-292.
- [20] Sen, T, K.; Gomez, D. *Desalination*. **2011**, *267*, 286-294.

CHAPITRE 3 : GENERALITES SUR LA COAGULATION-FLOCCULATION

I.3.1 Définition de la technique Coagulation-Flocculation

La coagulation-flocculation c'est un procédé qui permet l'élimination de MES (Matières En Suspension) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de floccs qui peuvent se décantent, se flotter ou se filtrer facilement. C'est un traitement physique qui permet l'élimination des polluants inertes ou vivantes, les éléments flocculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les suspensions colloïdales.

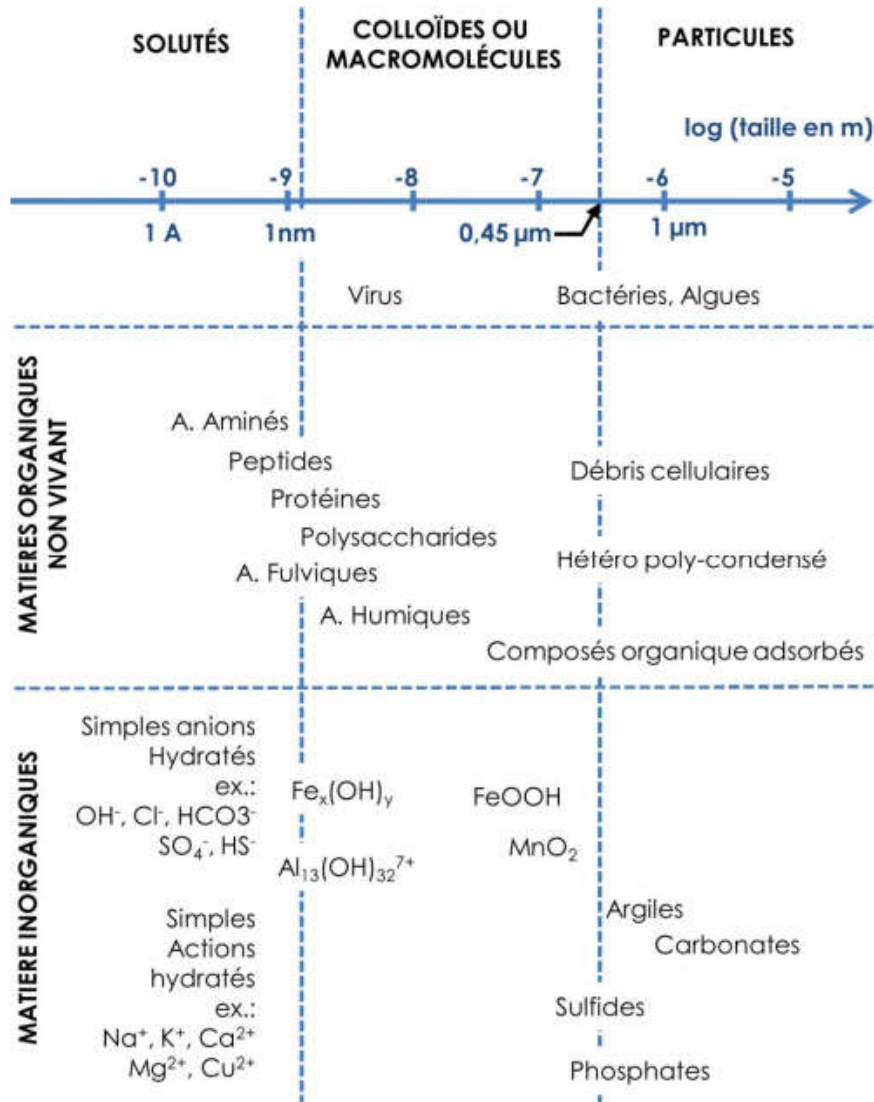


Figure I.3.1: nature et taille des particules colloïdales dans l'environnement [1]

La cinétique de décantation des particules dépend de leur type, du diamètre des particules et de leur surface spécifique. Ce temps va d'une seconde pour du gravier dont le diamètre est de l'ordre de 10 mm et ayant une surface spécifique de $6 \cdot 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ à 20 ans pour du colloïde de $10^{-2} \mu\text{m}$ ayant une surface spécifique de $6 \cdot 10^8 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [2]. Il est donc impossible que certaines particules notamment les colloïdes et les particules à surface spécifique très élevée

décantent naturellement. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, Les forces exercées entre ces particules sont de nature électrostatique répulsive, ce qui empêchant leur agrégation. C'est le phénomène responsable de la stabilité de certaines suspensions. La déstabilisation de ces suspensions passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle explique comment les colloïdes sont traités par coagulation-floculation.

I.3.2 Stabilité des suspensions colloïdales

I.3.2.1 Théorie de la double couche

Les particules colloïdales suspendues dans un milieu polaire qui contient des ions attirent électrostatiquement des ions de charge opposée. Il s'ensuit qu'à la surface de ces particules chargées, les charges électriques portées par des ions se répartissent en deux couches. Diverses théories expliquent ce phénomène [3].

i) Helmholtz : dit que la totalité de la surface du colloïde est recouverte par les ions positifs assurant ainsi une électro-neutralité.

ii) Gouy-Chapman : La couche d'ions positifs est inégalement répartie autour du colloïde ; la neutralité s'obtient à plus grande distance.

iii) Stern combine les deux et arrive à la neutralisation des colloïdes par une double couche.

La Figure I.3.2 montre les différentes couches formées par les particules colloïdales et leurs potentiels électriques.

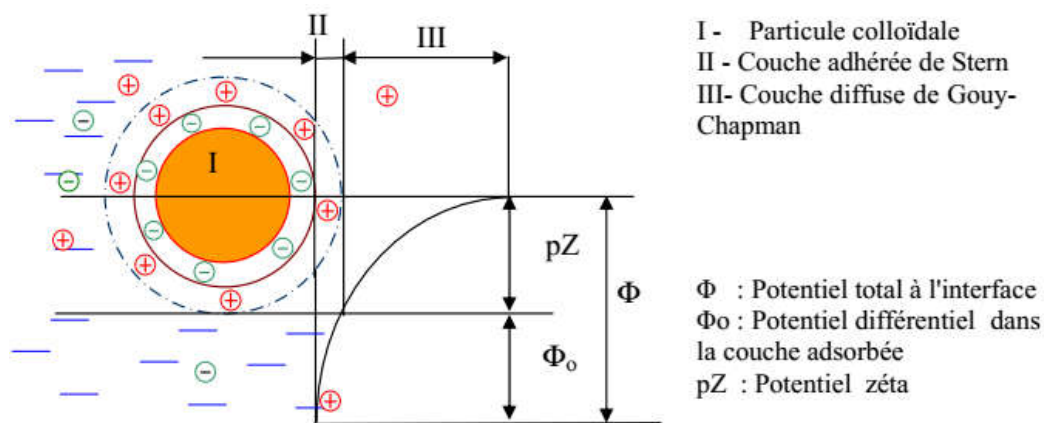


Figure I.3.2 : Potentiel électrique de particules colloïdales [3]

I.3.2.2 Forces d'attraction- répulsion

Les suspensions colloïdales sont souvent stables cinétiquement grâce aux charges positives ou négatives de leurs particules, elles se repoussent mutuellement par des forces de

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

répulsion électrostatique. Il existe aussi des forces d'attraction moléculaires qui favorisent le rapprochement des particules dispersées (Force d'attraction gravitationnelle de van der Waals). Lorsque deux particules entrent en contact, elles s'agglomèrent en un flocon stable qui se comporte comme une particule unique. La Figure I.3.3 montre la répartition des forces d'attraction et de répulsion qui s'exercent à une distance (d) entre deux particules colloïdales.

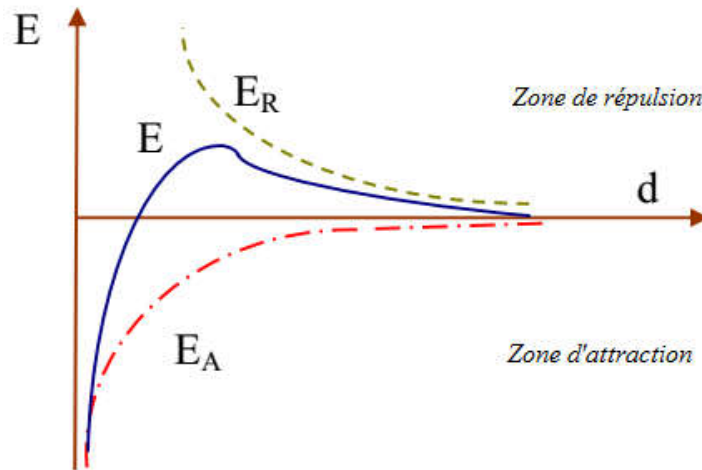


Figure I.3.3 : Effet de la distance (d) sur la force de répulsion électrostatique (E_R), la force d'attraction (E_A) et l'énergie résultante (E) [4]

I.3.3 Etape de la coagulation

Dans le processus de la coagulation on parle d'une déstabilisation des particules colloïdales engendrant leur agglutination pour donner des flocons qui s'éliminent facilement par sédimentation.

Pour détruire la barrière énergétique d'interaction entre les particules colloïdales, il existe deux possibilités

a) la réduction du potentiel zêta, en utilisant des réactifs minéraux contenant des cations multivalents qui seront adsorbés sur la surface des particules. Il en résulte donc une neutralisation de charge électrique, cette opération est appelée généralement coagulation.

b) l'utilisation, des polymères organiques ayant la possibilité d'agglomérer les colloïdes non seulement par neutralisation de charge électrique, mais aussi par des effets de pontage entre colloïdes. Ces polymères agissent à la manière d'un filet dans lequel sont emprisonnées les particules. C'est, en général, à cette forme de déstabilisation qu'on réserve le terme floculation, le terme coagulation est réservé pour caractériser une déstabilisation des particules colloïdales par annulation de charge électrostatique.

D'après les revues bibliographiques on distingue quatre mécanismes de base pour la déstabilisation des particules colloïdales [5] :

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- c) compression de la double couche (coagulation électrostatique)
- d) adsorption et neutralisation des charges électriques
- e) emprisonnement des particules dans un précipité
- f) adsorption et pontage.

I.3.4 Etape de la floculation

Après leur déstabilisation, les particules colloïdales ont tendance à s'agglomérer lorsqu'elles entrent en contact les unes avec les autres. La floculation a pour but d'augmenter la probabilité des contacts entre les particules déstabilisées. Pour mieux illustrer ceci, la Figure I.3.4 résume les différents phénomènes de la coagulation-floculation produits par un polymère

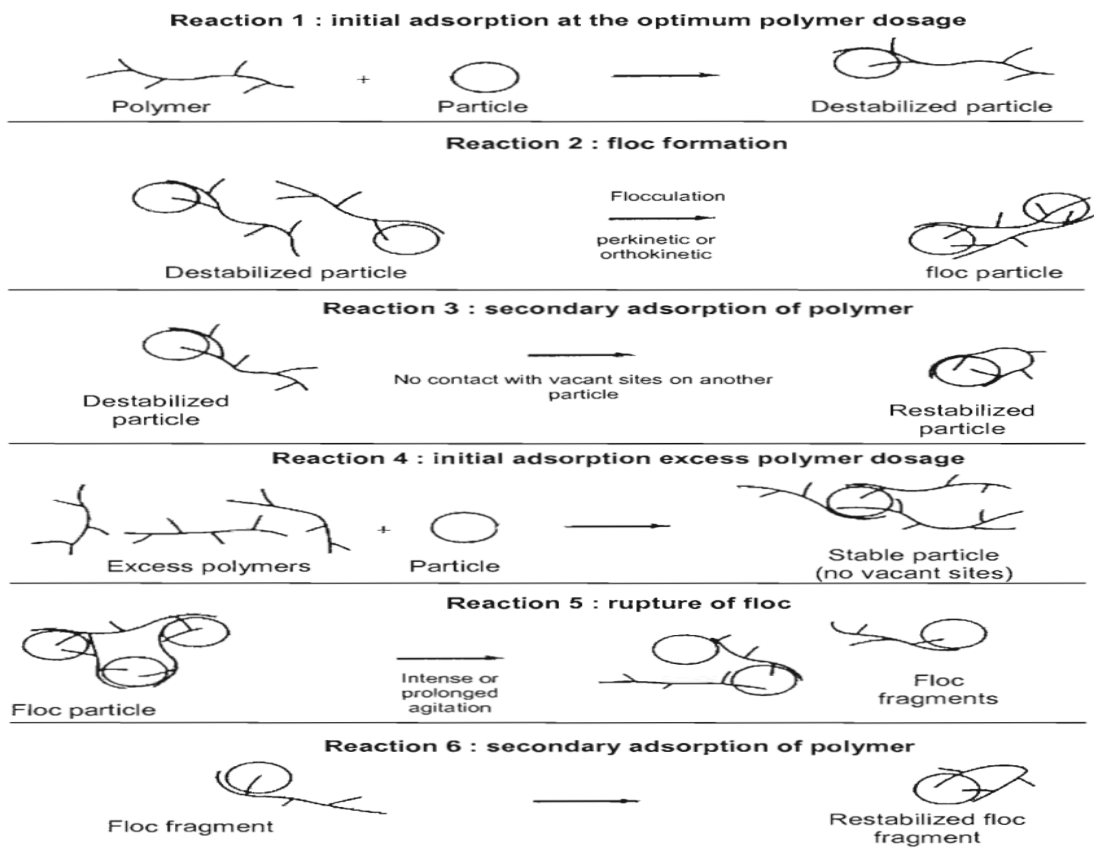


Figure I.3.4 : Différents phénomènes de coagulation-floculation produits par un polymère

La théorie des ponts chimiques propose que la molécule de polymère soit attachée à la particule suspendue via un ou plusieurs sites comme c'est illustré dans l'étape 1 de la Figure I.3.4. L'attachement est le résultat d'une attraction coulombienne si le polymère et la particule ont des charges opposées, ou d'un échange ionique, interaction d'hydrogène, ou des forces de van der Waals s'ils ont des charges de même signe [5] La queue du polymère adsorbé peut s'étaler dans la solution et se lier à un site vacant d'une autre particule formant ainsi un pont

chimique comme représenté dans l'étape 2. Cette action donne naissance à des flocons ayant tendance à se décanter. Si l'extension du polymère dans la solution ne réussit pas à entrer en contact avec une autre particule, elle peut se replier sur la même particule, ce qui restabilise cette dernière comme c'est montré dans l'étape 3.

La faible coagulation peut résulter d'une forte demande en polymère ou d'une longue agitation intense. Si un excès de polymère est ajouté, la chaîne peut saturer les surfaces des particules colloïdales. Ainsi, il ne reste plus des sites disponibles pour la formation des ponts de polymères comme montré dans l'étape 4. Ceci restabilise les particules et cette restabilisation peut provoquer ou non une inversion de charge. Une agitation intense ou prolongée peut détruire les ponts déjà formés, entraînant une restabilisation selon les étapes 5 et 6 [5].

1.3.5 Flocculants à base des polymères

L'utilisation des polymères dans le traitement des eaux par coagulation-floculation est largement étudiée. Un résumé des principales études qui touchent à ce sujet sera présenté.

La floculation d'une suspension de kaolin en utilisant une série de PAMs cationiques ayant la masse macromoléculaire (2.6-2.7 106 g/mol) et différent en densité de charge (78-221 C/g) est étudiée par Gill et al. [6], il a été conclu que le taux de charge n'a pas un effet significatif sur la performance de floculation, le mécanisme de pontage est responsable de la floculation.

Gui et al. [7] ont étudié la floculation de la suspension de kaolin à 2,5 g/l et de la suspension d'hématite à 2,5 g/l. L'efficacité a été évaluée par mesure de la transmission et microscopie à contraste de phase. Il a été constaté que le copolymère AMVPPS était un bon flocculant pour les suspensions anioniques de kaolinite et d'hématite cationique et que les performances de floculation du copolymère étaient bien meilleures que celles du polyacrylamide pur (PAM).

Li et al. [8] ont évalué l'efficacité de la floculation d'une suspension de kaolinite dans l'eau déminéralisée en utilisant le chitosane. L'effet de plusieurs paramètres tels que la masse macromoléculaire, le degré de désacétylation de polymère, le pH, la turbidité initiale ont été étudiés. La concentration optimale en chitosane c'était 0,1 mg/L avec une turbidité résiduelle de l'ordre de 10 NTU dans une large gamme de pH 3-9

Mansri et al. [9] ont étudié la floculation d'une suspension de bentonite de faible turbidité. L'étude a été réalisée sur jar-test et sur un pilot semi-industriel de floculation en utilisant une série des PAM avec différentes masses macromoléculaires et un PAM hydrolysé. Un taux d'élimination de 70% à partir d'une suspension de bentonite 30 mg/L.

I.3.6 Comparaison entre la floculation avec les polymères et avec les sels de métaux

Murcott et Harleman (1993) ont prouvé que les floculants à base des polymères agissent efficacement dans un domaine restreint de pH. Une surdose de polymère aura un effet négatif sur l'efficacité de la floculation. Lorsqu'un sel de métal est utilisé comme coagulant-floculant primaire, son efficacité est toujours croissante jusqu'à obtention d'un palier de stabilité. Par ailleurs, la concentration optimale est la concentration la plus faible qui permettra d'atteindre le bon rendement. Alors qu'avec l'utilisation d'un polymère cationique, il existe une concentration optimale où l'efficacité de ce dernier est maximale [10] comme nous le montre la Figure I.3.5.

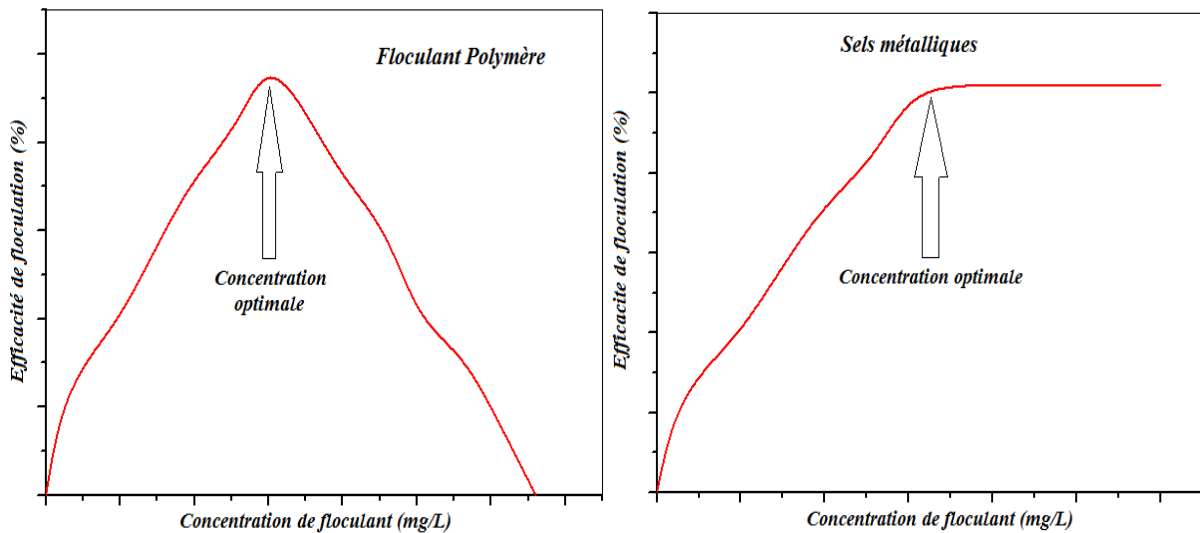


Figure I.3.5 : Comparaison entre la floculation par les sels métalliques et les polymères

L'une des plus grandes différences entre la floculation par les polymères et par les sels métalliques est le temps de traitement. Les sels métalliques réagissent dans un temps très court à cause de leur hydrolyse immédiate, tandis que les floculants à base de polymères nécessitent un temps moyennement lent.

Références bibliographiques

- [1] Buffle, J. ; Altmann, R, S.; Fillella, M. ; Tessier, A. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **1990**, 54, 1535-1553.
- [2] Degrémont SUEZ, *Mémento technique de l'eau*, dixième édition, *Tome 1 et 2*, **2005**.
- [3] Bensadok. K. *Thèse de Doctorat d'Etat* ; Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumedienne, Algérie, **2007**.
- [4] Desjardins, R. *Le traitement des eaux*. 2e éd., Montréal, École Polytechnique de Montréal, **1988**, p.304.
- [5] Benefield, L, O.; Judkins, J, F.; Weand, B. L. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1982**, p.510.
- [6] GILL, R.I.S.; HERRINGTON, T. M. *Colloids and Surfaces*, **1987**, 28, 41-52
- [7] Gui, Z.; Qian, J.; An, Q.; Xu, H.; Zhao, Q. *J. Eur. Polym.* **2009**, 45-1403.
- [8] J. Li, S. Jiao, L. Zhong, J. Pan, Q. Ma, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 428: 100–110, 2013
- [9] Mansri A.; Bendraoua A.; Benmoussa A.; Benhabib K. *J Polym Environ.* **2015**, 23, 580–587
- [10] Murcott, S. ; Harleman, DKF. *MIT Jar Tests of Wachusett Reservoir Water Using the Natural Polymer Chitosan with Bentonite*. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (USA), Rapport Technique, **1993**, 47 p.

**CHAPITRE 4 : POLLUTION DES EAUX, POLLUANTS ORGANIQUES ET METAUX
LOURDS**

Introduction

La pollution est une altération défavorable du milieu naturel qui peut être totale ou partielle, sous l'influence des facteurs directs ou indirects modifiant les conditions de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'existence des espèces vivantes. Par exemple, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines. Dans ce chapitre, nous donnons le résumé des types de polluants faisant l'objet de notre étude à savoir les colorants et les métaux lourds.

1.4.1 Les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie : le textile, le papier, le plastique, le cuir, la céramique, l'encre et la transformation des produits alimentaires.... En effet, leur présence dans les rejets industriels (eaux usées) provoque des problèmes à travers le monde. Les polluants organiques, tels que les colorants sont très toxiques et difficilement biodégradables

1.4.1.1 Généralité sur les colorants

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles, c'est le plus souvent un composé organique.

Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent chromophores attachées généralement aux cycles aromatiques (Tableau I.4.1). La coloration de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [1].

Tableau I.4.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements chromophore		Groupements auxochromes	
Azo	-N=N-	Amine tertiaire	-NR ₂
Azométhine	-CH=N-	Amine secondaire	-NHR
Azoxy	-N=N=O	Amine primaire	-NH ₂
Nitro	-NO ₂	Hydroxyl	-OH
Nitroso	-N=O	Metoxy	-OCH ₃
Carbonyl	C=O	Iode	-I
Thio	C=S	Brome	-Br
Ethényl	C=C	Chlore	-Cl

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.4.1.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques regroupent une grande variété structurale des colorants tels que les colorants acides, réactifs, basiques, dispersifs, azoïques, diazoïques, anthraquinoniques et colorants des métaux complexes. Ils peuvent être classés selon la structure chimique et la solubilité [2].

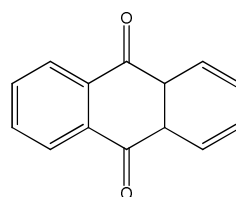
I.4.1.2.1 Selon la structure chimique

✓ *Colorants azoïques*

Ils sont les plus utilisés en industrie, leur structure contient une ou plusieurs bandes $-N=N-$

✓ *Colorants anthraquinoniques*

Ils ont la forme de base suivante



✓ *Colorants polyméthaniques*

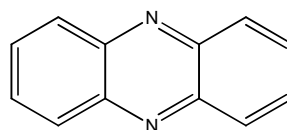
Ils sont des colorants qui ayant le groupement chromophore $-CH=$ ou $-CR=$

✓ *Colorants diphénylméthane et triphénylméthane*

Ils sont principalement appliqués dans la coloration du papier,

✓ *Colorants aziniques*

Ils ont la forme de base suivante



I.4.1.2.2 Selon la solubilité

✓ *Colorants solubles dans l'eau*

Ce sont les colorants basiques ou cationiques, acides ou anioniques, à complexes métalliques ou métallifères et les colorants réactifs.

✓ *Colorants insolubles dans l'eau*

Ils sont généralement des colorants azoïques et les colorants de cuve quinoniques et les colorants soufrés comme les pigments.

I.4.1.3 Le Bleu de méthylène (BM)

Le colorant bleu de méthylène (BM) (Figure I.4.1) fait l'objet de notre étude. C'est un colorant cationique dérivé de phénothiazine, il est commercialisé sous forme d'une poudre verte foncée. Il existe sous plusieurs formes hydratées : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [3-5]. Le bleu de méthylène est couramment utilisé comme un polluant organique modèle en raison de sa structure moléculaire stable. La perte du doublet libre de l'azote et l'introduction d'un atome d'hydrogène peut transformer le (BM) en leuco méthylène (incoloré). Le bleu de méthylène présente plusieurs dérivés : Azure de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SO_2$, violet de

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

méthylène $C_{14}H_{12}N_2SO$, rouge de méthylène $C_{16}H_{18}N_4S$, 2(HCl), la base libre du bleu de méthylène $C_{16}H_{18}N_3SOH$.

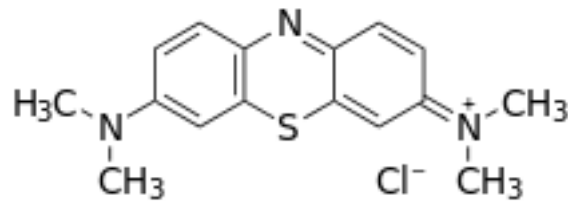


Figure I.4.1 : Structure chimique de bleu de méthylène

I.4.1.3.1 Application du bleu de méthylène

Le BM trouve plusieurs applications dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants [6-8]. Nous donnons ci-dessous quelques applications :

- ✓ un colorant vital, il colore certaines structures histologiques
- ✓ il accélère la réduction des méthémoglobines
- ✓ un antiseptique et antirhumatismal
- ✓ coloration du coton, bois, soie et papier
- ✓ un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses
- ✓ un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes
- ✓ traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique

Les principales propriétés physico-chimiques de bleu de méthylène sont regroupées dans le Tableau I.4.2

Tableau I.4.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Nom usuel	Bleu de méthylène, Chlorure de tétraméthylthionine
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) phénazathionium
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
pH	5,9
λ_{max} (nm)	665
Masse molaire (mg/l)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180

I.4.1.3.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du BM chez l'homme depuis longtemps ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit dans des préparations médicamenteuses, dont la dose limite ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, une surdose peut provoquer une coloration de la peau en [9]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux [6]. L'exposition aigue à ce produit peut causer :

- irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [6,10]
- respiration rapide ou difficile [6] et augmentation de la fréquence cardiaque [7]
- irritation de l'appareil gastro-intestinal [10], nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [6,7].

I.4.1.4 Procédés d'élimination des colorants textiles

Actuellement, la législation insiste sur le traitement des effluents textiles avant d'être rejetés dans le milieu hydrique. Pour cela différentes processus sont actuellement développés comme :

- ✓ **Physiques** : les procédés de coagulation-floculation et d'adsorption sont les plus utilisés dans ce type, il existe aussi d'autres techniques physique tels que : la filtration, l'osmose, l'osmose inverse...
- ✓ **Chimiques** : ce sont les techniques qu'ont pour but de modifier la structure initiale des polluants toxiques réfractaires à la biodégradation en les rendant moins toxiques. Les techniques les plus appliquées sont : l'oxydation avancées, l'oxydation classique, et l'oxydation électrochimique.
- ✓ **Biologiques** : Par traitement biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes, on distingue deux types de traitement :
 - Traitement aérobie : en présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les microorganismes dégradent les polluants organiques [11].
 - Traitement anaérobie : contrairement à la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des polluants se déroule en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote et du soufre [12].

I.4.2 Les métaux lourds

La contamination des eaux par les métaux lourds est un problème environnemental majeur. Le développement industriel rapide augmente le rejet de métaux lourds dans les eaux. Les métaux lourds sont considérés dangereux pour la santé humaine, s'accumuler dans les chaînes alimentaires. Le chrome est le métal lourd le plus abondant dans les eaux usées. Cependant, il n'est pas la plus toxique pour les êtres humains et les organismes vivants. Le plomb (Pb), Le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) sont plus toxiques et ont des effets très nocifs sur la santé humaine [13]. Nous étudions l'élimination de plomb dans le présent travail.

I.4.2.1 Définition des métaux lourds

Les métaux lourds peuvent être définis par plusieurs façons, en fonction de leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques. Les métaux ayant une densité d'environ 5 g/cm³ ou plus sont considérés comme des métaux lourds comprennent les métaux des groupes IIA, IIIB, IVB, VB et VIB de tableau périodique. Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre [14].

I.4.2.2 Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a un potentiel de danger important sur la nature. Les pouvoirs publics se procèdent à réglementer les émissions en fixant les teneurs limites en métaux. La pollution par les métaux lourds est due principalement aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides...). La teneur en métaux lourds dépend aussi de plusieurs paramètres tels que la nature du sol et l'acidité de ce dernier. La toxicité des métaux lourds a été prouvée depuis un longtemps. Dans la majorité des cas les effets toxiques de ces métaux lourds se localisent au niveau du système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement considérés comme des éléments cancérigènes [15].

Les normes de rejets fixent des seuils stricts qui ne doivent pas être dépassés pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble de ces métaux lourds présents. Les industriels doivent impérativement obéir à ces normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution. Pour cela, ils sont obligés d traiter leurs effluents avant de les rejetées dans le milieu naturel [16]. Nous donnons dans le Tableau I.4.3 les normes de rejets de quelques métaux établis par le gouvernement algérien.

Tableau I.4.3 : Les valeurs limites des paramètres de rejet dans un milieu récepteur [17].

<i>Polluant</i>	<i>Valeur limite (mg/L)</i>	<i>Polluant</i>	<i>Valeur limite (mg/L)</i>
Plomb	0,5	Zinc	0,5
Chrome (III)	3	Mercure	1
Cuivre	0,5	Aluminium	0,1
Fer	0,2	Nickel	

I.4.2.3 Métal étudié (le Plomb)

I.4.2.3.1 Généralité sur le plomb

Le plomb, symbolisé Pb, appartient au groupe IV du tableau périodique. Sa masse molaire est 207,19 g/mol, son point de fusion est 327°C, il a une densité de 11,4. Le plomb est connu par sa grande résistance à la corrosion dans la plupart des acides, comprennent l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide chlorhydrique (HCl) à l'exception de l'acide nitrique (HNO₃). Cette résistance à la corrosion peut être attribuée à son pouvoir de former une grande variété d'oxydes allant de Pb₂O au PbO₂ formant ainsi une couche protectrice à la surface du support.

Le plomb est un métal bleu grisâtre, il se présente principalement dans les gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est présent essentiellement sous forme de sulfure (galène) comme l'illustre la Figure I.4.2. Il est rarement rencontré à sa forme élémentaire. Il se trouve sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à d'autres composés pour donner les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus souvent rencontrés, on cite ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [17]. Le plomb organique, il se présente souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, ce sont deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences.



Figure I.4.2 : Galène (forme naturelle cristallisée du sulfure de plomb)

I.4.2.3.2 Spéciation du plomb en phase aqueuse

Dans les milieux aqueux, le plomb peut se présenter soit sous forme d'ions libres Pb⁺² soit sous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10⁻⁹ M à 10⁻⁸ M. La distribution des espèces en phase aqueuse dépend de pH (Figure I.4.3) et de potentiel redox ainsi que de la nature et la concentration du complexant présent dans le milieu. A cause de son caractère acide, le plomb ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins [18].

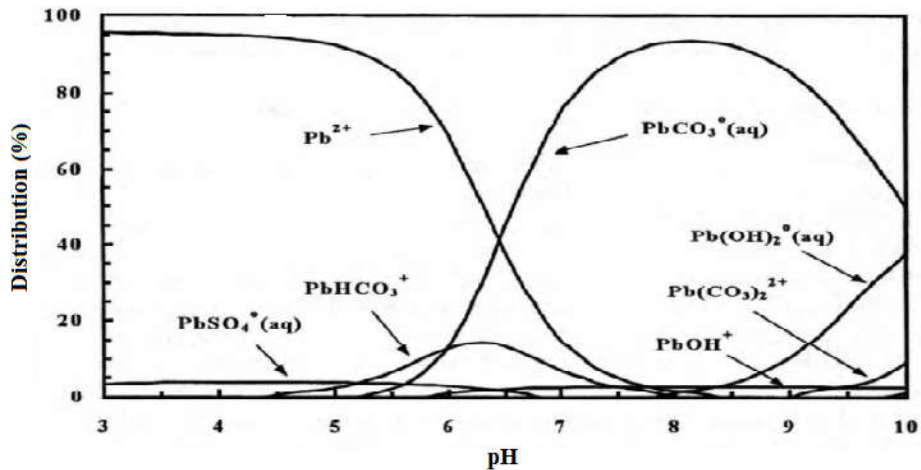


Figure I.4.3 : Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH

I.4.2.3.3 Application Industrielle

Le plomb dispose de propriétés intéressantes telles que la flexibilité, la résistance à la corrosion et à certains rayonnements, la densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion élevée le rendent facile à appliquer. Sa résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans les constructions (feuilles pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [19]. Il est également utilisé sous forme d'alliage (étain-plomb) dans l'industrie électronique.

I.4.2.3.4 La toxicité du plomb

Le plomb peut causer des effets nocifs sérieux sur la santé d'homme, il peut être mortel à des fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à des traces, peut s'avérer dangereuse. Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [20].

Références bibliographiques

- [1] Turner, G. P. A. *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour*, Chapman and Hall, USA; 3ème Edition, **1988**.
- [2] Bouras, B. *Thèse de Doctorat* ; Université de Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [3] Bolotin, P. A.; Baranovsky, S. F.; Evstigneev, M. P. *SpectrochimicaActa Part A*. **2006**, *64*, 693–697.
- [4] Rager, T.; Geoffroy, A.; Hilfikera, R.; John, M.; Storeyb, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 8074–8082.
- [5] Beer, R.; Baumann, M.; Kielbassa, A. *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme, **2006**.
- [6] Rafatullaha, M.; Sulaimana, O.; Hashima, R.; Ahmad, A. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, *177*, 70–80.
- [7] Uddin, Md, T.; A.Islam, Md.; Mahmud, S.; Rukanuzzaman, Md. *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, *164*, 53–60.
- [8] Sukumaran, V. S.; Ramalingam, A. *Journal of Quantum Information Science*. **2011**, *1*, 69-72.
- [9] Barriot, P.; Danel, V. *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2ème édition, **1999**.
- [10] Low, L. W.; Teng, T. T.; Rafatullah, M.; Morad, N.; Azahari, B. *Separation Science and Technology*. **2013**, *48*, 1688-1698.
- [11] Gupta, V. K.; Ali, I.; Saleh, T. A.; Nayaka, A.; Agarwal, S. *RSC Advances*. **2012**, *2*, 6380–6388.
- [12] Pantea, E.V., Romocea, T. Thermophilic anaerobic wastewater treatment. *Protectia Mediului, Analele Universitatii din Oradea*, **2008**, *8*, 454-458.
- [13] Sarma, P, J.; Kumar, R.; Pakshirajan, K. *Int. J. Environ. Res*, **2015**, *9*, 635-648.
- [14] Valiron, F. *gestion des eaux* ; cours de l'école nationale des ponts chaussées, **1989**.
- [15] Deborah C. *Water quality assessments*; E. FNSPON, (UNESCO/WHO/UNEP) 2ème édition, **1996**.
- [16] Bodek, I.; Lyman, W.; Reehl, W.; Rosenblatt, D. *Environmental Inorganic Chemistry : Properties, Processes and Estimation Methods*. SETAC Special Publications Series. *New York, Pergamon Press*. **1988**.
- [17] Kabata, A.; Pendias H. *Trace elements in soils and plants*; C.R.C. Press. 2nd Ed. **1992**.
- [18] Krupka, K M. *Understanding variation in partition coefficient, kd, Values*. Environmental protection Agency. **1999**.

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

[19] Tukker, A.; Buijst, H.; van Oers, L.; van der Voet, E. *Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products*. TNO, report STB-01-39 (Final). **2001**.

[20] Cobb G. P.; Sands K.; Waters M.; Wixson B. G.; Dorward-King, E. *Environ. Toxicol. Chem.* **2000**, *19*, 3, 600- 607.

***TECHNIQUES
EXPERIMENTALES***

Introduction

Cette partie de travail est consacrée afin de démontrer la description des techniques expérimentales utilisées pour les caractérisations spectrales, thermiques et photochimiques des différents polymères synthétisés et modifiés dans le présent travail. Nous donnons aussi les techniques utilisées lors de l'application des copolymères dans le domaine de traitement des eaux usée par coagulation-floculation, notamment dans le but d'éliminer la turbidité, les colorants industriels et les métaux lourds.

II.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

II.1.1. Théorie et principe

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radios par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à une référence. Dans le cas de proton RMN ^1H on utilise le tetramethylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Il présente de nombreux avantages : les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est généralement utilisable pour les faibles quantités d'échantillon à analyser car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que celui de la plupart des autres cas, par conséquent son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, par commodité on utilise une échelle de notation : le déplacement chimique noté (δ) exprimé en partie par million (ppm).

$$\delta = \frac{V_i - V_{ref}}{V_0} \cdot 10^6 \quad (1)$$

V_i : fréquence de résonance de noyau i

V_{ref} : fréquence de résonance de la référence (TMS)

V_0 : fréquence de champ statique (H_0)

(δ) est caractéristique de l'environnement de chaque proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ils ont le même δ . Un signal voisin à celui de la référence TMS est relative à un champ fort, l'élément dans ce cas est blindé. Inversement, si le signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit alors qu'il sort à un champ faible et le noyau est donc déblindé [1]. Nous avons utilisé la RMN ^1H pour la caractérisation de nos échantillons en vérifiant leurs structures chimiques et les pourcentages en monomères AM et 4VP.

II.1.2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre Bruker (Germany) 400 MHz. Les solvants utilisés sont le D₂O et le mélange (D₂O/DCI).

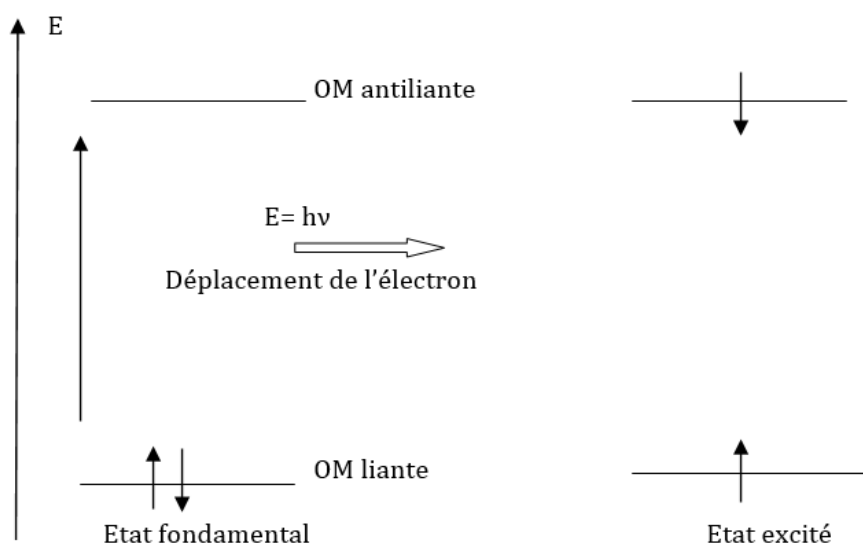
II.2. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible)

II.2.1. Théorie et principe

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

$$\text{Ultraviolet : } 200 \leq \lambda \leq 400\text{nm et Visible : } 400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$$

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes. Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, c'est l'effet bathochrome, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet hypsochrome. Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet hyperchrome. Si elle est diminuée, il y a un effet hypochrome. Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il y a transition électronique depuis l'orbitale moléculaire liante ou non liante remplie vers l'orbitale moléculaire anti-liante non remplie. On obtient ainsi un spectre électronique.



Les liaisons "σ" organiques sont caractérisées par un grand écart d'énergie entre les orbitales liantes et antiliantes. Pour exciter les électrons de telles liaisons, il faut une radiation dont la longueur d'onde se situe bien en dessous de 200nm. C'est pourquoi cette technique est plutôt utilisée pour étudier les systèmes "π" lesquels les orbitales remplies et non remplies sont beaucoup plus proches en énergie. L'excitation électronique conduit à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Cependant il est encore plus facile d'exciter des électrons non liants (n) vers des états plus élevés en énergie : transition $n \rightarrow \pi^*$. Ces transitions se manifestent par des pics d'absorption [2,3]. Dans le présent travail, la spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour la caractérisation qualitative des copolymères synthétisés et l'estimation de leur pouvoir floculant dans le but d'éliminer un colorant industriel des eaux usées.

II.2.2. Appareillage

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés dans une température ambiante en utilisant des cuves de quartz de distance optique de 1cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120.

II.3. Viscosimétrie

II.3.1. Théorie et principe

La viscosimétrie est l'une des techniques les plus utilisées pour l'étude des solutions macromoléculaires dans le but de déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la présence de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système. Cet accroissement de la viscosité est d'autant plus important quand le volume hydrodynamique des macromolécules est plus grand [4,5]. La mesure de viscosité des solutions des polymères nous permet aussi de connaître la conformation des chaînes macromoléculaires et de se renseigner sur la nature des interactions polymère-solvant. La polydispersité des polymères en solution peut être aussi étudié par cette technique [6-8].

II.3.2. Définitions des viscosités

La propriété de la viscosité peut être traduite par la difficulté de glissement ou de déplacement des molécules les unes par rapport aux autres. Cette difficulté est due aux interactions intermoléculaires. Dans la pratique, la viscosité de la solution est désignée par η et celle du solvant pur par η_0 . Cette grandeur η est aussi appelée viscosité absolue (η_{ab}), son unité courante est le poise. L'unité de la viscosité cinématique ($\eta_{ciné}$) est le stockes.

$$\eta_{ciné} = \frac{\eta_{ab}}{densité} \quad (1)$$

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'addition du polymère à un solvant augmente d'une façon invariable la viscosité, dans ce cas plusieurs expressions donnant la viscosité sont définies : viscosité relative (η_{rel}), viscosité spécifique (η_{sp}), viscosité réduite (η_{red}) et viscosité inhérente (η_{inh}).

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} \times \frac{1}{C} \quad (4)$$

$$\eta_{inh} = \frac{1}{C} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \quad (5)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (6)$$

Avec C : concentration du polymère en g/dl ou en g/ml

η : Viscosité absolue de polymère

η_0 : Viscosité du solvant

La viscosité intrinsèque d'un échantillon macromoléculaire est déterminée graphiquement à partir de la mesure directe de η_{red} , à une température donnée. La viscosité intrinsèque possède les dimensions de l'inverse d'une concentration. La viscosité intrinsèque est généralement exprimée en dl/g ou en ml/g [9]. Elle peut être déterminée par extrapolation pour

$C = 0$ de tracé de la viscosité réduite η_{red} en fonction de concentration de la solution de polymère comme nous montre la figure II.1.

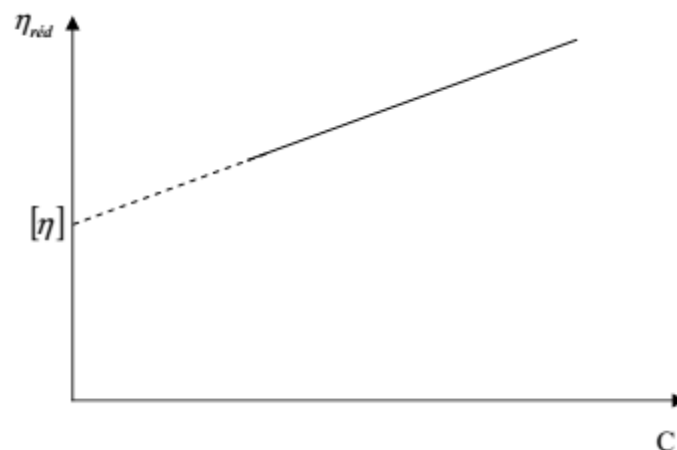


Figure II.1 : Détermination graphique de la viscosité intrinsèque

II.3.3. Détermination des masses moléculaires moyennes

La relation expérimentale proposée par Staudinger [10]

$$[\eta] = Cte \times M \quad (7)$$

Cette dernière est valable que pour les polymères linéaires de structure peu flexibles. Afin de généraliser la loi de Staudinger, plusieurs chercheurs ont proposé d'autres équations empiriques pour les chaînes macromoléculaires flexibles, en particulier la relation établie par Mark-Houwink [11] et qui généralise la relation de Staudinger

$$[\eta] = k \times M^a \quad (8)$$

Où k et a sont des constantes pour un système polymère-solvant-température donné.

Cette relation conduit à la détermination d'une masse macromoléculaire viscosimétrique \overline{M}_V lorsque le polymère étudié est un polymère polydisperse [6,12].

II.3.4. Appareillage utilisé

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à l'aide d'un viscosimètre capillaire type Ubbelohde à écoulement de poiseuille représenté dans la figure II.2, La température est maintenue constante à l'aide d'un thermostat à $(25 \pm 0,1)$ °C. Le principe de la mesure est basé sur la détermination du temps d'écoulement d'un volume V de la solution à travers un capillaire.



Figure II.2 : Viscosimètre à capillaire utilisé type Ubbelohde

II.4. Spectroscopie infra-rouge a transformée de fourrier(FTIR)

II.4.1. Théorie et principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration [13]. Chaque bande (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison. Il existe différents types de vibrations :

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

Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol), ou solide (pastillage dans du KBr) [14].

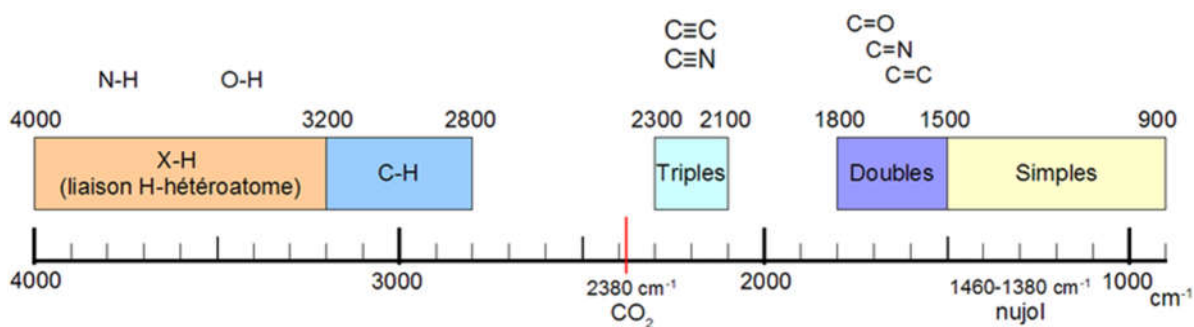


Figure II.3 : Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions

II.4.2. Appareillage

Les spectres FTIR pour les différents polymères synthétisés dans le travail présent sont enregistrés à l'état solide en utilisant un spectrophotomètre CARY 600 (Figure II.4) au Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO)

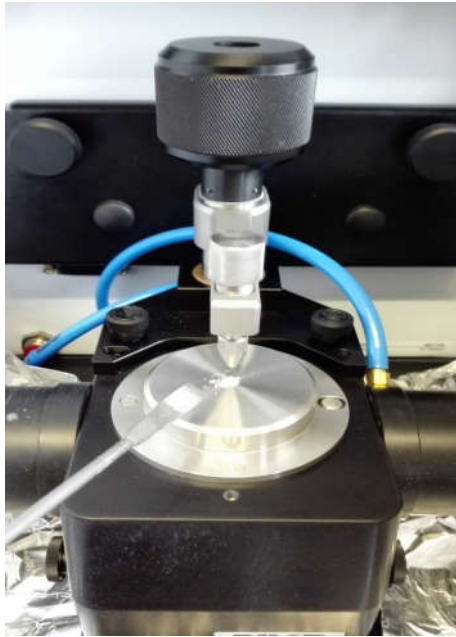


Figure II.4 : spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR)

II.5. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

II.5.1. Théorie et principe

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) aussi appelée chromatographie par permutation de gel est la technique de séparation par chromatographie liquide de macromolécules selon leur taille. Elle consiste sur l'utilisation d'une phase stationnaire qui peut être soit constituée d'un réseau tridimensionnel organique ou un support inorganique (silice).

Le principe de fonctionnement de la chromatographie d'exclusion stérique repose sur l'injection d'une phase mobile liquide en tête de colonne en même temps que la solution de polymère. Par l'action d'une pompe, le solvant passe à travers la colonne à une vitesse d'écoulement constante, engendrant un gradient de pression au sein de la colonne. Sous l'effet de la pression, les macromolécules constitutives de l'échantillon passent également à travers la colonne qui est, elle, remplie d'un matériau caractérisé par une distribution de pores et se présentant sous la forme de billes de polymère réticulé. Le principe d'éluion est donné sur la Figure II.5.

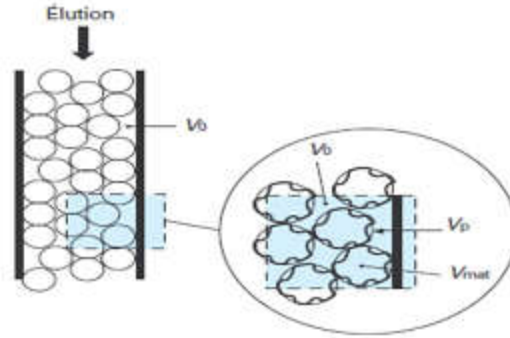


Figure II.5 : Représentation de la colonne de CES avec V_0 : Volume mort de solvant, V_b : Volume poreux rempli de solvant, V_{mat} : Volume de la matrice de gel

En traversant une phase stationnaire, les macromolécules parcourent un chemin plus ou moins long selon leur aptitude à pénétrer dans les pores pendant leur parcours. La distribution de taille des pores sert ainsi à révéler celle des macromolécules, les plus petites d'entre elles ayant accès aux pores de toutes tailles. Quant aux macromolécules les plus grosses, leur volume peut les empêcher de pénétrer dans tel ou tel pore voire les maintenir dans le volume interstitiel ou d'exclusion V_0 de la colonne.

II.5.2. Calcul des masses moléculaires

Calculs classiques : Comme le chromatogramme CES est une information continue sur la concentration, le traitement de données se fait à partir de « tranches » correspondant à l'acquisition numérisée du chromatogramme. Chaque tranche i est caractérisée par son volume d'éluion V_i et son intensité H_i proportionnelle à la concentration C_i . Les masses moléculaires M_i de chaque tranche sont déterminées par la courbe d'étalonnage

$\ln(M_i) = F(V_i)$. La distribution différentielle des masses moléculaires est représentée, après normalisation, par les variations de C_i en fonction de $\ln(M_i)$ et les différentes masses moléculaires moyennes sont les premiers moments de cette distribution. Les masses moléculaires moyennes, en nombre M_n , viscosimétrique M_v , en poids M_w et en Z M_z , peuvent ainsi être calculées par intégration selon les relations suivantes :

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i C_i}{\sum_i \frac{C_i}{M_i}} \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i}{\sum_i C_i} \quad (2)$$

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i C_i \cdot M_i^2}{\sum_i C_i} \quad (3)$$

$$\overline{M}_v = \left\{ \frac{\sum_i C_i \cdot M_i^a}{\sum_i C_i} \right\}^{1/a} \quad (4)$$

L'indice de polydispersité est défini par $I_p = M_w/M_n$ et caractérise la largeur de la distribution ($I_p = 1$ pour les polymères homodisperses et $I_p > 1$ pour les polymères polydisperses).

Calculs avec la multidétection : Le couplage avec la spectrométrie (principalement les spectrophotométries UV et IR) n'apporte pas d'amélioration au calcul des masses moléculaires. Le rapport entre le signal spectrométrique et celui du réfractomètre peut cependant donner des indications sur la distribution en composition, principalement dans le cas des copolymères.

Le couplage viscosimétrique est utilisé principalement avec l'étalonnage universel. Les données viscosimétriques permettent de calculer la viscosité intrinsèque moyenne mais aussi les variations de la viscosité intrinsèque instantanée en fonction de la masse moléculaire. Cela permet de déterminer les coefficients K et a de Mark-Houwink pour les polymères linéaires et de calculer, à l'aide de la courbe d'étalonnage universelle, les masses moléculaires des polymères en unités réelles. Pour les polymères ramifiés (ramifications longues), la comparaison entre la loi expérimentale de viscosité et celle du polymère linéaire de même nature chimique correspondant permet de déterminer la distribution des ramifications longues ou la fréquence des ramifications. Le couplage avec la diffusion de la lumière a la particularité de fournir la masse moléculaire absolue tout au long de la distribution du polymère, éliminant ainsi l'étalonnage préalable du jeu de colonnes par des standards de distribution étroite. Néanmoins, lorsque cet étalonnage est utilisé avec la diffusion de la lumière, il permet d'évaluer aussi le taux de ramifications longues.

Enfin, la tendance actuelle est la multidétection avec plusieurs détecteurs connectés en série qui fait de cette technique la méthode la plus puissante pour la détermination de la distribution des masses moléculaires et des ramifications. De nombreuses combinaisons sont possibles pour obtenir plus d'informations sur l'échantillon, mais une combinaison très intéressante est le triple couplage réfractomètre – viscosimètre - diffusion de la lumière qui permet des vérifications croisées sur le comportement des polymères pendant l'élution, spécialement dans des cas très difficiles comme les polymères hydrosolubles chargés (polyélectrolytes) [15]. La comparaison entre les masses moléculaires mesurées par diffusion de la lumière avec celles provenant de la détection viscosimétrique et de l'étalonnage universel, dépend donc des volumes d'élution qui permet l'étude des mécanismes de rétention.

II.5.3. Appareillage

L'équipement nécessaire au fonctionnement de la CES est d'une grande simplicité. Outre un réservoir de solvant, cet équipement comporte une pompe capable de pousser la phase mobile à travers un filtre, l'injecteur et enfin les colonnes contenant la phase stationnaire. C'est à travers l'injecteur qu'est introduit une solution diluée du polymère qui est ensuite transporté à travers les colonnes. A la sortie de ces dernières, on trouve généralement un détecteur de concentration, qui est le plus utilisé et le réfractomètre différentiel qui décele les différences d'indice de réfraction entre celui du solvant pur et celui de l'éluant. La Figure II.6 nous résume le schéma d'un appareil CES.

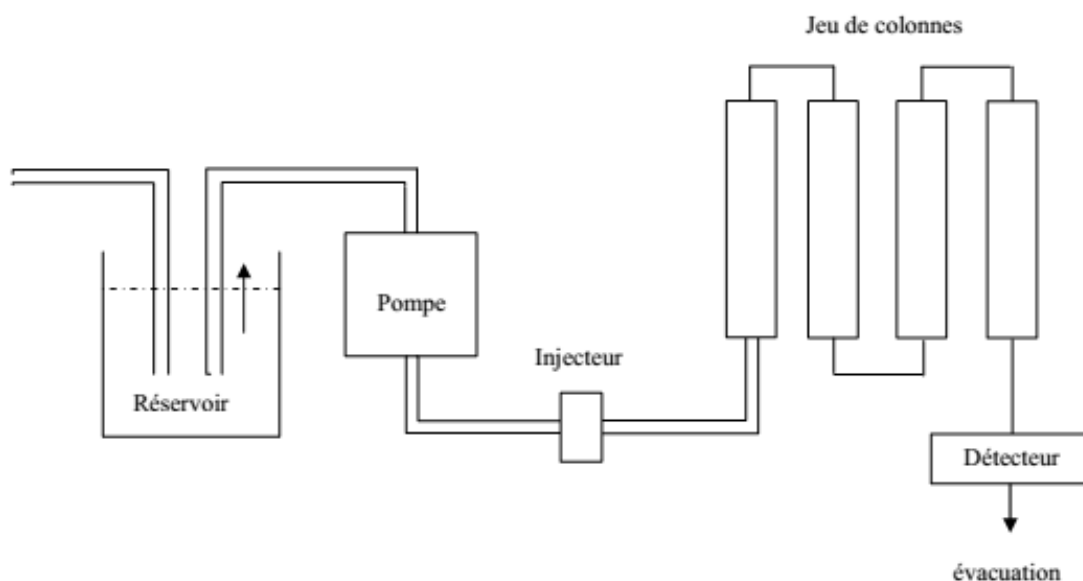


Figure II.6 : Principe de fonctionnement d'un appareil CES

II.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

II.6.1 Théorie et historique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de surface présentant une excellente résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres (nm) et une très grande profondeur de champ. Outre l'observation, elle permet d'obtenir d'autres informations complémentaires, telles que la composition chimique locale, la structure cristallographique et la texture. Le MEB a été inventé en Allemagne dans les années 1930, par Knoll et Von Ardenne pour la première fois et développé par la suite aux états unis (1940). Mais la microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor entre 1948 et 1965, grâce aux progrès techniques de systèmes de détection d'électrons et grâce aux recherches d'Oatley à Cambridge [13, 16].

II.6.2 Principe de fonctionnement

Un Microscope Electronique à Balayage se compose principalement des éléments suivants : une source d'électrons (canon) et un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire, un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, un support en platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images. Le fonctionnement du MEB est présenté dans la Figure II.7.

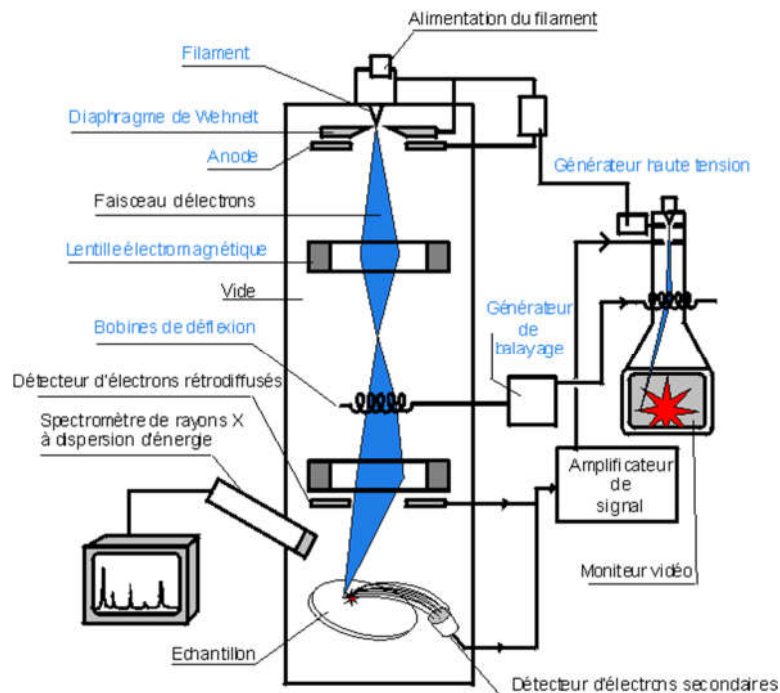


Figure II.7 : Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage MEB

L'extraction des électrons peut avoir lieu par deux principes : l'émission thermoïonique et l'émission par effet de champ. La première correspond à la technologie utilisée dans les microscopes à balayage traditionnels : la source des électrons est un filament de tungstène ou d'hexaborure de Lanthane (LaB6), chauffé par effet Joule. L'émission par effet de champ correspond à la technologie utilisée dans un MEB-FEG (acronyme anglais de Field Emission Gun). Dans ce dernier cas, il y a utilisation d'une cathode métallique très pointue. L'application d'une tension entre cette cathode et l'anode permet d'obtenir un champ électrique très intense grâce à un effet de pointe. Cette différence de technologie présente trois principaux avantages. Le MEB-FEG possède une plus grande stabilité lors 10 de l'observation et une meilleure brillance (efficacité d'une source électronique). Sa source d'électrons a une durée de vie plus importante que celle du MEB [17].

II.7 Fluorescences des rayons X (XRF)

II.7.1 Principe

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique non destructrice qui sert à quantifier la composition élémentaire des échantillons solides et liquides. On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées.

XRF est capable de détecter des éléments dans des concentrations de Be-U allant de ppm (parties par million) à 100 %. Comme on se sert de rayons X pour exciter l'échantillon, il est possible d'analyser des profondeurs d'une taille atteignant 10 μ m. Grâce à l'utilisation d'une norme de référence appropriée, l'analyse XRF peut quantifier avec exactitude la composition élémentaire d'échantillons à la fois solides et liquide

II.7.2 Appareillage

Dans le présent travail nous avons utilisé un appareil XRF de type thermo scientific Niton XL3t (Figure II.8) dans le laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO) pour la caractérisation élémentaire des échantillons de bentonite utilisés dans ce travail [18].



Figure II.8 : Appareil XRF de type Thermo scientific Niton XL3t

II.8 Potentiométrie

II.8.1 Théorie et principe

La chaîne macromoléculaire présente des sites ionisables qui peuvent exercer une influence sur la dissociation de chaque fonction. Cette action résulte à la fois des effets provoqués par les sites immédiatement voisins de la fonction considérée, et également par les charges les plus éloignées. L'ionisation des polyacides et des polybases met en œuvre des

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée. L'interprétation des courbes obtenues dépend des dimensions et de la forme des polymères étudiés. De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été consacrées à la variation du pKa des polyacides et des polybases avec le taux d'ionisation α . La conformation de la chaîne macromoléculaire est principalement liée à α et peut être interprétée en termes d'interactions à courtes et longues portées qui modifient la longueur de persistance des chaînes et leur gonflement. Quand le pH d'une solution de polybase diminue, on observe généralement une diminution du pKa. Ce dernier paramètre a tendance à se stabiliser quand le paramètre de charge dépasse la valeur critique de condensation ionique définie par Manning ξ_c^* [19]. La diminution du pH permet le passage de pelote compacte à une pelote expansée. Lorsqu'on ajoute de l'acide, des groupements basiques externes sont ionisés en priorité et quand le nombre de charges créées à l'intérieur de la chaîne atteint une valeur critique, la structure s'ouvre [20].

II.8.1 Appareillage

Toutes les mesures potentiométriques dans notre travail ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA (Figure II.9) avec une électrode en verre combinée. Ce dernier est étalonné périodiquement à l'aide des solutions tampon pH = 7,00 ; pH = 4,00 et pH = 9,12.

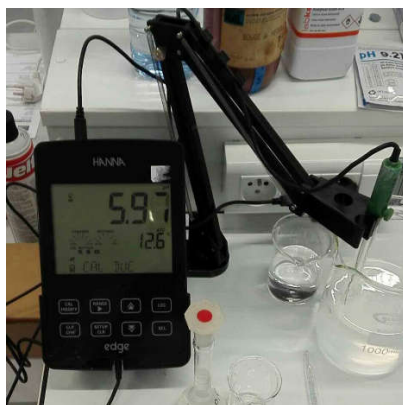


Figure II.9 : pH-mètre type HANNA

II.9 Conductimétrie

II.9.1 Théorie et principe

La conductivité ionique s'explique par le déplacement des ions en solution, sous l'effet d'un champ électrique. Dans les solutions ioniques, les anions et les cations participent au transport du courant électrique, c'est le transport par migration des ions. Le sens de déplacement des cations donne le sens du courant électrique, les anions se déplacent en sens contraire.

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif. On mesure la résistance R de la solution piégée dans la cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'un corps en verre supportant deux plaques parallèles et de même surface S , distantes d'une longueur L . Ces deux plaques sont des électrodes en platine recouvertes de noir de platine [21] (Figure II.10).

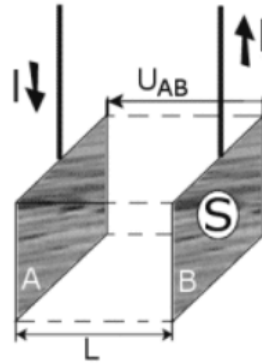


Figure II.10 : schéma d'une cellule électrolytique

En appliquant une différence de potentiel à ces électrodes, un courant électrique continu traverse la solution ionique. Sous l'action du champ électrique ainsi créé, les anions migrent vers l'anode A et les cations vers la cathode B. Il y a accumulation de charges électriques autour des électrodes ce qui va créer un champ électrique antagoniste qui s'oppose au mouvement initial des ions. Rapidement la migration s'arrête et l'intensité du courant s'annule et par conséquent la conductivité devient nulle. La polarisation des électrodes est rendue négligeable par l'utilisation d'une tension alternative de fréquence pouvant varier de 50 à 4000 Hz et par une limitation de la tension efficace à environ 250 mV [21].

La conductance électrique, G , est la mesure de l'aptitude d'un corps de forme et de dimensions connues à conduire le courant électrique.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{\sigma}{K} \quad (\Omega^{-1} \text{ ou s}) \quad (1)$$

Où

R: résistance de la solution

K: constante de cellule

σ : conductivité de la solution

La résistance de la solution électrolytique piégée dans la cellule de mesure du conductimètre est donnée dans l'équation suivante :

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (\Omega) \quad (2)$$

Le rapport $K = \frac{L}{S}$ est appelé constante de cellule et a pour unité m^{-1} ou cm^{-1} .

II.9.2 Appareillage

Pour un but analytique les conductivités des différentes solutions des polymères ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans un bain thermostaté à $(25^\circ\text{C} \pm 0,1)$. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T, sa constante $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (ρ) soit celle de la conductivité (σ) de la solution.

II.10 Analyse thermogravimétrique (ATG)

II.10.1 Théorie et principe

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a pour but principal la caractérisation de produits et matériaux par en étudiant leurs propriétés et changement d'état en fonction de l'élévation de la température et du temps de chauffage.

La plupart des transformations physiques, chimiques ou physico-chimiques engendrent une variation de la masse des échantillons lorsque ces derniers sont soumis à des conditions d'environnement modifiées, ou le changement est le cas le plus étudié. La thermogravimétrie est donc basée sur la pesée d'un échantillon. Dans le cas le plus simple, les transformations d'un composé donné sont étudiées en fonction de la température, La thermogravimétrie est donc une technique de mesure destructive mais, grâce à sa précision, son analyse ne nécessite que très peu de matière (quantité de quelques milligrammes) [3].

II.10.2 Appareillage

La thermogravimétrie est utilisée dans cette thèse pour la caractérisation qualitative et quantitative des différents polymères synthétisés et modifiés par quaternisation. Nous avons utilisé pour cela un appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG (Figure II.11)

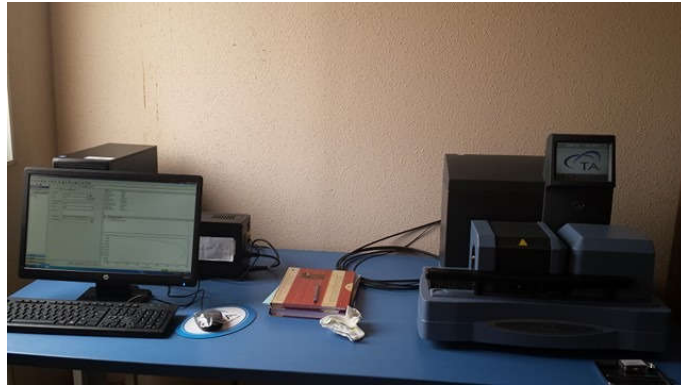


Figure II.11 : Appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG

II.11 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

II.11.1 Théorie et principe

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique utilisée pour l'étude des transitions thermiques que peut être arrivées aux polymères lorsqu'ils sont chauffés. Les transitions thermiques sont les changements qui interviennent dans un polymère quand vous le chauffez. La fusion d'un polymère cristallin ou la transition vitreuse d'un polymère amorphe ou semi-cristallin sont observées.

Le polymère chauffé dans un dispositif qui ressemble à celui décrit en dessous (Figure II.12). Il y a deux récipients. Dans l'un des deux et le récipient témoin ou il se met l'échantillon de polymère. L'autre représente le récipient de référence. Les deux récipients se trouvent dans un four qui chauffe habituellement à différentes vitesses en °C/minute. Chaque récipient contient un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et les convertit en flux de chaleur. Il est nécessaire d'étalonner l'appareil en température par la fusion de plusieurs étalons et en énergie par la mesure de la capacité calorifique du Zinc [22].

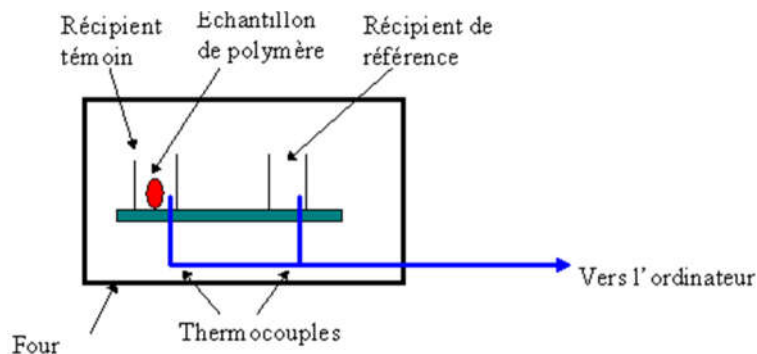


Figure II.12 : Dispositif d'un appareil utilisé dans l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

II.11.2 Explication des thermogrammes DSC

L'ordinateur lié au calorimètre nous donne la différence entre les chaleurs des deux récipients en fonction de la température, La courbe donnée ci-dessous, La Figure II.13 représente le flux de chaleur en fonction de température.

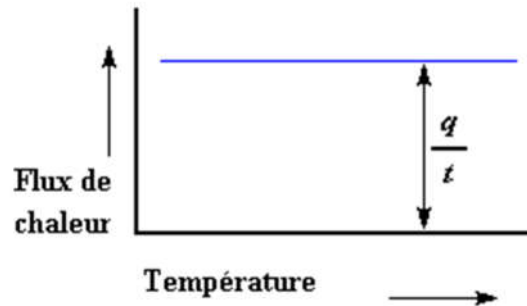


Figure II.13 : Flux de chaleur en fonction de la température de chauffage

Le flux de chaleur est donné en unités de chaleur q par unité de temps t . La vitesse de chauffage est l'augmentation T de la température par unité de temps t .

$$\text{Flux de caleur} = \frac{\text{chaleur}}{\text{temps}} = \frac{q}{t} \quad (1)$$

$$\text{Vitesse de c auffage} = \frac{T}{t} \quad (2)$$

Le rapport flux de chaleur q/t par la cadence de chauffage T/t , nous donne la chaleur supplémentaire fournie qu'utilise l'élément pour obtenir une telle augmentation de température. Cette quantité de chaleur correspond à la capacité calorifique C_p trouvée à partir de la courbe de DSC.

$$\text{Capacité de caleur} = \frac{\frac{q}{t}}{\frac{T}{t}} = \frac{q}{T} = C_p \quad (3)$$

La fusion d'un polymère est caractérisée par un pic endothermique sur le thermogramme. La cristallisation de ce dernier est traduite par un processus inverse à savoir la formation d'une zone exothermique. Le thermogramme DSC nous permet ainsi d'avoir d'autres informations sur le polymère tel que sa transition vitreuse (T_g). La température de transition vitreuse, notée T_g , est conventionnellement définie comme la température au point d'inflexion du décrochement présenté par le thermogramme, traduite par une variation de la capacité calorifique C_p [2,3]. Le thermogramme théorique donné sur la Figure II.14, nous montre les transitions majeures pour un polymère semi-cristallin.

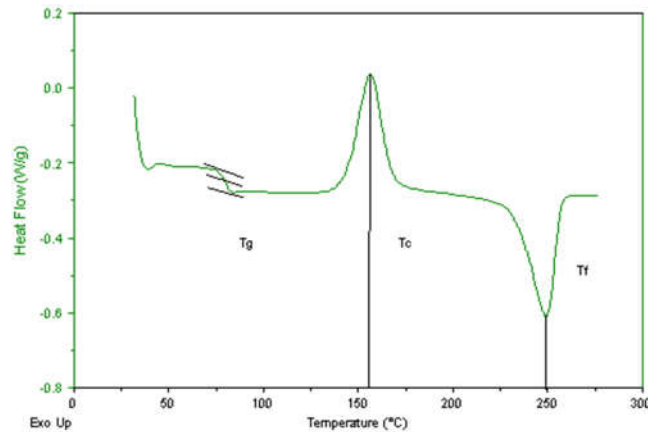


Figure II.14 : Thermogramme DSC théorique pour un polymère semi-cristallin

T_g = Transition vitreuse, T_c = Cristallisation, T_f = Fusion

Dans la présente thèse nous avons utilisé un appareil TA-Q600 couplé DSC/ATG (Figure II.11)

II.12 Turbidimétrie

La turbidité de l'eau est représentée par des matières en suspension composées d'argile, de limon, de particules organiques, de plancton et de divers autres organismes microscopiques. La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un Turbidimètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident.

Afin d'étudier le pouvoir flocculant des différents polymères utilisés pour l'élimination de la turbidité des suspensions de bentonite, nous avons utilisé un turbidimètre de type HANNA HI-93703C.

II.13 spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

II.13.1 Théorie et principe

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique décrite pour la 1ère fois par Walsh (1955). La SAA permet d'étudier les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet ainsi de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations très faibles en mg/L (ppm) [23].

Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

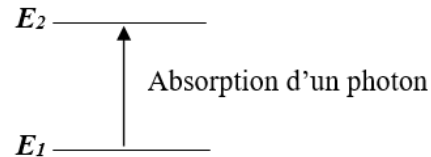
température de 2000 à 3000 °C pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre :

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

Où

h = la constante de Planck

ν = la fréquence du photon absorbé.



Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés

Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer-Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

II.13.2 Appareillage

Dans notre travail la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est utilisée pour le dosage des métaux lourds dans le but d'évaluer l'efficacité d'élimination de plomb. Nous avons utilisé un spectromètre de type PekinElmer AAnalyst 400 avec une flamme Air-Acétylène (Figure II.15).

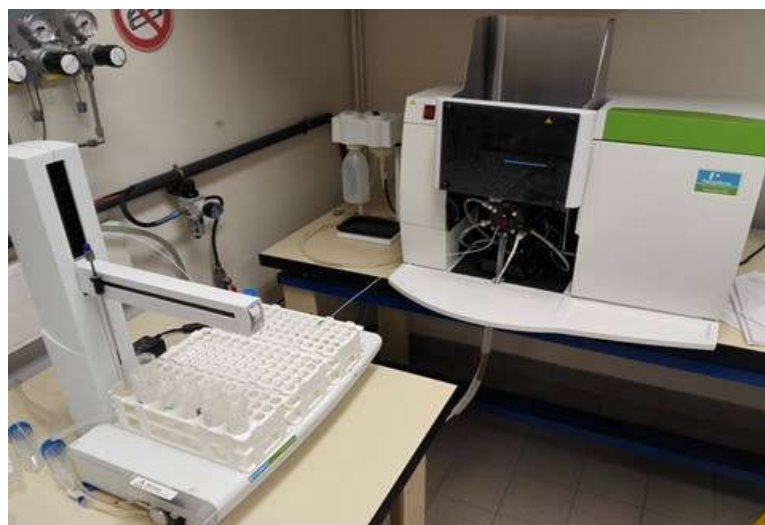


Figure II.15 : spectromètre d'absorption atomique de type PekinElmer AAnalyst 400

II.14 Coagulation-Floculation par Jar-Test

Le traitement des eaux par le procédé (coagulation-floculation) est l'application principale des polymères préparés dans le présent travail. Ce procédé s'effectue en deux grandes étapes, la coagulation qui nécessite une grande vitesse d'agitation (100-200 rpm) pendant une courte durée (1-2 minutes), puis l'étape de la floculation à une vitesse d'agitation faible (50 rpm) pendant (5-10 minutes) [24].

Dans les expériences qui suivent, les tests de coagulation-floculation sont réalisés sur un Jar-test de type de la manière suivante :

- ✓ Préparation de la solution à traiter
- ✓ Ajustement de pH de la solution
- ✓ Ajout de la solution de polymère suivi d'une agitation rapide (100-200 rpm) à courte durée
- ✓ Agitation à faible vitesse (50 rpm) pendant 5 minutes
- ✓ Arrêt de l'agitation et suivi de la cinétique de décantation, évaluation



Figure II.16 : Jar-test utilisé pour la coagulation-floculation-décantation

II.15 Pilote Semi-industriel de la coagulation-floculation

Les différents polymères préparés dans le présent travail ont été testés comme floculants sur un jar-test. Dans le but d'optimiser ce pouvoir floculant dans un procédé de traitement en continu, nous avons utilisé un pilote semi industriel de coagulation-floculation-décantation (Figure II.17), le pilote a une capacité de traiter en continue 300 litres d'eau.

L'eau à traiter (synthétique ou réelle) est préparée à la concentration désirée dans le réservoir (A) de capacité 300L, la solution de floculant est remplie dans le compartiment (E), nous préparons le réservoir (D) avec la solution de coagulant. Au moment de lancement du

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

traitement le mélange est agité à la vitesse désirée dans le réacteur (B). Ensuite, la solution se verse dans le décanteur (C), la décantation c'est la dernière étape de ce procédé [18]. L'efficacité de chaque flocculant est évaluée par la mesure des paramètres de qualité de l'eau traitée à la sortie de décanteur. Dans notre travail, la turbidité est la propriété étudiée

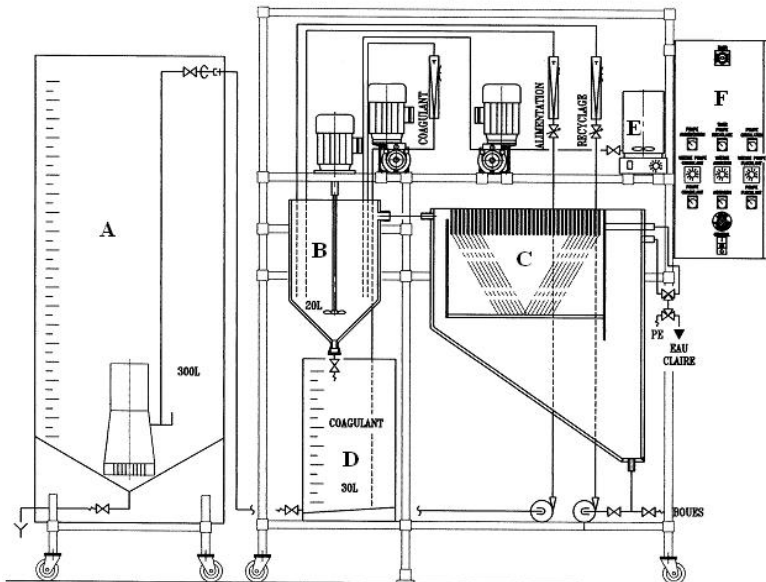


Figure II.17 : Pilote semi-industriel de coagulation-floculation-décantation.

Références bibliographiques

- [1] Skoog, A.; Holler, F.; Nieman, A. *Principes d'analyse Instrumentale France*; De Boeck, Paris., 2003.
- [2] Dergal, F.; Mansri, A.; Billon, L. *Chemical Engineering Transactions*. **2013**, 32, 2131-2136.
- [3] Schwedt, G. *dans Atlas de poche des méthodes d'analyse* ; MedecineSciences, Edition Flammarion., 1993.
- [4] Prud'Homme, J., Prud'Homme, R.E. *Synthèse et Caractérisation des Macromolécules* ; Canada, Montréal, partie B., 1981.
- [5] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, chapitre 7., 1953.
- [6] Champetier, G.; Monnerie, L. *Introduction à la Chimie Macromoléculaire*; Hermann, Paris., 1969.
- [7] Weill, G.; Quivoron, C. *Initiation à la Chim. et à la Physico-Chim. Macromol*; 1. 1970
- [8] Mansri, A.; Bendraoua, A.; Bouras, B. *Mor. J. Chem*. **2015**, 3, 47-57.
- [9] Huggins, M.L. *J AmerChem Soc*. **1942**, 64, 2716-2718.
- [10] Staudinger, H. *Die H'ochmolekulrenOrganischenVestrdugen*; Verlag, Julius Springer, Brelon., 1932.
- [11] Mark, H. *Der FesteKorper*; Hirzel, Leipzig., 103, 1938.
- [12] Houwink, R. *J. PraktChem*. **1940**, 15, 157.
- [13] Schwedt, G. *dans Atlas de poche des méthodes d'analyse*; Medecine-Sciences, Edition Flammarion., 1993.
- [14] Lambert, F.L. The Aldrich Library of infrared spectra. Ed. Charles, Aldrich Chemical Company. *J. Chem. Educ*. **1972**, 49(9), p A491.
- [15] Leseq, J.; Volet, G. *J. Liq. Chromatogr*. **1990**, 13, 831-849.
- [16] Rouessac, F. *dans Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes*; Masson, Paris., 1994.
- [17] Manning, G.S. *J. Chem Phys*.**1969**, 5, 924-934.
- [18] Mansri, A.; Bendraoua, A.; Benmoussa, A.; Benhabib, K. *J. Polym. Environ*. **2015**, 23, 580-587.
- [19] Sun, S.F. *Physical Chemistry of Macromolecules*; Second Edition, Wiley Interscience Publication., **2004**.
- [20] Milazzo, G.; Furlani, C.; Hilbert, H.; Lederer, M.; Levart. E. *Bases théoriques, applications analytiques, électrochimie des colloïdes*; Dunod, Paris., 1969.

PARTIE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

[21] Kousksou, T.; Jamil, A.; Zerouali, Y.; Dumas, J.P. *J. of Therm. Analy. And Calo.* **2007**, 89, 31-36.

[22] Walsh, A. *Spectrochimica Acta.* **1955**, 7, 108-117.

[23] Degremont. *Mémento technique de l'eau* ; (éd. 9). Paris, France, Lavoisier., 1989.

[24] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J Polym Environ.* **2018**, 26 : 1550-1558

***RESULTATS ET
DISCUSSIONS***

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE DES COPOLYMERES POLY(ACRYLAMIDE-CO-(4VINYLPYRIDINE)) ET LEUR CARACTERISATION

Introduction

Les polymères sont devenus récemment un centre de grands intérêts scientifiques, économiques et industriels. Les matériaux polymères, naturels ou synthétiques présentent une variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques, etc.... Dans le but de répondre à l'exigence de l'application, des méthodes pour la synthèse de nouveaux polymères sont développés [1].

La macromolécule est l'enchaînement d'un nombre important de groupes chimiques (monomères) liés entre eux par des liaisons covalentes en donnant une chaîne macromoléculaire. La chaîne macromoléculaire est appelée homopolymère dans le cas où tous les monomères sont identiques. Les chaînes formées de monomères différents sont appelées copolymères [2].

L'atome d'azote du noyau pyridinique confère aux poly(4-vinylpyridine)(s) des propriétés physico-chimiques intéressantes. Diverses réactions de modifications sur les poly(vinylpyridine)(s), notamment celles avec les acides et la quaternisation sont possibles. Les P4VP sont largement utilisés dans la rétention des métaux [3] et dans la formulation des hydrogels [4]. L'ionisation des fonctions pyridines donne des charges positives assurant la stabilité de ces hydrogels [5].

Le polyacrylamide présente une grande importance technique et académique, il est largement utilisé en traitement des eaux par floculation et l'industrie de papier. La présence de fonctions amides ($-\text{CONH}_2$) dans le polymère leur assure la solubilité dans l'eau et dans quelques autres solvants polaires, comme le glycérol, l'éthylène glycol et le formamide [6].

Ce chapitre est consacré pour la synthèse d'une série des copolymères poly(AM-co-4VP)(s) et leur caractérisation par différentes techniques tels que : UV-Visible, la spectroscopie de résonance magnétique (^1H RMN), la spectroscopie Infra-Rouge (FTIR), la viscosimétrie et la conductimétrie.

III.1.1 Copolymérisation adiabatique

III.1.1.1 Produits et matériels utilisés

- L'eau bidistillée d'un pH entre 6,4 et 6,8 est utilisée comme solvant de la synthèse des copolymères.
- L'eau / cétone et l'éthanol / éther di-éthylique sont utilisés comme couples solvant/ non solvant du copolymère. Ils sont fournis par la société Aldrich.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- Le monomère acrylamide (AM) utilisé durant toutes les étapes du travail est fourni par la société Merck (France). Sa masse molaire est de 71,08 g/mole. Il est utilisé sans aucune autre purification.
- Le monomère 4-vinylpyridine (4VP) est fourni par Sigma-Aldrich. Il est distillé sous vide à l'abri de la lumière. L'hydroquinone est utilisée durant la distillation comme inhibiteur pour empêcher la polymérisation. Le monomère distillé est utilisé immédiatement. C'est un composé qui perd très facilement sa transparence au profit d'une coloration jaune, même à très basses températures (-18 °C).
- L'amorceur utilisé dans ce travail est Le persulfate d'ammonium (APS). Il est fourni par la société Aldrich. Sa masse molaire est de 228,2 g/mole.
- La copolymérisation adiabatique est réalisée dans un Dewar équipé d'un système de chauffage de 80 watt et de l'agitation.

III.1.1.2 Mode opératoire

Le monomère acrylamide (AM) est dissout dans de l'eau bidistillée à la concentration massique désirée. Verser cette solution dans le réacteur adiabatique. Ajouter le volume correspondant de 4VP dans le réacteur. Le mélange est agité pendant 30 minutes sous barbotage de gaz d'azote avec un flux constant. Le dégazage de mélange réactionnel est impératif afin d'éviter l'inhibition de la réaction de polymérisation.

La solution aqueuse de l'amorceur persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ (quantité correspondante au pourcentage d'amorceur) est ajoutée au mélange sous agitation afin d'assurer l'homogénéité de mélange.

La polymérisation est lancée à l'aide d'un fer à souder, retirer le fer à souder et fermer le réacteur hermétiquement. La polymérisation dure quelques minutes.

A la fin de la polymérisation, un produit gélifié (copolymère) est obtenu (Figure III.1.1). Le traitement se fait par précipitation dans un couple (solvant/non solvant) : (eau/acétone) ou (éthanol / éther di-éthylique). Les copolymères sont purifiés par double précipitation afin d'enlever toutes traces de monomère. Enfin, les copolymères sont séchés sous vide dans un dessiccateur.

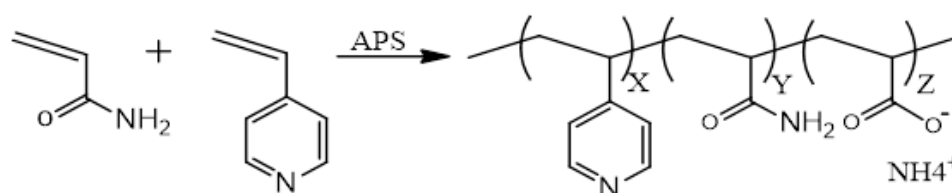


Figure III.1.1 : Synthèse de poly(AM-co-4VP) par voie radicalaire

III.1.1.3 Résultats de synthèse

D'après les travaux de Bouras et al. [7]. Il a été conclu que les propriétés physico-chimiques des copolymères obtenus par cette voie de synthèse tels que : la masse macromoléculaire, la réactivité des monomères et la solubilité sont directement affectés par les différents paramètres de synthèse, (la quantité de chaque comonomère, la quantité de l'initiateur, le pourcentage du solvant (H₂O)).

Dans la présente thèse, nous avons effectué quatre synthèses en variant ces paramètres dans le but d'obtenir des copolymères poly(acrylamide/4-vinylpyridine) avec les plus grandes masses macromoléculaires, en assurant la solubilité dans l'eau. Ces polymères sont destinés pour l'application comme flocculants dans les chapitres qui suivent. Le tableau III.1.1 résume la description des synthèses réalisées ainsi que quelques propriétés des produits obtenus :

Tableau III.1.1 : Synthèse de poly(AM-co-4VP) par voie radicalaire

<i>Copolymère</i>	<i>monomères/eau W/W %</i>	<i>AM%/4VP% initiale</i>	<i>Amorceur %</i>	<i>Taux de conversion</i>
poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)	50/50	60/40	0,5	95
poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)	50/50	60/40	0,1	92
poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)	50/50	50/50	0,1	78
poly(AM-co-4VP(40/60)0,1%)	50/50	40/60	0,1	75

III.1.2 Caractérisation par spectrophotométrie UV-VISIBLE

Dans le présent travail nous utilisons un spectrophotomètre UV-Visible Optizen 2120. Les différents spectres d'absorption ont été enregistrés à température ambiante dans des cellules en quartz (1cm de trajet optique). Les solutions aqueuses de polymères sont préparées dans l'eau bidistillée.

La Figure III.1.2 les spectres UV-VISIBLE du copolymère (AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans l'eau bidistillée à différentes concentrations. L'enregistrement de ces spectres a pour but de déterminer la concentration optimale de travail.

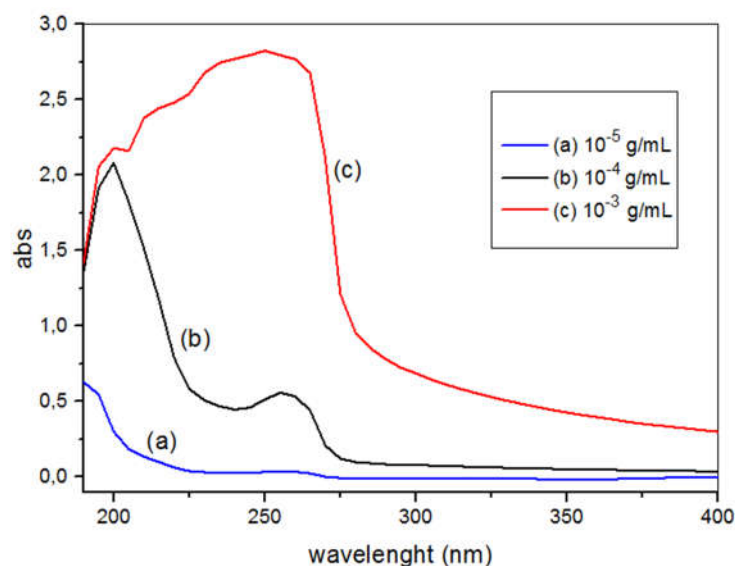


Figure III.1.2 : Spectre UV-VISIBLE de poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans l'eau à différentes concentrations

La Figure III.1.3 représente les spectres UV-VISIBLE des solutions des copolymères poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) et poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) dans l'eau bidistillée à une concentration de 10^{-4} g/ml.

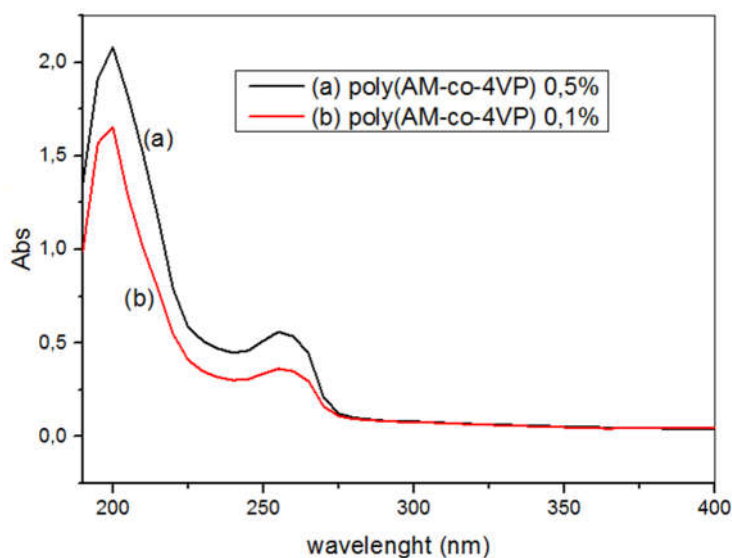


Figure III.1.3 : Spectres UV-VISIBLE des copolymères dans l'eau, Concentration 10^{-4} g/ml
(a): poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) (b): poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)

On peut noter que les copolymères étudiés présentent deux transitions majeures, une première à $\lambda_{\max} = 200$ nm qu'est attribuée aux groupes amides. Une deuxième bande d'absorption à $\lambda_{\max} = 255$ nm qui caractérise la transition ($n \rightarrow \pi^*$) dans le motif 4-Vinylpyridine ce qui est en accord avec les résultats obtenus par Bernard et al. [8].

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

a) Dosage des comonomères AM et 4VP par UV-VISIBLE

Les valeurs d'absorption (A) varient d'un polymère à un autre, L'utilisation de la loi de Beer-Lambert (éq 1) nous permet le calcul du pourcentage massique des motifs 4-Vinylpyridine et acrylamide dans les copolymères préparés.

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot L \quad (1)$$

Ou

A : absorbance

ε : Coefficient d'extinction molaire $1,66 \cdot 10^3$ (L/mole.cm)

C : Concentration molaire des motifs 4VP

L : trajet optique (1 cm)

Méthode de calcul

✓ *poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)* ($C_{sol} = 10^{-4}$ g/ml)

$$A = 0,559$$

$$C = 0,559 / 1,66 \cdot 10^3 = 3,36 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{massique} = 3,36 \cdot 10^{-4} \times 0,105 = 0,36 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$$

$$\% \text{ 4VP} = 0,36/1 = 36\%$$

$$\% \text{ AM} = 64\%$$

✓ *poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)* ($C_{sol} = 10^{-4}$ g/ml)

$$A = 0,362$$

$$C = 0,362 / 1,66 \cdot 10^3 = 2,18 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{massique} = 2,18 \cdot 10^{-4} \times 0,105 = 0,23 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$$

$$\% \text{ 4VP} = 0,23/1 = 23\%$$

$$\% \text{ AM} = 77\%$$

La même méthode est utilisée pour l'estimation de pourcentage des monomères dans les autres copolymères. Les résultats obtenus sont donnés sur le Tableau III.1.2

Tableau III.1.2 : Résultats de calcul de pourcentage des monomères par UV-VISIBLE

<i>Copolymère</i>	<i>AM%/4VP% initial</i>	<i>AM%/4VP% Final (UV-VISIBLE)</i>
poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)	60/40	64/36
poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)	60/40	77/23
poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)	50/50	69/31
poly(AM-co-4VP(40/60)0,1%)	40/60	54,5/45,5

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que le pourcentage de l'amorceur utilisé a un effet direct sur le pourcentage final de chaque monomère, la 4VP se polymérise préférentiellement par rapport à l'AM en présence l'amorceur (APS) [7].

III.1.3 Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique (RMN)

Les structures des copolymères préparés dans notre travail ont été également confirmées par RMN ^1H . Pour cela nous avons utilisé un spectromètre de type Bruker advance 400 MHz décrit dans la partie expérimentale. Les copolymères ont été préparés dans le D_2O ou $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$, le DCl est utilisé pour assurer la solubilité de certains copolymères qui donnent une solution turbide dans le D_2O . Le calcul des pourcentages finaux de chaque comonomères dans le polymères est également possible par cette technique.

La Figure III.1.4 et la Figure III.1.5 représentent respectivement les spectres RMN ^1H pour les copolymères poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) et poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%).

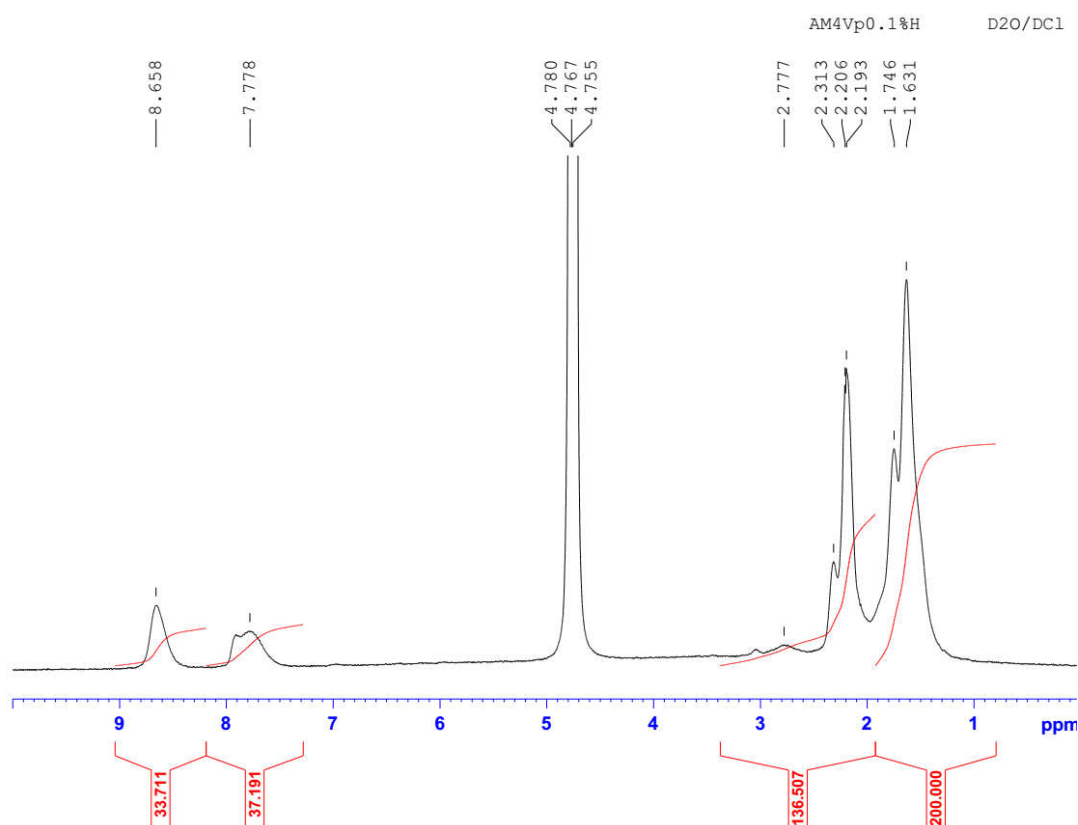


Figure III.1.4: Spectre RMN ^1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) dans $\text{D}_2\text{O}/\text{DCl}$

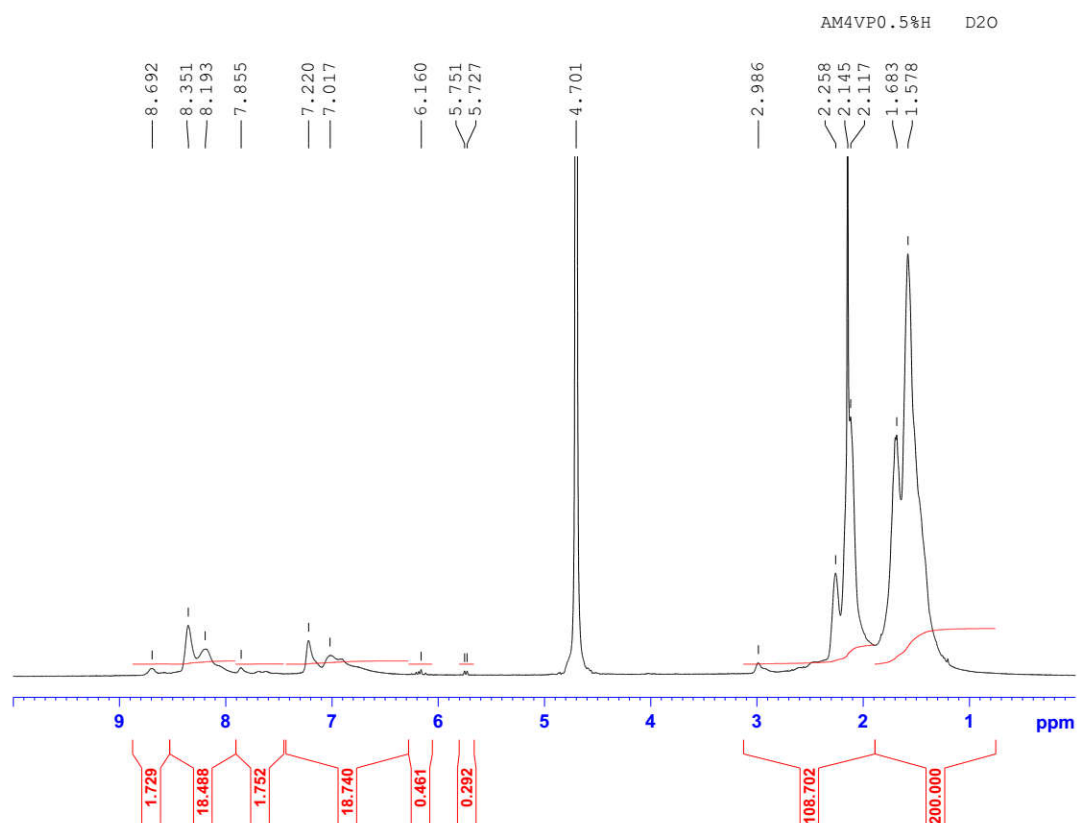


Figure III.1.5 : Spectre RMN ^1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans D_2O

Les spectres RMN ^1H présentent plusieurs pics caractéristiques aux différents enchainements des motifs AM et 4VP et leurs groupements fonctionnels, ce qui confirme la structure des copolymères synthétisés dans le présent travail. Les attributions de ces signaux sont regroupées dans le Tableau III.1.3 [9-11].

Pour le poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) :

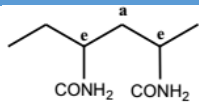
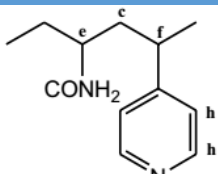
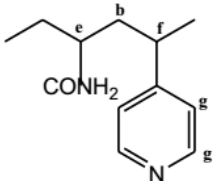
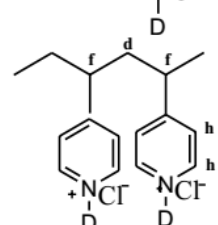
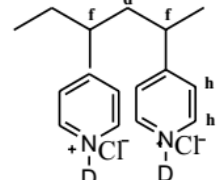
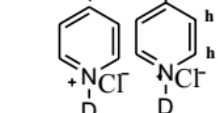
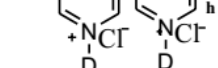
- ✓ Le pic de déplacement chimique $\delta = 1,63$ ppm est propre aux protons de $(-\text{CH}_2-)$ entre deux monomères identiques AM-AM [9,12].
- ✓ Le pic de déplacement chimique $\delta = 1,74$ ppm est attribué aux protons de $(-\text{CH}_2-)$ de diade AM-4VP.
- ✓ Le pic à $\delta = 3$ ppm représente les protons $(-\text{CH}_2-)$ des diades 4VPquaternisé-4VPquaternisé
- ✓ Le pic qui apparait à $\delta = 2,77$ ppm représente les protons de diade AM-4VPquaternisé
- ✓ Les protons $(-\text{CH}-)$ du squelette liés aux différents motifs (AM, 4VP et 4VP quaternisé) figurent dans la zone $\delta = 2,19-2,31$ ppm.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- ✓ Les protons de groupe pyridine apparaissent à $\delta = 2,77$ ppm. La quaternisation des motifs 4VP par le DCl cause un déblindage de ces protons, ils apparaissent donc à $\delta = 8,65$ ppm [11,13].

Le spectre enregistré pour le poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) présente aussi les même pic caractéristiques pour le polymère, ce qui confirme la structure des copolymères.

Tableau III.1.3 : Signaux RMN ¹H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) dans D₂O/DCl

Structure	δ (ppm)	Attribution
	1,63	H _a
	1,74	H _b
	2,19-2,31	H _e , H _f
	2,77	H _c
	3	H _d
	7,77	H _g
	8,65	H _h

III.1.3.1 Dosage des comonomères AM et 4VP par RMN ¹H

L'analyse des spectres RMN nous permet également de déterminer le pourcentage final de chaque comonomère dans les différents polymères.

Méthode de calcul

- ✓ poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)

À partir de la Figure III.1.4 nous notons :

- la surface des pic caractéristiques aux protons aromatiques de motif 4VP est notée X

$$X = 33.711 + 37.191 = 70.902 \text{ (équivalente à 4 H par motif)}$$

$$X/4 = 17 \text{ (surface d'un H 4VP)}$$

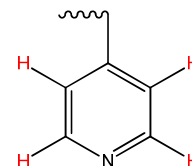
$$\text{Surface de 3 H 4VP} = 17 \times 3 = 51$$

- La surface propre aux H de squelette (-CH-CH₂) pour les deux comonomères est notée Y

$$Y = 200 \text{ (équivalente à 6 H)}$$

$$\%4VP = (51/200) \times 100\% = 25,5\%$$

$$\%AM = 74,5$$



PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La même méthode de calcul a été utilisée pour les autres copolymères, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.4.

Tableau III.1.4 : Résultats de calcul de pourcentage des monomères par RMN ¹H

Copolymère	AM%/4VP% initial	AM%/4VP%Final (RMN ¹ H)
poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)	60/40	62,6/37,4
poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)	60/40	75,5/24,5
poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)	50/50	67,8/32,2
poly(AM-co-4VP(40/60)0,1%)	40/60	52,8/47,2

III.1.4 Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (IRTF)

L'analyse Infra-Rouge a été réalisée en utilisant un spectromètre de type Agilente CARRY 600 dont le principe de fonctionnement a été décrit dans la partie II. La Figure III.1.6 illustre le spectre obtenu pour le poly(AM-co 4VP(50/50)0,1%).

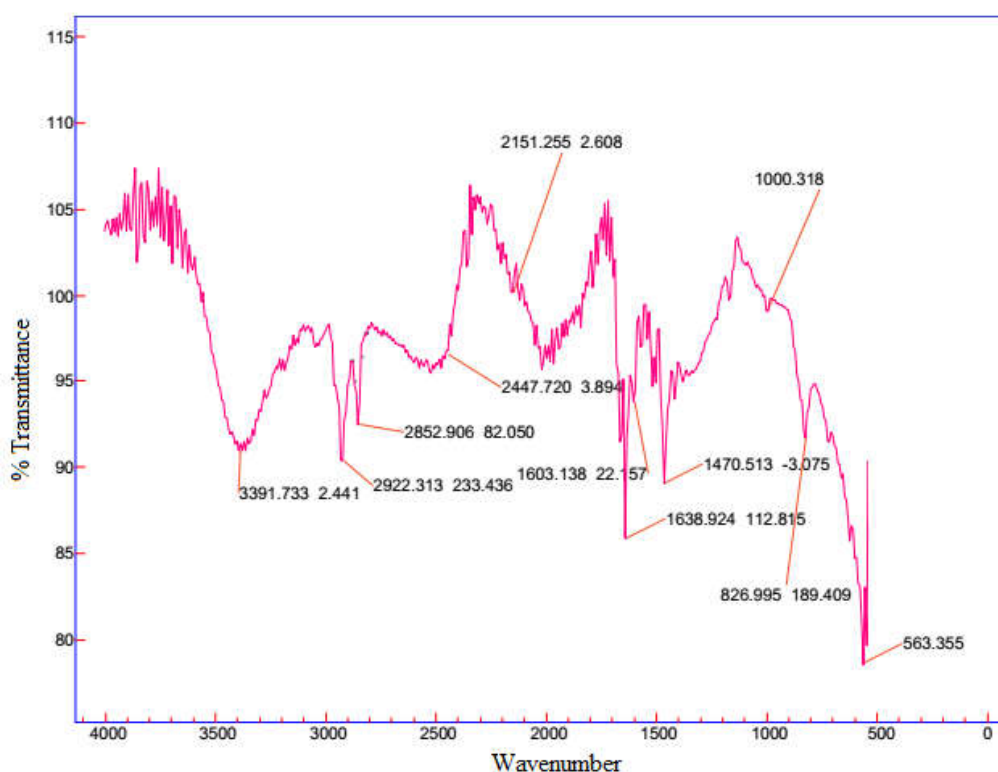


Figure III.1.6: Spectre IRTF du poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

- ✓ Les bandes à 1470 et 1603 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations d'élongations de C=C et C=N dans le cycle de pyridine.
- ✓ La bande à 2851 cm^{-1} représente la vibration d'élongation C-H du squelette. La bande 2922 cm^{-1} correspond aux C-H aromatiques de motif 4VP, tandis que la déformation apparaît à 826 cm^{-1} .
- ✓ La présence des motifs AM est confirmée par la bande caractéristique de groupe carbonyle C=O à 1638 cm^{-1} .
- ✓ La vibration d'élongation de liaison N-H apparaît à 3391 cm^{-1} .
- ✓ La vibration de déformation de la liaison -CH₂- apparaît au voisinage de 1500 cm^{-1} .

L'analyse du spectre confirme la présence de toutes les bandes caractéristiques pour les différents groupes fonctionnels des comonomères. Ceci confirme la structure des copolymères synthétisés dans ce travail.

III.1.5 Détermination de taux d'hydrolyse des copolymères

Les études précédentes de la copolymérisation adiabatique des monomères acrylamide et 4-Vinylpyridine montrent que cette dernière est accompagnée par une hydrolyse partielle des motifs acrylamides, l'hydrolyse donne lieu à des fonctions carboxylates [14,15]. Le dosage de la solution de copolymère à l'aide d'un acide fort (HCl) permet l'estimation de la quantité des fonctions acrylates [7,16]. Cette technique est utilisée pour la détermination de taux d'hydrolyse de polyacrylamide préparé par la polymérisation adiabatique.

III.1.5.1 Mode opératoire

- ✓ Dissolution d'une masse $m = 0,025$ g de copolymère dans 50 ml de NaOH (10^{-2} M)
- ✓ Les solutions sont portées en agitation constante à température ambiante pendant 24h pour une bonne homogénéité
- ✓ Le dosage est effectué par une solution d'acide fort HCl 10^{-2} M.

Le dosage a été suivi par conductimétrie, nous utilisons un conductimètre de type Radiometer, Meter Lab, CDM 210. Les solutions étudiées sont thermostatées à $(25 \pm 0,1)$ °C à l'aide d'un thermostat à circulation [14].

La Figure III.1.7 représente les courbes de dosage des copolymères dissous dans NaOH, par HCl 10^{-2} M

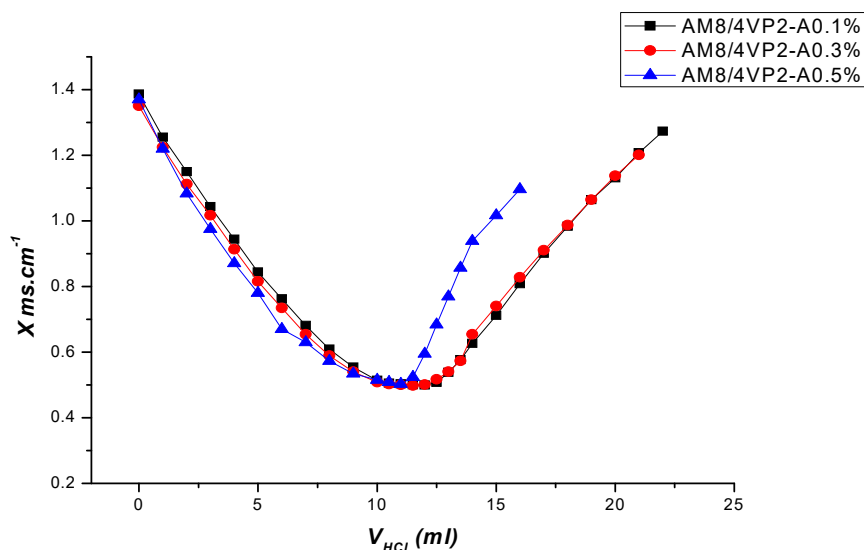


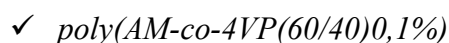
Figure III.1.7 : Dosage conductimétrique des solutions des copolymères par HCl 10^{-2} M à 25°C

A partir de la Figure III.1.7 nous avons remarqué que la courbe de titration se compose de trois domaines de variation de conductivité.

Le premier domaine est une diminution importante de la conductivité, cette chute est traduite par la neutralisation des ions OH^- en excès par les ions H^+ de l'acide fort. La valeur minimale atteinte nous informe sur la protonation de tous les OH^- . Un petit plateau est observé par la suite, ce dernier est dû à la neutralisation des fonctions acrylates (COO^-) qui sont considérées comme une base faible. A la fin du dosage une augmentation brutale des valeurs de la conductivité correspond à l'excès des ions H^+ de l'acide (HCl) est observée. Le calcul de volume nécessaire en acide pour la neutralisation des fonctions acrylates (volume ajouté dans le plateau) peut nous renseigner sur le taux d'hydrolyse dans le copolymère.

III.1.5.2 Calcul de taux d'hydrolyse

Le pourcentage massique de chaque comonomère est estimé par RMN et UV-VISIBLE pour chaque copolymère préparé.



%AM/%4VP 77/23

Masse de copolymère utilisée = 0,025g

$m_{4VP} = 0,025 \times 23 \% = 0,00575 \text{ g} \rightarrow n_{4VP} = 5,476 \times 10^{-5} \text{ mole}$

$m_{AM} = 0,025 \times 77 \% = 0,01925 \text{ g} \rightarrow n_{AM} = 2,708 \times 10^{-4} \text{ mole}$

$n_{AA} = (V_2 - V_1) \times 10^{-3} \times C_{\text{HCl}}$

$n_{AA} = 2,01 \times 10^{-3} \times 10^{-2} = 2,01 \times 10^{-5} \text{ mole}$

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

$$n_{AM} = \frac{m (M_{AA} \times n_{AA})}{M_{AM}}$$

$$n_{AM} = \frac{0,01925 (72 \times 2,01 \times 10^{-5})}{71,08}$$

$$n_{AM} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mole}$$

$$\text{Le pourcentage d'hydrolyse } \%_{AA} = \frac{n_{AA}}{n_t} = \frac{2,01 \times 10^{-5}}{2,5 \times 10^{-4} + 2,01 \times 10^{-5}}$$

$$\%_{AA} = 7,4$$

La même méthode de calcul est utilisée pour les autres copolymères, les résultats obtenus sont résumés sans le Tableau III.1.5

Tableau III.1.5 : Résultats de calcul de taux d'hydrolyse par conductimétrie

Copolymère	Taux d'Hydrolyse(%)
poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)	6,8
poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%)	7,4
poly(AM-co-4VP(50/50)0,1%)	6.6
poly(AM-co-4VP(40/60)0,1%)	6

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans des études précédentes [13]. La copolymérisation adiabatique cause une faible hydrolyse des fonctions amines des monomères acrylamide. Généralement, les copolymères obtenus sont faiblement chargés (anioniques).

III.1.6 Etude viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères

Les polyacrylamides et poly(4-vinylpyridine)(s) ont fait l'objet de plusieurs études viscosimétriques depuis plusieurs années [17-20]. En outre, de nombreuses études de comportement viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères poly(AM-co-4VP) ont été réalisées. Une série de poly(AM-co-4VP) a été préparée dans un solvant organique en utilisant l'APS comme initiateur par Baojiao et al. [21]. Les copolymères étudiés ont des faibles viscosités intrinsèques et par conséquent des faibles masses macromoléculaires moyennes. GUI et al [9] ont préparé et caractérisé un copolymère zwitterionique à base d'AM, de 4VP et de propylsulfobetaine (AMVPPS) en utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) et le bisulfite de sodium ($NaHSO_3$) comme amorceurs. L'étude viscosimétrique de ces copolymères montre un comportement anti-polyélectrolyte en présence des sels.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les études récentes de Bouras et al. [7] confirment ce comportement anti-polyélectrolyte. Ils ont réalisé la synthèse d'une série des copolymères (AM-co-4VP) dans l'eau en utilisant l'APS comme initiateur. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux tels que le rapport comonomères/eau, le pourcentage en amorceur et la proportion de chaque monomère sur la composition finale des copolymères a été aussi étudiée. Le comportement viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères a été en présence et en absence du sel (NaCl).

Sur la base de ces études nous programmons une étude viscosimétrique des solutions des copolymères dans le but de déterminer leurs masses macromoléculaires et l'investigation de comportement généré.

III.1.6.1 Mode opératoire

- Les solutions mères des copolymères sont préparées dans l'eau bidistillée (pH=6,4) à la concentration massique $3 \cdot 10^{-3}$ mg/ml, à partir de ces solutions des dilutions sont réalisées pour la préparation des solutions filles.
- Le NaCl est utilisé pour l'étude de l'effet de sel à une concentration 0,1 M.
- Le temps d'écoulement de solvant est déterminé à l'aide d'un viscosimètre capillaire Ubbelohde de diamètre $\varnothing = 0,47 \pm 0,01$ mm. La constante $K = 0,003 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (la reproductibilité des résultats est exigée avec une erreur de l'ordre 1/100 s)
- La relation de Mark- Houwink utilisée pour la détermination des masses macromoléculaires viscosimétriques moyennes est celle de polyacrylamide : $[\eta] = 4,9 \times 10^{-3} M^{0,8}$ ml/g donnée dans le Hand book [22].

III.1.6.2 Résultats et discussions

Pour cette étude nous avons choisi deux copolymères, poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) et poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) qui diffèrent en % d'amorceur et en % final de chaque comonomère.

Les Figure III.1.8 (a) et (b) représentent la variation de la conductivité réduite en fonction de la concentration du copolymère à un pH faiblement acide (pH \approx 6), en présence et en absence de sel (NaCl 0,1 M). Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à une température ambiante $22 \pm 0,1$ °C. L'extrapolation de la partie linéaire des courbes nous donne les viscosités intrinsèques. Les masses \overline{M}_V seront calculées par la relation de Mark-Houwink[22].

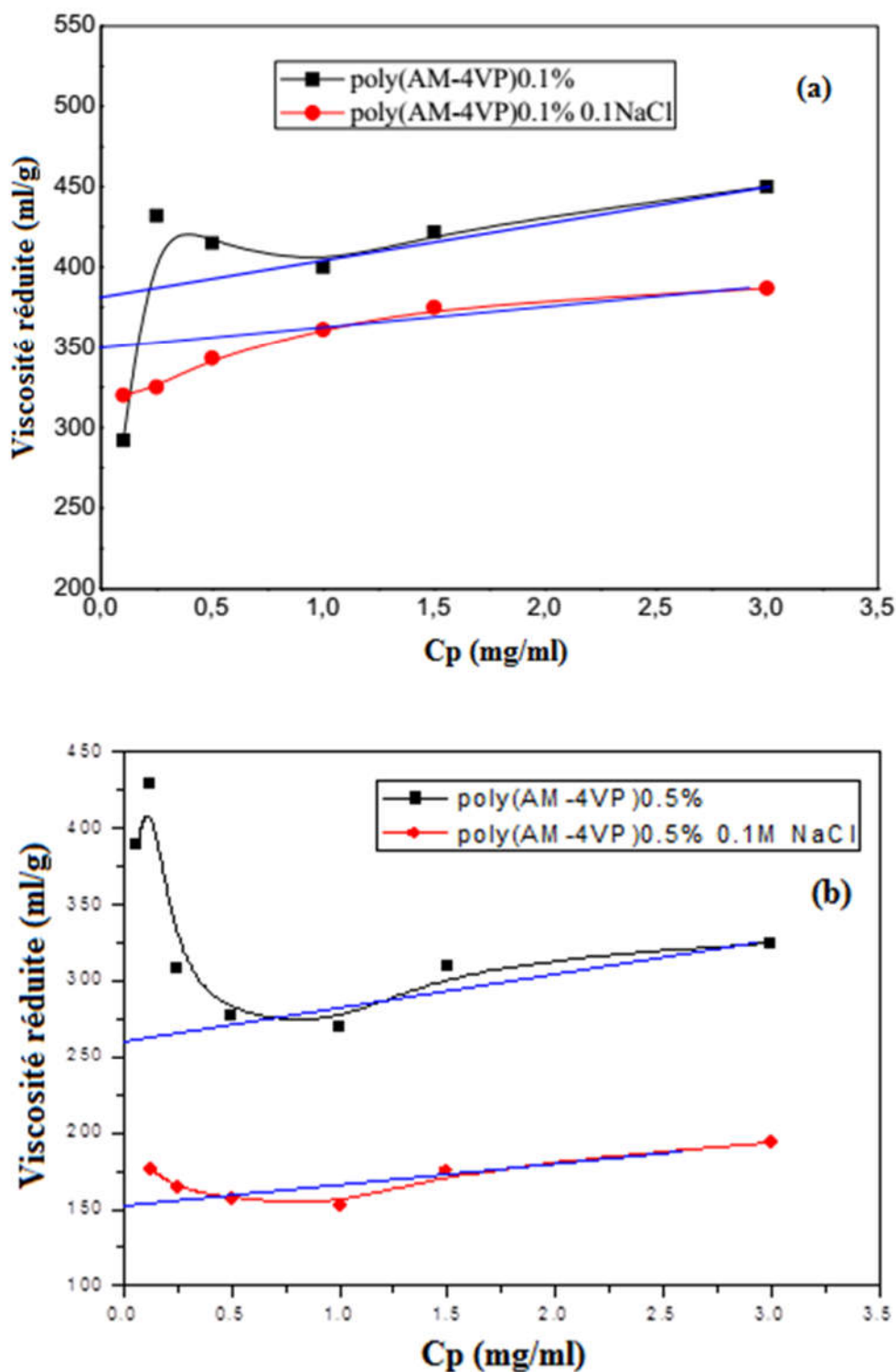


Figure III.1.8 : Variation de la viscosité réduite des copolymères en fonction de leurs concentrations en absence et en présence du sel NaCl à 22°C
 (a) poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) (b) poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%)

✓ **Étude viscosimétrique en absence du sel (NaCl)**

Pour les deux copolymères étudiés, un comportement polyélectrolyte est remarqué. L'hydrolyse partielle du copolymère pendant la synthèse donne naissance à des sites chargés anioniques et qui est le facteur principal de ce comportement. Dans la région des faibles concentrations, les interactions hydrophobes entre les chaînes macromoléculaires sont favorisées, ce qui provoque une augmentation de la viscosité réduite. Par la suite une diminution de cette viscosité est remarquée, ce phénomène peut être interprété par la décontraction des chaînes macromoléculaires. La deuxième région ($C_P \geq 0,5$ mg/ml) montre une allure comparable à celle d'un polymère neutre, ou la viscosité réduite augmente en fonction de la concentration.

✓ **Étude viscosimétrique en présence du sel (NaCl 0,1M)**

L'ajout du sel cause une diminution remarquable des viscosités réduites comparant avec celles obtenus dans le cas d'absence du sel. Le phénomène est remarqué dans les deux cas étudiés. Nous remarquons que le comportement anti-polyélectrolyte n'apparaît pas dans notre cas. Les polymères montrent un comportement polyélectrolyte. L'ajout du sel provoque un écrantage des charges de la chaîne et par conséquent une diminution de la viscosité réduite.

- les masses macromoléculaires viscosimétriques sont calculées par la relation de Mark-Houwink en utilisant les paramètres du polyacrylamide (PAM) [22]. Les valeurs obtenues sont comparées avec les masses \overline{M}_w déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Le Tableau III.1.6.

Tableau III.1.6 : Résultats d'étude viscosimétrique des solutions de copolymères [23]

<i>Copolymère</i>	<i>(AM-co-4VP (60/40)0,1%)</i>	<i>(AM-co-4VP (60/40)0,5%)</i>	<i>(AM-co-4VP (50/50)0,1%)</i>	<i>(AM-co-4VP (40/60)0,1%)</i>
[η] en absence du NaCl (ml/g)	380	260	55	45
M_v en absence du NaCl (g/mole)	$13 \cdot 10^5$	$8,05 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$
[η] en présence du NaCl (ml/g)	350	150	-	-
M_v en présence du NaCl (g/mole)	$11,7 \cdot 10^5$	$4,05 \cdot 10^5$	-	-
M_w par CES (g/mole)	$21,3 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$

III.1.7 Conclusion

La copolymérisation adiabatique nous a permis de préparer avec succès les poly(AM-co-4VP). Les caractérisations physico-chimiques effectuées dans cette partie de travail ont confirmé la structure des copolymères préparés notamment par RMN ^1H , FTIR et UV-VISIBLE. Le dosage conductimétrique des solutions aqueuses des copolymères nous a renseignés sur la neutralité et la nature de la charge des copolymères obtenus.

L'étude viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères en présence et en absence du sel (NaCl 0,1M) montre que l'utilisation du sel provoque une diminution des viscosités intrinsèques, et par conséquent des faibles masses macromoléculaires sont obtenues. Le pourcentage en amorceur (APS) lors de la synthèse a un effet direct sur la masse macromoléculaire viscosimétrique. Plus on utilise une faible quantité de l'amorceur plus la masse obtenue est importante. Le pourcentage final de 4VP dans le copolymère joue un rôle très important à l'apparition/disparition du phénomène anti-polyélectrolyte rencontrée dans les études précédentes [14, 15]. Les valeurs de M_w et M_v en présence de sel NaCl sont en bon accord.

Dans ce qui suit, nous allons réaliser une modification chimique de ces copolymères par quaternisation dans le but de les appliquer en traitement des eaux polluées par le procédé de coagulation/floculation.

Références bibliographiques

- [1] Lalanne, P.; Rey, S.; Cansell, F.; Tassaing, T.; Besnard, M. *J. Supercrit. Fluids*. **2001**, *19*, 199-207.
- [2] Belkaid, S. *Thèse de Doctorat* ; Université de Tlemcen, Algérie, **2013**.
- [3] Mansri, A.; Benabadji, K.I.; Desbrières, J.; François, J. *Desalination*. **2009**, *245*, 95- 107.
- [4] Chen, Q.D.; Xinghai, S.; Gao, H.C. *Colloids and surfaces A. physico. Chem. Eng. Aspects*. **2006**, *275*, 45-49 .
- [5] Chen, Q.D.; Shen, X.H.; Gao, H.C. *Chin. J. Polym. Sci*. **2005**, *23*, 635-640.
- [6] Flory, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [7] Bouras, B.; Mansri, A.; Tennouga, L.; Grassl, B. *Res. Chem. Intermed*. **2015**, *41*, 5839–5858.
- [8] Bernard, Y.; Coleman, D.; Fuoss, R.M. *J. Am. Chem. Soc*. **1955**, *77*, 5472–5478.
- [9] Gui, Z.; Qian, J.; An, Q.; Xu, H.; Zhao, Q. *J. Eur. Polym. J*. **2009**, *45*, 1403–1411.
- [10] Mansri, A.; Bouras, B.; Hammouti, B.; Warad, I.; Chetouani, A. *Res. Chem. Intermed*. **2013**, *39*, 1753–1770.
- [11] Belkaid, S.; Tebbji, K.; Mansri, A.; Chetouani, A. *Res. Chem. Intermed*. **2012**, *38*, 2309–2325.
- [12] Grassl, B.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Eur. Polym. J*. **2008**, *44*, 50-58.
- [13] Mansri, A.; Bendraoua, A.; Benmoussa, A.; Benhabib, K. *J. Polym. Environ*. **2015**, *23*, 580-587.
- [14] Mansri, A.; Bouras, B.; Hocine, T. *Mor. J. Chem*. **2017** *5(1)*, 25-34.
- [15] Mansri, A. *Thèse de Doctorat* ; Université d’Oran USTO MB, Algérie, **2016**.
- [16] Norris, M.; Snell, F.; Milton, C. Eds, *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*; Wiley-Interscience, New York. **1967**, *4*, 160.
- [17] Mansri, A.; Frère, Y.; Chevino, C.; Gramain, Ph. *Desig. Mono. and polym*. **2000**, *3*, 55-66.
- [18] Mansri, A.; Tennouga, L.; Desbrières, J. *Eur. Polym. J*. **2007**, *43*, 540-549.
- [19] Mansri, A.; Bouras, B.; Tennouga, L.; Clisson, G.; Grassl, B. *Res Chem Intermed*. DOI 10.1007/s11164-012-0961-7, **2014**.
- [20] Mansri, A.; Tennouga, L.; Bouras, B. *J. Mater. Environ. Sci*. **2014**, *5*, 37-42.
- [21] Baojiao, G.; Yuexian, L.; Hongfang, J. *J. Poly. Int*. **2003**, *52*, 1468.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

[22] Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Hand book*, 4th ed. Wiley-Interscience, New York., **1999**.

[23] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J Polym Environ.* **2018**, 26 : 1550-1558

CHAPITRE 2 : MODIFICATION CHIMIQUE DES POLY(ACRYLAMIDE-CO-(4VINYLPIRIDINE)) PAR QUATERNISATION

Introduction

La modification chimique des poly(4-Vinylpyridine) notamment par la quaternisation a fait l'objet de plusieurs études. Les premières recherches sont conduites par Strauss et al. [1,2]. Ils ont utilisé le 1-Bromododécane pour la quaternisation de poly(2-vinylpyridine), la réaction est maintenue pendant 15 jours à 80°C dans le nitroéthane. Le taux de quaternisation atteint était de l'ordre de 33%. Un taux légèrement supérieur (46,4) a été obtenu avec le poly(4-Vinylpyridine) preuve l'influence de la position de l'atome d'azote sur le rendement de la quaternisation, ce qu'est connu par l'effet stérique. Boucher et al. [3] ont étudié l'influence de mélange réactionnel en utilisant des solvants ayant des constants diélectriques élevés. Un taux de 95% a été atteint dans le cas d'alkylation par le n-propyle. En étendant la réaction à d'autres bromures d'alkyles et bromures d'arylalkyles. Ils ont conclu que la réactivité dépend fortement de la taille du réactif. Une gêne stérique empêche remarquablement d'atteindre des rendements élevés.

La nature de solvant de la modification est également un paramètre très important influençant la réactivité. Gramain et al. [4] ont étudié cet effet en réalisant la modification par le 1-bromobutane dans une série des solvants (le nitrométhane, le carbonate de propylène la diméthyl-formamide, le 2,4-diméthyl-sulfolane, le carbonate de propylène, le 2,4 diméthyl-sulfolane et le sulfolane) le plus grand rendement (40%) a été obtenu avec le sulfolane ayant le constant diélectrique le plus élevé.

Dizman et al. [5], étudient la modification des polyacrylamides portant latéralement des cycles pyridines qui sont ensuite quaternisés par différents alkyles bromés bromures (C₁₂, C₁₄, C₁₆) à 60°C. Un mélange très polaire acétonitrile-méthanol était utilisé comme solvant. Un taux de quaternisation supérieur à 90% est obtenu.

Baojiao et al [6] ont étudié la quaternisation des poly(AM-co-4VP) par le diméthyle sulfate. La modification proposée dans notre travail adapte la même voie de synthèse qui est basée sur leur mode opératoire. Nous avons choisi le bromure d'octyle et le méthyle de tosyl au lieu du diméthyle sulfate. Le taux de quaternisation est déterminé par conductimétrie et spectroscopie d'absorption UV-Visible

III.2.1 Synthèse des copolymères quaternisés

III.2.1.1 Mode opératoire

La quantité de copolymère pesée avec précision est dissoute dans 50 ml d'éthanol absolu et introduite dans un ballon de 100 ml. La solution de quaternisant (quantité désirée) est ajoutée

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

progressivement à la solution du copolymère sous agitation. Le mélange réactionnel est barboté par un flux de gaz d'azote (N_2) pendant 30 minutes. Le mélange est chauffé à reflux à $70^\circ C$ sous agitation constante pendant 48h. À la fin de la réaction l'excès du solvant est évaporé. Le produit obtenu est précipité dans l'éther diéthylique puis séché dans l'étuve à $70^\circ C$ pendant 24h. Les copolymères obtenus représentés sur la Figure III.2.1 sont caractérisés par RMN 1H , UV-Visible et conductimétrie.

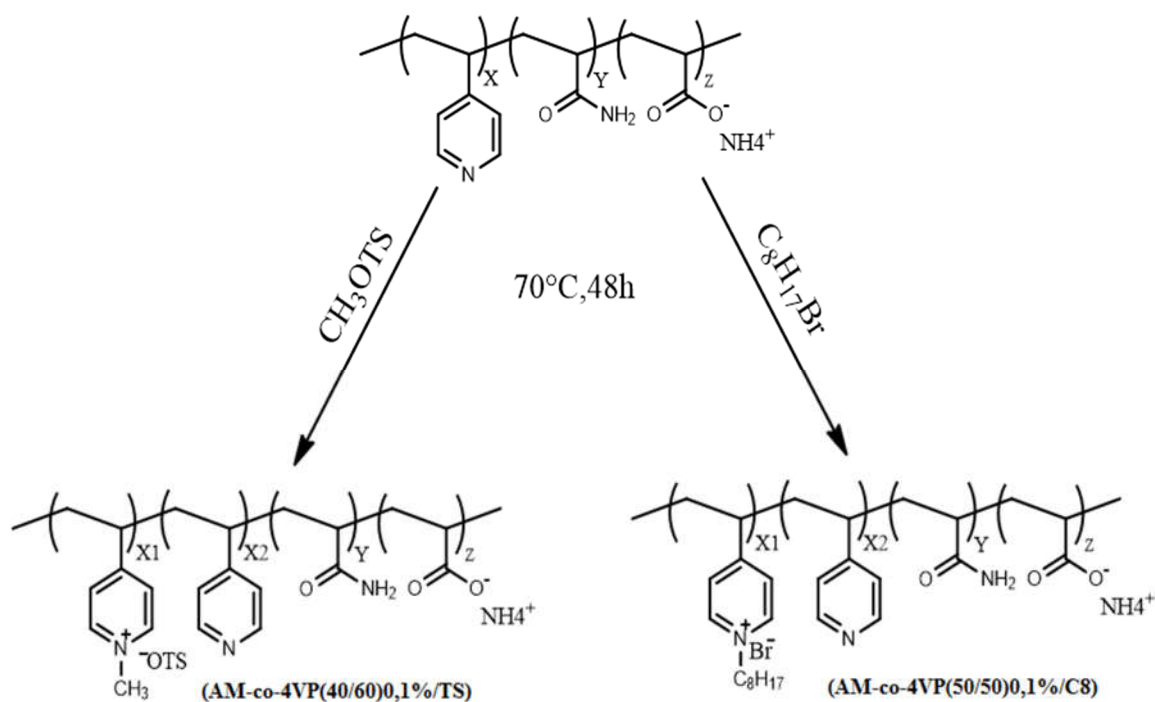


Figure III.2.1 : Copolymères préparés par quaternisation de poly(AM-co-4VP)

III.2.2 caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge

Le but principal de cette caractérisation par spectroscopie IR est de confirmer la structure des copolymères modifiés par quaternisation. Nous avons utilisé un spectromètre de type Agilente CARRY 600.

La Figure III.2.2 illustre le spectre obtenu pour le copolymère (AM-co-4VP (50/50)0,1%/C₈). L'attribution des bandes caractéristiques pour les différents groupes fonctionnels de copolymère est regroupée dans le Tableau III.2.1

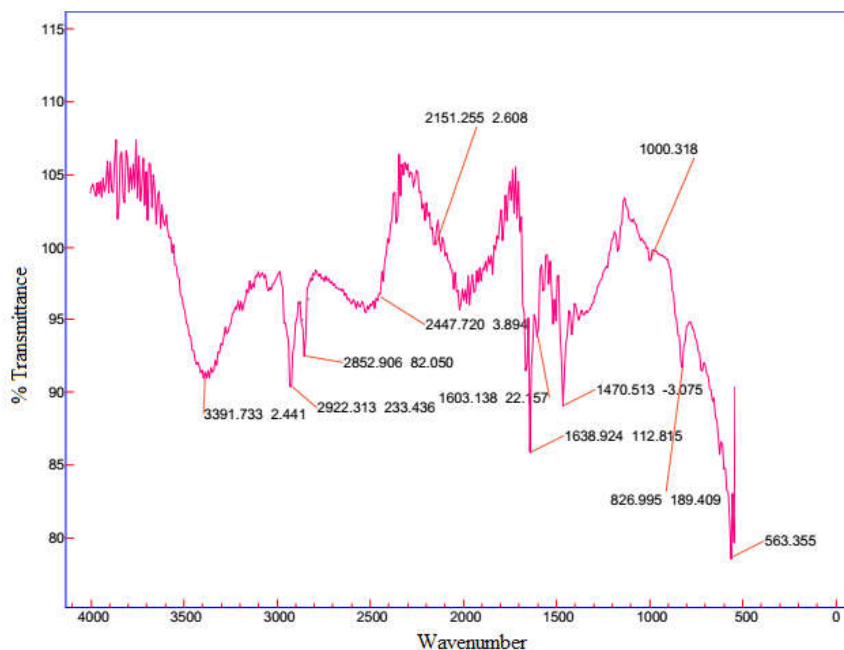


Figure III.2.2: Spectre IRTF de poly(AM-co-4VP)

Tableau III.2.1 : Attribution des bandes caractéristiques de poly(AM-co-4VP(40/60))CTs

<i>Nombre d'onde</i>	<i>Nature de vibration</i>	<i>Attribution</i>
1638	Elongation	C=O
1470	Elongation	C=C aromatique
1603	Elongation	C=N aromatique
826	Déformation	C-H aromatique
2922	Elongation	C-H aromatique
1500	Déformation	-CH ₂ -
3391	Elongation	N-H
2851	Elongation	C-H

D'après les résultats obtenus on peut conclure que la quaternisation du copolymère est confirmé par la diminution de l'intensité de la bande caractéristique à C=N (2151 cm⁻¹).

III.2.3 caractérisation par spectroscopie RMN

Les Figures III.2.3 a et b montrent les spectres RMN ¹H enregistrés pour les copolymères quaternisé, A : (AM-co-4VP (50/50)0,1%/C₈) dans le D₂O/DCI et B : (AM-co-4VP (40/60)0,1%/CTs) dans le MeOD.

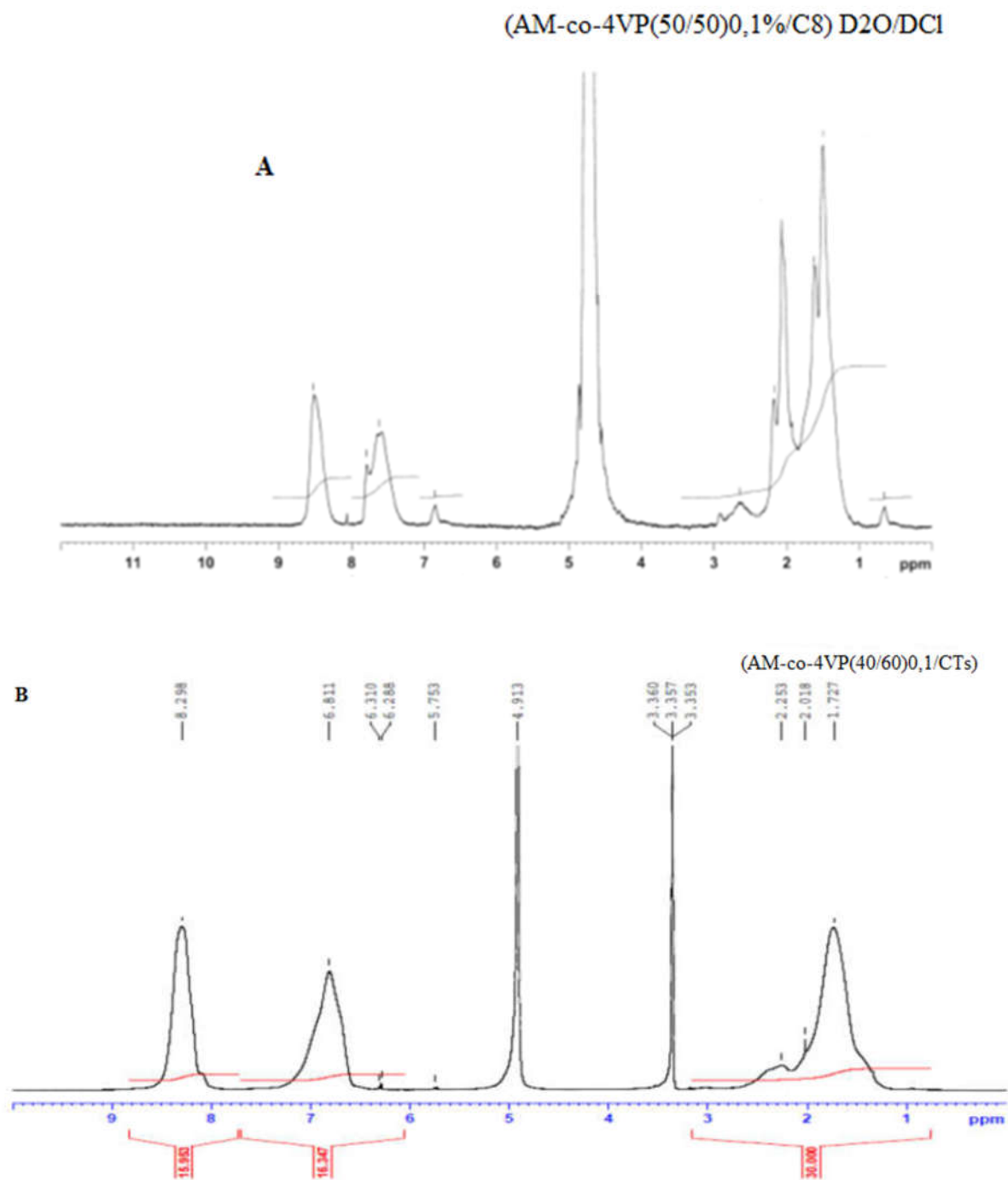


Figure III.2.3 : Spectres RMN ¹H des copolymères

A : AM-4VP/C8 dans le D₂O/DCl, B : AM-4VP/CTs dans le MeOD

Les spectres enregistrés présentent tous les protons caractéristiques pour les deux monomères AM et 4VP [7-11]. La quaternisation des deux copolymères est vérifiée par les signaux suivants :

A : AM-4VP/C8 dans le D₂O/DCl

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

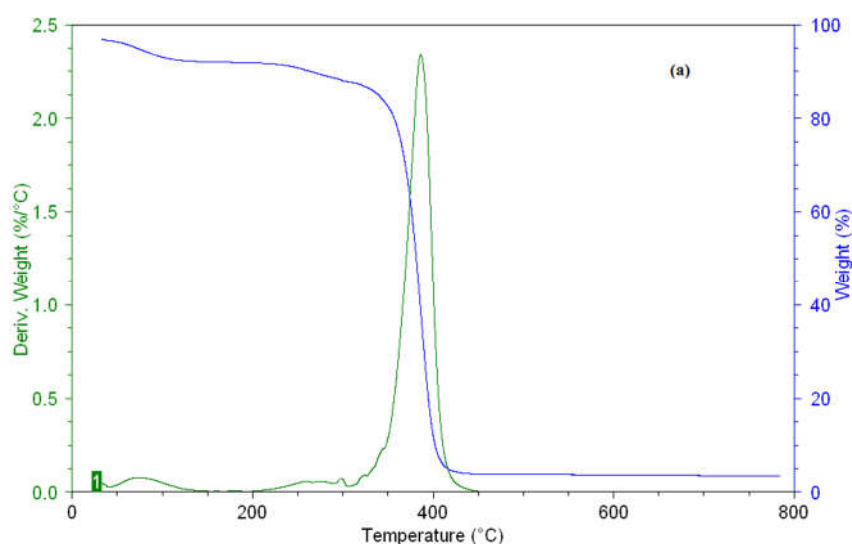
- Les protons figurant à $\delta = 0,85-0,87$ ppm sont attribués aux groupes méthyl et méthylène de C_8H_{17}
- Le pic à $\delta = 4,2-4,7$ ppm correspond aux protons du quaternisant directement liés à l'atome d'azote ($-N^+$) dans l'unité pyridinium.
- Les protons aromatiques en position méta et ortho de noyau pyridine quaternisé subissent un déblindage, ils apparaissent entre $\delta = 8-8,5$ ppm.

B : AM-4VP/CTs dans le MeOD

- Les protons à $\delta = 2.25$ ppm sont attribués aux ($-CH_2-$) des motifs 4VP quaternisés.
- Un pic important à $\delta = 3.36$ ppm confirme la présence de (CH_3-) directement lié à l'atome de l'azote quaternisé.
- Les pics entre 6,6 et 8,5 ppm sont réservés pour les protons aromatiques des motifs 4VP quaternisés.

III.2.4 caractérisation par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les thermogrammes du copolymère poly(AM-co-4VP(40/60)) et du copolymère quaternisé poly(AM-co-4VP(40/60)CTs) sont enregistrés et illustrés sur la figure III.2.4 (a et b). A partir des deux thermogrammes, on peut observer une faible perte de masses de l'ordre de 5% jusqu'à 100°C, cette perte est attribuée au départ des molécules de l'eau, de solvants et de non-solvants tels que l'éthanol, l'éther di-éthylique et le chloroforme [10].



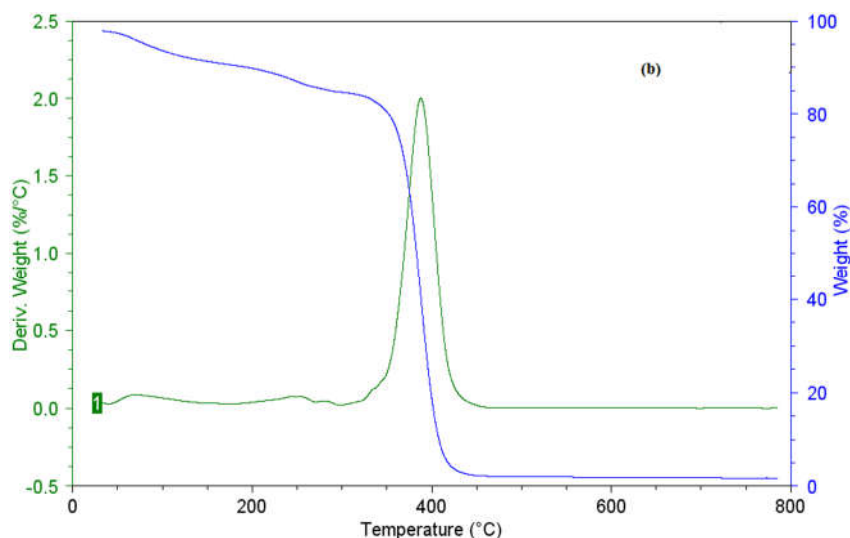


Figure III.2.4 : Thermogrammes ATG des copolymères
(a): poly(AM-co-4VP(40/60)) (b): poly(AM-co-4VP(40/60)CTs)

Le thermogramme du poly(AM-co-4VP(40/60)) montre que la dégradation de ce dernier se fait en une seule étape majeure à 400 °C tandis que la courbe thermogravimétrique du poly(AM-co-4VP(40/60)CTs) indique un processus de dégradation en deux étapes, dont une première chute de masse est observée à 250 °C que l'on attribue à la décomposition du quaternisant (CH_3) puis une deuxième chute vers 400 °C. Il a été montré que la dégradation de l'agent quaternisant est causée par le phénomène de déquaternisation rapide due à la nature de la liaison C-N^+ [12]. Claret et Williams [13] ont montré l'étape fondamentale de la réaction de dégradation est due à un transfert de l'électron de contre ion à une orbitale π^* du noyau aromatique. Il se forme donc, un complexe à transfert de charge avec simultanément la rupture homolytique de la liaison C-N^+ . La dégradation du squelette principal du copolymère a lieu par la suite. Les deux copolymères sont complètement dégradés au-delà de 500 °C.

III.2.5 Détermination de taux de quaternisation des copolymères

L'estimation de taux de quaternisation des motifs 4VP est possible par plusieurs méthodes [14-16]. Dans le présent travail nous avons choisi de doser les motifs quaternisés par deux méthodes. La conductimétrie et la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible.

III.2.5.1 Dosage conductimétrique

La solution de copolymère poly(AM-co-4VP(50/50) C8) est préparée par la dissolution de 0,1 g du copolymère dans 50 ml de l'eau bidistillée. Le dosage des ions Br^- par la solution d' AgNO_3 (10^{-3} M) est suivi par conductimétrie. Le Volume équivalent (V_{eq}) de la solution titrante nous permet de calculer la quantité des ions Br^- et déduire le taux de quaternisation.

La Figure III.2.5 représente la variation de la conductivité en fonction de volume de la solution d' AgNO_3

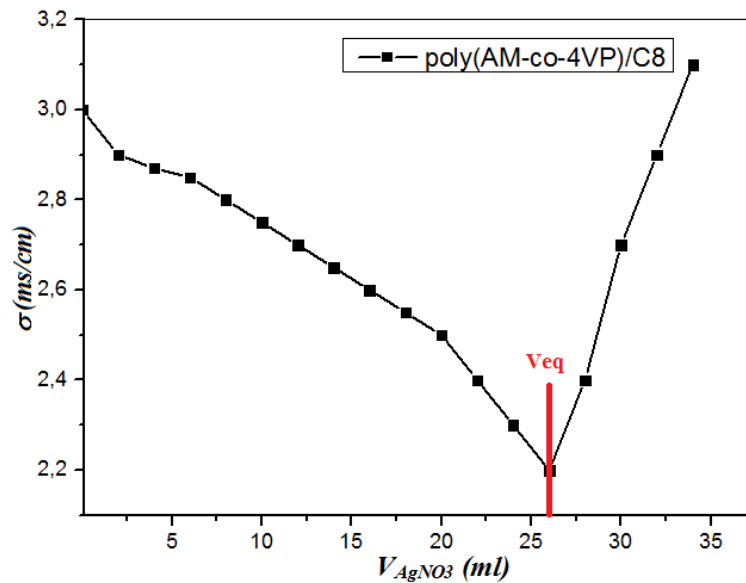


Figure III.2.5 : Titrage conductimétrique de la solution de poly(AM-co-4VP(50/50)C8)

Calcul de taux de quaternisation

Au point équivalent : $n_{Br^-} = V_{eq} \times C_{AgNO_3}$

$$n_{Br^-} = 26 \times 10^{-3} \times 10^{-3} \text{ mole}$$

$$n_{Br^-} = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mole}$$

- la masse des motifs 4VP quaternisés = m_{quat}

$$m_{quat} = n_{Br^-} \times 228 \text{ (M motif 4VP quaternisé)}$$

$$m_{quat} = 2,6 \times 10^{-5} \times 228 = 5,92 \times 10^{-3} \text{ g}$$

- la masse des motifs 4VP initial = m_{4VP}

$$\%4VP = 32,2\%$$

$$m_{4VP} = 0,1 \times 0,322 = 3,22 \times 10^{-2} \text{ g}$$

- la masse des motifs 4VP non quaternisés = $m_{4VP} - m_{quat} = 3,22 \times 10^{-2} - 5,92 \times 10^{-3} = 2,62 \times 10^{-2} \text{ g}$

-le nombre de mole des motifs 4VP non quaternisé = $2,62 \times 10^{-2} / 105 = 2,42 \times 10^{-4} \text{ mole}$

$$\% \text{ quaternisation} = \frac{n_{quat}}{n_{tot}} = 10\% \text{ pour le copolymère poly(AM-co-4VP(50/50)C8).}$$

III.2.5.2 spectroscopie UV-Visible

Les spectres UV-Visible des copolymères poly(AM-co-4VP(40/60)) et poly(AM-co-4VP(40/60)CTs) dans l'eau bidistillée ont été enregistrés par un spectrophotomètre OPTIZEN 2120. Le but principal de cette étude est de calculer le taux de modification par quaternisation. Dans la Figure III.2.6 nous donnons la comparaison entre les deux spectres enregistrés.

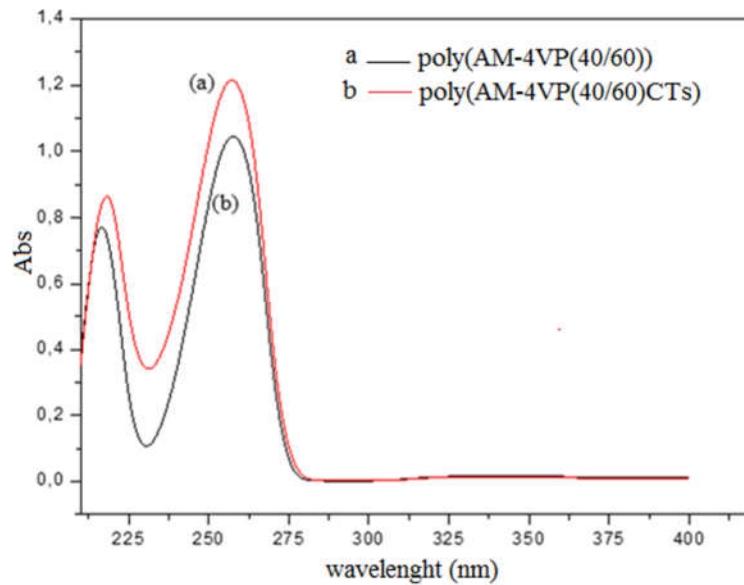


Figure III.2.6 : Spectres UV-Visibles des copolymères dans l'eau bidistillée, $C= 10^{-4}$ g/ml
 (a) : poly(AM-co-4VP(40/60)) (b): poly(AM-co-4VP(40/60)CTs)

La présence des motifs 4VP dans les deux copolymères est confirmée par la bande d'absorption à $\lambda=256$ nm, cette dernière est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Cependant, le monomère acrylamide ne présente aucune absorption dans cette région. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats obtenus dans les études précédentes [7, 17].

Le pourcentage de quaternisation est calculé à partir du spectre d'absorption de copolymère quaternisé. Il a été démontré que la quaternisation de l'atome d'azote cause une disparition de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et par conséquent une diminution de la valeur d'absorption à la longueur d'onde relative (256 nm). La concentration des deux copolymères est égale à 10^{-4} g/ml. On peut conclure que la différence en absorption entre les deux copolymères est relative au taux de quaternisation.

$$\Delta \text{ Abs} = \text{Abs copolymère non quaternisé} - \text{Abs copolymère quaternisé}$$

$$\text{pourcentage de quaternisation} = \frac{\text{Abs}}{\text{Abs c. non quaternisé}}$$

$$\text{pourcentage de quaternisation} = \frac{1.229 - 1.051}{1.229}$$

$$\text{pourcentage de quaternisation} = 14 \%$$

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats du calcul de taux de quaternisation pour les deux copolymères sont regroupés dans le Tableau III.2.2.

Tableau III.2.2 : Taux de quaternisation des différents copolymères préparés

<i>Copolymère</i>	<i>AM/4VP %/%</i>	<i>% de quaternisation Conductimétrie</i>	<i>% de quaternisation Par UV-V</i>
<i>poly(AM/4VP(50/50)C8</i>	67,8/32,2	10	9,4
<i>poly(AM/4VP(40/60)CTs</i>	52,8/47,2	14	13

Les résultats obtenus montrent que le taux de quaternisation reste faible dans le cas des deux copolymères. Le pourcentage en 4VP ainsi que la taille de groupe quaternisant ont un effet direct sur la réactivité du copolymère vis-à-vis la quaternisation. Cette dernière peut atteindre un rendement élevé quand le copolymère contient un pourcentage de 4VP important et le quaternisant est d'une faible longueur [18].

III.2.6 Conclusion

La modification des copolymères préparés dans ce travail est réalisée par quaternisation. Cette dernière conduit à des polymères zwitterioniques avec des groupes alkyls de différentes tailles (C1 et C8) et de nature hydrophobe. La réactivité des copolymères est arbitrée par plusieurs facteurs, notamment le taux de 4VP dans le copolymère est la taille de la chaîne alkyle de quaternisant. Les mesures conductimétrique et la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, nous ont permis d'estimer le taux de quaternisation pour les deux copolymères. Les résultats obtenus sont en bon rapport.

Références bibliographiques

- [1] Strauss, U.P.; Jackson, E.G.; Polysoaps, I; *J. Polym. Sci.* **1951**, *6*, 649-659.
- [2] Strauss, U.P.; Assony, S.J.; Jackson, E.G.; Layton, L.H. *J. Polym. Sci.* **1952**, *9*, 509-518.
- [3] Boucher, E.A.; Groves, J.A.; Mollet, C.; Fletcher, P.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1977**, *73*, 1629-1635.
- [4] Chovino, C.; Gramain, P. *Macromolecules.* **1998**, *31*, 7111-7114.
- [5] Dizman, B.; Elasri, M.O.; Mathias, L.J. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 5738-5746.
- [6] Baojiao, G.; Yueshan, L.V.; Hongfang, J. *Polym. Int.* **2003**, *52*, 1468-1473.
- [7] Bouras, B.; Mansri, A.; Tennouga, L.; Grassl, B. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 5839-5858.
- [8] Grassl, B.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 50-58.
- [9] Mansri, A.; Frère, Y.; Chevino, C.; Gramain, Ph. *Desig. Mono. and polym.* **2000**, *3*, 55-66.
- [10] Mansri, A.; Belkaid, S. *Desalination.* **2015**, *54*, 405-411.
- [11] Mansri, A.; Memou, C.H.; Benabadji, K.I. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 1727-1740.
- [12] Verdavaine, P.; Delfoss, L.; Lucquin, M.; Loucheux, C. *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 1055.
- [13] Claret, P.A.; Williams, G.H.; *J. Chem. Soc.* **1969**, 146-151.
- [14] Boucher, E.; Mollett, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1982**, *78*, 75.
- [15] Noller, C.R.; Dinsmore, R. *J. Amer. Chem. Soc.* **1952**, *54*, 7253.
- [16] Metelko, M.; Zupan, M. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1990**, *27*, 289-297.
- [17] Bernard, Y.; Coleman, D.; Fuoss, R.M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 5472-5478.
- [18] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J Polym Environ.* **2017**, DOI 10.1007/s10924-017-1049-7

**CHAPITRE 3 : APLICATION A L'ELIMINATION DE LA TURBIDITE DES
SUSPENSION DE BENTONITE PAR COAGULATION-FLOCCULATION**

Introduction

En traitement des eaux, la coagulation-floculation est le procédé qui vise l'élimination des particules en suspension par les opérations de décantation, flottation et filtration. Ce type de traitement consiste à l'agrégation des colloïdes en nombreux et denses floccs. Il se déroule en deux étapes principales, à savoir la coagulation qu'est un phénomène physicochimique. Elle a pour but la déstabilisation des particules et leur collision pour former des floccs. La floculation des particules déstabilisées par décantation ou filtration fait intervenir des mécanismes physiques [1]. En chimie des suspensions colloïdales, la technique coagulation-floculation fait directement référence à un mode de déstabilisation donné [2,3]. Ainsi la coagulation est l'étape dans laquelle les premiers floccs apparaissent suite à la déstabilisation de système. Ces floccs sont peu denses et généralement ne décantent pas. L'agrégation de ces floccs les rend plus denses. La coagulation fait donc référence à la formation des floccs à partir des particules primaires et la floculation à la croissance et la restructuration de ces floccs en agrégats denses qui peuvent se séparer par sédimentation. La terminologie en usage associe la coagulation à la déstabilisation du système sous agitation rapide et la floculation à l'agrégation des particules déstabilisées sous agitation lente [4].

Ce chapitre est consacré à l'étude de la floculation des suspensions de bentonite par les copolymères préparés dans les chapitres précédents. L'étude est réalisée sur un Jar-Test puis sur un pilote semi-industriel de coagulation-floculation. Le pouvoir flocculant des copolymères préparés est comparé avec celui d'un flocculant cationique commercial FO4910.

III.3.1 Caractérisation de bentonite utilisée

III.3.1.1 Fluorescence X (XRF)

Les bentonites font partie de la famille des aluminosilicates hydratés qui s'organisent en couches. Elles sont largement utilisées pour la filtration des huiles biologiques et les minéraux, le forage pétrolier, comme des stabilisants des peintures et des caoutchoucs [5].

Dans le présent travail nous utilisons une bentonite traitée provenant de gisement de Maghnia-Algérie. La technique de sédimentation par une solution de 0,1% de hexametaphosphate de sodium montre que 95% des particules de bentonite ont un diamètre inférieur à 0,1 μm . La capacité d'échange cationique (CEC) est de l'ordre de 80 meq/100 g de bentonite. La surface spécifique est d'environ 27 m^2/g avec une taille moyenne des pores de 7 nm. La composition chimique de cette dernière a été déterminée par Fluorescence X nous

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

utilisons un appareil thermo scientifique Niton XL3t au laboratoire d'Application de Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques à l'université de Tlemcen-Algérie. Cette technique repose sur le chauffage de l'échantillon à une température de 1000°C pour transformer la bentonite en oxydes afin d'évaluer leur teneur en masses. La composition obtenue est donnée dans le Tableau III.3.1.

Tableau III.3.1 : Analyse par Fluorescence X de la bentonite

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI
% (w/w)	65.19	17.26	2.11	1.21	3.08	2.13	0.58	0.19	8.23

III.3.1.2 Diffraction des Rayons-X (DRX)

La diffraction des rayons-X est connue aujourd'hui comme la technique la plus performante dans la caractérisation des matériaux argileux [6]. Cette techniques d'analyse repose sur la loi de Bragg établit la condition essentielle de la diffraction (eq 1).

$$n\lambda = 2d \times \sin \theta \quad (1)$$

Avec

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

θ : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants.

d : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

A partir de cette relation qui lie la longueur d'onde des rayons X utilisés et aux distances inter réticulaires de la famille de plans {hkl} qui diffractent ces rayons, on peut calculer les distances interfoliaires d et les plans hkl correspondants.

L'échantillon de bentonite est également caractérisé en utilisant un diffractomètre de type RIGAKU ULTIMA-IV au laboratoire d'Application de Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques à l'université de Tlemcen-Algérie. Le diffractogramme a été enregistré par la méthode de parallèle beam entre 5° et 80°, voltage 50 kV, courant 40 mA. La Figure III.3.1 illustre le diffractogramme obtenu.

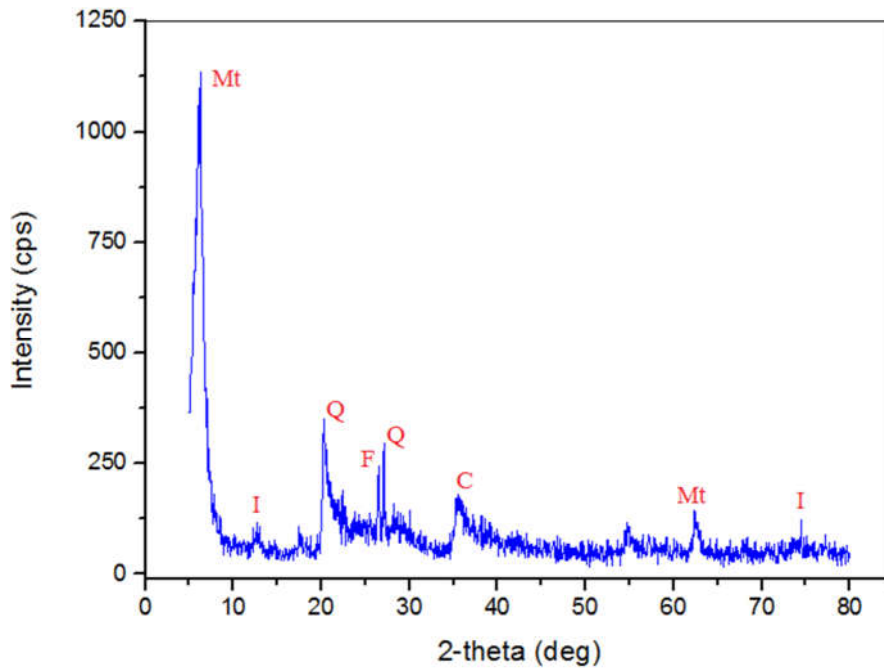


Figure III.3.1 : Diffractogramme DRX de la bentonite Mt: montmorillonite, Q: Quartz, I: illite, C: calcite, F: feldspar,

L'étude de diffractogramme montre que la bentonite est nettement cristallisée. Le pic intense à 5,9° Confirme que la bentonite utilisée est faite principalement de montmorillonite (65-70%). On note également la présence d'autres composés tels que le quartz, la calcite, le feldspar et l'illite [7]. La composition massique de la bentonite, les distances interfoliaires sont regroupées dans le Tableau III.3.2.

Tableau III.3.2 : Analyse de la bentonite par Diffraction des Rayons- X [7,8]

phase	2-theta (deg)	d(A)	% w/w
Montmorillonite	5,9	14,9	65-70
Quartz	20,8	4,26	15-20
Feldspar	27,3	3,25	5-10
Illite	26,7	3,33	2
Calcite	36,2	3,06	2

III.3.1.3 Détermination de point isoélectrique de bentonite

La détermination de pH isoélectrique (pH_{iso}) nous permet de connaître la nature de charge superficielle de la bentonite en solution. pH_{iso} est défini par le point auquel les particules de bentonite possèdent un potentiel de charge nul. Le pH de la solution peut affecter ce potentiel à cause de la présence des groupes oxydes (SiO_2 , Al_2O_3).

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le pH_{iso} est déterminé expérimentalement par la méthode pH-métrie comme suite :

- ✓ Dispersion de 50 mg de bentonite dans 50 ml de l'eau bidistillée.
- ✓ Ajustement de pH_i (de 2 à 11) à l'aide de HCl/NaOH (0,1N).
- ✓ Mesure de pH_f après 24h
- ✓ Tracé de la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$

Les résultats obtenus sont donnés sur la Figure III.3.2

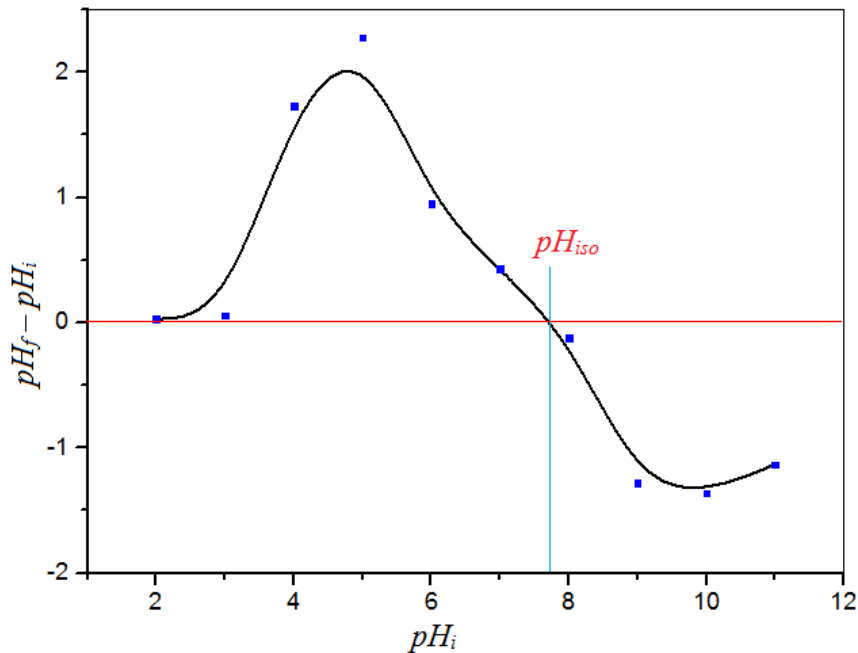


Figure III.3.2 : Détermination du point isoélectrique (pH_{iso}) de la bentonite

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

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

III.3.2 Etude de la décantation naturelle des suspensions de bentonite

Avant l'étude de la floculation des suspensions de bentonite par les copolymères préparés dans notre travail, nous avons effectué une étude de la décantation naturelle des suspensions de bentonites ayant différents pH en fonction du temps.

Les suspensions de bentonites à différentes concentrations initiales (30, 100 et 500 mg/L) ayant respectivement les turbidités initiales (9, 29 et 127 NTU) sont préparées par la dispersions

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

des quantités relatives dans des béciers de 1 L. les suspensions sont laissées décanter à l'air libre sans aucune agitation. Les solutions de HCl et NaOH 0,1N sont utilisées pour l'ajustement de pH. La turbidité résiduelle est mesurée en fonction du temps à l'aide de turbidimètre. Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.3.3

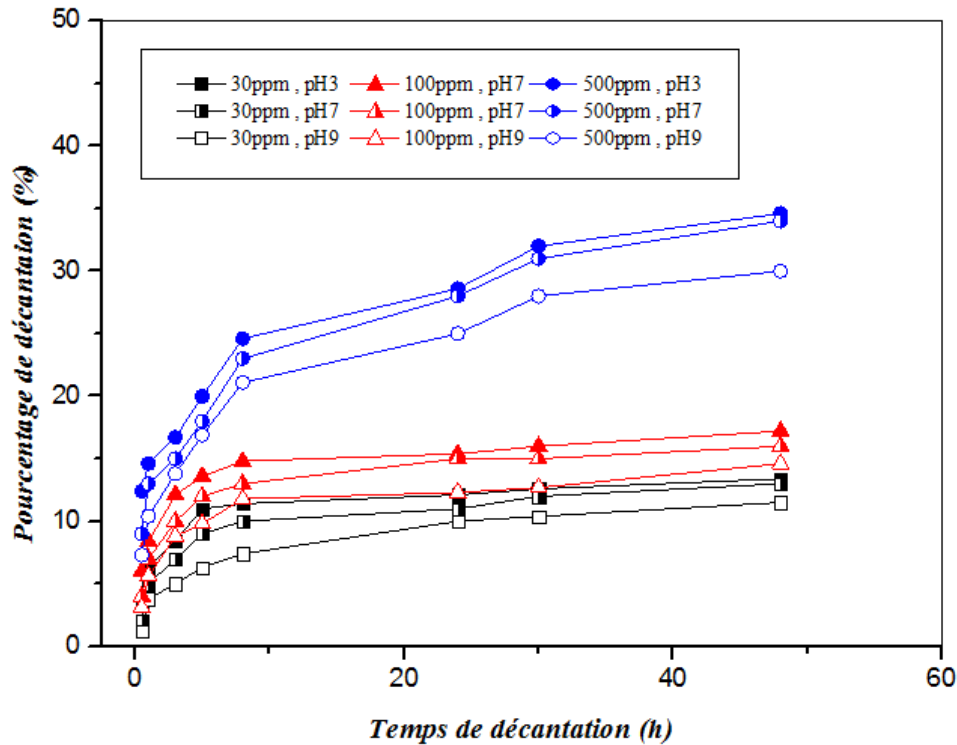


Figure III.3.3 : Décantation naturelle des suspensions de bentonites en fonction de la concentration initiale et le pH

D'après les résultats obtenus, nous pouvons dire que la décantation naturelle des suspensions de bentonites est un processus très lent. Un maximum de 34,6% d'élimination a été enregistré avec la suspension de 500 ppm à pH=3 après 48h de décantation. Nous considérons que cette concentration de bentonite est relative à une turbidité élevée. De plus, de faibles pourcentages d'élimination ont été enregistrés avec les deux autres concentrations, soit 13 % pour la suspension de 30 mg/L et 15 % pour la suspension de 100 mg/L. On pouvait donc conclure que la suspension de faible turbidité (30 ppm) était la plus difficile à se décanter naturellement. On peut noter également que l'acidification de milieu améliore légèrement ce processus. Les suspensions de bentonites ont montré une très bonne stabilité.

Ce faible pourcentage de sédimentation peut être le résultat de plusieurs paramètres liés à la nature de la bentonite tels que la structure cristalline et la charge de la surface. La stabilité des particules de bentonite est directement liée au pH de milieu. A pH acide, la surface est chargée positivement par la protonation des groupes hydroxyles (Al-OH, Si-OH) et peut

interagir avec l'un ou l'autre négativement chargé en permanence pour former un pont de particules. Lorsque le pH augmente, les groupes hydroxyle à la surface subissent successivement une déprotonation et l'inversion des charges positives en charges négatives [9]. L'interaction de répulsion entre les particules de bentonites résultant en une cinétique d'agrégation plus lente et un pourcentage d'élimination très faible [10, 11], ce qui correspond aux données enregistrées dans notre travail. Sur la base de cette conclusion nous proposons dans ce qui suit d'étudier l'élimination de la turbidité par floculation en utilisant les copolymères synthétisés dans notre travail.

III.3.3 Optimisation de la coagulation-floculation sur Jar-Test

Les essais de coagulation-floculation ont été effectués sur un jar-test à six pales en acier inoxydable. Nous ajoutons des volumes de la solution du floculant à chaque suspension. Le mélange est porté sous agitation rapide de 100 tr/mn pendant 30 s et ensuite sous agitation réduite de 50 tr/min pour 4 minutes supplémentaires. A la fin de la coagulation-floculation, la suspension est laissée décanter, la turbidité finale (TU_f) est mesurée après différents temps de décantation [12-14]. L'efficacité de l'élimination de la turbidité est estimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Pourcentage d'élimination}(\%) = \frac{TU_i - TU_f}{TU_i} \quad (2)$$

Les expériences de la floculation dans le présent travail ont été réalisées en duplication avec une erreur de 2-5% à température ambiante $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$

III.3.3.1 Mode opératoire

Une suspension de bentonite de concentration 100 mg/L a été préparé par la dispersion de la quantité relative en bentonite dans l'eau bidistillée. Des solutions mères de chaque floculant à la concentration de 10^{-3} g/ml sont également préparées dans l'eau bidistillée. La solution de HCl 0.1N est utilisée pour l'ajustement de pH ($\text{pH} = 3$) des solutions de poly(AM-4VP). poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) , poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) et FO4910 sont les floculants utilisés dans cette partie de travail.

Après l'ajout de la solution de floculant, le mélange est porté sous agitation vigoureuse 100 rpm pendant 30 s (étape de la coagulation), la vitesse d'agitation est réduite par la suite à 50 rpm pendant 4 minutes (étape de la floculation), à la fin le mélange est laissé décanter. L'estimation de l'efficacité d'élimination se fait en fonction du temps [14].

III.3.3.2 Effet de la concentration en flocculant et de la cinétique de décantation

Les résultats des essais de la floculation de suspension de bentonite par les différents flocculants en fonction de la concentration de ces derniers et la cinétique de décantation sont donnés sur la Figure III.3.4 (A,B,C)

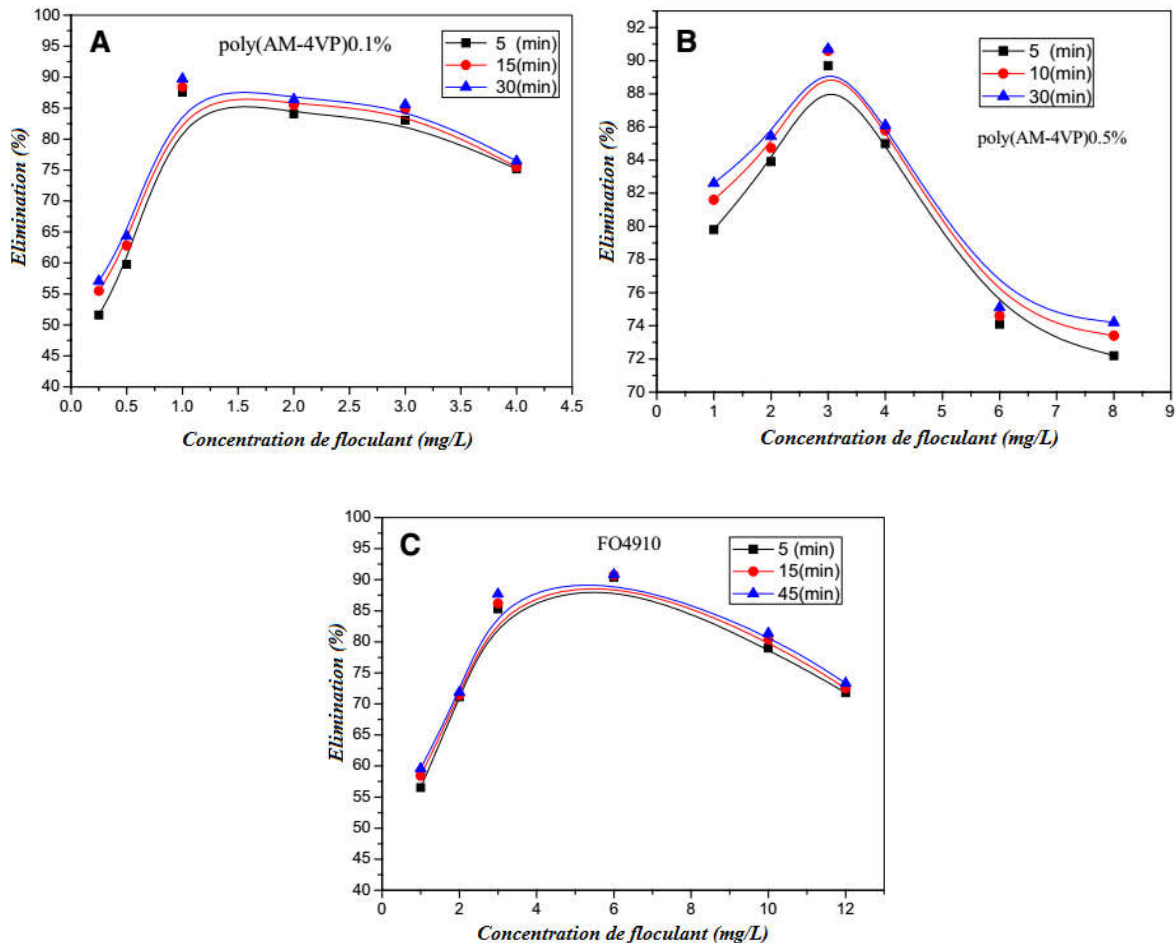


Figure III.3.4 : l'élimination de la turbidité de bentonite ($C_{Bentonite} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 23 \text{ NTU}$) en fonction de la $C_{flocculant}$ à différents temps de décantation, **A :** AM-VP-0.1%; **B :** AM-VP 0.5%; **C :** FO4910

L'allure de toutes les courbes tracées confirme l'existence d'un maximum d'élimination. Le poly(AM-4VP)0,5% conduit à 89% d'élimination avec 3 mg/L, tandis que le poly(AM-4VP)0,1% enregistre 87% d'élimination avec 1 mg/L. ce résultat peut être exprimé par la masse macromoléculaire importante de poly(AM-4VP)0,1% et le faible pourcentage de 4VP dans le copolymères poly(AM-4VP)0,5% comme nous avons mentionné dans le Tableau III.1.5 [14]. Un taux d'élimination de 90% est atteint avec le flocculant commercial FO4910 avec une concentration 6 mg/L. L'eau obtenue après le traitement par floculation est claire dont la turbidité résiduelle ne dépasse pas 3 NTU (Figure III.3.5) avec les concentrations optimales

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

de chaque flocculant qui sont regroupées dans le Tableau III.3.3 L'étape de la décantation subit une légère amélioration en fonction du temps, ce qui prouve que la décantation était presque totale dès les premières 5 minutes.

Tableau III.3.3 : Flocculation de la suspension de bentonite par les différents flocculants

<i>Flocculant</i>	<i>C Optimale (mg/L)</i>	<i>Elimination (%)</i>	<i>TU Finale (NTU)</i>
<i>AM-VP-0.1%</i>	1	87.5	2.8
<i>AM-VP-0.5%</i>	3	89.3	2.4
<i>FO4910</i>	6	90.4	2.2



Figure III.3.5 : Eau traitée par coagulation-flocculation en utilisant le poly(AM-4VP)

III.3.3.3 Effet de la vitesse et du temps d'agitation

L'élimination de la turbidité en variant le temps et la vitesse d'agitation a été réalisée dans le but d'optimiser les paramètres opératoires sur le Jar-test. Nous fixons dans cette étape la concentration optimale de chaque flocculant (Tableau III.3.2). Les Figures III.3.6 et III.7 regroupent les résultats obtenus.

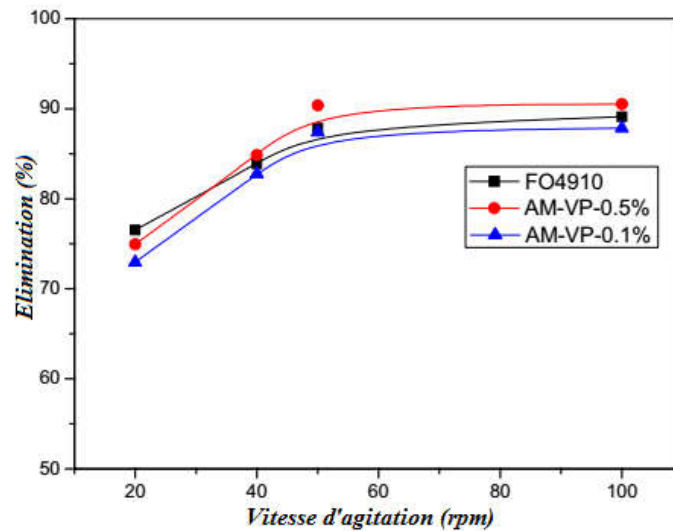


Figure III.3.6 : l'élimination de la turbidité de bentonite en fonction de la vitesse d'agitation pendant 4 min à la $C_{Optimale}$ ($C_{Bentonite} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 23 \text{ NTU}$)

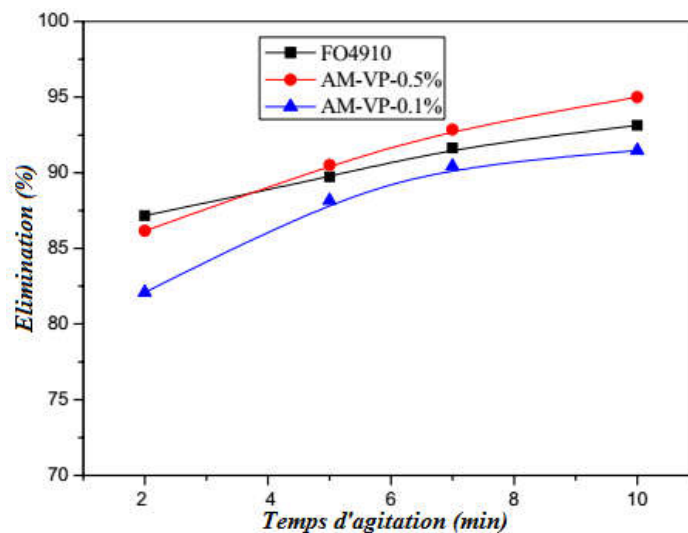


Figure III.3.7 : l'élimination de la turbidité de bentonite en fonction du temps d'agitation à la $C_{Optimale}$ ($C_{Bentonite} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 23 \text{ NTU}$, 50 rpm)

A partir de ces deux figures on peut conclure que l'efficacité de la floculation augmente avec la vitesse d'agitation jusqu'à 50 rpm. Au-delà de cette valeur une stabilité est remarquée. Nous considérons pour la suite de notre travail que 50 rpm est la vitesse optimale. En étudiant l'influence du temps d'agitation sur l'efficacité de la floculation on peut conclure également que cette dernière augmente avec le temps d'agitation jusqu'à un maximum à 5 minutes pour les trois flocculants. De ces deux expériences nous avons fixé 50 rpm et 5 min comme paramètres optimale pour la suite de l'étude.

III.3.3.4 Effet de la concentration initiale en bentonite sur la coagulation-floculation

Dans cette section, nous étudions l'effet de la concentration initiale en bentonite sur l'efficacité de la coagulation-floculation par les copolymères poly(AM-4VP (40/60)0,1%/CTs) et poly(AM-co-4VP (50/50)0,1%/C₈).

a) poly(AM-co-4VP (50/50)0,1%/C₈)

Trois solutions de bentonite de concentrations 30, 60 et 100 mg/L ayant respectivement les turbidités initiales 8, 20 et 28 NTU et pH entre 6,4 - 7 ont fait l'objet de cette étude. Le même mode opératoire détaillé dans la section précédente est suivi. Nous considérons les niveaux de turbidité préparée comme faible, moyen et élevé. Cependant, ces niveaux peuvent être différents dans d'autres Travaux [15]. La floculation des eaux à faible turbidité est généralement difficile en raison de leur stabilité. Il est parfois nécessaire d'ajouter un agent de turbidité afin d'améliorer l'efficacité de la floculation d'autres polluants, mais dans la présente étude, la plus faible turbidité appliquée (8 NTU) n'était pas trop faible pour perturber le processus de floculation. Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure III.3.8

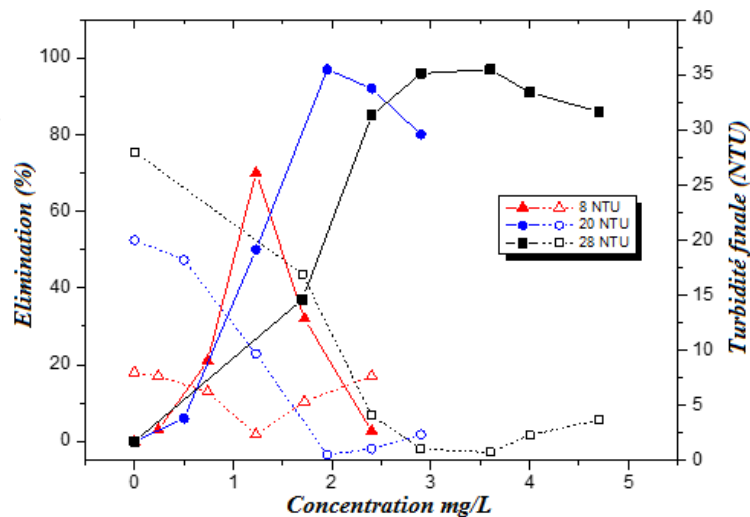


Figure III.3.8 : floculation de bentonite en fonction de la concentration de AM-VP-0,1%-C₈, (pH= 6-6,5 ; T = 20±1°C ; 100rpm/30s ; 50rpm/5 min ; 5 min décantation)

b) poly(AM-4VP (40/60)0,1%/CTs)

Les suspensions de 30, 100 et 500 mg/L ayant les turbidités 9, 28 et 127 NTU et pH entre 6,5-9 sont étudiées par le copolymère poly(AM-4VP (40/60)0,1%/CTs). La Figure III.3.9 résume les résultats obtenus.

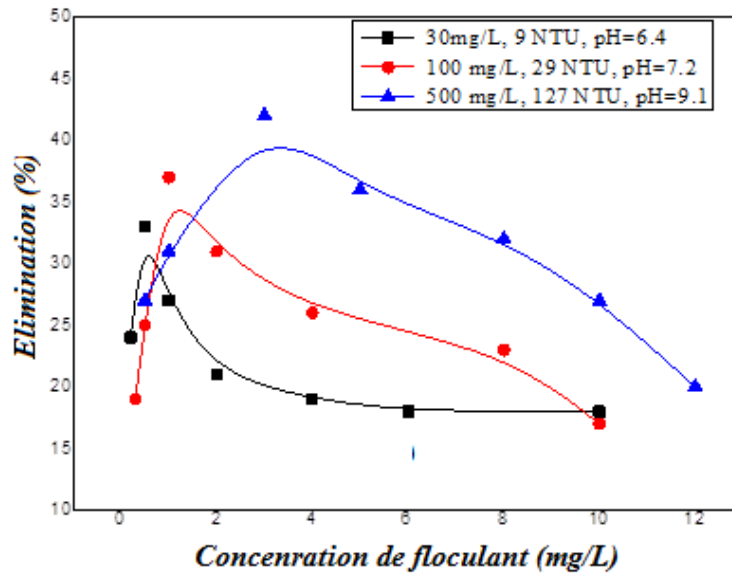


Figure III.3.9 : flocculation de bentonite en fonction de la concentration de AM-VP-0,1%-CTs, (pH= 6-6,5 ; T = 20±1°C ; 100 rpm/30s ; 50 rpm/5 min ; 5 min décantation)

D'après les résultats illustrés dans les Figures III.3.8 et III.3.9 nous constatons que :

- La flocculation des suspensions de bentonite reste faible dans les pH initiaux des solutions préparées, les particules de bentonite possèdent des charges négatives à leurs surfaces, nous parlons ici également d'une densité de charge (+) qui reste insuffisante pour neutraliser les charges négatives à la surface de bentonite, ceci est remarqué avec les deux copolymères, 10% pour AM-VP-0,1%-C8 et 14% pour AM-VP-0,1%-CTs.
- L'efficacité de la flocculation augmente avec la concentration initiale en bentonite dans les deux cas. Les faibles concentrations sont les plus difficiles à éliminer, ceci confirme que le mécanisme impliqué est en majeure partie imputable à une adsorption des chaînes de polymère via neutralisation des charges sur la bentonite.
- la concentration optimale en polymère augmente avec la concentration initiale en bentonite, ceci peut être expliqué par la nécessité d'une quantité critique en polymère pour assurer la neutralité de la charge de bentonite par les groupes quaternisés de 4VP. Au-delà de la concentration optimale, du fait de la grande quantité en polymère, une interaction importante intra-chaînes de type hydrogène aura lieu sur la chaîne du polymère, par conséquent les sites chargés de polymère seront inaccessibles aux particules de bentonite, ce qui conduit à la diminution de la quantité de particules de polymère absorbées.

Tableau III.3.4 : Résultats de la Floculation des suspensions de bentonite

Floculant	C bentonite (mg/L)	TU initiale (mg/L)	C floculant (mg/L)	Elimination (%)
AM-VP-0,1%-C8	30	8	1,23	70
	60	20	2	97
	100	28	3,6	97
AM-VP-0,1%-CTs	30	9	0.5	42
	100	29	1	37
	500	127	3	31

III.3.3.5 Effet de pH de la solution de floculant sur la coagulation-floculation

Il est bien documenté dans la littérature que la floculation par les polymères des suspensions colloïdales implique de nombreuses étapes ; à savoir le mélange de chaînes avec les particules et leur adsorption ; réarrangement des chaînes adsorbées ; formation et rupture des floccs [11].

Les copolymères préparés dans notre travail ont la possibilité de se charger positivement par la protonation des motifs 4VP en ajoutant l'acide HCl.

Selon le même procédé décrit dans la section III.3.1, nous avons réalisé une série es expérience de floculation en fonction de pH de la solution. Nous utilisons les solutions HCl et NaOH 0,1N Pour l'ajustement de pH allant de 2 à 11. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.3.10 (A et B)

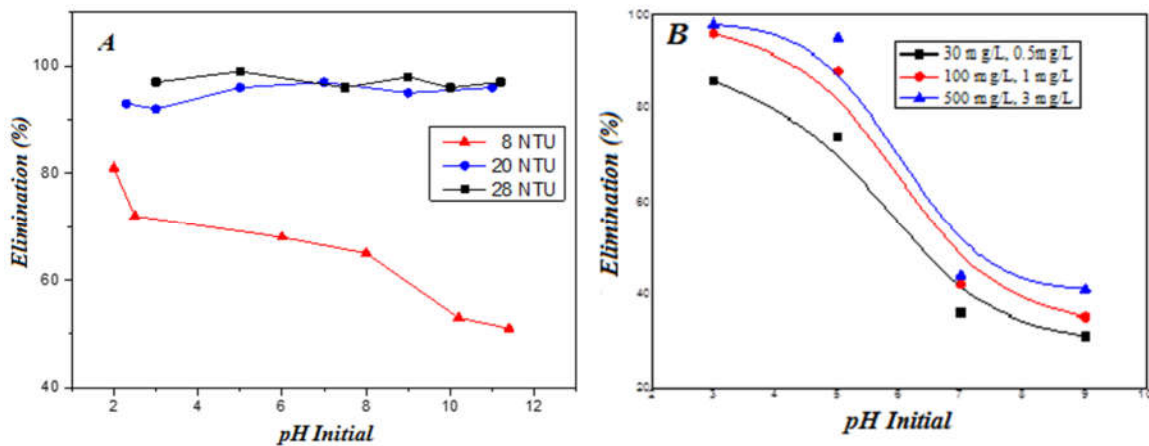


Figure III.3.10 : Effet de pH initial de la solution de floculant sur l'efficacité de la floculation à la concentration optimale A : AM-VP-0,1%-C8 ; B : AM-VP-0,1%-CTs

Les résultats obtenus avec les deux copolymères montrent que l'efficacité de la floculation est maximale dans les pH acides.

- Pour le AM-VP-0,1%-C8 : une élimination de 80% est enregistrée à pH=2 pour la suspension de 30 mg/L. A $4 < \text{pH} < 8$ une stabilité de l'efficacité est remarquée. Au contraire une diminution d'élimination est notée à pH fortement basique $\text{pH} > 8$. Dans le cas des suspensions

60 et 100 mg/L le pH a un effet non remarquable sur l'efficacité de la floculation, on note une stabilité le long de la gamme étudiée (> 90%).

- Pour le AM-VP-0,1%-CTs : on remarque à première vue que le pH optimal est fortement acide (pH= 3). L'efficacité de la floculation est nettement améliorée par l'acidification du milieu. On note un passage de 32%, pH = 6.4 à 86%, pH = 3 dans le cas de la suspension 30 mg/L. Au-delà de pH=6, le taux d'élimination subit une chute remarquable (< 60%), ce résultat peut être interpréter par la diminution de taux de charge positive sur les chaines du polymère à cause la disparition graduelle des protons acides (H^+). La conformation de la chaîne macromoléculaire joue aussi un rôle très important, cette dernière a tendance de se replier sur elle-même en pH basique ce qui rend les sites actifs inaccessibles et par conséquent, la diminution de pouvoir floculant [16] comme le montre la Figure III.3.11. Les mêmes effets ont été observés avec Anlue et al. dans l'étude de la floculation par le poly(N-Oxyde) et l'effet de pH sur la conformation de polymère [17].

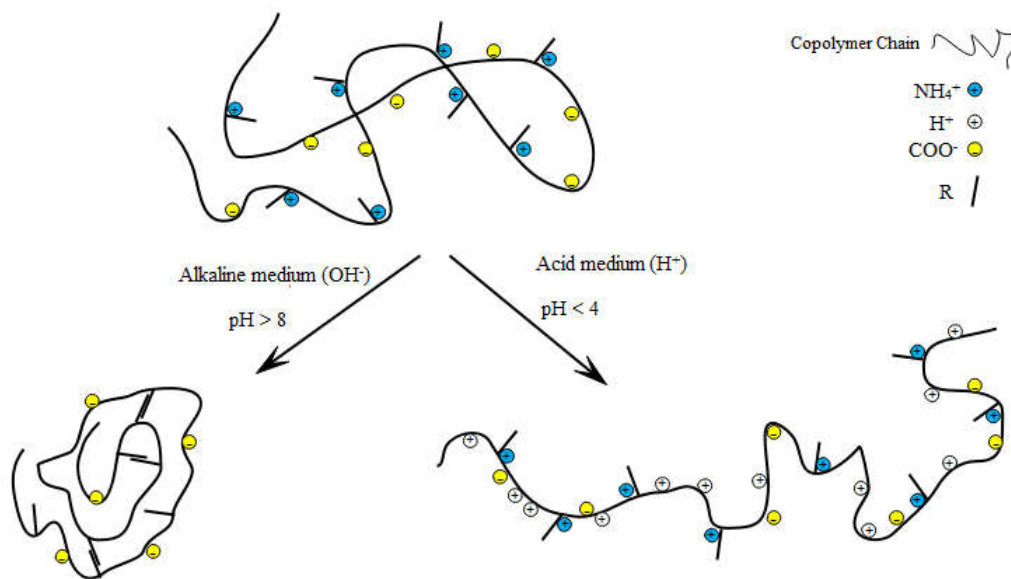


Figure III.3.11 : Effet de pH sur la conformation des chaines macromoléculaires

III.3.4 Coagulation-Floculation des suspensions de bentonite sur Pilot Semi-Industriel

Suite à l'étude de l'efficacité d'élimination de la turbidité par Coagulation-Floculation en utilisant différentes solutions de copolymères sur le jar-test, une optimisation de procédé a été effectuée, où la concentration optimale de tous les paramètres d'exposition a été déterminée en plus du temps et de vitesse d'agitation optimales. Dans un deuxième temps, nous programmons une étude sur un pilote semi-industriel [18], tel qu'illustré dans la Figure II.17 de la section II.15.

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour ce faire, nous préparons une solution mère de chaque flocculant à la concentration et au pH=3 ; (AMVP 0,5%) 1 g/L, (AM-4VP 0,1%) 0,5 g/L, (FO4910) 1 g/L. La suspension bentonite de 100 mg/L, pH= 7,4 a été continuellement agitée et homogénéisée dans le réservoir de 300 L. le réacteur de 20 L est alimenté avec la solution de bentonite à un débit de 80 L/h. les solutions des flocculants sont versées dans le réacteur avec les débits suivants : (AMVP 0,5%) et (AM-4VP 0,1%) 210 ml/h, (FO4910) 300 ml/h. les débits sont ajustés d'une manière à atteindre la concentration optimale de chaque flocculant dans le réacteur. La suspension de bentonite est agitée à 100 rpm dans le réacteur. L'eau traitée passe au décanteur préalablement rempli avec l'eau claire (0 NTU). L'efficacité de traitement est évaluée à la sortie de décanteur chaque 10 minutes pendant 2 heures [14, 18].

Les mêmes expériences ont été refaites sur le pilot avec et sans lamelles de décanteurs.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III.3.12(A, B).

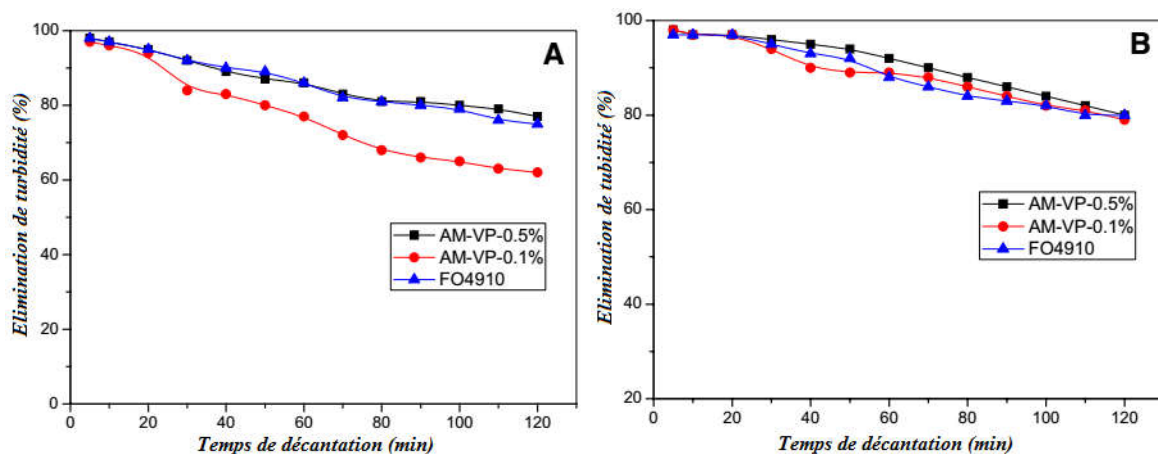


Figure III.3.12 : Elimination de turbidité en fonction de temps de décantation sur le pilot ($C_{Bentonite} = 100 \text{ mg/L}$, $TU_i = 28 \text{ NTU}$) A : sans lamelles ; B : avec lamelles

L'efficacité de l'élimination est passée de 77 à 80% avec le poly(AM-4VP 0,5%), de 62 à 79 avec poly(AM-4VP 0,1%) et finalement de 75 à 80% avec le FO4910 après 2 h de traitement. Les copolymères synthétisés ont montré que les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats publiés par Mansri et al. [18] où un poly(acrylamide) chargé a été utilisé pour éliminer la turbidité de la suspension de bentonite par coagulation.

III.3.5 Approche du mécanisme de la coagulation-floculation

Le comportement des suspensions de bentonite face aux différentes doses des flocculants polymères confirme que le mécanisme de floculation implique essentiellement le pontage et la neutralisation de charge. L'ajout de polymère à une suspension de bentonite provoque une adsorption des chaînes macromoléculaires entre les feuillets de bentonite entraînant une

neutralisation mutuelle du polymère et de bentonite, et par la suite la décantation des agrégats formés. Ces deux principaux mécanismes de floculation sont en relation directe avec la masse macromoléculaire, la densité de charge du polymère et à sa conformation de ce dernier. Ils peuvent intervenir en synergie ou de façon concurrentielle.

Plusieurs mécanismes de floculation sont possibles, la déstabilisation de la suspension en fonction de la nature flocculant peut être réalisée par plusieurs actions telles que la neutralisation de charge, le piégeage ou le pontage [19, 20]. La neutralisation de charge peut avoir lieu en ajoutant un électrolyte ou un polyélectrolyte de faible masse macromoléculaire. Le dosage optimal du flocculant ajouté correspond au point isoélectrique [21]. La neutralisation des particules de bentonite peut conduire à la formation de plaques assurant la floculation. La conformation du polymère à la surface des particules est un paramètre important qui peut déterminer la nature du mécanisme ainsi que l'efficacité de floculation [22].

Cette propriété est directement liée à la densité de charge de PEL. Au fur et à mesure que la densité de charge du polymère augmente, la chaîne polymère adopte une conformation étendue. Cette conformation permet la formation des sites cationiques qui attirent les particules négatives, au moment de la saturation, le copolymère reprend sa conformation en pelote et les chaînes se replient sur elles-mêmes (20). Dans ce cas, le mécanisme de patch est favorisé. Dans cette lumière, on peut conclure que les polymères utilisés dans notre travail réagissent par les deux mécanismes détaillés ci-dessus. L'effet de pH confirme l'existence de mode de floculation par patches. Tandis que mode de pontage est vérifié par l'analyse microscopie électronique à balayage (MEB).

III.3.5.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB), nous offre la possibilité de bien confirmé le mécanisme mise en jeu dans le procédé de la coagulation-floculation par les solutions de copolymères préparés dans notre travail. Nous pouvons aussi mettre en évidence la modification que les particules de bentonites subissent lors de l'adsorption des chaînes macromoléculaires de polymère. De ce faire nous avons essayé de sécher les floccs obtenus à la fin du traitement et les analyser en comparant les images obtenues.

La Figure III.3.13 (A et B) représente les particules de bentonite à différents agrandissements (A : 500x, 100 μm ; B : 5000, 10 μm). Les images relèvent la présence d'une grande proportion de grains fins d'un diamètre d'environ 10 μm (Figure III.3.13 A). On peut aussi voir que la bentonite se présente sous forme des feuillets empilés (ayant plus ou moins six coté) (Figure III.3.13 B).

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La figure III.3.14 (A ; B ; C ; D ; E ; F) représentent les images prises en MEB pour les floccs obtenus lors du traitement de la suspension de bentonite par coagulation-floculation en utilisant le copolymère poly(AM-4VP). D'après l'analyse de ces images on remarque :

- L'image A : (20x 2mm) on relève la condensation des particules de bentonite et la chaîne macromoléculaire dans un seul agglomérat.
- L'image B : En effectuant un agrandissement (100x 500 μ m) de l'agglomérat, on aperçut que les particules de bentonite recouvrent la surface de la chaîne macromoléculaire. Les deux phases sont facilement distinguées.
- L'image C : A un agrandissement (2500x 20 μ m), on peut observer la formation d'un pont entre les particules de bentonite dans l'agrégat formé. Cette observation confirme le mécanisme de la floculation par pontage impliqué lors de traitement des suspensions de bentonite.
- L'image D : (1000x 50 μ m) on peut observer que la chaîne polymère est parfaitement étendue.
- L'image E : (2500x 20 μ m) on aperçut le recouvrement des particules de bentonites par le polymère. Ceci confirme le mécanisme de floculation par patches.
- L'images F : (5000x 10 μ m) on observe la croissance épitaxique sur le bord de la particule de bentonite.

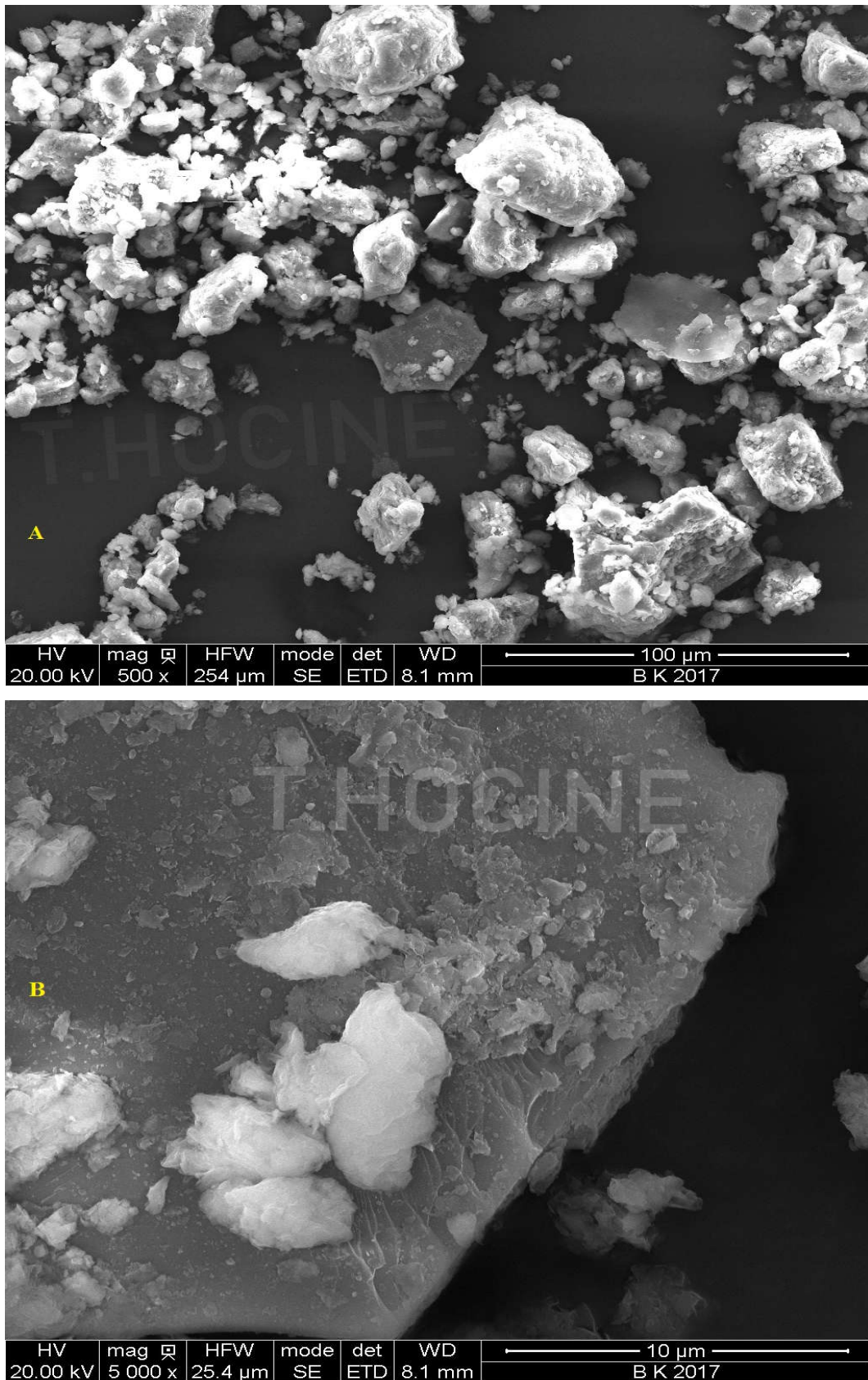
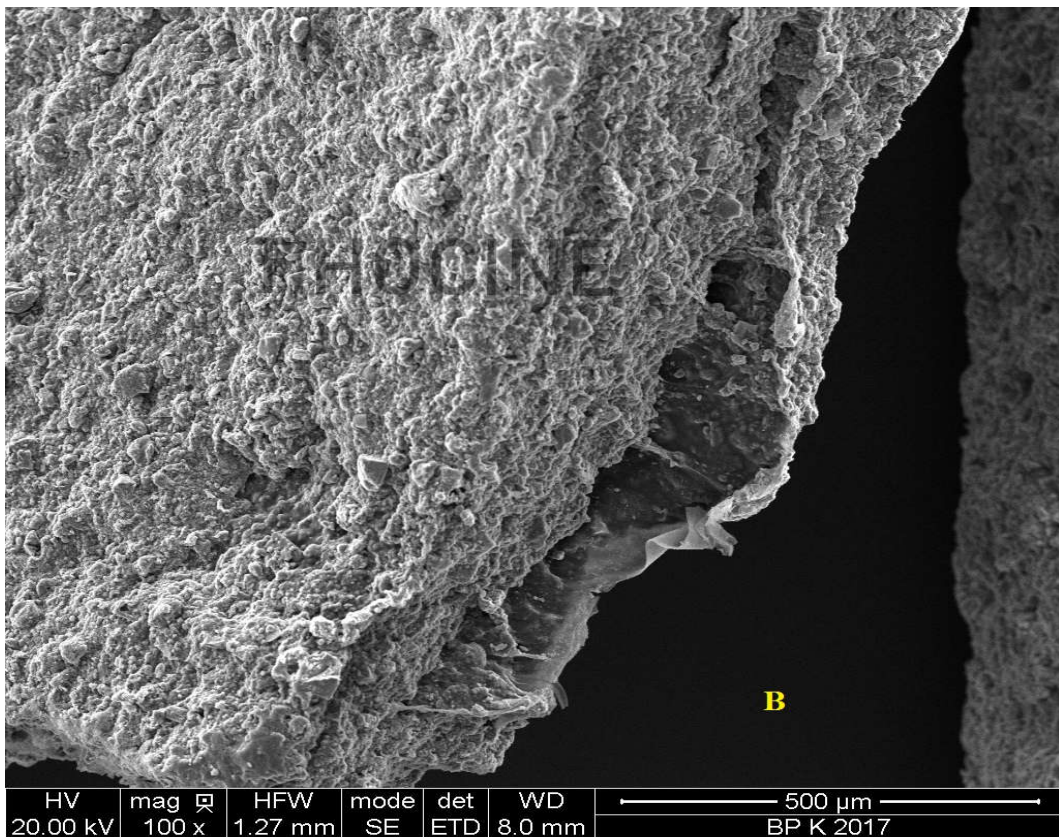
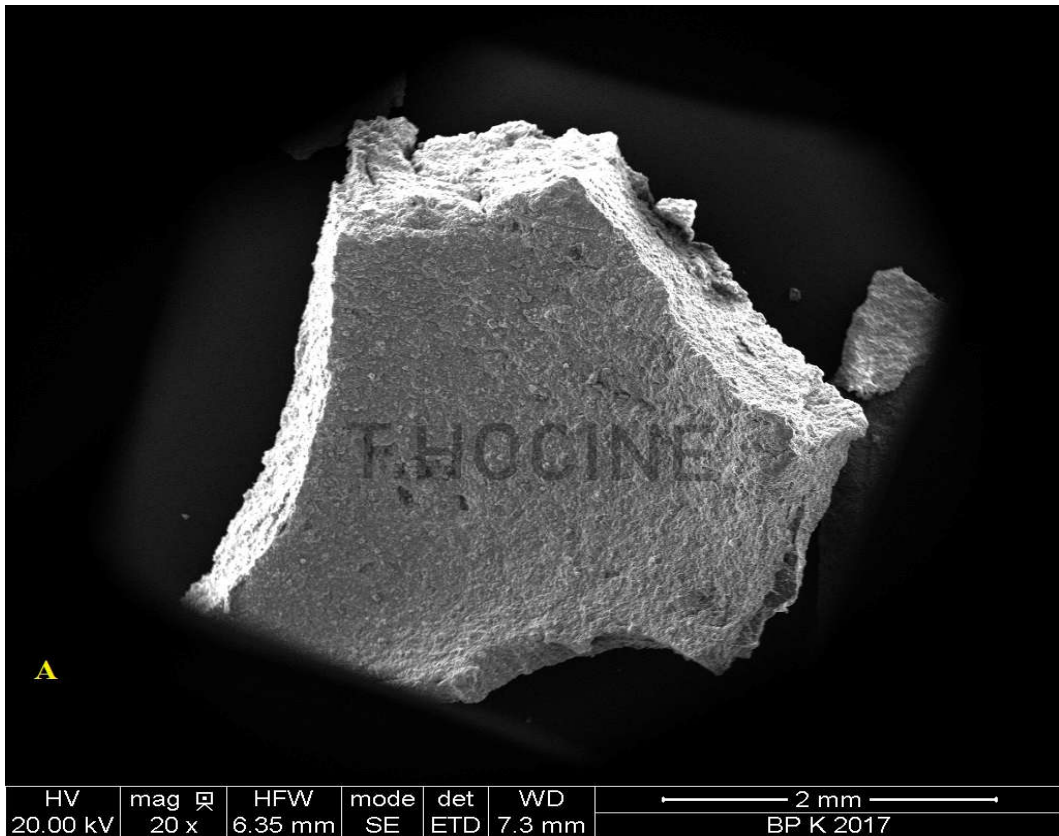
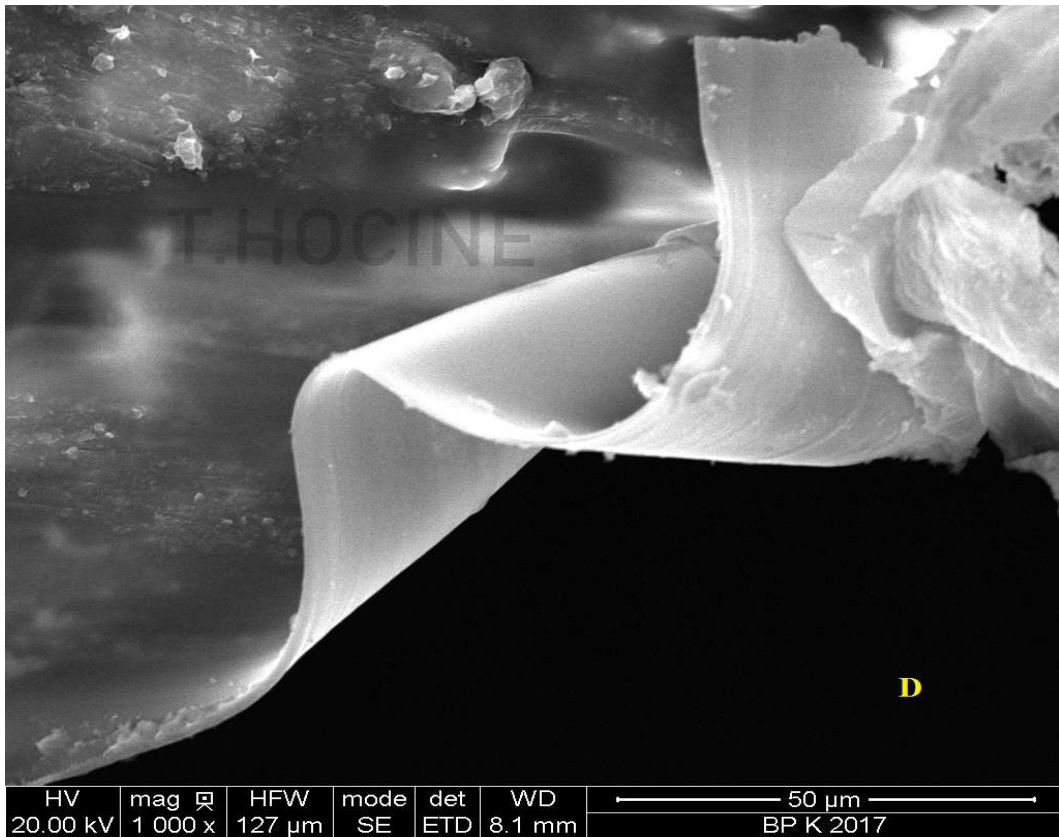
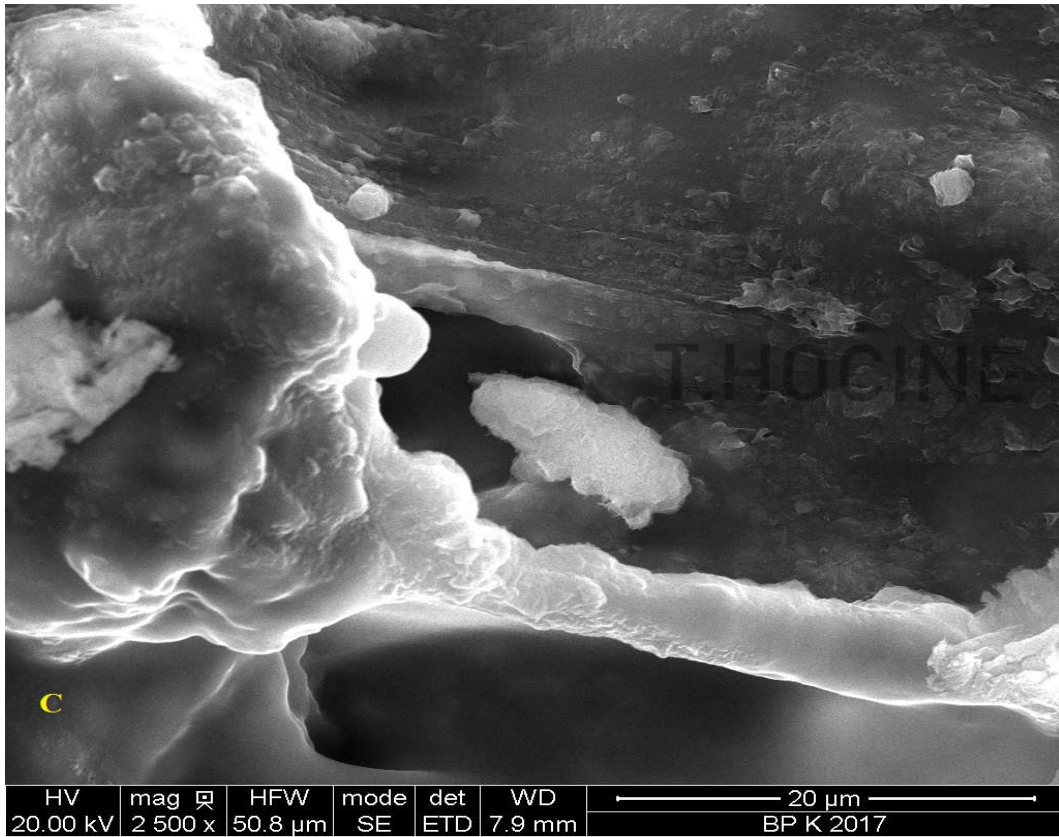


Figure III.3.13 : Images MEB de bentonite avant la floculation à différents agrandissements
A : 500x, 100 µm ; B : 5000, 10 µm





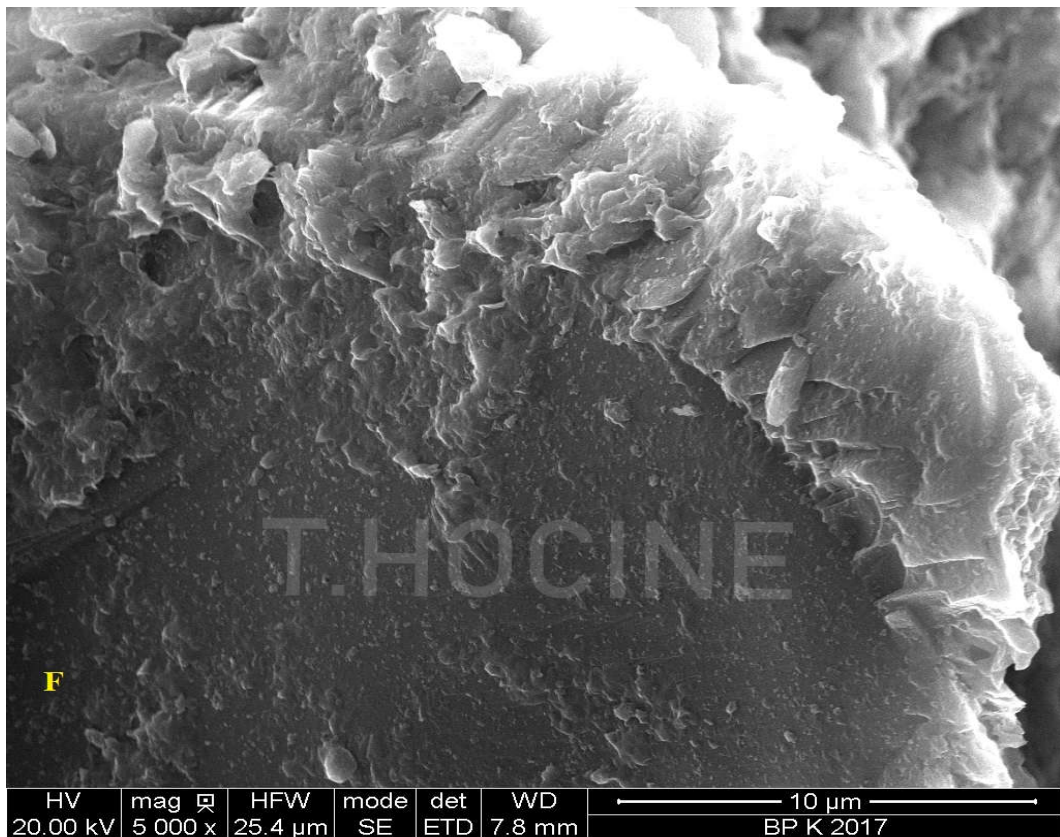


Figure III.3.14 : Images MEB des floes obtenus après le traitement de bentonite par le poly(AM-4VP) à différents agrandissements

III.3.6 Conclusion

La décantation naturelle des suspensions de bentonite est un processus très lent. Les poly(AM-4VP)(S) montrent un très bon pouvoir flocculant sur le jar-test et le pilote semi-industriel, en comparant avec le flocculant commercial FO910. Des taux d'éliminations supérieurs à 90% sont atteints avec des concentrations optimales très faibles (0,5-3,5 ppm). Le pH, la masse macromoléculaire, le pourcentage en 4VP sont considérés comme paramètres affectant l'efficacité de traitement. On peut conclure à partir des résultats de MEB et de l'effet de pH que la floculation par les poly(AM-co-4VP) implique une synergie entre le pontage et la floculation par patches.

Références bibliographiques

- [1] Gui, Z. ; Qian, J.; An, Q.; Xu, H.; Zhao, Q. *J. Eur. Polym.* **2009**, *45*, 1403–1411.
- [2] La Mer, V.K.; Healy, T.W. *J. of Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2417-2420.
- [3] La Mer, V.K. *J. of Colloid Sci.* **1964**, *19*, 291-293.
- [4] Fiessinger, F. *Coagulation and flocculation Part I, Coagulation*; Congress of International Water Supply Association, Kyoto, Japan., 1978.
- [5] Mansri, A.; Ramdani, N. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 1765-1776.
- [6] Brindley, G.W.; Brown, G. *Crystal structures of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5*; Mineralogical Society, London., 1980.
- [7] Arbaoui, F.; Boucherit, M.N. *Appl. Clay. Sci.* **2014**, *91*, 6–11.
- [8] Alcides, W.S.G.; Rosane, A.S.G.; Helena, P.; Sonia, M.C.M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 581-586.
- [9] Baik, M.H.; Lee, S.Y. *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 837–841.
- [10] Zarzycki, P.; Thomas, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 547–559.
- [11] Lagaly, G.; Bergaya, F.; Theng, B.K.G.; Lagaly G. Eds. *Handbook of Clay Science*; Elsevier, Amsterdam, **2006**, 141–245.
- [12] Nasser, M.S.; James, A.E. *Sep. Purif. Technol.* **2006**, *52*, 241–252.
- [13] Zhen, Y.; Hu, Y.; Ziwen, J.; Tao, C.; Haijianj, L.; Aimin, L.; Rongshi, C. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *254*, 36–45.
- [14] Hocine, T.; Benhabib, K.; Bouras, B.; Mansri, A. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26*, 1550-1558.
- [15] Annadurai, G.; Sung, S.S.; Lee, D.J. *Adv. Environ. Res.* **2004**, *8*, 713-725.
- [16] Jin, L.; Xuanyu, S.; Jinfen, P.; Lian, Z.; Shufang, J.; Qimin, M. *Int.J. Biol. Macromol.* **2013**, *62*, 4–12.
- [17] Anleu, E.; Cardoso, J.; Manero, O. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2693–2700.
- [18] Mansri, A.; Bendraoua, A.; Benmoussa, A.; Benhabib, K. *J. Polym. Environ.* **2015**, *23*, 580-587.
- [19] Dawood, A.S.; Yilian. L. *Water.* **2013**, *5*, 342-355.
- [20] Cadotte, M.; Tellier, M.E.; Blanco, A.; Fuente, E.; Van De Ven, T.G.M. *J. Can. Chem. Eng.* **2007**, *85*, 240-248.
- [21] Bremmell, K.E.; Jameson, G.J.; Biggs, S. *Colloid. Surf.* **1998**, *139*, 199-211.
- [22] Blanco, A.; Negro, C.; Fuente, E.; Tijero, J. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9105-9112.

CHAPITRE 4 : COUPLAGE ADSORPTION-COAGULATION-FLOCCULATION POUR L'ELIMINATION DE BLEU DE METHYLENE (BM)

Introduction

En raison du développement de la société moderne, l'industrie textile est devenu l'un des principaux facteurs de la pollution de l'eau [1]. En tant que principal polluant dans les eaux usées textiles, les colorants ne sont pas seulement esthétiquement indésirables, mais aussi une source de déstabilisation pour la biosphère aquatique [2,3]. Comme l'accumulation de colorants empêche la pénétration de la lumière du soleil et épuise l'oxygène dissous, l'écosystème des eaux remarquablement détruit [4]. Pour faire face à ce problème de nombreux pays ont adopté des réglementations en matière d'environnement. Il est maintenant obligatoire d'éliminer les colorants avant de rejeter les eaux usées textiles [5,6].

Au cours des dernières décennies, diverses techniques, y compris la floculation, l'adsorption, la filtration, l'oxydation et l'électrolyse, ont été utilisées dans le but d'éliminer des colorants des eaux usées [7-8].

Récemment, une attention particulière a été accordée aux flocculants à base des polymères en raison de leur biodégradabilité et de leurs propriétés physico-chimiques en comparaison avec les flocculants à base des métaux et leurs sels.

Dans ce chapitre nous étudions l'élimination de colorant Bleu de Méthylène par le couplage adsorption-coagulation-floculation en utilisant un système binaire bentonite / poly(AM-4VP).

III.4.1 Spectroscopie UV-VISIBLE

III.4.1.1 Etalonnage des solutions de colorant (BM)

Le spectre d'absorbance du BM est enregistré afin de suivre quantitativement sa concentration. Le spectre montre un pic d'absorbance maximale de notre colorant à 665 nm. Les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

Les solutions aqueuses de BM ont été préparées en tenant compte de sa solubilité par dissolution respective de la quantité relative dans l'eau bidistillée. Nous préparons d'abord une solution mère (1000 ppm), à partir de laquelle nous préparons par dilution les solutions filles (3-20 ppm). Ces dernières sont analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous donnons la courbe d'étalonnage de la solution de BM sur la Figure III.4.1

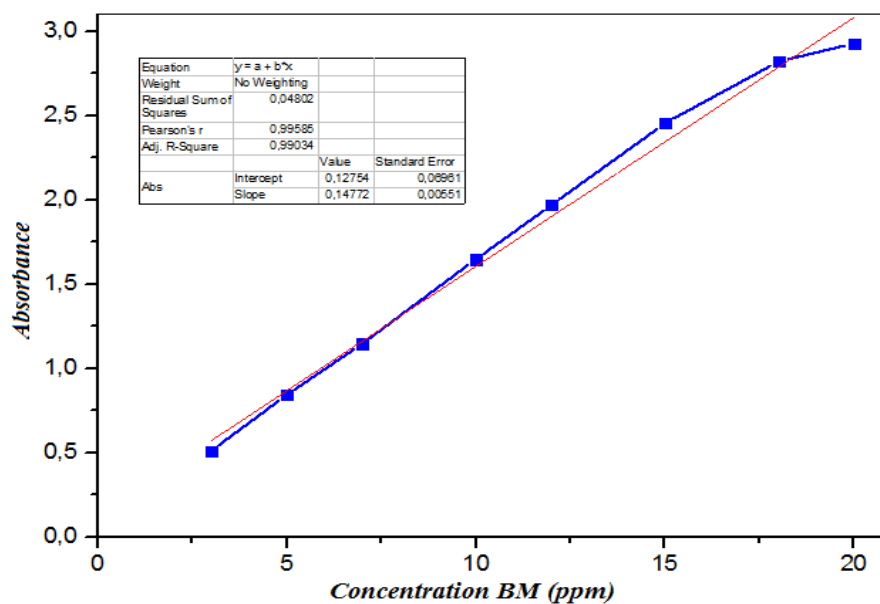


Figure III.4.1 : Courbe d'étalonnage de BM par UV-Visible

III.4.1.2 Effet de pH sur l'absorbance de (BM) en UV-Visible

La solution de BM 10 ppm a été choisie pour l'étude de l'effet de pH sur l'absorbance en UV-Visible. Les solutions de HCl et NaOH 0,1 N sont utilisées pour l'ajustement de pH initial. Les spectres obtenus sont regroupés dans la Figure III.4.2.

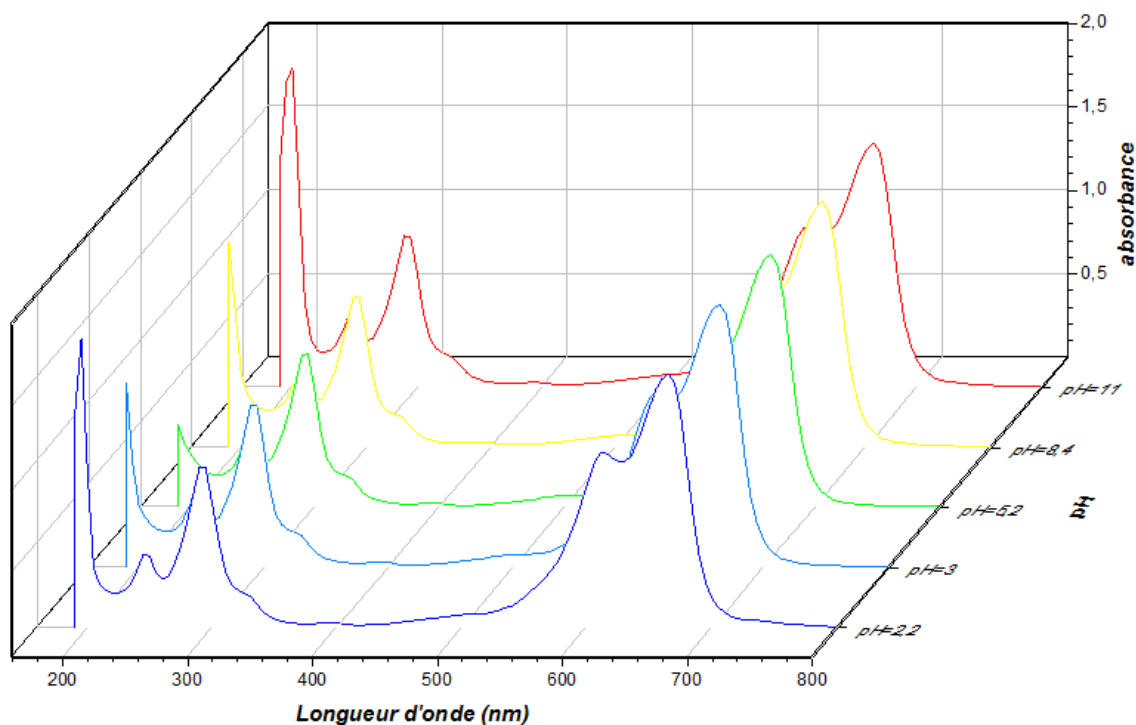


Figure III.4.2 : Spectres UV-Visible de solution de BM (10 ppm) à différents pH

D'après l'analyse des spectres ci-dessus on peut conclure que le pH ne présente aucun effet bathochrome ou hypsochrome sur l'absorbance de BM [9].

III.4.2 Etude de l'adsorption du BM sur la bentonite

Les expériences de l'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite comme adsorbant, sont décrites dans ce chapitre. Nous utilisons pour ce but un Jar-test à six postes. La solution de bleu de méthylène étudiée est de concentration 10 ppm. L'évolution de l'efficacité d'élimination de BM est suivie par UV-Visible en utilisant la relation donnée dans l'équation (1).

$$\text{Pourcentage d'élimination}(\%) = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \quad (1)$$

On effectue des prélèvements de surnageant (d'environ 1 cm de la surface) à la fin de traitement. L'absorbance finale est mesurée après 10 minutes de décantation sans aucun post-traitement (centrifugation, filtration)

III.4.2.1 Etude de la cinétique l'adsorption du BM sur la bentonite

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de BM sur la bentonite. Nous réalisons une série des expériences sur un volume de 400 ml de la solution de bleu de méthylène de concentration égale à 10 ppm et pH initial (pH = 7) en variant la quantité de bentonite. La Figure III.4.3 illustre l'évolution de l'élimination de BM en fonction du temps de contact

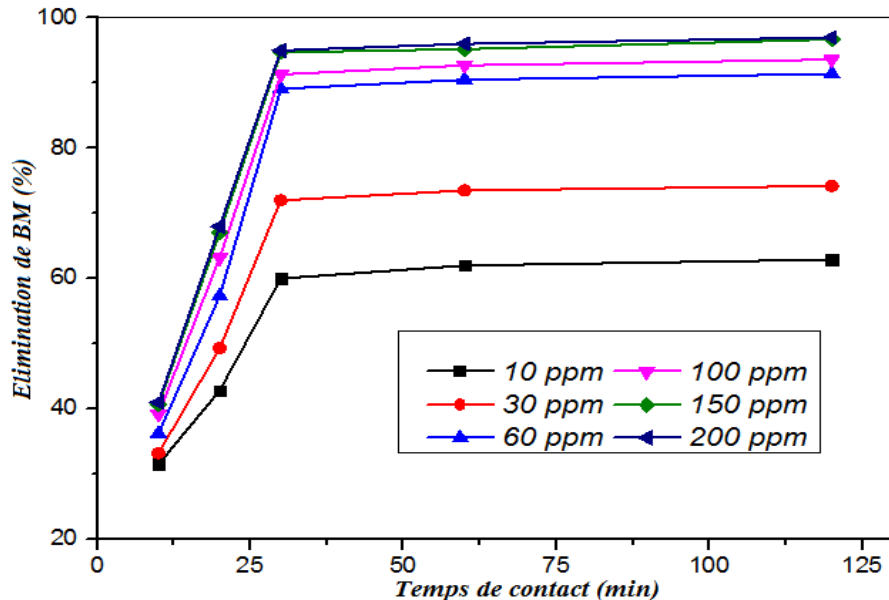


Figure III.4.3 : Cinétique d'adsorption de BM en fonction de la quantité de bentonite ($C_{BM} = 10 \text{ ppm}$; $pH = 7$; 200 rpm ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Nous pouvons conclure que l'adsorption de BM présente deux étapes principales, une première étape rapide et très courte (10-30 min), cette dernière peut être expliquée par un premier contact entre le BM et les particules accessibles sur la surface de l'adsorbant. La deuxième étape lente (> 30 min), dans laquelle le pourcentage d'élimination montre une stabilité en fonction du temps de traitement (palier de saturation), ceci est dû à la diffusion des molécules de BM vers l'intérieur de la bentonite (espaces interfoliaire). Nous considérons alors que d'adsorption de BM sur la bentonite est un processus rapide. Ces résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus dans des études précédentes [10-12].

III.4.2.2 Effet de la concentration d'adsorbant

Nous utilisons différentes masses de bentonite pour étudier l'effet de ce paramètre sur l'efficacité d'élimination de BM par adsorption. Nous conservons les mêmes paramètres expérimentaux utilisés dans l'étude de la cinétique en fixant le temps de contact à 30 min. la Figure III.4.4

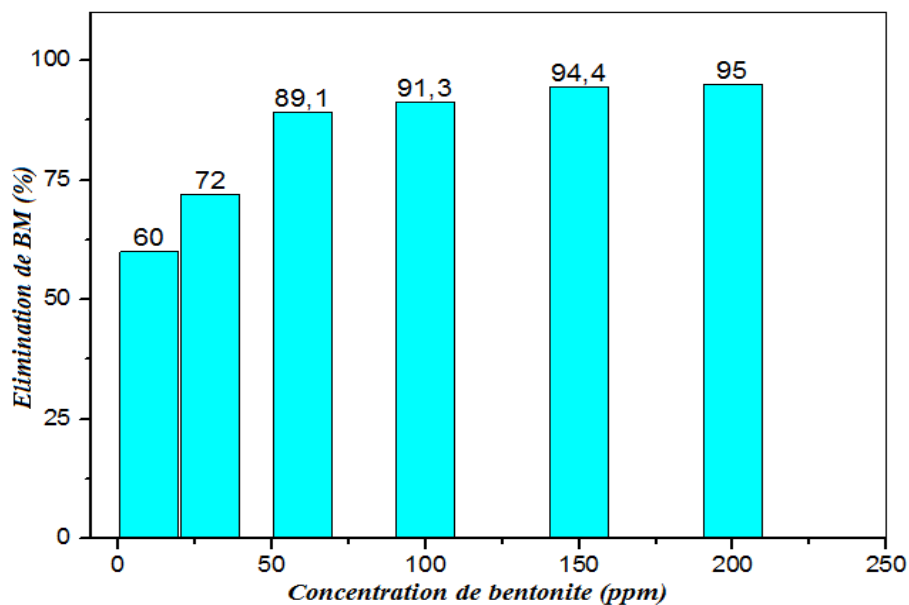


Figure III.4.4 : Efficacité d'élimination de BM en fonction de $C_{Bentonite}$
(Temps : 30 min ; $C_{BM} = 10$ ppm ; $pH = 7$; 200 rpm ; $T = 20 \pm 1^\circ C$)

La concentration de bentonite joue un rôle très important sur l'efficacité de l'élimination de BM. On a pu aperçu une augmentation de pourcentage d'élimination (60-95%) pour la solution de BM 10 ppm pendant 30 min de contact (Figure III.4.5). Ce résultat peut être interprété par le fait de l'augmentation des sites actifs accessible sur la bentonite en fonction de l'augmentation de la quantité de cette dernière. Le palier correspondant au fortes concentrations de l'adsorbant (≥ 100 ppm) est traduit par une saturation de bentonite. L'augmentation de la quantité d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du

RESULTATS ET DISCUSSIONS

colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale accessible et par conséquent, une inhibition de taux d'élimination [13, 14].

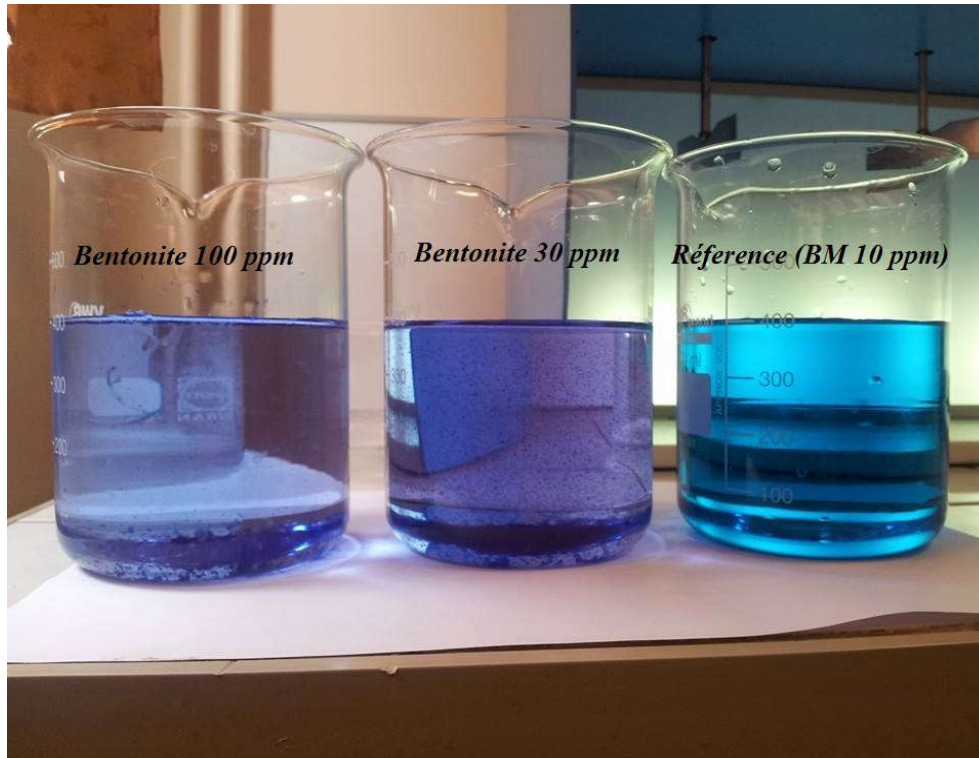


Figure III.4.5 : Solutions de BM traitées par adsorption sur bentonite

III.4.3 Couplage : adsorption-Coagulation-floculation de solution de BM

Après avoir étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur la bentonite. Nous nous procédons à l'étude de l'élimination de BM en présence de Poly(AM-4VP) 0,5% (pH = 3). Les expériences sont réalisées sur un jar-test avec une solution de BM 10 ppm. Nous ajoutons simultanément la quantité de bentonite et le volume de poly(AM-4VP) 0,5%. Le mélange est agité pendant 30 s à 100 rpm, en suite nous réduisons la vitesse d'agitation à 50 rpm pendant 5 min. l'eau traitée est laissée décanter pendant 10 minutes. L'évolution de taux d'élimination est suivie par UV-Visible. La turbidité finale est également mesurée. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III.4.6 (A, B).

RESULTATS ET DISCUSSIONS

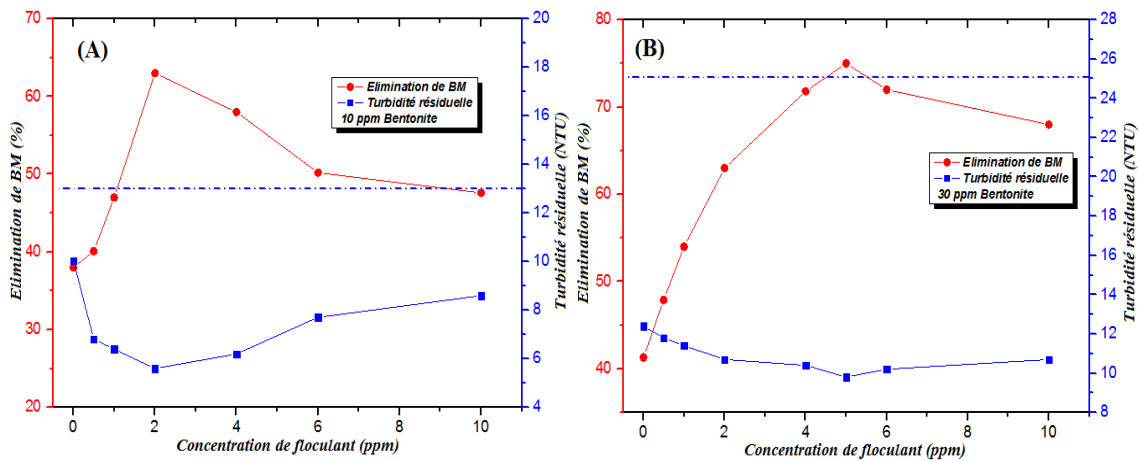


Figure III.4.6 : Résultats de traitement de BM par couplage adsorption/floculation ($C_{BM} = 10$ ppm ; A : 10 ppm ; B : 30 ppm ; 100 rpm/30s ; 50 rpm/5 min ; 10 min décantation ; $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$)

D'après l'analyse des résultats obtenus, on a pu apercevoir l'effet de la présence de floculant sur l'efficacité d'élimination de BM. Le pourcentage d'élimination augmente avec la quantité de bentonite utilisée, un taux d'élimination de 63 % est atteint en utilisant 10 ppm de bentonite, tandis que 75 % est enregistré avec 30 ppm.

Le maximum d'élimination est légèrement amélioré en utilisant le système polymère/bentonite. Par contre on a pu diminuer le temps de traitement d'une manière très remarquable, 30 minutes de traitement c'était le temps d'équilibre dans le processus de traitement par la bentonite seule. Au contraire, 5,5 min c'étaient suffisantes pour atteindre les mêmes taux d'élimination par le système polymère/bentonite. Ces résultats peuvent être interprétés par l'adsorption du polymère sur la bentonite en concurrence avec les molécules de BM ce qui réduit la proportion des sites anioniques susceptibles de recevoir des molécules de colorant, mais également augmenter l'accessibilité de ces derniers ce qui vérifie la cinétique rapide (d'environ 5 min).

L'ajout de polymère joue également un rôle très important à la clarification de la solution de bleu de méthylène, la turbidité résiduelle est nettement faible en comparant avec celle initiale provoquée par l'utilisation de bentonite (Figure III.4.7). Les valeurs enregistrées sont 5,5 et 15 NTU respectivement avec 10 et 30 ppm de bentonite à la concentration optimale de floculant. Le Tableau III.4.1 regroupe la comparaison des deux voies de traitement de la solution de BM.

Tableau III.4.1 : Résultats d'élimination de BM par adsorption et adsorption/floculation

paramètres	Adsorption		Adsorption/Floculation	
	10 ppm	30 ppm	10 ppm	30 ppm
<i>C optimale de flocculant (ppm)</i>	-		2	4
<i>Temps de traitement</i>	30		5,5	
<i>Elimination de BM (%)</i>	60	72	63	75
<i>Turbidité Finale (NTU)</i>	9,3	19	5	15

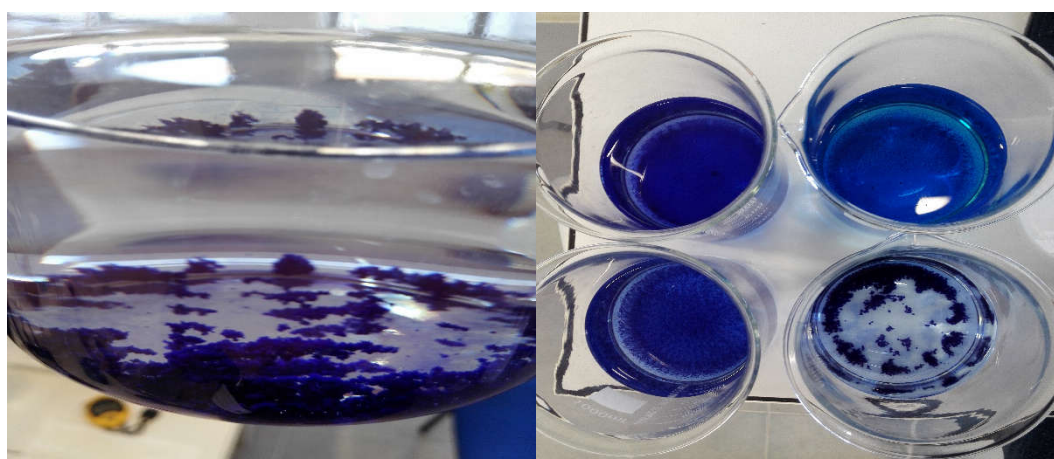


Figure III.4.7 : Résultats de traitement de BM par adsorption/floculation sur jar-test

III.4.4 Conclusion

L'élimination de la coloration de BM est étudiée dans ce chapitre par deux méthodes. L'adsorption de BM sur la bentonite comme adsorbant a donné des bons résultats ($\geq 60\%$) avec une cinétique relativement rapide (temps d'équilibre d'environ 30 min). Le système polymère/bentonite en utilisant le poly(AM-4VP)0,5% préparé dans le présent travail nous a permis d'améliorer le processus de traitement de la solution de BM sur le jar test. Une légère amélioration de rendement d'élimination a été enregistrée avec une réduction importante de la quantité utilisée en bentonite (100 \rightarrow 10, 30 ppm). Les mêmes résultats ont été atteints dans un temps de traitement très court (5,5 min) sur le Jar-Test.

Références bibliographiques

- [1] Verma, A.K.; Dash, R.R.; Bhunia, P. *J. Environ. Manage.* **2012**, *93*, 154–168.
- [2] Zahrim, A.Y.; Tizaoui, C.; Hilal, N. *Desalination.* **2011**, *266*, 1–16.
- [3] Khraisheh, M.A.M.; Al-Ghouti, M.A.; Allen, S.J.; Ahmad, M.N. *Water Res.* **2005**, *39*, 922–932
- [4] Beltran-Heredia, J.; Sanchez-Martin, J. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170*, 43–50.
- [5] Pal, S.; Ghorai, S.; Dash, M.K.; Ghosh, S.; Udayabhanu, G. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 1580–1588
- [6] Yang, Z.; Yang, H.; Jiang, Z.; Cai, T.; Li, H.; Li, A.; Cheng, R. *Journal of Hazardous Materials.* **2013**, *254–255*, 36–45.
- [7] Beltran-Heredia, J.; Sanchez-Martin, J.; Davila-Acedo, M.A. *J. Hazard. Mater.* **2011**, *186*, 1704–1712.
- [8] Mansri, A.; Ramdani, N. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41*, 1765–1776.
- [9] Medjahed, K. ; Tennouga, L.; Mansri, A. ; Chetouani, A. ; Hammouti, B. ; Desbrières. J. *Res Chem Intermed.* **2012**. DOI 10.1007/s11164-012-0832-2
- [10] Dogan, M.; Hamdi Karaoglu, M.; Alkan, M. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 1142–1151.
- [11] Kargi, F.; Ozmihci. S. *Enzyme Microb. Technol.* **2004**, *35*, 267–271.
- [12] Errais, E. et al. *Desalination.* **2011**, *275*, 74–81.
- [13] Sakr, F.; Sennaoui, A.; Elouardi, M.; Tamimi, M.; Assabbane, A. *J. Mater. Environ. Sci.* **2015**, *6 (2)*, 397-406
- [14] Bennani Karim, A.; Mounir, B.; Hachkar, M.; Bakasse, M.; Yaacoubi, A. *R. Sci. Eau.* **2010**, *23(4)* 375-388

CHAPITRE 5 : COUPLAGE ADSORPTION-COAGULATION-FLOCCULATION POUR L'ELIMINATION DE PLOMB (Pb)

Introduction

Un bon nombre d'industries sont responsables de la libération des métaux lourds dans l'environnement en jetant leurs eaux usées dans la nature [1]. Le Plomb (Pb) est un métal lourd dont l'utilisation en industrie électrique, en fongicide et en peintures anti-encrassement a connu un large développement. L'élimination de cet ion métallique a fait l'objet de nombreuses études depuis longtemps à cause de leur danger et menace environnementaux pour la vie [2].

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées, à savoir la précipitation chimique, l'adsorption, l'électrolyse, l'osmose inverse et l'échange ionique [3-6]. Cependant, ces méthodes sont très coûteuses aussi bien qu'elles créent des boues importantes et sont difficiles à réaliser. La coagulation-floculation est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination des métaux lourds. Des études récentes indiquent l'utilisation des coagulants à base de fer, de l'aluminium et de leurs sels métalliques pour le traitement des métaux lourds [7-10]. Plus récemment, une nouvelle génération de flocculant à base de polymères est devenue très commode. Les polymères chargés (polyélectrolytes) anioniques ou cationiques sont les plus utilisés due à leurs avantages dans la formation rapide des floccs denses et stables [7, 11].

Dans ce chapitre, nous étudions l'élimination de Plomb (Pb) par floculation en utilisant le poly(AM-4VP)0,5% préparés précédemment comme un flocculant primaire. L'élimination du milieu aqueux est envisagée sous l'effet de la présence de la bentonite comme un aide-flocculant. Nous utilisons la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) pour l'évaluation de l'efficacité de traitement.

III.5.1 Etalonnage des solutions de Pb par SAA

A partir d'une solution mère de Pb 1 g/L (pH= 4,4) préparée par dissolution de 1,598 g de $Pb(NO_3)_2$ dans 1 Litre de 1% (V/V) HNO_3 , nous préparons ensuite des solutions filles de concentrations 2, 5, 10, 17 et 20 ppm pour la courbe de calibration. L'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique de type Perkin Elmer AAnalyst 400 à la longueur d'onde 283,3 nm sous une flamme oxydante d'air-acétylène et une largeur de fente de 0,7 nm. La Figure III.5.1 illustre la courbe de calibration obtenue. Les paramètres adoptés sont recommandés par Perkin Elmer [12]. Une linéarité est remarquée jusqu'à la concentration de 20 ppm.

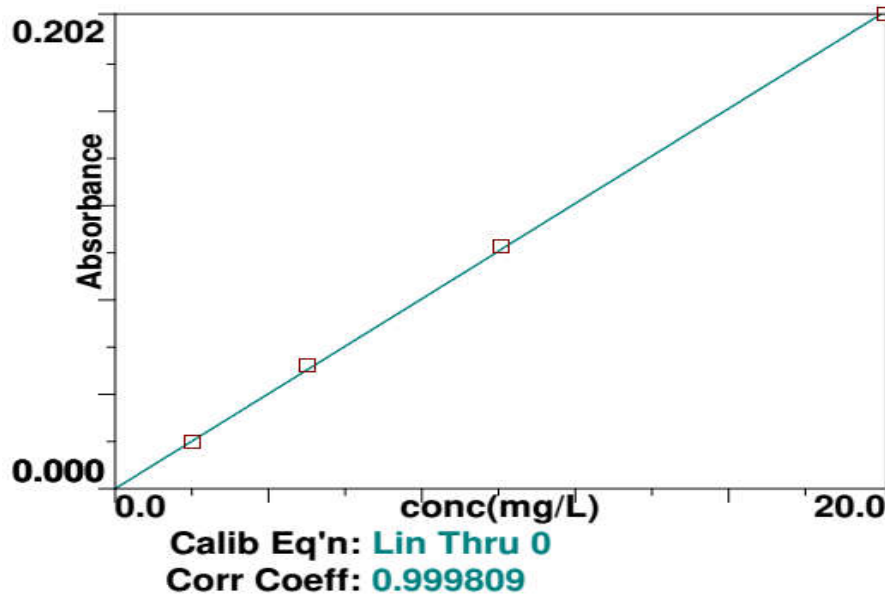


Figure III.5.1 : Courbe de calibration de Pb par SAA

Pour les standards décrits ci-dessus le spectromètre à une sensibilité de 0,5 ppm, un standard de 20 ppm donne typiquement une absorbance de 0,18 (environ 34% d'absorption). Pour le présent travail, les concentrations qui dépassent cette limite seront diluées avant leur analyse.

III.5.2 Préparation des solutions de Pb

Les solutions de Plomb utilisées dans la présente étude sont des solutions synthétiques dans lesquelles, nous fixons la concentration initiale en Pb^{2+} . Elles sont préparées par dissolution de la quantité relative de $Pb(NO_3)_2$ dans de l'eau bidistillée. Nous choisissons la concentration de 50 ppm (pH= 5,14) comme concentration initiale en Pb pour toutes les expériences citées dans ce chapitre. Cette valeur a été choisie en tenant compte au valeurs limites tolérées en Plomb (50 $\mu g/L$) [13].

L'évaluation de l'efficacité de traitement est calculée à partir de la relation donnée dans l'équation (1)

$$\text{Rendement d'élimination}(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (1)$$

- C_i : Concentration initiale en métal

- C_f : Concentration résiduelle en métal (après le traitement)

Dans toutes les expériences réalisées dans ce travail, la concentration finale est mesurée à la fin de traitement sans aucune filtration ou centrifugation.

III.5.3 Adsorption de Plomb (Pb) par la bentonite

Dans cette partie nous nous procédons à l'étude de l'adsorption de Pb sur la bentonite comme adsorbant en absence de polymère. Les expériences d'adsorption sont réalisées à l'aide de Jar-test en respectant le protocole décrit précédemment pour le Bleu de Méthylène (section III.4.2). Une étude des paramètres affectant l'efficacité de l'adsorption est faite.

III.5.3.1 Cinétique d'adsorption de Pb par la bentonite

Afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre entre la solution d'adsorbant (Pb) et l'adsorbant (Bentonite), nous avons suivi la cinétique d'adsorption d'une solution de Pb de concentration initiale 50 ppm, un volume de 250 ml est agité dans le jar-test en ajoutant 1 g/L de bentonite à 200 rpm. Nous effectuons des prélèvements à différents temps et après 10 minutes de décantation sans aucun post-traitement (Filtration/centrifugation). Le taux d'élimination de Pb en fonction du temps de traitement sont donnés dans la Figure III.5.2.

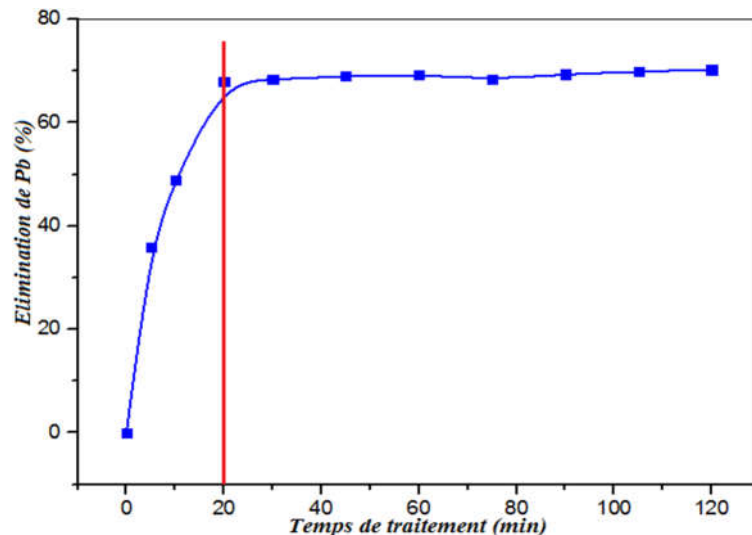


Figure III.5.2 : Cinétique d'adsorption de Pb^{2+} sur la bentonite
($C_{Pb} = 50$ ppm ; $C_{Bentonite} = 1$ g/L ; Vitesse = 200 rpm ; pH = 5,1 ; $T = 20 \pm 1$ °C)

Les résultats obtenus par l'étude de la cinétique d'adsorption relèvent la présence de deux étapes principales :

- Temps ≤ 20 min : Une étape courte et caractérisé par une cinétique d'adsorption rapide, un maximum d'élimination de Pb de l'ordre de 69% est atteint. Ce résultat est dû à la disponibilité des sites fonctionnels de l'adsorbant (bentonite).

20 < temps ≤ 120 min : la deuxième étape est lente et caractérisée par une stabilité de taux d'élimination (d'environ 70-71%), on peut aperçu également une légère augmentation de rendement. Ce phénomène est interprété par la saturation de la surface de bentonite dans la première étape ce qui provoque la diffusion des ions métalliques à l'intérieur des pores de bentonite [14].

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus précédemment par Chouchane et al. ou ils ont utilisé la sciure de bois pour l'adsorption de Pb [15].

III.5.3.2 Effet de la quantité de bentonite sur l'adsorption de Pb

La Figure III.5.3 montre l'effet de la quantité d'adsorbant dans la solution à traiter sur le pouvoir d'élimination de cation métallique Pb^{2+} . L'allure de la courbe obtenue confirme l'augmentation de taux d'élimination en fonction de la quantité de bentonite. Un maximum d'élimination de l'ordre de 70% est atteint avec une concentration de 200 ppm. Au-delà de cette concentration, on aperçoit une stabilité de rendement d'élimination. Ceci confirme les résultats obtenus dans l'étude de la cinétique d'adsorption. Cette saturation est due à l'hétérogénéité des sites actifs sur la bentonite, Les sites facilement accessibles vont adsorber les cations Pb^{2+} en premier temps ce qui rend l'adsorption sur les autres sites (l'intérieur de bentonite) difficile [16].

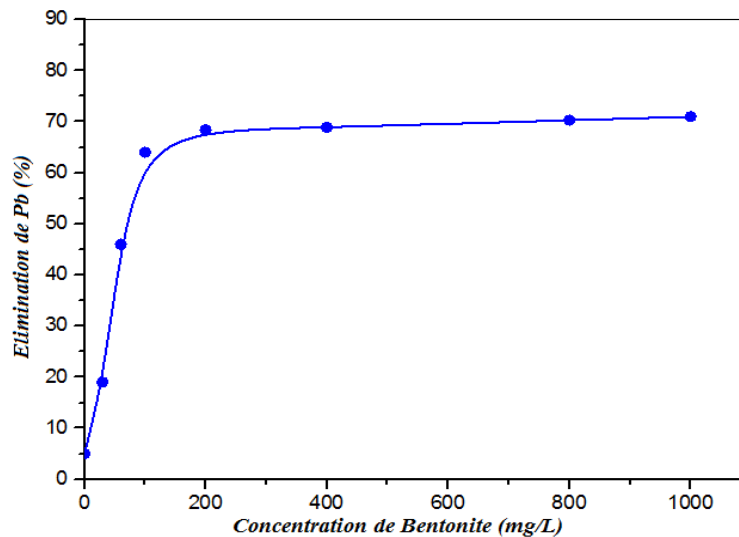


Figure III.5.3 : efficacité d'élimination de Pb en fonction de la concentration d'adsorbant ($C_{Pb} = 50$ ppm ; Temps = 20 min ; Vitesse = 200 rpm ; pH = 5,1 ; $T = 20 \pm 1$ °C)

III.5.3.2 Effet de pH de la solution sur l'adsorption de Pb par la bentonite

Le pH est un paramètre important dans l'adsorption. Il est fortement recommandé de maîtriser ce dernier. Le pH peut à la fois altérer la nature et le taux de la charge à la surface de l'adsorbant (bentonite) et de l'adsorbant (Pb) [17]. Dans ce but nous réalisons une série d'expériences d'adsorption de Pb par la bentonite à différents pH. Le pH de la solution est ajusté après l'ajout de 200 ppm de bentonite à l'aide des solutions HCl et NaOH 0,1N. Les conditions opératoires ($C_{Pb} = 50$ ppm ; Temps = 20 min ; Vitesse = 200 rpm ; $C_{Bentonite} = 200$ ppm) sont maintenues constantes. Les résultats obtenus sont regroupés dans la Figure III.5.4.

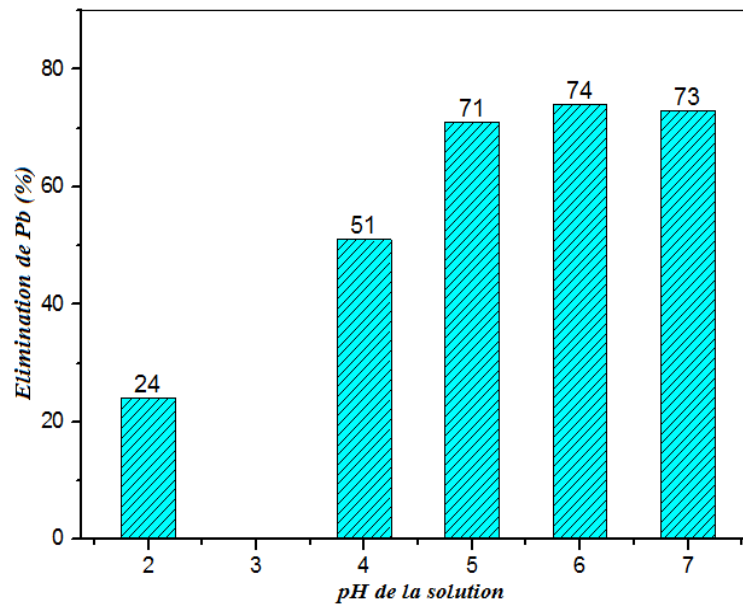


Figure III.5.4 : Effet de pH de la solution sur l'efficacité d'adsorption de Pb ($C_{Pb} = 50 \text{ ppm}$; Temps = 20 min ; Vitesse = 200 rpm ; $C_{Bentonite} = 200 \text{ ppm}$)

La Figure III.5.4 montre que l'efficacité d'adsorption de Pb sur la bentonite dépend fortement de pH de milieu. On note que cette dernière augmente avec le pH.

- à pH fortement acide (pH=2) : un faible taux d'élimination (24%) est enregistré, ceci est dû à la compétition entre les protons H^+ et les cations Pb^{2+} en faveur des protons acides. La bentonite à ce pH qu'est inférieure à son pH_{iso} , a une surface protonée et donc moins disponible pour fixer les cations métalliques [18].

- à des pH faiblement acide ($4 < pH < 6$) : la quantité de H^+ diminue tandis que celle des cations métalliques reste constante. On note alors une augmentation de l'efficacité d'adsorption,

Ici, le pH_{iso} de la bentonite qu'est défini par le point dans lequel l'interface bentonite/solution est électriquement nulle, affecte remarquablement le phénomène d'adsorption. Le pH_{iso} de la bentonite, déterminé dans le présent travail est de l'ordre de 7,8.

A des pH supérieurs au point isoélectrique, la bentonite à une surface négative. Par contre, cette surface se charge positivement à des pH inférieurs de pH_{iso} . L'élimination des cations métalliques subit une diminution.

III.5.4 Elimination de Plomb (Pb) par le bentonite/polymère

Après avoir étudié la performance de procédé d'adsorption des cations métalliques Pb^{2+} Sur la bentonite comme adsorbant, nous consacrons cette partie de travail à l'étude de l'efficacité d'élimination de Pb par les système combiné bentonite/polymère. Nous utilisons dans ces expériences le même polymère poly(AM-4VP)0,5% utilisé précédemment dans l'élimination de BM. Le même mode opératoire su Jar-test est suivi dans les expériences décrite dans cette partie.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Comme une première observation visuelle sur l'efficacité de la floculation de Pb par le système polymère/bentonite, nous avons remarqué que l'ordre d'introduction de la bentonite et le polymère est très important. L'ajout de la solution de poly(AM-4VP)0,5% à la solution de métal après l'ajout de la quantité de bentonite conduit à une floculation rapide en formant des floccs denses de tailles importantes qui se sédimentent rapidement. Par contre, l'introduction de polymère avant la bentonite laisse une turbidité résiduelle relativement élevée avec une cinétique de décantation lente.

Nous respectons l'ordre d'ajout bentonite puis polymères dans toutes les expériences de cette partie. La solution mère de floculant [poly(AM-4VP)0,5%] de concentration 1 mg/ml est préparée dans l'eau bidistillée, le HCl 0,1N est utilisé pour ajuster le pH initial de cette dernière à pH=3. L'ajoute de la solution de polymère ne modifie pratiquement pas le pH initial de la solution à traiter.

III.5.4.1 Effet de la concentration de Floculant [poly(AM-4VP)0,5%]

L'influence de la concentration de [poly(AM-4VP)0,5%] sur l'efficacité d'élimination de Pb et la turbidité est étudiée. La concentration de bentonite est 30 mg/L avec une turbidité initiale de 15 NTU. Le mélange est agité à 100 rpm pendant 30 s, en suite la vitesse d'agitation est réduite à 50 rpm pendant 5 min. à la fin de traitement les palles de Jar-Test sont doucement retirées afin de ne pas déstabiliser les floccs formés. L'eau résiduelle est laissée décanter. La turbidité résiduelle et la concentration de l'ion métallique sont évalués en fonction de temps de décantation. Nous regroupons les résultats obtenus dans les Figures III.5.5 et III.5.6

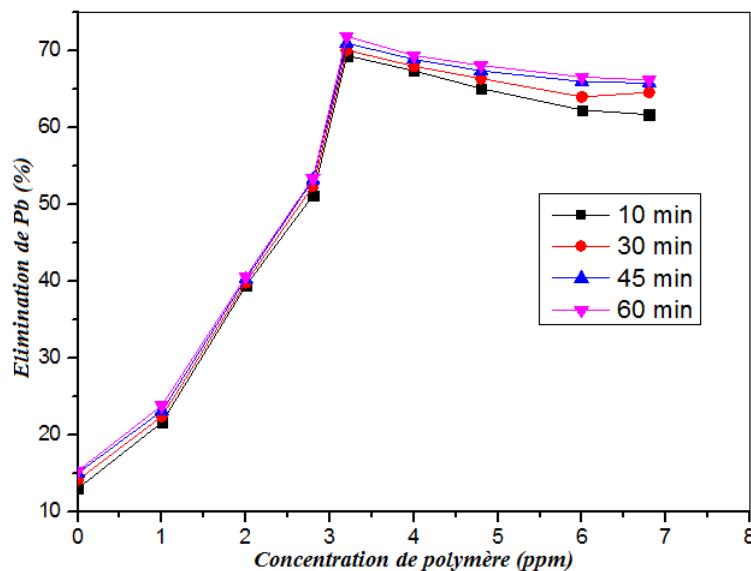


Figure III.5.5 : Effet de la concentration de [poly(AM-4VP)0,5%] et la cinétique de décantation sur l'efficacité d'élimination de Pb
($C_{Pb} = 50$ ppm ; 100 rpm/30s ; 50 rpm/5 min ; pH=5.5-6 ; $T = 20 \pm 1$ °C)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'allure des courbes obtenues relèvent l'existence d'une concentration optimale en polymère de l'ordre de 3,2 ppm, relative à un taux d'élimination des cations Pb^{2+} maximal de 70% après 10 minutes de décantation. Nous remarquons que l'introduction de la solution de polymère améliore remarquablement le taux d'élimination obtenu avec la bentonite toute seule (24% avec la bentonite), on peut conclure que les sites anioniques des motifs AM de polymère peuvent contribuer à l'élimination des cations Pb^{2+} par précipitation. Une sur dose de polymère provoque une inhibition de taux d'élimination ; ceci est interprété par la compétition mise en jeu entre les groupes pyridinium de polymère et les cations métallique face aux sites adsorbants sur la bentonite.

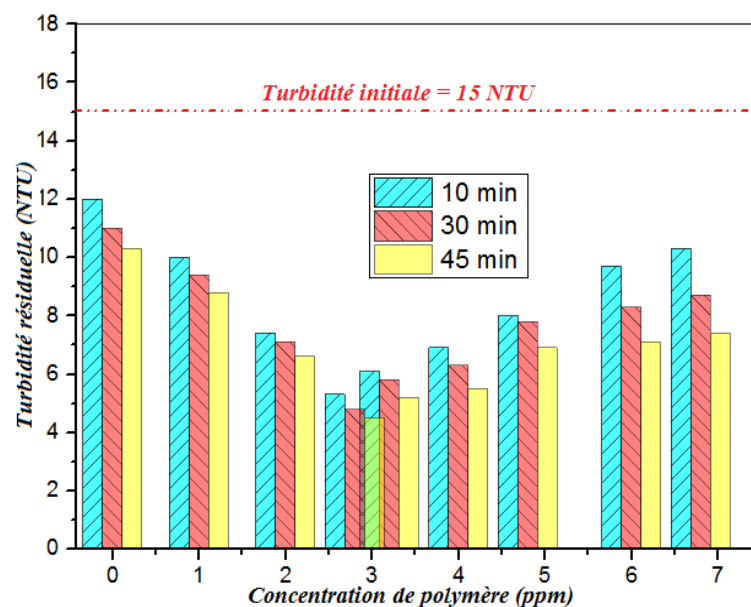


Figure III.5.6 : Turbidité résiduelle en fonction de $[poly(AM-4VP)0,5\%]$ à différents temps de décantation. ($C_{Pb} = 50$ ppm ; 100 rpm/30s ; 50 rpm/5 min ; pH=5.5-6 ; $T = 20 \pm 1^\circ C$)

La concentration utilisée en bentonite 30 mg/L dans la solution de Pb crée une turbidité initiale de 15 NTU. Après le traitement de la solution par coagulation-floculation sur le Jar-Test, nous avons pu atteindre 65% d'élimination de turbidité avec une concentration de polymère de 2,8 ppm après 10 minutes de décantation. L'eau résiduelle est claire, elle a une turbidité finale de l'ordre de 5 NTU. Un excès de polymère peut jouer un rôle inverse en rentabilisant les floccs formés et par conséquent la diminution de taux d'élimination de la turbidité. Le même phénomène a été observé par Divakaran et Pillai (2002) [19].

III.5.4.2 Effet de la cinétique de décantation

La Figure III.5.5 montre également l'évolution de l'efficacité de traitement de la solution de Pb par le système bentonite/polymère en fonction du temps de décantation. On peut

RESULTATS ET DISCUSSIONS

noter que le procédé de floculation étudié dans cette partie est rapide une légère amélioration est remarqué en fonction de la cinétique de décantation. L'étape de décantation est considérée totale dès 10 minutes de sédimentation. Le Tableau III.5.1 regroupe les résultats de traitement par le système bentonite/polymère en fonction de la cinétique de décantation.

Tableau III.5.1 : Résultats d'élimination de Pb par le système bentonite/polymère

[poly(AM-4VP)0,5%] (ppm)	Elimination de Pb (%)				Turbidité résiduelle (NTU)		
	10 min	30 min	45 min	60 min	10 min	30 min	45 min
0	13	14,1	15	15,3	12	11	10,3
1	21,6	22,4	23,1	23,8	10	9,4	8,8
2	39,4	39,8	40,3	40,6	7,4	7,1	6,6
2,8	51,2	52,4	53,2	53,4	5,3	4,8	4,5
3,2	69,4	70,1	71	71,9	6,1	5,8	5,2
4	67,4	68	68,9	69,4	6,9	6,3	5,5
4,8	65,1	66,4	67,4	68,1	8	7,8	6,9
6	62,3	64	66	66,6	9,7	8,3	7,1

III.5.5 Conclusion

Ce chapitre avait deux objectifs principaux, le premier consiste à étudier le pouvoir d'adsorption des cations métalliques Pb^{2+} par la bentonite toute seule. Dans le deuxième objectif nous étudions l'effet de la combinaison de bentonite avec le polymère [poly(AM-4VP)0,5%] sur l'élimination de ces cations par coagulation-floculation. A partir des résultats obtenus dans ce cadre, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La bentonite toute seule montre un bon pouvoir adsorbant des cations Pb^{2+} , la cinétique est relativement rapide (20 min). Ce processus dépend de pH de la solutions un maximum d'élimination est atteint dans les pH neutres ou faiblement acide (proche de pH isoélectrique de bentonite). Par contre la quantité nécessaire en bentonite est relativement importante (200 mg/L), cette dernière peut engendrer des problèmes de turbidité dans l'eau traitée.
- L'utilisation de système combiné bentonite/polymère induit une synergie dans l'élimination de la turbidité et les cation métalliques Pb^{2+} . Le maximum d'élimination de ces cations est notablement amélioré en comparant avec celui obtenu dans le cas de la bentonite seule (24% bentonite seul, 71.9% bentonite/polymère). La cinétique de floculation est également améliorée. 10 minutes étaient suffisantes pour achever la floculation.

Références bibliographiques

- [1] Quek, S.Y.; Wase, D.A.J.; Forster, C.F. *Water S. Afr.* **1998**, *24*(3), 251-256.
- [2] Xiao, W.; Yong, S.C.; Won, S.L.; Byung, G.M. *Soc. Chem. Ind.* **2006**, pp. 1230-1235.
- [3] Akbal, F.; Camc, S. *Desalination.* **2011**, *269*, 214-22.
- [4] Meunier, N.; Drogui, P.; Montané, C.; Hausler, R.; Mercier, G.; Blais, J.F. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 581-90.
- [5] Jaafarzadeh, N.; Mengelizadeh, N.; Jalil, M.; Takdastan, A.; Alavi, N.; Niknam, N. *International Journal of Environmental Health Engineering.* **2016**, *5*(2), 16.
- [6] Merzouk, B.; Gourich, B.; Sekki, A.; Madani, K.; Chibane, M. *Journal of Hazardous Materials.* **2009**, *164*, 215-222.
- [7] Ebrahimi, A.; Taheri, E.; Pashae, A.; Mahdavi, M. *Arch. Hyg. Sci.* **2014**, *3*, 175-83.
- [8] Wu, X.; Ge, X.; Wang, D.; Tang, H. *Colloids Surf. A Physicochem Eng. Asp.* **2009**, *347*, 56-63.
- [9] Johnson, P.D.; Girinathannair, P.; Ohlinger, K.N.; Ritchie, S.; Teuber, L.; Kirby J. *Water. Environ. Res.* **2008**, *80*, 472-9.
- [10] Medjahed, K.; Mansri, A.; Tennouga, L.; Bendraoua, A.; Bouras, B. *Mor. J. Chem.* **2015**, *3*(1), 122-126.
- [11] Gao, B.Y.; Yue, Q.Y.; Wang, Y. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 225-30.
- [12] Support Technique Perkin Elmer, Part N°0303-0152.
- [13] Bamgbose, J.T.; Adewuyi, S.; Bamgbose, O.; Adetoye, A. A. *African Journal of Biotechnology.* **2010**, *9*(17), 2560-2565.
- [14] Kassim, M.J.; Pizzi, A. *Industrial Crops and Products.* **2009**, *30*, 152-161.
- [15] Chouchane, T.; Chouchane, S.; Boukari, A.; Balaska, A.; Samar, M.H. *Revue des Energies Renouvelables.* **2011**, *14*(4), 613-626.
- [16] Abhishek, K.; Raj, K.R.; Srivastava, S.; Srivastava, M.M. *Clean Techn. Environ. Policy.* **2014**, *16*, 385-393.
- [17] Abderrahim, O.; Ferrah, N.; Didi, M.A.; Villemin, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *290*, 267-275.
- [18] Ferrah, N.; Abderrahim, O.; M.A. Didi, M.A.; Villemin, D. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2011**, *289*, 721-730.
- [19] Divakaran, R.; Pillai, V. N. **2002**. *Water Research.* *36*, 2414-2418.

***CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES***

Dans la présente thèse, la copolymérisation adiabatique nous a permis de préparer avec succès les poly(AM-co-4VP). Les caractérisations physico-chimiques effectuées dans cette partie de travail ont confirmé la structure des copolymères préparés notamment par RMN ^1H , FTIR et UV-VISIBLE. Le dosage conductimétrique des solutions aqueuses des copolymères nous a renseignés sur la neutralité et la nature de la charge des copolymères obtenus.

L'étude viscosimétrique des solutions aqueuses des copolymères en présence et en absence du sel (NaCl 0,1M) montre que l'utilisation du sel provoque une diminution des viscosités intrinsèques, et par conséquent des faibles masses macromoléculaires sont obtenues. Le pourcentage en amorceur (APS) lors de la synthèse a un effet direct sur la masse macromoléculaire viscosimétrique. Plus on utilise une faible quantité de l'amorceur plus la masses obtenue est importante. Le pourcentage final de 4VP dans le copolymère joue un rôle très important à l'apparition/disparition du phénomène anti-polyélectrolyte. Les valeurs de M_w et M_v en présence de sel NaCl sont en bon accord.

La modification des copolymères préparés dans ce travail est réalisée par quaternisation. Cette dernière conduit à des polymères zwitterioniques avec des groupes alkyls de différentes tailles (C1, courte chaîne et C8, chaîne moyenne) et de nature hydrophobe. La réactivité des copolymères est arbitrée par plusieurs facteurs, notamment le taux de 4VP dans le copolymère et la taille de la chaîne alkyle de quaternisant. Les mesures conductimétrique et la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible, nous ont permis d'estimer le taux de quaternisation pour les deux copolymères. Les résultats obtenus sont en bon rapport.

Les copolymères préparés ont fait l'objet d'une étude de la coagulation-floculation des suspensions de bentonite sur Jar-test et sur pilote semi-industriel de coagulation-floculation. L'étude préliminaire de la décantation naturelle des suspensions de bentonite a prouvé que cette dernière est un processus très lent. Les poly(AM-4VP)(S) montrent un très bon pouvoir floculant sur le jar-test et le pilote semi-industriel, en comparant avec le floculant commercial FO910. Des taux d'éliminations supérieurs à 90% sont atteints avec des concentrations optimales très faibles (0,5-3,5 ppm). Le pH, la masse macromoléculaire, le pourcentage en 4VP sont considérés comme paramètres affectant l'efficacité de traitement. On peut conclure à partir des résultats de MEB et de l'effet de pH que la floculation par les poly(AM-co-4VP) implique une synergie entre les deux mécanismes de la floculation, à savoir la floculation par pontage et la floculation par patches.

L'application du copolymère poly(AM-4VP)0,5% dans l'élimination du colorant Bleu de méthylène est également étudiée dans notre travail. Deux méthodes de traitement sont

détaillées, à savoir ; l'adsorption de BM sur la bentonite comme adsorbant et le couplage adsorption/floculation par le système bentonite/polymère.

L'adsorption sur la bentonite toute seule a donné des bons résultats (taux d'élimination ≥ 60 %) avec une cinétique relativement rapide (temps d'équilibre d'environ 30 min). Le système polymère /bentonite en utilisant le poly(AM-4VP)0,5% préparé dans le présent travail nous a permis d'améliorer le processus de traitement de la solution de BM par coagulation-floculation sur le jar test. Une légère amélioration de rendement d'élimination a été enregistrée avec une réduction importante de la quantité utilisée en bentonite (100 → 10, 30 ppm). Les mêmes résultats que ceux de l'adsorption sur la bentonite ont été atteints par l'utilisation de système combiné bentonite/polymère dans un temps de traitement très court (5,5 min) sur le Jar-Test.

La dernière application des copolymères est l'élimination des cations métalliques de Pb^{2+} . Cette dernière avait deux objectifs principaux : le premier consiste à étudier le pouvoir d'adsorption des cations métalliques Pb^{2+} par la bentonite toute seule. Dans le deuxième objectif nous étudions l'effet de la combinaison de bentonite avec le polymère [*poly(AM-4VP)0,5%*] sur l'élimination de ces cations par coagulation-floculation.

A partir des résultats obtenus dans ce cadre, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

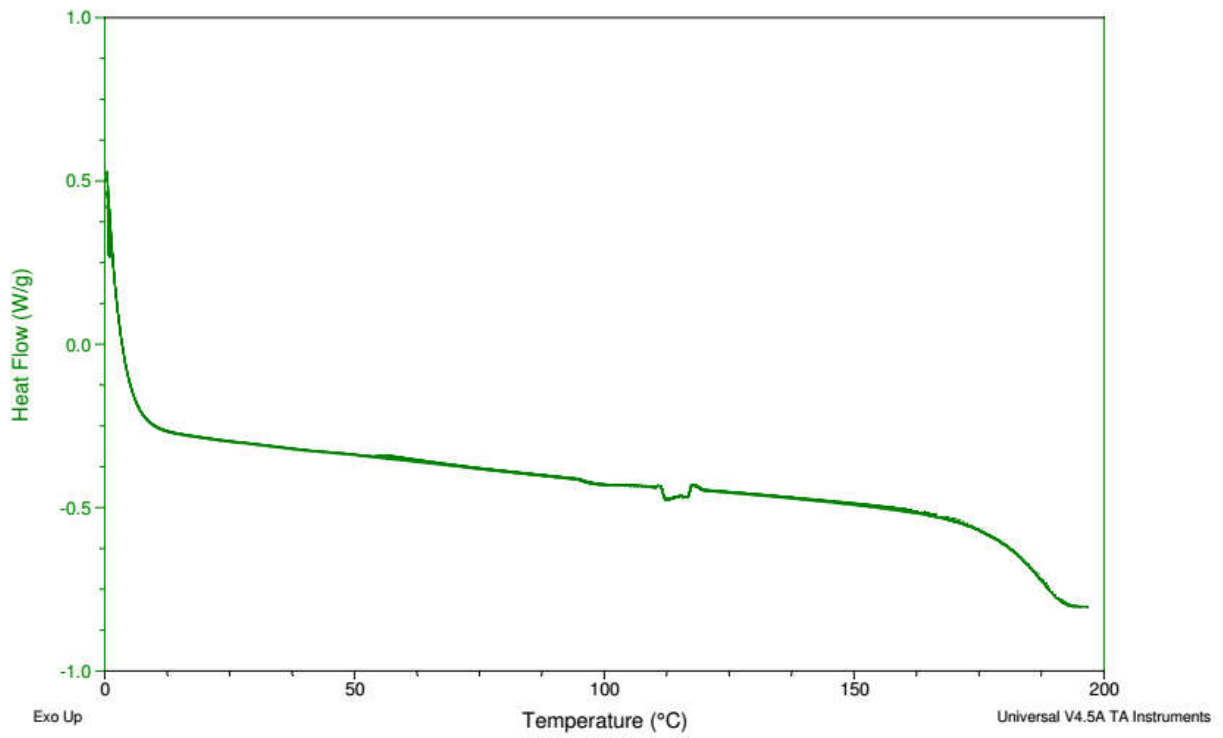
- La bentonite toute seule montre un bon pouvoir adsorbant des cations Pb^{2+} , la cinétique est relativement rapide (20 min). Ce processus dépend de pH de la solution un maximum d'élimination est atteint dans les pH neutres ou faiblement acide (proche de pH isoélectrique de bentonite). Par contre la quantité nécessaire en bentonite est relativement importante (200 mg/L), cette dernière peut engendrer des problèmes de turbidité dans l'eau traitée.
- L'utilisation de système combiné bentonite/polymère induit une synergie dans l'élimination de la turbidité et les cation métalliques Pb^{2+} . Le maximum d'élimination de ces cations est notablement amélioré en comparant avec celui obtenu dans le cas de la bentonite seule (24% bentonite seul, 71.9% bentonite/polymère). La cinétique de floculation est également améliorée. 10 minutes étaient suffisantes pour achever la floculation.

Ce travail prévoit un bon nombre, il sera intéressant d'explorer les points suivants :

- Etude de l'effet de la taille des groupes quaternisant sur les propriétés physico-chimiques du copolymère poly(AM-4VP)
- Etude de l'élimination de la turbidité provoquée par des agents autre que la bentonite (gel de silice, kaolin)
- Investigation de pouvoir d'élimination d'autres cations métalliques (Ni, Zn, Cu) et l'étude de la sélectivité d'adsorption.

ANNEXES

Annexe 01 : Thermogramme DSC de poly(AM-co-4VP)0,5%



Annexe 02 : Pilote Semi-Industriel de la coagulation/floculation



Annexe 03 : Vidéo en ligne de la floculation sur Jar-Test

https://www.youtube.com/watch?v=Qh02AO_QLkI



Annexe 04 : Vidéo en ligne de la coagulation/floculation sur Pilote Semi-Industriel de

<https://www.youtube.com/watch?v=lo7KrChD9pw>



COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES

Novembre 2014 : Les 1^{ères} Journées Francophones sur « inhibiteurs de Corrosion et Environnement » (Floculants à base des Copolymères Poly(ACRYLAMIDE-CO-4-VINYLPYRIDINE) pouvant servir à l'inhibition de corrosion). Kénitra-Maroc.

Auteurs : MANSRI Ali, BOURAS Brahim, HOCINE Tayeb.

Décembre 2015 : 5^{ème} Séminaire National Sur Les Polymères (Application des Copolymères Poly(ACRYLAMIDE-CO- 4-VINYLPYRIDINE) comme inhibiteur de corrosion du Fer Armco dans un milieu Acide H₂SO₄ (1M)). Bejaia-Algérie.

Auteurs : MANSRI A, HOCINE T, BOURAS B, BENHABIB K.

Décembre 2015 : La 1^{ère} Journée Scientifique des Doctorants (Optimizing flocculation process using poly(ACRYLAMIDE-co-4-VINYLPYRIDINE) for Turbidity removal from wastewater) Sidi Bel Abess Algérie.

Auteurs : MANSRI A, HOCINE T, BOURAS B, BENHABIB K.

Décembre 2015 : La 1^{ère} Journée Scientifique des Doctorants (Polyacrylamide/bentonite micro-dispersed material for the flocculation water traitement) Sidi Bel Abess Algérie.

Auteurs : MANSRI A, HOCINE T, BOURAS B, BENDRAOUA A, BENMOUSSA A, BENHABIB K, MANSRI A.

Novembre 2016 : 1^{er} Congrès International sur l'Environnement, la Biodiversité et le Développement Durable (The application of water flocculation using synthetic occurring hydrolyzed polyacrylamide (PAM)) Oran-Algeria.

Auteurs : MANSRI A, BENDRAOUA A, HOCINE T.

Novembre 2016 : 1^{er} Congrès International sur l'Environnement, la Biodiversité et le Développement Durable (Flocculation of clay suspension from low to high turbidity, study of the pH effect on poly(acrylamide-co-4vinylpyridine as flocculant)) Oran-Algeria.

Auteurs : MANSRI A, HOCINE T, BOURAS B, BENHABIB K, MANSRI A.

Décembre 2016: 1st International Conference on Materials and Environmental Sciences (Turbidity removal from clay suspension by coagulation/flocculation using modified p-phenylenediamine/poly(acrylamide). Oujda-Morocco.

Auteurs : BOURAS B, MANSRI A, HOCINE T, ZAIR R, MANSRI A.

Comparative Study Between New Polyacrylamide Based Copolymer Poly(AM-4VP) and a Cationic Commercial Flocculant: Application in Turbidity Removal on Semi-Industrial Pilot

Tayeb Hocine¹  · Karim Benhabib² · Brahim Bouras¹ · Ali Mansri¹

© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract In the present work, adiabatic copolymerization allowed us to synthesize two poly(AM-4VP) (s) copolymers with various macromolecular weights as determined by viscosity measurement. The ¹H-NMR was used for copolymer's structure verification. UV-Visible was also used to determine the percentages of acrylamide (AM) and 4-vinylpyridine (4VP) monomers in each copolymer. Synthesized copolymers were tested in the aim to eliminate turbidity from bentonite suspension. A first study was realized on a conventional jar-test in order to determine the optimum parameters, such as time and the speed of stirring of different flocculants, during the flocculation process. Optimized parameters were then used on a semi-industrial pilot of coagulation/flocculation. Flocculation efficiency of the synthesized copolymers was compared with a commercial cationic flocculant FO4910 obtained from Sigma-Aldrich (France). The effect of macromolecular weight and 4VP amounts were also studied. The flocculation experiments results showed that a good turbidity removal superior to 80% was recorded using low copolymers concentrations of <5 mg/L.

Keywords Acrylamide · Poly(AM-co-4VP) · Viscosity · Turbidity · Bentonite suspension

✉ Tayeb Hocine
hocine_chim@hotmail.fr

¹ Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO), Département de Chimie, Université de Tlemcen, B.P. 119, 13000 Tlemcen, Algeria

² Eco-Procédés, Optimisation et Aide à la Décision (EPROAD, EA), Université de Picardie Jules Verne, IUT de l'Aisne, 48 rue d'Ostende, 02100 Saint-Quentin, France

Introduction

Polyacrylamides and their water soluble-derived copolymers became lately the most widely used materials in many fields, such as corrosion inhibition and water treatment by coagulation/flocculation [1, 2] as they offer the possibility to be charged. The routes of synthesis and modification of acrylamide (AM) to endow them with different functionalities were widely studied recently [3–6]. The cationic, anionic and zwitterionic polyelectrolytes based on polyacrylamide were the most widely used polymers as coagulant/flocculant in the field of wastewater treatment because of their high macromolecular weight and charged sites, which are the most important parameters for the flocculation mechanism resulting from synergy phenomena of charge neutralization and adsorption [7–9]. Copolymerization of acrylamide and 4-vinylpyridine propylsulfobetaine using potassium persulfate (K₂S₂O₈) as an initiator was studied by Gui et al. [10]. This study reported that the obtained copolymer showed better results in the elimination of both anionic kaolin and cationic hematite suspensions by flocculation compared to pure polyacrylamide. Another polyacrylamide-derived copolymer, poly(acrylamide-co-(4-vinylpyridine)) modified by quaternization was studied by Baojiao et al. [11], who observed good results in flocculation and corrosion inhibition. Flocculation of montmorillonite, bentonite and kaolinite suspensions using cationic biopolymers have also been reported by Huang and Chen [12] and several other groups [13–15]. In the light of these previous studies, we could conclude that the coagulation step was based on the opposite charges neutralization mechanism giving place to the flocculation step which led to the aggregation of colloidal particles forming flocs and eliminated by settlement [16, 17].

Optimizing the coagulation/flocculation process for bentonite suspension with poly(acrylamide-co-(N-methyl-4-vinylpyridinium tosylate)) [AM7/VP10/0.1%/CTs]

Brahim BOURAS¹, Tayeb HOCINE¹, Kamel Ismet BENABADJI¹,
Karim BENHABIB², Ali MANSRI^{1,*}

¹Laboratory for the Application of Organic Electrolytes and Polyelectrolytes (LAEPO), Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria

²Eco-Processes, Optimization, and Decision Support (EPROAD, EA), University of Picardie Jules Verne, IUT of Aisne, Saint-Quentin, France

Received: 03.11.2017

Accepted/Published Online: 13.02.2018

Final Version: ..201

Abstract: In this work, we are interested in the quaternization of poly(acrylamide-co-4-vinylpyridine) [AM7/VP10/0.1%/] by the methyl-tosylate CH₃TS. The obtained copolymer poly(acrylamide-co-(N-methyl-4-vinylpyridinium tosylate)) [AM7/VP10/0.1%/CTs] has been characterized by ¹H NMR and UV-Vis spectroscopy. The macromolecular weight was determined by size exclusion chromatography as well as by viscosity. With the aim of removing turbidity by coagulation-flocculation from bentonite suspensions, the prepared copolymer was used as a flocculant. Several important parameters in the flocculation process, such as pH of water, initial turbidity, and flocculant concentration, were utilized for the optimization of wastewater treatment. Flocculation experiments were carried out in a conventional jar test where the turbidity removal was found about 90% at pH 3 with a low flocculant concentration range from 0.5 to 3 mg/L. In addition to obtaining good efficiency from using a semiindustrial pilot of flocculation, clear and clean water was produced during 2 h of treatment.

Key words: Acrylamide, 4-vinylpyridine, bentonite suspension, turbidity, flocculation

1. Introduction

Coagulation-flocculation is considered as the most important process in wastewater treatment. It could be used as a pretreatment, posttreatment, or main treatment.¹ In this process, the use of chemical coagulants and flocculant consists of combining insoluble particles (for example, bentonite and/or dissolved organic matter) into large aggregates. It has been proven that the resulting mixtures enhance the removal of different chemicals in subsequent sedimentation, floatation, and filtration stages.

The coagulation-flocculation process is strongly dependent on the nature of charges in the medium. In neutral aqueous medium, these charges are carried by inorganic particles. To destabilize the system, inorganic coagulants, such as alum, poly(aluminum chloride), ferric chloride, ferrous sulfate, and magnesium chloride have been used for decades.² However, because of their negative impact on human health as well as on the environment, some of these coagulants have been addressed in intensive scientific works to mitigate their effects.^{3,4} From this perspective, to minimize the drawbacks of inorganic coagulants, synthetic polymer-based

*Correspondence: a_mansri@mail.univ-tlemcen.dz

Conductimetric and Tensiometric studies of acrylamide-co-4vinylpyridine (AM-4VP-9) copolymer in aqueous media

A.Mansri^a, B. Bouras*^a and T. Hocine^a

^a Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO). Université de Tlemcen. Département de Chimie. B. P. 119 13000 Tlemcen, Algeria.

Abstract

A copolymer of acrylamide (AM) and 4-vinylpyridine (4VP) (POLY(AM-CO-4VP)) was synthesized by radical adiabatic copolymerization in aqueous solution. The synthesized copolymer was identified by ¹H NMR, ¹³C NMR, UV-visible spectra and conductimetry. The molecular weights are obtained by GPC and viscosity. The conductimetry measurement showed that the copolymerisation methods caused a hydrolysed acrylamide function. On the other hand the variation of the surface tension of aqueous copolymer solutions with copolymer concentration revealed a surfactant behavior of the copolymer. The obtained result was compared to that of surfactant model N-dodecyl-pyridinium chloride (DPC). This surfactant behavior of the copolymer according to the neutralization degree α was also investigated by surface tension measurements.

* Corresponding author:

bourasbrahim_m8@yahoo.fr

Received 15 April 2016,

Revised 01 Feb 2017,

Accepted 16 Feb 2017

Keywords: Copolymerization, Conductivity, Surface tension, Acrylamide, 4-Vinylpyridine.

المخلص

الهدف الرئيسي للأعمال المنجزة في إطار الرسالة المقدمة، يتمثل أساسا في تحضير بوليمرات من عائلة بولي (اكريلاميد-4 فينيل بريدين) بكتل مولية ونسب مئوية مختلفة من 4VP عن طريق البلمرة الجذرية المعزولة حراريا في وسط مائي. قمنا بتعديل البوليمرات كيميائيا عن طريق التريبع باستعمال كل من C₈Br و CTS للحصول على بوليمرات مزدوجة الشاردية. استخدمنا كل من الرنين المغناطيسي النووي ¹H NMR والتحويل الفوري للأشعة تحت الحمراء FTIR لتحديد البنية الجزيئية. قدرت النسبة المئوية لكل مونومير عن طريق مطياف الأشعة فوق البنفسجية. قمنا بقياس الكتل المولية المتوسطة بواسطة كروماتوغرافيا الطرد الحجمي وقياسات اللزوجة. استعملت عدة طرق تحليلية أخرى كقياس الناقلية و pH، التحليل الكمي الحراري (TGA). اختبرنا البوليمرات المحضرة في هذا العمل في مجال معالجة المياه، عن طرق تقنية التخثر/التلبد من أجل إزالة التعكر الناتج عن معلق الصلصال بالمياه. أعطت الدراسة نتائج محفزة جدا مقارنة بالمنتج الصناعي FO4910. حيث تحصلنا على مردود أكبر من 90% بتراكيز منخفضة للبوليمر 1-5 ppm. لغرض معرفة آلية التخثر/التلبد باستعمال البوليمر قمنا بتحليل الناتج الراسب باستعمال المسح الضوئي الإلكتروني (SEM) وتحليل انكسار الأشعة السينية (XRD). افضت النتائج المتحصل عليها الى ان الآلية المتبعة في التفاعل المدروس هي عبارة عن مزيج من التلبد عن طريق الجسور والصفائح وذلك نتيجة الكتلة المولية المعتمدة والكثافة الشاردية. معالجة المياه التي تحتوي على ملون ازرق الميثيلين وشوارد معدن الرصاص قد درست أيضا من خلال العمل المقدم.

الكلمات المفتاحية : poly(acrylamide-co-4vinylpyridine) ، التلبد ، تفاعل التريبع ، الصلصال، ازرق الميثيلين، إزالة الرصاص.

ABSTRACT

The real aim of our work is the synthesis of a set of poly(AM-co-4VP), with different macromolecular weight and different 4VP percentage by radical adiabatic copolymerization in aqueous medium. Zwitterionic copolymers were prepared by the quaternization of synthesized copolymers using C₈Br and CTS as quaternizant. ¹H NMR and FTIR spectroscopies were used to check the copolymers structure. Comonomers percentage was estimated by UV-Visible. Macromolecular weights are determined by Viscosimetric measurement and GPC. TGA, DSC, potentiometry and conductimetry methods are also used. The application of the prepared copolymers in water treatment by coagulation/flocculation in the aim to remove turbidity shows a good efficiency compared with a commercial flocculant FO4910. Elimination superior than 90% with a concentration range of 1-5 ppm. SEM and XRD were used for the study of the mechanism of flocculation by polymers, which appears to be a combining patches and bridge flocculation regarding to the high macromolecular weight and the charge density of the polymers. The treatment of methylene Blue dye and lead solutions by coagulation/flocculation process are also studied.

Keywords: poly(acrylamide-co-4vinylpyridine); Quaternization; Flocculation; Bentonite; Methylene Blue; Lead removal.

RESUME

Dans ce travail, nous avons préparé par copolymérisation adiabatique en milieu aqueux, une série des copolymères poly(AM-co-4VP) ayant différentes masses macromoléculaires et différents pourcentages en 4VP. Les copolymères préparés ont été modifiés par quaternisation en utilisant C₈Br et CTS comme agents quaternisants dans le but d'obtenir des copolymères zwitterioniques. La caractérisation physico-chimique des copolymères a été faite par plusieurs techniques, les spectroscopies RMN et IRTF, nous ont permis de vérifier les structures chimiques. Le pourcentage des comonomères est calculé par spectrophotométrie UV-Visible. Les masses macromoléculaires ont été déterminées par Viscosimétrie et GPC. L'ATG, DSC, la potentiométrie et la conductimétrie sont également utilisées. L'application de ces copolymères dans le traitement des eaux par coagulation/floculation dans le but d'éliminer la turbidité de bentonite a donné des bon résultats en comparant avec un floculant commercial FO4910, une élimination supérieure à 90% a été enregistrée avec une concentration de l'ordre de 1-5 ppm. Nous avons utilisé MEB et DRX pour l'étude de mécanisme de la floculation par nos polymères est une combinaison entre la floculation par pontage et par patches. L'élimination de colorant Bleu de méthylène et du Plomb par coagulation/floculation en utilisant le système bentonite /polymère est également étudiée.

Mots clés : poly(acrylamide-co-4vinylpyridine) ; Quaternisation ; Flocculation ; Bentonite ; Bleu de méthylène ; Elimination de Plomb.