



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



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Laboratoire d'application des Electrolytes et des Polyelectrolytes Organique

Mémoire de Master en Chimie

Option: Chimie Macromoléculaire

Présentée par

M^{lle} Heddi Djawhar

Interaction des copolymères P4VP-alkylbromé avec les colorants textiles

Soutenu à Tlemcen le 01 juillet 2013 devant le jury composé de:

Mr. MANSRI A.	Président	Professeur UNIV. Tlemcen
Mr. BENABADJI I. K.	Examineur	Maitre de Conférences B UNIV. Tlemcen
Mr. TENNOUGA L.	Examineur	Maitre de Conférences A E.P.S.T. Tlemcen
Mme. CHOUKCHOU-BRAHAM E.	Encadreur	Maitre de Conférences A UNIV. Tlemcen

DEDICACE

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail à:

A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la responsabilité , à celle qui a tout souffert, sans me faire souffrir qu'elle trouve dans ce mémoire le témoignage de ma reconnaissance et de mon affection pour tous les sacrifices, l'extrême amour et la bonté.

...Ma très chère mère.

A celui qui a été toujours la source d'inscription et de courage, à l'homme à qui je dois ma réussite, mon bonheur, et tout le respect, qu'il trouve ici l'expression de mon affection.

...Mon très cher père.

Je dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite à mon très chers frère fethi.

A mes très chères sœurs et à celle qui a toujours m'aider, m'encourager et était toujours disponible dans les bons moments ainsi que dans les mauvaises ma sœur saliha.

A toutes ma famille.....

A mes très proches amies amina, souad, hanene,saliha, hanene, moufida.

Djawhar

Remerciements

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

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

Je suis très reconnaissante aux membres de l'équipe de formation de Laboratoire d'Application des Electrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO) Mr. Ali Mansri, Mme Esma Choukchou Braham, Mr Ismet Kamel Benabadji, Mr Lahcène Tennouga et Mr Medjahed Kouider pour l'effort fourni pendant la durée des études.

Je remercie très sincèrement mon encadreur Mme Esma Choukchou-Braham, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, pour sa permanente disponibilité, ses conseils pertinents, ses orientations judicieuses, sa patience et diligence, et de m'avoir encouragé le long de notre travail, aussi ses suggestions critiques qui ont grandement facilité ce travail.

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jur: Mr Ali Mansri en tant que président de jury, Ismet Kamel Benabadji et Lahcène Tennouga pour avoir mobilisé de leur temps pour examiner et juger ce travail, en tant qu'examineurs.

Un grand merci à Madame Amel Bensmaine pour ses conseils et l'aide qu'elle m'a fourni durant toute la réalisation de ce mémoire.

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

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

Sommaire

LISTE DES SYMBOLE	
INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	3

CHAPITRE I Etude Bibliographique

I. Rappel sur les colorants textiles	4
I.1- Généralité.....	5
I.2- Classification des colorants textiles	11
I.4- Utilisations des colorants.....	11
I.5- Toxicité.....	12
II. Rappels sur les poly4vinylpyridines (P4VP)	12
II.1- Introduction.....	12
II.2- Polymérisations des vinylpyridines.....	14
II.3- Copolymérisation.....	14
II.4- Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly (4-vinylpyridine).....	14
II.5- Polymérisation spontanée.....	14
II.6- Applications.....	14
III. Rappel sur l'adsorption	15
III.1- Définition.....	15
III.2- Mécanismes d'adsorption.....	16
III.3- Cinétique d'adsorption.....	16
III.4- Thermodynamique d'adsorption.....	17
III.5- Isothermes d'adsorption.....	17
III.6- Classification des isothermes d'adsorption.....	18
III.7- Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	19
III.8- Modélisation de l'adsorption.....	21
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	22

CHAPITRE II Partie Expérimentale

I. TECHNIQUES UTILISEES	25
I.1. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible).....	26
I.2. Etude de stabilité par conductimétrie et potentiométrie.....	26

	26
II. PREPARATION DES MATERIAUX ADSORBANTS	
II.1. Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé.....	27
II.2. Détermination du taux maximum de la quaternisation.....	28
III. L'adsorbat	30
III.1. Préparation des solutions.....	31
III.2. Détermination de λ_{\max}	32
III.3. Étude du comportement du colorant orange de télon à différents pH.....	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	35
CHAPITRE III Etude de l'adsorption de l'orange de telon sur le P4VP alkyl bromé	
I. Suivi cinétique de l'adsorption de colorant orange de télon sur le copolymère	36
I.1. Etude de l'influence de la masse du copolymère.....	36
I.2. Effet de la concentration de l'adsorbat.....	38
I.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant.....	38
II. Détermination des paramètres Cinétique d'adsorption	39
III. Modélisation des isothermes d'adsorption	41
IV. Effet de la température sur l'adsorption de colorant orange de télon par le copolymère.	44
V. Influence du taux de quaternisation sur l'adsorption du colorant par le P4VP1-C₈Br....	46
VI. Effet de la taille de la chaine alkyle sur l'adsorption du colorant par le P4VP1.....	47
VII. Conclusion	48
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	50

LISTE DES SYMBOLES

P4VP : Poly (4-vinylpyridine)

P4VP -C₈ Br : Poly (4-vinylpyridine-1-Bromooctane)

P4VP -C₁₂ Br : Poly (4-vinylpyridine-1-Bromododécane)

P4VP -C₈ Br 16% : Poly (4-vinylpyridine-1-Bromooctane) de 16%

P4VP -C₈ Br 75% : Poly (4-vinylpyridine-1-Bromooctane) de 75%

C₈Br: 1-bromooctane

C₁₂Br: 1-bromododécane

AgNO₃: Nitrate d'argent

σ : Conductivité

T % : Taux de la quaternisation.

UV: Ultra-violet- Visible

A: Absorbance

λ : longueur d'onde (nm)

ε : Constante d'extinction molaire

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

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

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbât

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

R^2 : coefficient de corrélation

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

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

K_c : constante d'équilibre

T: Température

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

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

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

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

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement

Pour le grand public, un effluent coloré est obligatoirement pollué et dangereux. Chaque année et d'après notre Ministère de l'Environnement plus de 100 millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants ont été rejetés en Algérie.

Le danger des colorants réside dans leur accumulation engendrant des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé publique.

La Wilaya de Tlemcen possède trois complexes de textiles (Tlemcen, Nédroma et Sebdou), leurs rejets colorés constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine.

L'élimination des colorants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la décantation, coagulation-floculation, oxydation,... Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des colorants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés.

Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité élevée et à moindre coût.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'abattement des espèces organiques colorées. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement...).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Il faut chercher des nouveaux matériaux de traitement pour éliminer les colorants. Le coût de ces matériaux est généralement déterminant.

L'application des polymères, dans les domaines de l'industrie et de l'agriculture, a connu un développement sans précédent. Ainsi, ils ont été utilisés comme produits finis (plastiques, peintures, etc.) ou comme additifs dans les procédés de transformation et/ou de traitements industriels (résines échangeurs d'ions, inhibiteurs de corrosion, etc...).

Introduction générale

Le poly (4-vinylpyridine) et ses dérivées sont des polymères présentant de très grands intérêts de part le nombre important d'applications auxquelles ils ont donné lieu. Il présente de très bonnes propriétés mécaniques et filmogènes. Du point de vue chimique, c'est un très bon polymère complexant avec un caractère basique lui permettant de présenter des propriétés variables en fonction de l'acidité du milieu. Le P4VP a été utilisé pour la rétention de Cu(II) [5], Cr(VI) [1-3].

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

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés dans une première partie à modifier les des polymères à base de poly (4-vinylpyridine) par des chaînes alkyles bromées: bromooctane C_8Br et le bromododécane $C_{12}Br$ pour cela deux tailles ont été utilisés. Ces copolymères préparés sont appliqués la rétention du colorant anionique de textile l'orange de télon.

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

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique des colorants textiles et leurs applications, rappels sur les P4VP et sur la théorie d'adsorption.
- Le deuxième chapitre consiste à la présentation des méthodes de caractérisations telles que, la spectroscopie infra-rouge, le spectrophotomètre UV-visible, la préparation des copolymères P4VP- C_8Br , P4VP- $C_{12}Br$ et les modes opératoires de l'adsorption des colorants par ces copolymères synthétisés
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant orange de télon par les copolymères préparées dans le chapitre II.

Références bibliographiques

- [1] Choukchou-Braham E, Djamaà Z., Mansri A. " Molecular weight effect on quaternization kinetics of poly(4-vinylpyridine) by alkyl bromide". J of Macromolecular Science, Part A: PAC 49, 1084, (2012)
- [2] Benabadji I. Mémoire de Magister. Algérie: Oran; (2000)
- [3] Mansri A., Benabadji K. I., François J., Désalination Journal, 45, 95, (2009).
- [4] Medjahed.K, Tennouga L. Mansri A., Chetouani A., B. Hammouti &J. Desbrières Interaction between poly(4-vinylpyridinegraft-bromodecane) and textile blue basic dye by spectrophotometric study. (2012).

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I Rappel sur les colorants textiles

I.1- Généralités

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation [1].

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore.

Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons, situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome.

De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène).

Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [2].

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

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2- Classification des colorants textiles :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

I.2.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1) [3].

a. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe -N=N-. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [4].

b. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés forment la classe des colorants relativement ancienne, ils sont utilisés pour la première fois en 1849 pour la teinture de la soie et la laine, la teinte est très vive, mais peu solide à la lumière.

Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Les colorants nitrosés sont synthétisés par l'action de l'acide nitreux sur les phénols, ils sont utilisés généralement en savonnerie pour leur bonne stabilité dans ce milieu.

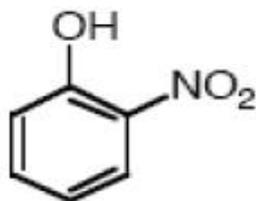


Figure I.1: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

c. Les colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaires obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques, insoluble dans l'eau mais peuvent être rendu soluble par addition de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [5], ils sont utilisés pour la teinture de coton.

d. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [6].

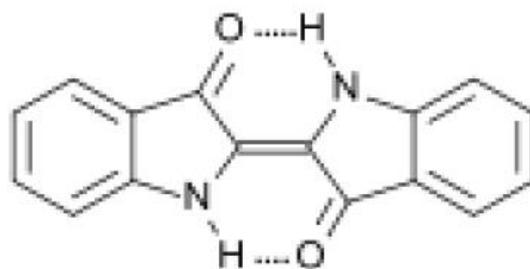


Figure I.2: Structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC).

e. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [7].

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ($>C=O$) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [8].

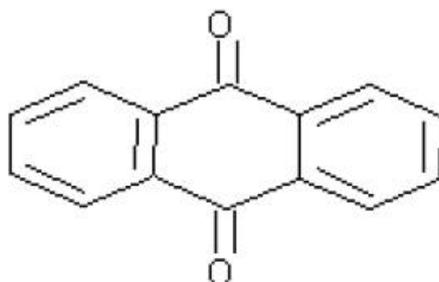


Figure I.3: La molécule anthraquinone

(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène).

f. Les colorants xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [9,10].

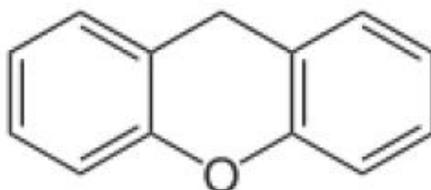


Figure I.4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

g. Les colorants phtalocyanines

Cette classe est la plus jeune du domaine des colorants, ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre.

La constitution de la phtalocyanine a été déterminée par LINSTEAD en 1933. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre qui est le plus stable. Leurs applications importantes concernent le domaine des pigments [11].

I.2.2- Classification tinctoriale

a. Les colorants acides (anioniques)

Ce sont des composés dont la molécule comporte un ou plusieurs fonctions acides ($-\text{SO}_3\text{H}$ et $-\text{COOH}$). Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Les colorants acides sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamides et de poly acrylonitrile, la coloration de cuir et du papier.

L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [12].

L'interaction fibre/colorant est également basée sur des liaisons secondaires telles que les forces de Van der Waals. Ces liaisons secondaires s'établissent préférentiellement avec des colorants de poids moléculaire plus élevé, qui forment des agrégats à forte affinité avec la fibre. Comme élément représentatif de cette famille, on peut citer le rouge Congo :

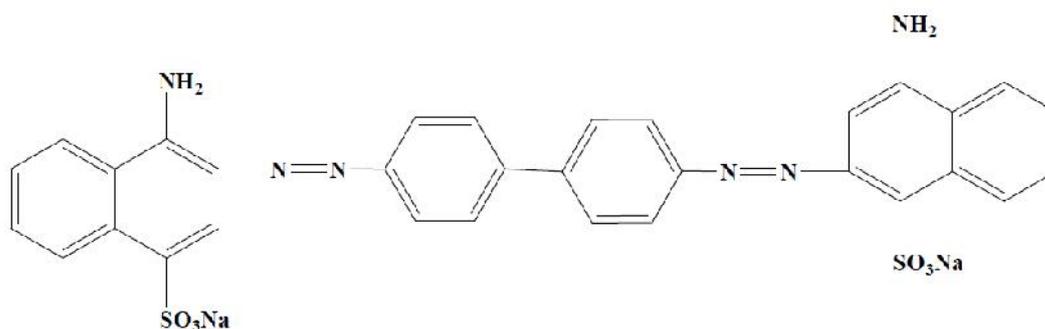


Figure I.5: Formule développée du rouge Congo.

b. Les colorants basiques (cationiques)

Ce sont des matériaux cationiques contiennent un groupe amine quaternaire, et parfois un atome d'oxygène ou de soufre chargé positivement remplace l'azote. Ils sont des sels d'amines organiques, soluble dans l'eau, avec une excellente solidité sur les fibres acryliques et ne migrent pas facilement.

La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est plus grande. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques de la fibre.

Les colorants basiques étaient utilisés au départ pour teindre la soie et la laine, mais, aujourd'hui, ces colorants sont presque exclusivement utilisés sur des fibres acryliques, car ils donnent des coloris très solides.

c. Les colorants directs :

Les colorants directs sont des colorants à caractères anioniques contiennent un ou plusieurs groupes de solubilisations (principalement des groupes acides sulfoniques et parfois sont remplacés par des groupes carboxyliques) qui sont ionisés en solution aqueuse.

Ils sont solubles dans l'eau, et présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à la longue structure moléculaire plane qui permet à ces molécules de s'aligner avec la macromolécule plate de cellulose par des forces de Van der Waals et des liaisons hydrogène.

La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc...), ils sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [13].

d. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

e. Les colorants dispersés

Ce sont des composés non ioniques, peu solubles dans l'eau et solubles dans la phase organiques des fibres dépourvues de groupements acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitrile...). L'affinité colorant-fibre est le résultat de trois types d'interactions : liaisons hydrogène, interactions dipôle-dipôle, forces de Van der Waals.

Ils sont importants pour la teinture des fibres synthétiques (polyester), les fibres cellulosiques (acétate et triacétate), et également pour les fibres de polyamide et d'acrylique.

f. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont caractérisés par des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons chimiques stables, covalentes et solides avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

L'énergie nécessaire pour casser cette liaison est similaire à celle nécessaire pour dégrader le support textile lui-même, ce qui explique la forte solidité au mouillé de ces colorants.

Les colorants réactifs s'utilisent principalement pour la teinture de fibres cellulosiques telles que le coton et la viscose, mais ils s'utilisent de plus en plus pour la laine et le polyamide.

g. Les colorants à cuve :

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

Les colorants de cuve s'utilisent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques, et on peut également les appliquer à la teinture des mélanges de polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques.

I.4- Utilisations des colorants :

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés, voici les plus importants [14,15] : Teinture et impression sur fibres et tissus de tout genre, teinture du cuir, teinture du papier, teinture du caoutchouc et des matières plastiques, colorants pour toutes les techniques de peintures et vernis, colorants pour les emplois médicaux.

I.5- Toxicité

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [16,17]. Ces rejets, composés de composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

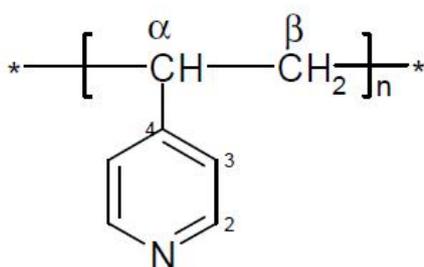
II. Rappels sur les poly4vinylpyridines (P4VP)

II.1- Introduction

Les polymères sont de grosses molécules dont l'omniprésence dans la vie quotidienne justifie l'étude. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés locales (à l'échelle des molécules) qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères décrit ces propriétés: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

La macromolécule est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans le présent travail, nous allons synthétiser les poly (4-vinylpyridine) (s): P4VP de différentes tailles (chap.II partie 1) qui sont des homopolymères, ces derniers sont quaternisés par des alkyles bromés.



Où n est le degré de polymérisation

Figure I.6: Structure des poly (4vinylpyridine) (s)

Les Poly (vinylpyridine)(s) (PVP) ont des propriétés intéressantes grâce à l'atome d'azote du noyau pyridinique. Le caractère basique de cet atome rend possible diverses réactions sur les poly (vinylpyridine) (s). La P4VP est utilisée dans la rétention du cuivre et de chrome [18], dans la fabrication des membranes [19] et pour la préparation des microgels [20]. La 4-vinylpyridine a la possibilité de faire des coordinations avec les ions métalliques [21, 22].

II.2- Polymérisations des vinylpyridines

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

II.2.1- Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne.

Elle est amorcée par une espèce réactive R^\cdot produite à partir d'un composé I appelé initiateur:



Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la liaison (C = C) pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par la disparition du centre réactif radicalaire.

II.2.2- Polymérisation anionique ou par coordination

Les vinylpyridines (VP) se polymérisent aussi par voie anionique. Ils se polymérisent également par coordination. Si la position de l'atome d'azote dans le cycle des VP est sans influence sur la technique anionique, elle devient un facteur déterminant l'efficacité de la technique de coordination. En effet, la position de l'azote dans la 2VP favorise la polymérisation par coordination en présence des métaux tels que le magnésium, le béryllium et le lithium. La polymérisation du 4-vinylpyridine par cette technique est très difficile à cause de l'éloignement des atomes d'azote du groupe vinyle induisant une très faible coordination des métaux par le monomère 4VP [23].

II.3- Copolymérisation

Les copolymères greffés et les blocs des monomères du vinylpyridine sont d'importants agents émulsifiants [24], des thermoplastiques [25] et des membranes [26]. Les copolymères en blocs sont généralement préparés par addition séquentielle des monomères

aux initiateurs anioniques. La 4-vinylpyridine se copolymérise avec un grand nombre de monomères vinyliques.

Le poly (4-vinylpyridine) peut être utilisée dans la synthèse de blocs des copolymères; citons poly (4-vinylpyridine) avec polystyrène [27] et ainsi poly (4-vinylpyridine) avec poly (N-isopropylacrylamide) [28].

II.4- Quaternisation de la 4-vinylpyridine et des poly(4-vinylpyridine)

Les vinylpyridines se polymérisent en présence des acides [29-30]. La structure des polymères chargés dépend des conditions de la polymérisation. Nous pouvons modifier les propriétés des P4VP par greffage de nombreux substituants. La quaternisation de la pyridine, des pyridines substituées et des polyvinylpyridines (PVP) par des halogénures d'alkyles, a fait l'objet de nombreuses études [31-32]. La cinétique de la quaternisation du polyvinylpyridine, fut étudiée en premier lieu par Fuoss et coll. [33]. Par la suite, plusieurs auteurs ont poursuivi ces études en faisant varier divers paramètres : la position de l'azote, la taille de l'agent alkylant, la nature du solvant, etc....

II.5- Polymérisation spontanée

La polymérisation spontanée des sels de vinylpyridinium N-alkylé a fait l'objet de nombreuses études. Elle fournit des polymères totalement quaternisés quelques soient les concentrations en 4VP utilisées.

II.6- Applications

L'application importante du poly (vinylpyridine) repose sur son utilisation comme polymère support dans des réactions catalytiques d'oxydation et de réduction [34]. Nous pouvons fabriquer des membranes à base des P4VP. Ces derniers ont une excellente stabilité thermique (décomposition thermique entre 270 et 350 °C) et une très bonne conductivité [35]. Des poly (4-vinylpyridine) (s) réticulés par le 1,4-dibromobutane ont été greffés sur du charbon noir et utilisés comme adsorbants d'humidité [36].

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

[37,38]. Les copolymères VP-acide acrylique où acide méthacrylique sont destinée à l'utilisation pharmaceutique [39].

III. Rappel sur l'adsorption

III.1- Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide [40, 41].

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [42, 43].

III.1.1. Adsorption physique

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [44].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} au maximum. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [45].

III.1.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [46].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

III.2- Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons (composés-adsorbant) sont de deux types :

- Liaisons de fortes énergies (>80 kJ. mol⁻¹) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- Liaisons de faibles énergies (< 80 kJ. mol⁻¹) : interactions dipôle-dipôle,
- Liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [47] :

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

III.3- Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [48]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_V) est donnée par la relation suivante:

$$\log(q_e - q_t)/q_e = -K_v \times t/2,3 \quad (1.1)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K' est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{K' \times q_e^2}{2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.2)$$

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

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

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

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

t : temps de contact (min)

III.4- Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [59], soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption (H) est donnée par la relation de Van Thoff :

$$\log K_c = \frac{S}{R} - \frac{H}{RT} \quad (1.3)$$

Avec : $K_c = C_e / (C_0 - C_e)$, K_c : constante d'équilibre,

H : Variation de l'Enthalpie (cal/mole) ; S variation de l'Entropie (cal/mole K⁻¹)

C_0 : concentration initiale de l'adsorbât, C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbât

T : température absolue (K).

III.5- Isothermes d'adsorption

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

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

III.6- Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

La figure (I.1) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [49]

a. Classe L : les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [50].

b. Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres [50].

c. Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [50].

d. Classe C : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenus quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [50].

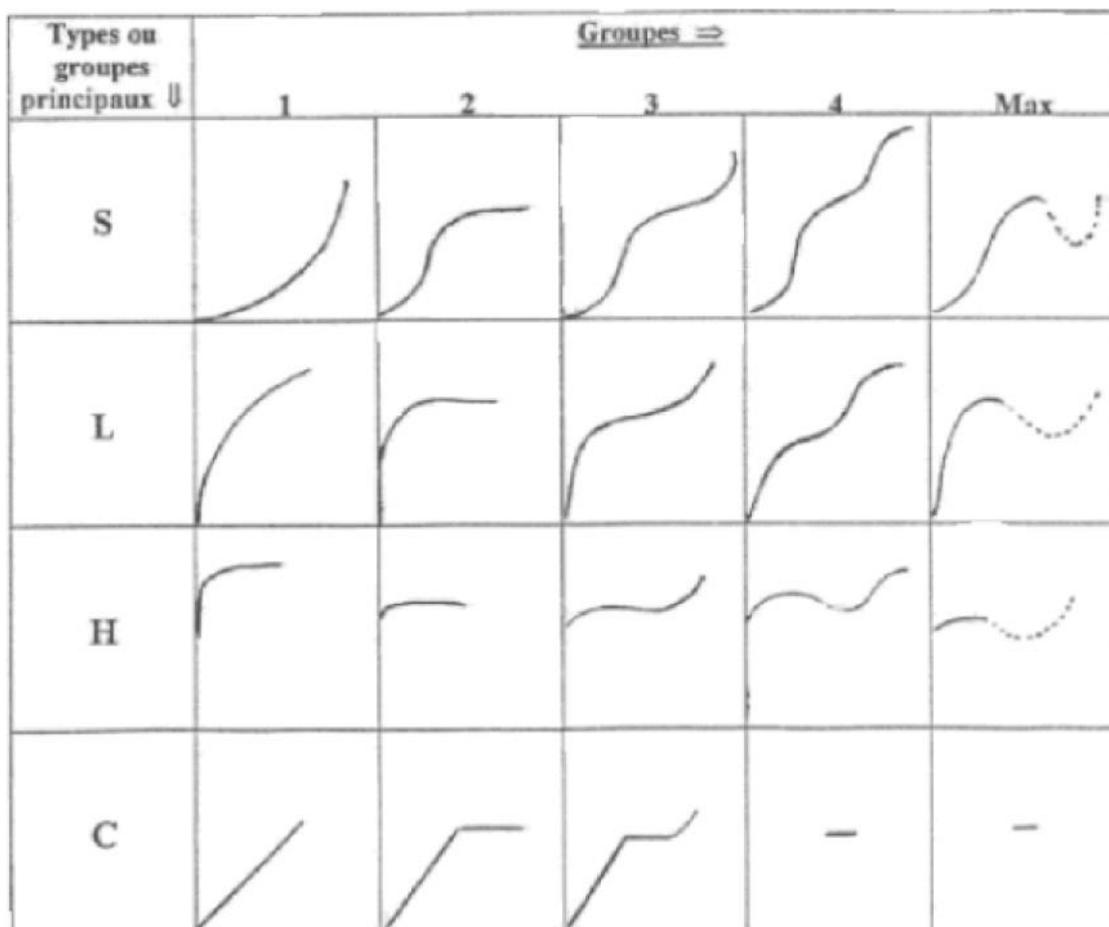


Figure I.7: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [49]

III.7- Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I-2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles d'être en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

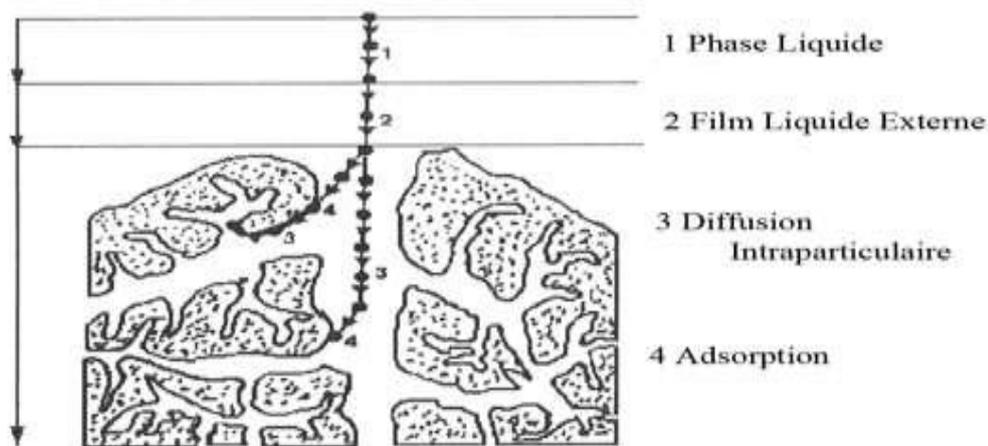


Figure I.8 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [51].

III.8- Modélisation de l'adsorption

a) Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [52]. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (1.5)$$

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

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e \quad (1.6)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C = C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_t) dans le domaine de concentration étudié.

b) Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée).
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée [52].
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption mono moléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre.

$$q_e = q_m \times \left| \frac{K \times C_e}{1 + K \times C_e} \right| \quad (1.7)$$

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

$$q_e = q_m \times K \times C_e \quad (1.8)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbé, le terme $(K \times C_e)$ devient largement supérieur à 1. Cela implique que q_e tend vers q_m .

Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \times K} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (1.9)$$

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

Références bibliographiques

- [1] Gerald, BOOTH, Heinrich, ZOLLINGER,, Keith, McLAREN,, William Gibbard, SHARPLES, Allan, WESTWELL, "Dyes, General Survey», in Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry, VCH, Weinheim Vol, A9, p. 79. (1986).
- [2] Zhenwang L, Zhenlu C, Jianyan , 15th World Conference On Non Destructive Testing, 15-21 October (2000).
- [3] INRS «Dermatoses professionnelles aux colorants », Document pour le médecin de travail, N°100, 4^{ème} trimestre (2004).
- [4] Robinson T., McMullan G., Marchant R. and Nigam P, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, pp247-255. (2001)
- [5] Stolte, M., Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130. (2001).
- [6] Moncada, S. R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43;109–142. (1991).
- [7] Weber W.J., Vanvliet B.M., In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. McGuire. (2010).
- [8] Neyens E, Baeyens J, Weemaes M., De Heyder B., Hazard J., *Mat.* 98, 91-106 (2003).
- [9] Colin. A. *Chimie organique. Tome 2 éditions paris.* (1970).
- [10] Nestmann, E.R. G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 4412-4417. (1979).
- [11] Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Mitsuishi M., *Dyes Pigments* 36, 313-322. (1998).
- [12] Tragneg U.K., Suiclan M.T., *Water Res.* 23, 267-273 (1989).
- [13] Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., *Dyes Pigments* P 67-78 (2002).
- [14] Moncada, S. R.M. Palmer, E.A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) ;109–142.
- [15] Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments* (1987).
- [16] Cooper P., *Colour in dyehouse effluent, the society of dyers and colourists*, (1995).
- [18] Mansri, A. K. I. Benabadji, J. Desbrières, J. François, *Desalination.*, 245: 95, (2009).
- [19] Jian, H. Q. W. Z. Yan, T. Z. Ya, Q. Z. Hao, D. L. Jin, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 354: 152, (2011).
- [20] Chen, Q. D. S. Xinghai, H. C. Gao, *Colloids and surfaces A., physico. Chem. Eng Aspects*, 275: 45, (2006).
- [21] Malynych, S I. Luzinov, G. Chumanov, *J. Phys Chem.*, 106: 1280, (2002).
- [22] Benabadji, I. E. Choukchou-Braham, L. Tannouga, M. F. Guimon, J. Francois, A.

- Mansri, Phys. Chem. News., 21: 30, (2005).
- [23] Tardi, M D. Rouge, P.Sigwalt, Eur. Polym. J., 3: 85, (1967).
- [24] Ishizu K, Kashi Y., Fukotomi T., Kakurai T., Makromol Chem, 183, 3099,(1982).
- [25] Crivello J, Lee J., Conlon D., J. Polym Sci. Polym Chem Ed, 24, 1251,(1986).
- [26] Ishizu J, Inagaji K., Bessho K., Fukutomi T., Makromol Chem,185, 1169.(1984).
- [27] Yang R, Wang Y., Wang X., He W. and Panc C., Eur Polym J,39, 2029,(2003).
- [28] Xu Y, Shi L, Ma R., Zhang W., An Y. and Zhu X., Polymer, 22, 1, (2007)
- [29] Patrikeeva T, Nechaeva T., Mustafaev I., Kabanov V. and Kargin V, Vysokomolekul. Soedin, A9, 332,(1967).
- [30] Kabanov, Aliev KV, Kargin VA. Vysokomolekul Soedin, A10, 1618, (1986).
- [31] Josri R., Krasnec L., Lacko I., Hevetica Chim Acta, 54, 112,(1971).
- [32] Shyluk W., J. Polym Sci, 7 (A-2), 27,(1969).
- [33] Fuoss R., Coleman B., J.A.C.S, 77, 5472,(1955).
- [34] Frechet, J. Polym Prepr Am Chem Soc. Div Polym Chem, 24, 340, (1983)
- [35] Kerres J., Andreas U., Meier F. and Haring T., Solid State Ionics, 125, 243, (1999)
- [36] Yang L., Honga L., Yousi C., Wang H., Lu X. and Yang M., Sensors and Actuators., B 123, 554, (2007).
- [37] Shyluk W., J. Polym Sci 1969, 6 (A-2), (2009).
- [38] Shyluk W., J. Polym Sci, 7 (A-2), 27,(1969).
- [39] Ida T., Kirshi S., Takahashi S. and Utsumi I., J. Pharm Sci, 51, 1061,(1962)
- [40] Desjardins R. Le traitement des eaux 2 eme edition revue (1990).
- [41] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., J. Chemosphere (2002).
- [42] El Azzouzi M., Persistence, mobilite et photodegradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, (1999)
- [43] Desjardins R. Le traitement des eaux 2 eme edition revue (1990).
- [44] El Azzouzi M., Persistence, mobilite et photodegradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau, (1999).
- [45] Mekaoui M. Etude de l'adsorption, de la persistence et de la photodegradation du (TBM) dans le sol et l'eau (2001).
- [46] Montacer H. Contribution a l'etude du devenir de la Therbutylazine dans le sol et l'eau (1999).
- [47] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).

- [48] Kayode O.A., Unuabonah E.I., Olu-Owolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99–107 (2008).
- [49] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials* 142, 449–454 (2007).
- [50] Giles, C.H. D. Smith, J. *Colloid Interf. Sci.* 47(1974), 755-765.
- [51] Weber, B.M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire. (1992)
- [52] Lata H., Garg V.K., Gupta R.K., Adsorptive removal of basic dye by chemically activated *Parthenium* biomass: equilibrium and kinetic modelling. *Desalination*, 219, 250–261 (2008).

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. Techniques Utilisées

I.1. Spectrophotométrie d'absorption Ultra -Violet (UV -Visible)

Sous l'effet des radiations ultra-violet (200 – 400 nm) ou le visible (400 –800 nm), les électrons des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [1].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

La spectrophotométrie UV-visible permet de mesurer la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule (λ_{\max}), et l'intensité de cette absorption.

Principe de la loi de Beer-Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration C contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur de l (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [2,3]. Cette loi permet de définir deux grandeurs :

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

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

Avec : I_0 : intensité du faisceau incident,

I : intensité du faisceau émergeant de la solution,

ε : Coefficient d'extinction molaire (l /mole.cm),

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (1cm),

C : concentration de la solution à analyser.

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 330 – 800 nm. Des cuves de 1 cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.

I.2. Etude de stabilité par conductimétrie et potentiométrie

I.2.1. La potentiométrie

La présence de nombreux sites ionisables sur une même chaîne macromoléculaire exerce 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 phénomènes dont la mesure expérimentale est relativement aisée.

Nos mesures potentiométriques ont été effectuées à l'aide d'un potentiomètre Denver instrument model 225 (pH +ISE meter).

I.2.2. La conductimétrie

La conductivité électrique 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. 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 carbone [3]. Nous avons utilisé une cellule à support en verre comportant deux plaques de platine platiné de type CDC641T. Nos mesures conductimétriques ont été effectuées à l'aide d'un conductimètre CDM 210 (Radiometer, Meter Lab). Les solutions étudiées sont contenues dans une cellule en verre à double paroi thermostatée, $K = 0,805 \text{ cm}^{-1}$. La valeur affichée directement sur l'appareil est soit celle de la résistivité (R) soit celle de la conductivité (σ) de la solution.

II. Préparation des matériaux adsorbants

Le poly (4-vinylpyridine) (P4VP) utilisés dans la préparation des copolymères correspondants est synthétisé et caractérisé et sa masse moyenne viscométriques est de l'ordre 170 000 g/mole.

Les différents réactifs utilisés sont les suivants :

Le bromooctane $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$: (C_8Br), (Aldrich), $M = 193,16 \text{ g/mol}$, $T_{\text{eb}} = 201 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 1,118$

Le bromododécane $C_{12}H_{25}Br$: ($C_{12}Br$), (Aldrich), $M = 249,23$ g/mol, $T_{eb} = 276$ °C, $d = 1,038$

Le nitrate d'argent $AgNO_3$, Il est sous forme de cristaux, très solubles dans l'eau,

$T_f = 212$ °C.

Les solvants utilisés dans notre travail sont regroupés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1: Différents solvants utilisés

Solvants	<i>Ethanol</i>	<i>Chloroforme</i>	<i>Hexane</i>
Structure	C_2H_6O	$CHCl_3$	C_6H_{14}
M (g/mole)	46,06	$M = 119,3$	$M = 86,17$
T_{eb} (°C)	79 °C	62	68,73
D	1,025	1,48	0,66

II.1. Préparation des copolymères P4VP - alkyl bromé

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

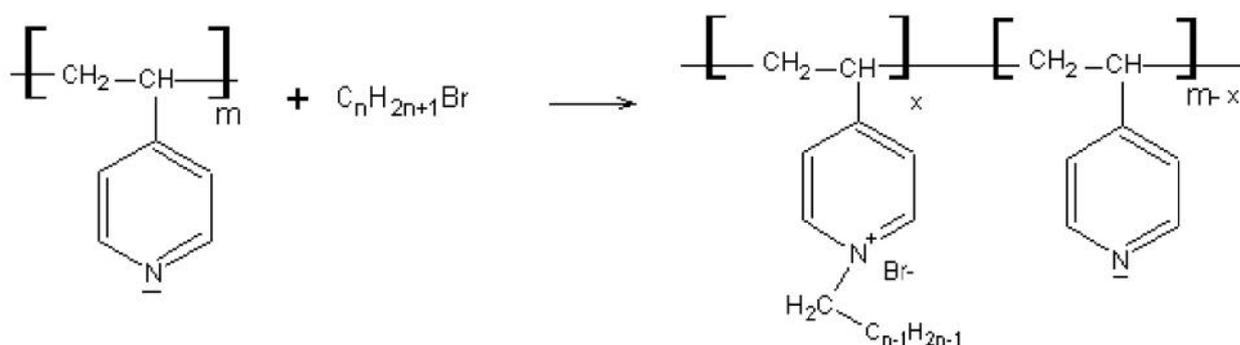


Figure II.1 : Réaction de quaternisation du P4VP

Mode opératoire

- **Préparation P4VP- C_8Br 16%**

Nous dissolvons 2 g du P4VP ($16,83 \times 10^4$ g/mole) dans 25ml d'éthanol absolu. Dans un ballon tricol de 250 ml, nous introduisons le mélange (polymère, éthanol) puis nous ajoutons 2,52 ml du bromooctane, on le porte ensuite à reflux à une température de 70 °C atteinte à l'aide d'un bain thermostaté.

La réaction est arrêtée après 50 heures pour avoir le P4VP- C_8Br 16% [4].

- **Préparation P4VP-C₈Br75%**

Le même mode opératoire que 1. Mais la réaction est arrêtée après 600 heures et ceci pour avoir le P4VP-C₈Br75% [4]

- **Préparation P4VP-C₁₂Br75%**

Le même mode opératoire que 1. mais on remplace le bromoctane par bromododécane. La réaction est arrêtée après 800 heures pour avoir P4VP-C₁₂Br75% [4].

Après avoir chassé l'excès le solvant, nous solubilisons les 3 copolymères obtenus dans un excès de chloroforme puis les précipitons dans l'hexane. La filtration du produit final est réalisée sous vide. L'opération de solubilisation précipitation est répétée plusieurs fois.

II.2. Confirmation du taux maximum de la quaternisation

Nous dissolvons 50 mg du copolymère P4VP dans 10 ml d'éthanol absolu, nous complétons à 50 ml avec de l'eau. Le dosage se fait dans 25 ml de la solution par AgNO₃ 10⁻¹M, le volume équivalent correspond à la quantité totale de bromure et nous déduisons le taux maximum de quaternisation. La figure II.2 représente la courbe du titrage conductimétrique d'un échantillon de P4VP-C₈Br16%

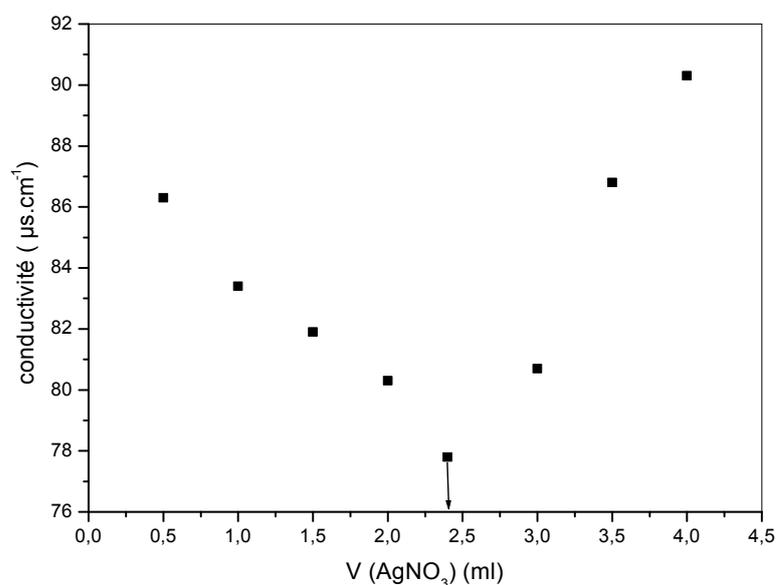


Figure II.2: Courbe du titrage conductimétrique du copolymère P4VP-C₈Br 16% après 50 heures

Cette figure montre que la conductivité ionique de la solution du copolymère P4VP-C₈Br diminue avec l'ajout du nitrate d'argent puis elle augmente après un volume équivalent de 2,4 ml. La valeur du V_{eq} utilisé pour le calcul du taux de la quaternisation.

- **Calcul du pourcentage de quaternisation du P4VP-C₈ Br 16% :**

Nous choisissons comme exemple pour le calcul P4VP-C₈Br 75%

V_{eq} : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br⁻ en solution est égale à 6,03 ml.

C_{AgNO₃} : Concentration d'AgNO₃ égal à 10⁻¹ M.

Calcul du nombre de mole quaternisé

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

AN: $n_{Br^-} = 2,4 \times 10^{-3} \times 10^{-1}$

$$n_{Br^-} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ mole}$$

V_{eq} : Volume équivalent nécessaire pour doser les Br⁻ en solution égal à 2,4 ml.

C_{AgNO₃} : Concentration d'AgNO₃ égal à 10⁻¹ M.

Calcul de la masse de P4VP quaternisée m_q

$$m_q = n_{Br^-} \times 298 \text{ (1 motif P4VP quaternisé)}$$

A.N : $m_q = 2,4 \times 10^{-4} \times 298$

$$m_q = 0,071 \text{ 5g}$$

Calcul de masse de P4VP non quaternisée

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

A.N : $m_{nq} = 0,128\text{g}$

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

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

A.N : $n_{nq} = 0,128 / 105$

$$n_{nq} = 1,223 \times 10^{-3} \text{ mole}$$

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

A.N : T % = 16 %

II.3. Analyse Infrarouge des copolymères P4VP-C₈H₁₇Br

La figure II.4 représente le spectre IR du copolymère P4VP-C₈H₁₇Br. Le spectre montre la présence de fonctions azotées libres et azotés quaternisés.

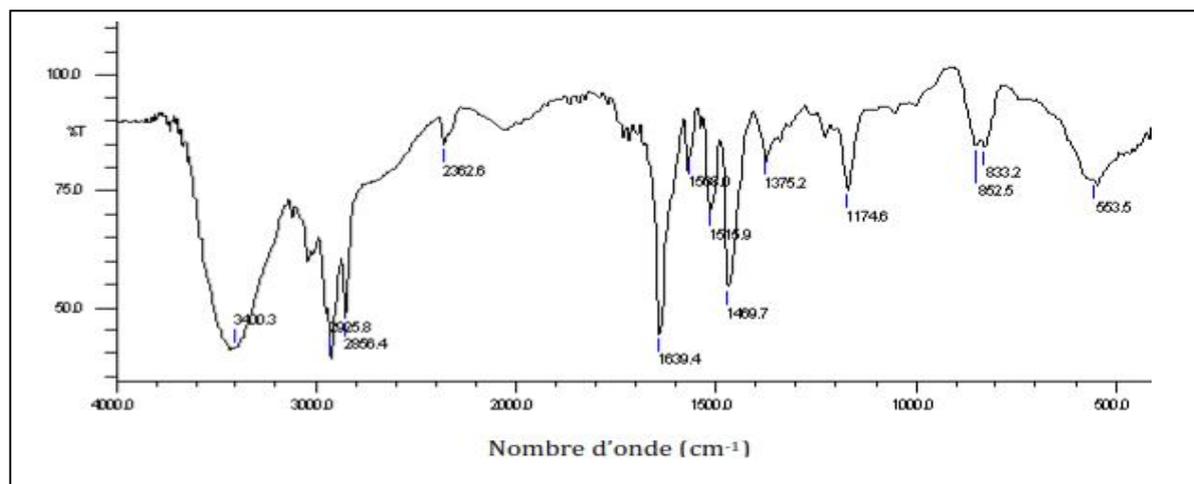


Figure II.3: Spectre IR du P4VP-C₈H₁₇Br

Le spectre IR du P4VP-C₈H₁₇Br est caractérisé par l'apparition d'une bande d'absorption à 1640 cm⁻¹ correspondant à la pyridine quaternisée. Les bandes à 1469 et 1569 cm⁻¹ sont caractéristiques du noyau aromatique. Les liaisons C-C aliphatiques saturées apparaissent à 1174 cm⁻¹ correspondes à l'élongation des C-H des groupements CH des groupements CH₂ et CH₃, dans la chaîne latérale. Les bandes à 2925 et 2856 cm⁻¹ et CH dans la chaîne principale, et dans la chaîne latérale.

III. L'adsorbat

Le colorant textile Orange de télon utilisé dans ce travail a été fourni par le complexe de Textile (SOITEX) de Tlemcen. De son nom chimique Sel Monosodique Hydroxy-6 (Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide, l'orange de télon est un composé anionique, sous forme solide, très soluble dans l'eau et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles. Sa formule brute est C₁₆H₁₁N₂NaO₄S, sa masse moléculaire M=350,32 g/mol et sa structure chimique est donnée dans la figure III.4.

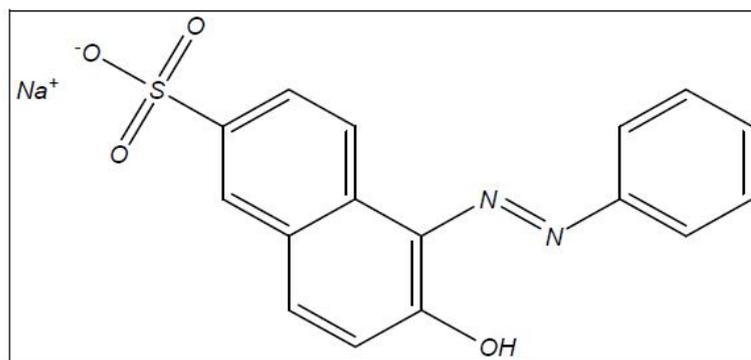


Figure II.4: Formule développée de l'orange de télon

III.1. Préparation des solutions

La solution mère du colorant Orange de télon de concentration 1g/l a été préparée par dissolution de 25 mg dans 250 ml d'eau bidistillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Méthode d'analyse UV

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution contenant une substance chromophore, cette dernière absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité I du faisceau initial.

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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{Avec } L = 1 \text{ cm}) \quad (II.3)$$

Ou :

A : Absorbance.

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

C : La concentration du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique (1cm)

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \quad C = \frac{A}{\epsilon \cdot L} \quad (II.4)$$

Ainsi, l'efficacité d'élimination de colorant en pourcentage (%) peut être calculée selon la relation (3)

$$\% = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{II.5})$$

Et par conséquent, les quantités adsorbées peuvent être obtenues en utilisant l'équation (II.6)

$$q_t = \frac{C_i - C_f}{m} \times V \quad (\text{II.6})$$

Où :

- q_t : Quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant
- C_i : Concentration initiale en colorant en (mg/l)
- C_f : Concentration finale en colorant en (mg/l)
- m : masse d'adsorbant en (g)
- V : le volume de solution en (l)

III.2. Détermination de λ_{\max}

Avant d'entamer l'étude cinétique de colorant, il est nécessaire de déterminer (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale et on a vérifié la validité de la loi de Beer-Lamber pour le domaine de concentration étudié. Pour déterminer λ_{\max} de colorant utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda (figure II.5).

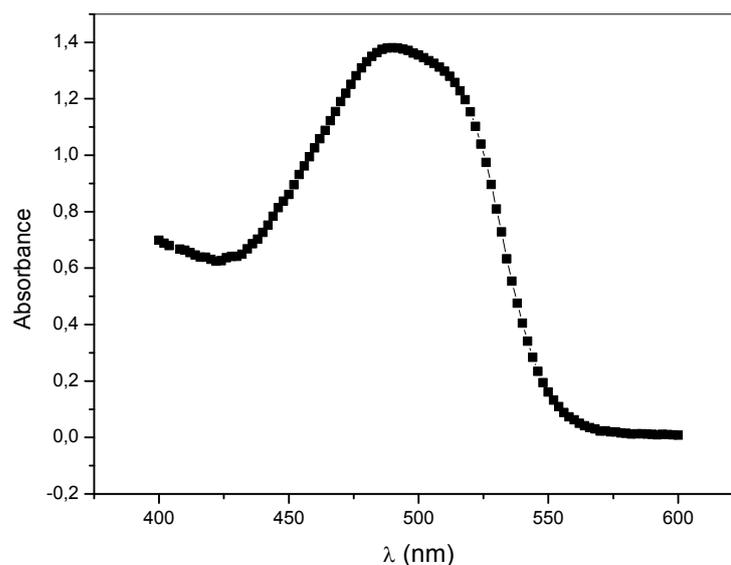


Figure II.5: Détermination de λ_{\max} du colorant orange de télon

D'après les résultats donnés par notre spectrophotomètre, la longueur d'onde maximale est égale à $\lambda_{\max} = 490$ nm. Sur la base de ce résultat, nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage (figure II.6) pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée.

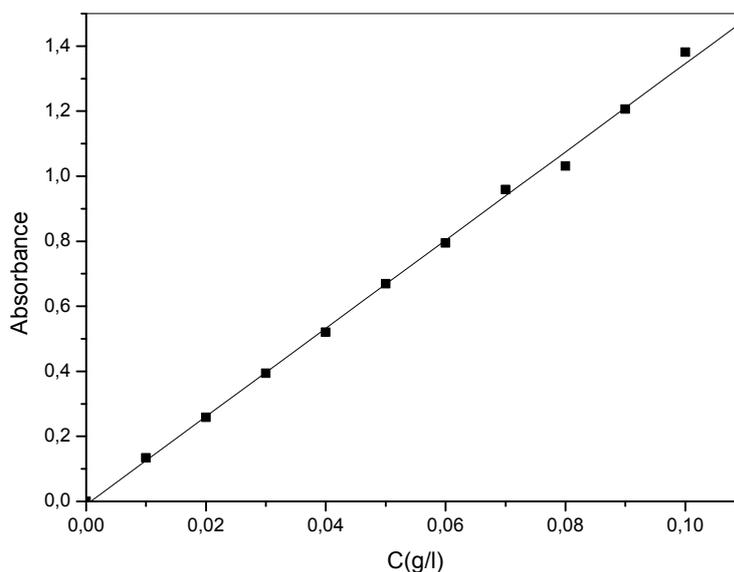


Figure II.6: Courbe d'étalonnage du colorant Orange de Téton

$$R^2 = 0,998, \quad \varepsilon = 13,41$$

III.3. Étude du comportement du colorant orange de télon à différents pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât.

On prépare cinq solutions d'orange de télon de concentration 0,09M. On varie le pH de 2,66 à 11,45 en ajoutant du HCl (1M, 0,1M) ou de NaOH (1M, 0,1M). Les absorbances obtenus sont représentés dans la figure :

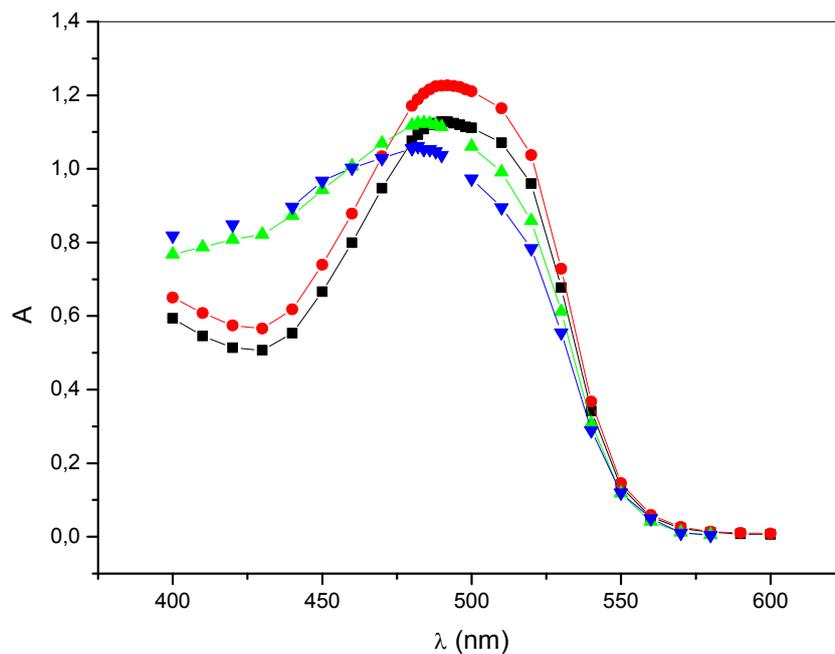


Figure II.7: Effet du pH sur l'absorption en visible du colorant l'orange de télon $C_{\text{colorant}} = 0,09 \text{ g/l}$

—■— pH = 3,94 ; —●— pH = 6,26 —▲— pH = 10,25 ; —▼— pH = 11,35

L'étude du comportement du colorant à différent pH montre que l'absorbance maximale ne change pas en milieu acide et basique, donc le pH ne représente ni un effet **hypsochrome** (Diminution de la longueur d'onde) ni un effet **bathochrome** (Augmentation de la longueur d'onde).

Références bibliographiques

- [1] Rouessac F. Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes, Masson, Paris (1994).
- [2] Schwedt G, Atlas de poche des méthodes d'analyse, Médecine-Sciences, Edition Flammarion Flammarion (1993).
- [3] Weidner V.R, Hsia J.J, Journal of the Optical Society of America, 71, 856-861(1981).
- [4] Choukchou-Braham E., Djamaà Z., Mansri A. " Molecular weight effect on Quaternization kinetics of poly(4-vinylpyridine) by alkyl bromide". Journal of Macromolecular Science, Part A: PAC 49, 1084-1091 (2012).

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE
L'ORANGE DE TÉLON SUR LE P4VP
ALKYL BROMÉ

L'utilisation des agents de coagulation-floculation, par les unités de textiles, montre qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau. Pour cela, nous avons proposé de remplacer les produits de coagulation floculation par les polymères.

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

L'objectif de cette étude consiste à :

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

L'étude a été menée sur un colorant textile orange de télon, et les adsorbants utilisés c'est des copolymères à base de poly (4-vinylpyridine). Ces derniers ont été préparés et analysés dans le deuxième chapitre.

I. Suivi cinétique de l'adsorption de colorant orange de télon sur le copolymère

Les paramètres influençant le phénomène d'adsorption des colorants ou autres microorganismes polluants jouent un rôle important dans la capacité d'adsorption du couple adsorbant-adsorbat. Pour cela, il est nécessaire d'optimiser les conditions telles que le pH du milieu, la concentration d'adsorbat, la température et autres avant la mise en contact de ce couple. Dans le cas de ce travail, nous avons étudié l'élimination du colorant, orange de télon par le poly (4-vinylpyridine) quaternisé par des chaînes alkyles notées P4VP-C_xBr (x= 8 ou 12) qui ont été préparés et analysés dans le deuxième chapitre.

I.1. Etude de l'influence de la masse du copolymère

Pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant à 20 °C, un volume de 50 ml d'une solution contenant le colorant de concentration $1,64 \times 10^{-3}$ g/l est mis en contact avec une quantité de copolymère P4VP-C₈Br 16 %. Dans un premier temps nous avons voulu voir l'effet de masse de l'adsorbant et pour cela des masses de copolymère variant de 30 à 130 mg ont été choisies.

Sur la figure III.1, nous avons représenté la variation des quantités de colorant adsorbées en fonction du temps pour ces différentes masses en copolymère

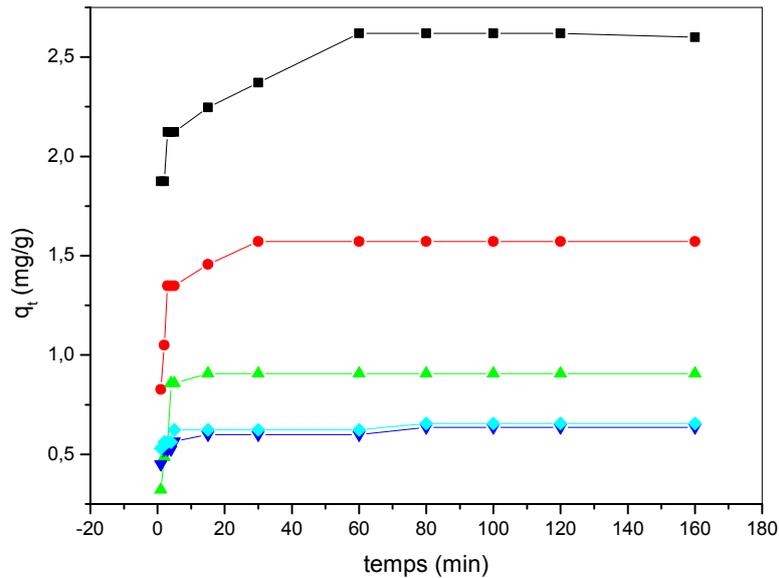


Figure III.1 : Variation de la quantité adsorbée de l'orange de télon sur P4VP-C₈Br 16% en fonction du temps.

$$C_{\text{adsorbat}} = 1,64 \times 10^{-3} \text{ g/l, } V = 50 \text{ ml, pH} = 6,26, T = 20^{\circ}\text{C.}$$

■ m = 30 mg , ● m = 50 mg , ▲ m = 70 mg , ▼ m = 100 mg , ◆ m = 120 mg,

La figure III.1 montre que l'élimination du colorant est rapide les dix premières minutes jusqu'à un temps d'équilibre accompagné par apparition d'un plateau pour les différentes masses d'adsorbant. Nous pouvons constater aussi que le temps d'équilibre augmente avec la diminution de la masse de l'adsorbant. Ainsi, le temps d'équilibre est d'environ 60 min pour la masse de 30 mg et d'environ 15 min pour la masse de 70 mg. En revanche, les quantités retenues sont plus élevées pour les faibles masses de copolymères comme l'indique la figure III.1. Cette proportionnalité inversée de l'adsorption résulte d'après la littérature [1] de la faible capacité d'adsorption de l'adsorbant qui est due à l'interaction entre des particules qui augmente par diffusion et diminuent l'air de la surface de l'adsorbant. En effet, l'augmentation de l'air superficielle libre des grains du copolymère pour les faibles masses peut être due à la diminution de la concentration de la suspension du copolymère ce qui entraîne la dispersion des grains dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité à un grand nombre de sites libres du support aux molécules. Di Toro et al. [2] et Severston et al. [3] ont attribué cette diminution à une désorption de la fraction labile du composé adsorbé suite à l'augmentation des collisions inter-particulaire quand la masse d'adsorbant augmente.

À partir de ces résultats, nous avons choisi la masse 30 mg avec un temps d'équilibre égal à 60 minutes car c'est la masse qui adsorbe la quantité la plus grande du colorant et aussi la masse de 70 mg car le temps d'équilibre est le plus petit et égal à 15 minutes.

I.2. Effet de la concentration de l'adsorbat

L'étude de l'effet de concentration du colorant est réalisée en prenant deux concentrations de colorant soit $1,64 \times 10^{-3}$ g/l et 5×10^{-2} g/l au contact avec 30 mg de masse de copolymère P4VP-C₈Br 16%. Les résultats sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: Adsorption en fonction du temps pour deux concentrations différentes en colorant

Temps (min)	5	15	30	60	100	120
$q_t(\text{mg/g})$ $C_{\text{colorant}} = 1,64 \times 10^{-3}$ g/l	2,123	2,246	2,371	2,620	2,620	2,620
$q_t(\text{mg/g})$ $C_{\text{colorant}} = 5 \times 10^{-2}$ g/l	26,783	40,579	42,235	45,674	45,674	45,674

Les résultats donnés dans le tableau III.1 nous montre que la quantité adsorbée du colorant pour la concentration 5×10^{-2} g/l est plus élevée que pour la concentration $1,64 \times 10^{-3}$ g/l.

I.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption du colorant

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 50mg/g et une masse du copolymère P4VP-C₈Br 16 % de 70 mg. Le pH du milieu est de 6,26. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant une goutte d'acide chlorhydrique concentré et de la soude concentrée pour avoir des pH basiques. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.2.

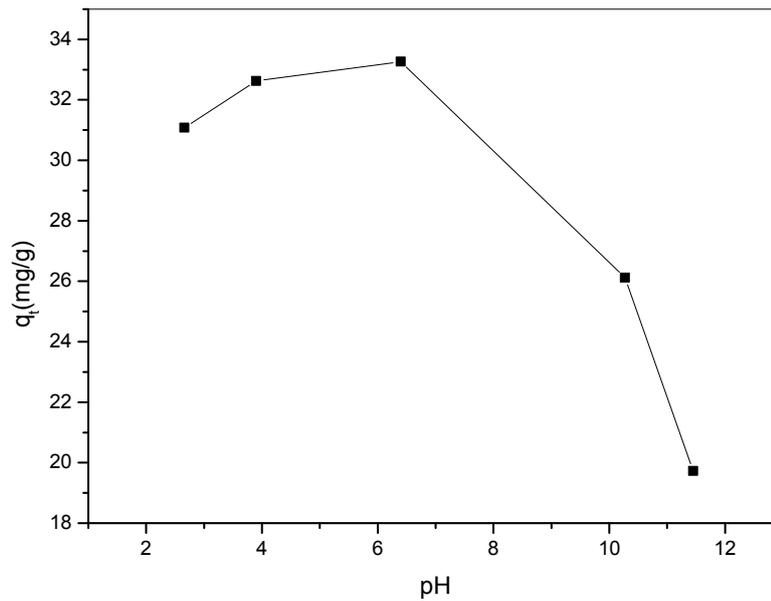


Figure III.2: Variation de la quantité adsorbée de l'orange de télon sur P4VP-C₈Br 16% en fonction du pH.

$$C_{\text{adsorbé}} = 5 \times 10^{-2} \text{ g/l}, m_{\text{copolymère}} = 70 \text{ mg}, t_{\text{équilibre}} = 15 \text{ min}, T = 20 \text{ °C}$$

La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH en milieu acide et chute brusquement en milieu basique pour un pH supérieur à 6,26.

Pour des valeurs de pH supérieures à 6,26, la surface des particules du copolymère se charge négativement, et pour des valeurs de pH inférieur, elle se charge positivement.

Par conséquent, l'adsorption de l'orange de télon dans les milieux basiques est défavorisée par les forces répulsives qui existent entre les groupements SO^{-3} de la molécule du colorant et la surface du copolymère chargée négativement, ce qui explique la diminution des quantités adsorbées. A l'état acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant et le colorant ce qui engendre des interactions répulsives entre les deux espèces.

II. Détermination des paramètres cinétique d'adsorption

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

- $\text{Log} (q_e - q_t)/q_e$ en fonction du temps pour la détermination de K_v (cas du 1er ordre).
- t/q_t en fonction du temps pour la détermination de K' (cas du pseudo-second ordre).

Sur les figures III.3 et III.4 sont tracées les courbes des deux modèles cinétiques de l'adsorption du colorant sur le copolymère P4VP-C₈Br 16% de masse 30 mg et de concentration de mélange 5x10⁻² g/l.

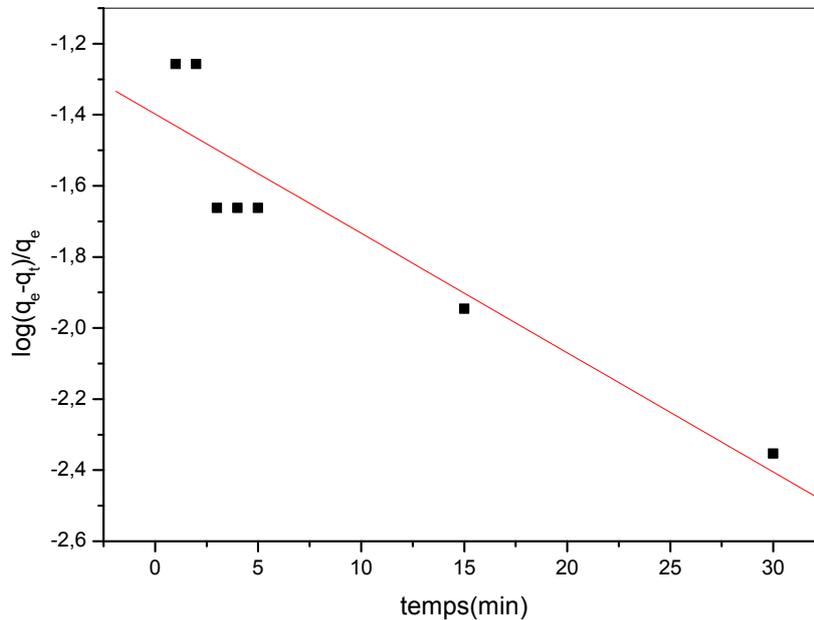


Figure III.3: Détermination de la constante de vitesse du premier ordre pour l'adsorption de colorant orange de télon sur le copolymère P4VP-C₈Br 16%.

(m copolymère = 30 mg, C colorant = 0,05 g/l, pH = 6,26, T = 20°C)

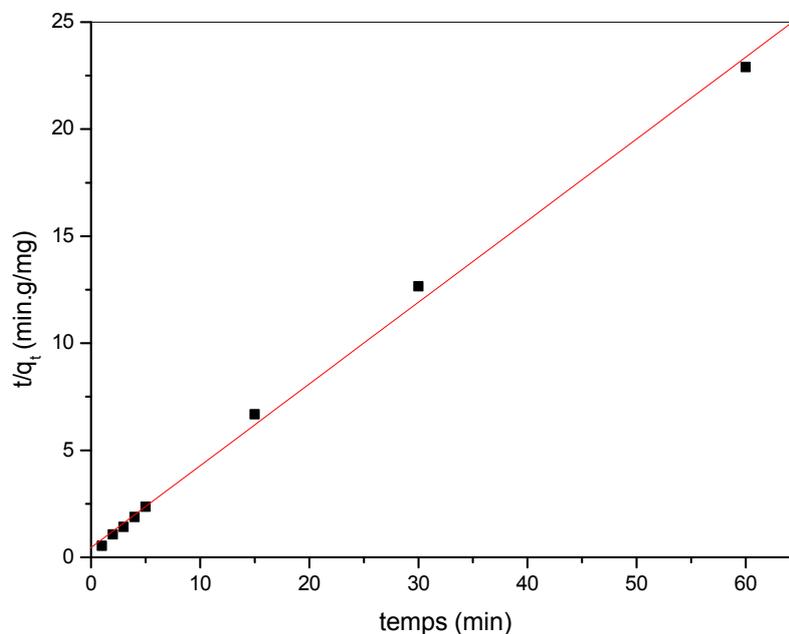


Figure III.4: Détermination de la constante de vitesse pour le pseudo-second ordre pour l'adsorption de colorant orange de télon sur le P4VP-C₈Br 16 %.

m copolymère = 30 mg, C colorant = 5×10⁻² g/l, pH = 6,26, T = 20 °C

Dans le tableau III.2 sont reportées les valeurs des constantes de vitesse du premier et second d'ordre déterminées graphiquement à partir des figures III.3 et III.4.

Tableau III.2: Les constantes de vitesses du premier ordre et du pseudo-second ordre

premier ordre		pseudo second ordre	
K_v (g/mg.min)	R^2	$K'(\text{min}^{-1})$	R^2
3,214	0,851	0,111	0,997

D'après les valeurs de coefficient de corrélation, nous remarquons que le model cinétique de second ordre est celui qui a le meilleur degré de corrélation. Le modèle du pseudo-second ordre correspond mieux à l'adsorption du colorant sur le copolymère P4VP-C₈Br.

III. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception des nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans ce cas de les étudier. Les phénomènes d'adsorption se décrivent au moyen des isothermes d'échange reliant la concentration de la substance en solution (mg/L) et la quantité adsorbée sur la phase solide (mg/g). Pour un couple adsorbant-adsorbât, la quantité adsorbée dépend de la température et de la concentration. L'isotherme d'adsorption est représentée en portant la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration à une température constante.

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à 20°C, à pH = 6,26 (pH du milieu), avec différentes concentrations initiales pour une masse de copolymère égal à 30 mg pendant un temps de contact de 60 minutes, temps au-delà duquel il y a aucune variation significative de la concentration des colorants à l'équilibre. La courbe de cette étude est représentée sur la figure III.5.

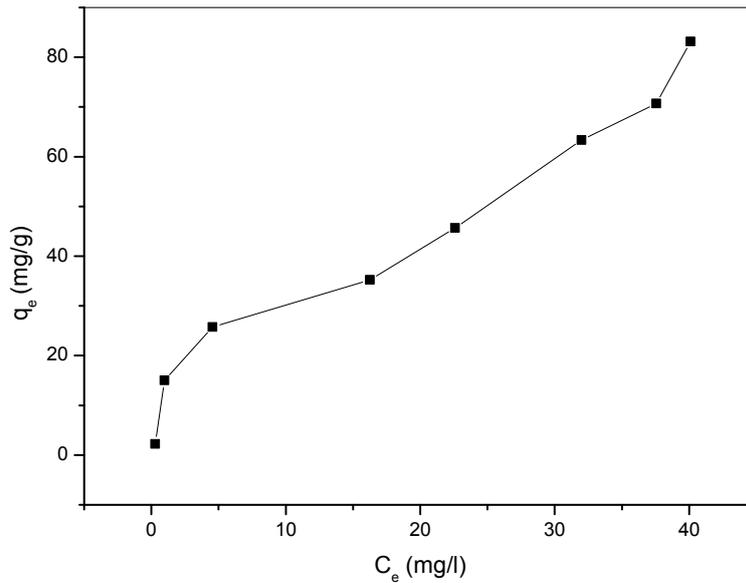


Figure III.5: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du colorant orange de télon sur le copolymère P4VP- C₈Br 16%.

$m_{\text{copolymère}} = 30 \text{ mg}$, $C_{\text{colorant}} = 5 \times 10^{-2} \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,26$, $T = 20 \text{ °C}$

L'isotherme d'adsorption du colorant orange de télon sur le P4VP-C₈Br montre que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration en solution. C'est une isotherme de type L dans la classification de Giles et al. [4-5].

Ces phénomènes se produisent lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles parce que les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Il peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement avec des liaisons assez fortes de telle manière à rendre négligeable les interactions latérales. Ce type d'isotherme montre une affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant [6].

III.1- Modélisation des isothermes

- **Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :

$$1/q_e = f(1/C_e)$$

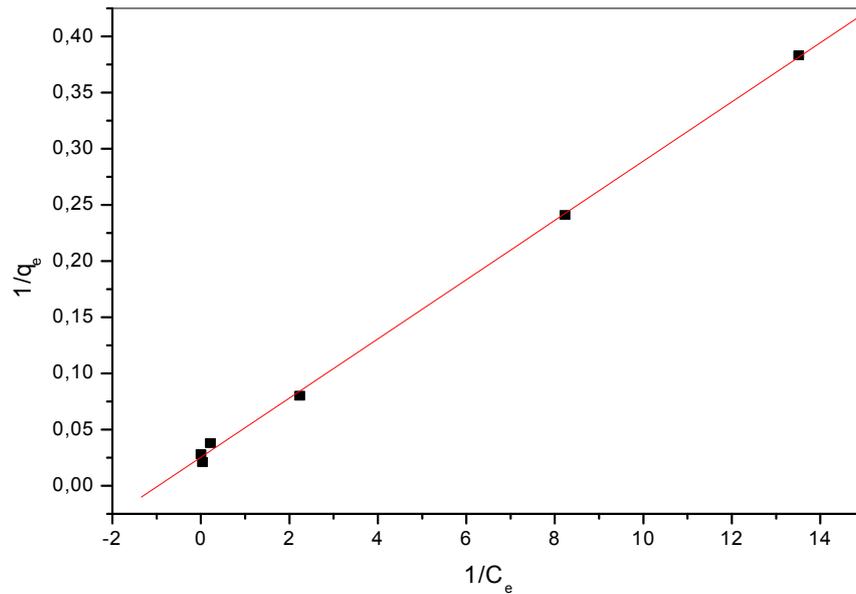


Figure III.6: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de l'orange de télon sur P4VP-C₈Br selon le modèle de Langmuir

Tableau III.3: Les paramètres du modèle de Langmuir

Colorant	$q_m(\text{mg/g})$	$b (\text{L/mg})$	R^2
Orange de télon	39,603	0,02637	0,999

- **Modèle de Frundlich**

Le modèle de Frundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est : $\text{Ln}(q_e) = f(\text{Ln } C_e)$

Tableau III.4: Les paramètres du modèle de Frundlich

Colorant	N	K	R^2
Orange de télon	2,112	12,910	0,843

D'après les tableaux III.3 et III.4, les valeurs des coefficients de corrélation R^2 obtenus par les deux modèles d'adsorption du colorant orange de télon sur le copolymère montrent, que le coefficient de corrélation est très élevé pour le modèle de Langmuir, ce qui permet de dire que

ce dernier est adéquat pour une bonne description de l'isotherme de l'adsorption du colorant sur le copolymère P4VP-C₈Br 16 %.

IV. Effet de la température sur l'adsorption du colorant par le P4VP-C₈Br16%

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [7].

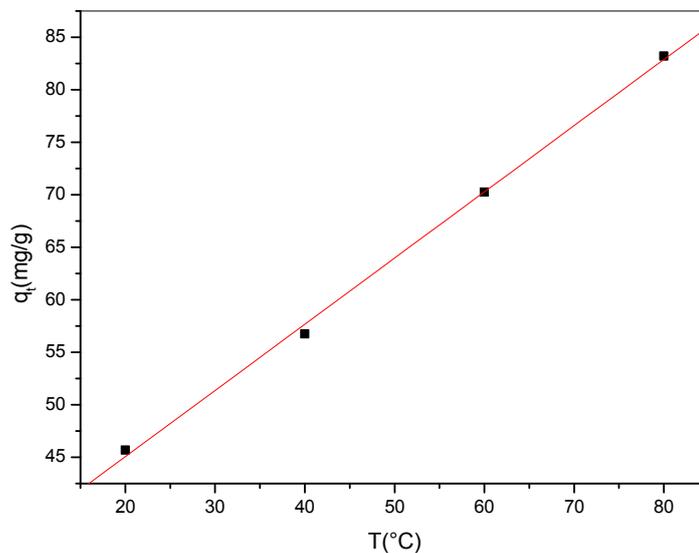


Figure III.7: Effet de la température sur l'adsorption du colorant orange de télon sur le copolymère P4VP-C₈Br 16%.

$$m_{\text{copolymère}} = 30 \text{ mg}, C_{\text{colorant}} = 5 \times 10^{-2} \text{ g/l}, \text{ pH} = 6,26, T = 20 \text{ °C}$$

La figure III.7 traduit l'effet de la température sur les quantités adsorbées du colorant orange de télon par le copolymère P4VP-C₈Br16%.

Les résultats obtenus indiquent que la quantité adsorbée du colorant augmente avec la température ce qui laisse présager que le processus d'adsorption est probablement endothermique.

L'augmentation de la température favorise la mobilité des ions de colorants et produirait un effet de gonflement de la structure interne du l'adsorbant. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin [8,9]. Par conséquent, la capacité d'adsorption devrait dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur

la surface adsorbante et les molécules adsorbées (qui devrait augmenter avec l'augmentation de la température). Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores.

Les paramètres thermodynamiques peuvent être déterminés en utilisant la constante d'équilibre K_c , qui est reliée à l'enthalpie libre par la relation de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta G = - RT \ln (K_c)$$

Sachant que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$$\text{On obtient donc : } \ln (K_c) = \frac{S}{R} - \frac{H}{RT}$$

H: Enthalpie (Joule/mole)

S: Entropie (Joule/mole)

T: Température absolue (K)

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

Ainsi, la chaleur d'adsorption H et l'entropie S des colorants sont déterminés graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin.

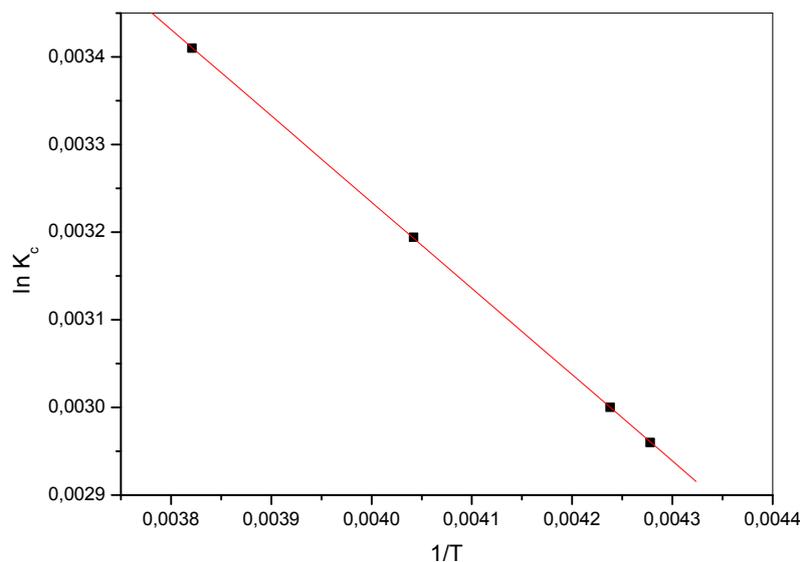


Figure III.8: Détermination d'enthalpie et d'entropie de l'adsorption du colorant orange de télon sur le copolymère P4VP-C₈Br16%.

$$m_{\text{copolymère}} = 30 \text{ mg}, C_{\text{colorant}} = 5 \times 10^{-2} \text{ g/l}, \text{pH} = 6,26$$

La courbe de la figure III.8 donne une droite avec un bon coefficient de corrélation, ce qui nous permet de calculer H et S d'adsorption du colorant par le copolymère. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4.

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

Adsorbant	Colorant	$H(\text{J/mol}) \cdot 10^{-3}$	$S(\text{J/mol} \cdot \text{K})$	R^2
P4VP1- C ₈ Br 16%	Orange de télon	8,186	0,059	0,999

En vue de la valeur positive de l'enthalpie (H), nous pouvons confirmer que l'adsorption de l'orange télon sur le copolymère P4VP-C₈Br16 % est une réaction endothermique. Par conséquent, la valeur faible de cette chaleur (< de 40 K joule/mole) montre qu'il s'agit d'une adsorption physique. La valeur positive de l'entropie nous indique que l'adsorption du colorant sur le copolymère est accompagnée par un désordre du milieu. De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre G données sur le tableau III.5, montrent que le processus d'adsorption du colorant sur le copolymère est un processus spontané.

Tableau III.5 : Valeurs de l'enthalpie libre de l'adsorption du colorant orange de télon par le copolymère P4VP-C₈Br 16%.

Adsorbant	Colorant	G	G	G	G
		(KJ/mole) 293 K	(KJ/mole) 313 K	(KJ/mole) 333 K	(KJ/mole) 353 K
P4VP- C ₈ Br 16%	Orange de télon	-17,454	-18,646	-19,838	-21,030

V. Influence du taux de quaternisation sur l'adsorption du colorant par le P4VP-C₈Br

Nous avons utilisé P4VP-C₈Br avec deux taux de quaternisation 16 % et 75 % pour la rétention du colorant orange de télon.

La figure III.9 représente la cinétique d'adsorption du colorant par les deux copolymères P4VP-C₈Br 16 % et P4VP-C₈Br 75 % en faisant réagir un volume de 50 ml d'une solution de colorant de concentration 5×10^{-2} g/l en contact avec une masse de 70 mg de copolymère à température ambiante et $\text{pH} = 6,26$.

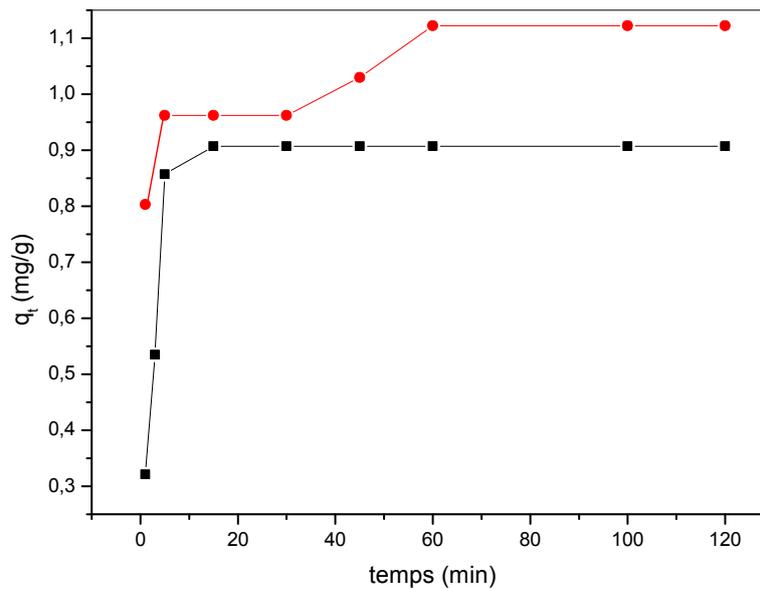


Figure III.9: Influence de taux de quaternisation sur la quantité adsorbée du colorant par le copolymères P4VP-C₈Br

m copolymère = 70 mg, C colorant = 5×10^{-2} g/l, V = 50 ml, pH = 6,26

■ m copolymère (16%) = 70 mg ; ● m copolymère (74%) = 70 mg

Les courbes montrent qu'il y a une forte augmentation de la quantité adsorbée du colorant orange de télon sur les deux copolymères les premières minutes jusqu'à atteinte d'un état d'équilibre à 15 minutes pour le copolymère P4VP-C₈Br 16% et 60 minutes pour le copolymère P4VP-C₈Br 75%.

Cette figure indique aussi que la quantité adsorbée du colorant orange de télon est plus élevée dans le copolymère P4VP-C₈Br 75% que dans le copolymère P4VP-C₈Br 16%. Ce qui implique que la quantité du colorant adsorbée augmente avec le taux de quaternisation.

VI. Effet de la taille de la chaîne alkyle sur l'adsorption du colorant par le P4VP

Nous avons voulu comparer aussi l'effet de la taille de la chaîne latérale du copolymère sur la capacité d'adsorption du colorant orange de télon. Ainsi, nous avons choisi deux copolymères à taux de quaternisation 75% vu sa quantité adsorbée élevée à l'équilibre. Deux chaînes alkyle bromooctane et bromododécane portées par les polymères noté P4VP-C₈Br et P4VP-C₁₂Br ont été étudiés. La figure III.10 représente la variation de la quantité adsorbée du colorant orange télon sur les deux copolymères.

Les résultats obtenus montrent qu'il y a une forte augmentation de la quantité adsorbée du colorant orange de télon par les deux copolymères dès les premières minutes jusqu'à atteindre un état d'équilibre avec un maximum d'adsorption d'environ 35 mg/g pour les deux copolymères. Les temps d'équilibres sont 30 minutes et 100 minutes respectivement aux copolymères P4VP-C₈Br 75% et P4VP-C₁₂Br 75%.

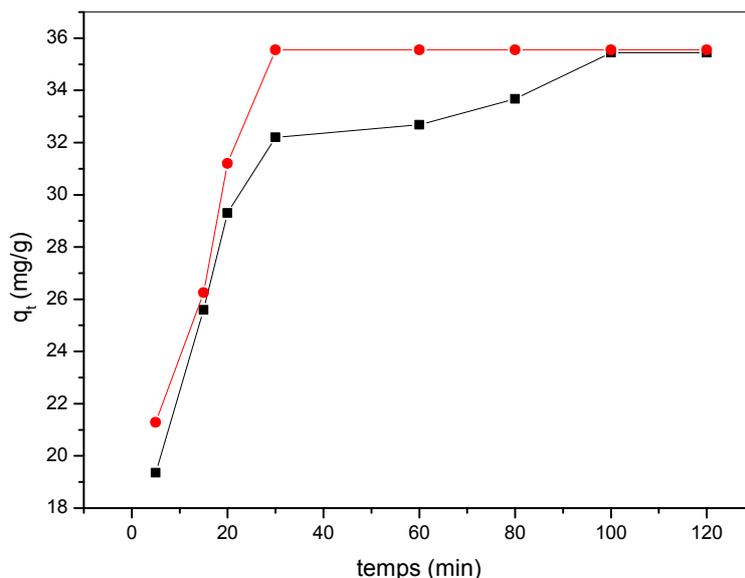


Figure III.10: Effet de la taille de la chaîne alkyle sur la quantité adsorbée du colorant orange de télon

m copolymère = 70 mg, $C_{\text{colorant}} = 5 \times 10^{-2}$ g/l, V = 50 ml, pH = 6,26

—■— P4VP-C₁₂Br 75% ; —●— P4VP-C₈Br 75%

VII. Conclusion

L'étude de l'adsorption du colorant de textile orange télon par les dérivés de poly (4-vinylpyridinium) a montré que ce dernier est un bon candidat de matériaux adsorbant. En effet, en fonction de certains paramètre tel que pH du milieu, masse du copolymère, taux de quaternisation et taille de la chaîne, la capacité d'adsorption de ce copolymère à base de P4VP et chaîne alkyle bromé peut énormément être améliorée.

Références bibliographiques

- [1] H., Zaghouane-boudiaf, M., Boutahala, Chemical engineering journal, 170 120-126 (2011)
- [2] D.M. Di Toro, J.D. Mahony, P.R. Kirchgraben, A.L. O'byne, L.R. Pascal, D.C. Piccirilli, Environ. Sci. Technol. 20 55-61. (1986)
- [3] S.J. Serverston, S. Banerjei, Environ. Sci. Technol. 27 1690-1692. (1993)
- [4] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) 755-765. (1974)
- [5] C.H. Giles, T.H. Macewan, D. Smith, J. Chem. Soc. XI 3973-3993. (1960)
- [6] C.H. Giles, A.P. D'Silva, I.A. Easton, J. Colloid. Interf. Sci. 47(3) 766-778. (1974)
- [7] Z. Al-qodah, Water. Res. 34(17) 4295-4303. (2000)
- [8] H. Yoshida, A. Okamoto, T. Kataoka, Chem. Eng. Sci. 48 2267-2272. (1993)
- [9] S.M. Venkat, D.M. Indra, C.S. Vimal, Dyes and Pigments. 73 269-278. (2007)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion Générale

L'adsorption du colorant de textile orange de télon par les dérivés de poly (4-vinylpyridinium) ou les substituants latéraux sont des chaînes alkyles bromées à savoir le bromooctane et le bromododécane a été réalisée. L'étude de l'interaction du copolymère avec le colorant textile orange de télon a été suivie par spectrophotométrie.

Trois copolymères ont été préparés: le P4VP-C₈Br16 %, P4VP-C₈Br75 %, P4VP-C₁₂Br75 %. L'influence des paramètres comme la masse du copolymère, la concentration initiale du colorant, la température, le taux de quaternisation et la taille de la chaîne alkyl été effectuée.

Les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant orange de télon ont prouvé que:

- ✓ La quantité adsorbée est maximale pour une faible masse de copolymère de 30 mg avec un temps d'équilibre égal à 60 minutes. Le pourcentage de rétention dépasse les 92 %.
- ✓ La cinétique d'adsorption est du pseudo deuxième ordre.
- ✓ L'isotherme d'adsorption du colorant orange de télon montre que la quantité adsorbée augmente rapidement avec la concentration en solution. L'isotherme est de type L.
- ✓ L'isotherme d'adsorption d'orange de télon par le copolymère P4VP-C₈Br 16 % est décrit de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Freundlich ne peut décrire nos résultats expérimentaux.
- ✓ L'étude l'influence de la température a montré que l'adsorption du colorant par le copolymère est une adsorption physique
- ✓ L'étude de l'influence de taux de quaternisation des copolymères P4VP-C₈Br montre que la quantité du colorant adsorbée augmente avec le taux de quaternisation et pour des temps d'équilibres différents.
- ✓ L'étude de l'influence de la taille de la chaîne alkyle pour les copolymères montre que la quantité adsorbée atteint un maximum de rétention du colorant identique pour les deux copolymères mais avec des temps d'équilibre différents. (30 minutes pour le P4VP quaternisé avec le C₈Br et de 100 minutes pour le P4VP quaternisé avec C₁₂Br)

Conclusion Générale

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux d'étude d'autres paramètres d'adsorption et d'étudié le comportement et la conformation des colorant anionique en solution aqueuse (acide et basique).

ملخص

الاعمال المنجزة في هذه الاطروحة تكمن في تجريب ثلاثة انواع من المبلمرات لازالة الصبغ الحامضي تيلون البرتقالي و التي تكون غالبا حاضرة في نفايات صناعة النسيج بتلمسان. نتائج هذه الدراسة اظهرت ان كمية امتصاص الصبغة تكون مرتفعة عندما تكون كتلة الجزيء صغيرة تعادل 30مغ بالنسبة للجزيء الضخم P4VP-C₈Br 16 في مدة زمنية قدرها 60 دقيقة. حركية الامتصاص من الترتيب الثاني و تنتمي الى النوع L . دراسة تأثير درجة الحرارة يشير الى ان رد الفعل هو ماص للحرارة مع حالة من الفوضى في تركيبة الوسط. اما بالنسبة لتاثير سلسلة الالكيل تكون نسبة الامتصاص مهمة في الجزيء الضخم P4VP-C₈Br بالنسبة للجزيء الضخم 75 % Br P4VP- C₁₂ كما ان نسبة امتصاص الصبغة تكون مرتفعة عندما تكون درجة الحرارة التريعية مرتفعة. اختتم هذا العمل بتطبيق مختلف البنونيت في تثبيت نفايات صناعة النسيج و اظهرت النتائج القيمة العملية لاستخدام الطين في مجال تنقية الملوثة بالاصباغ. **الكلمات المفتاحية** : التثبيت, بوليمير, الاصباغ الحمضية, الحركية, التوازن.

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de préparer et tester trois copolymères P4VP-C₈Br16 %, P4VP-C₈Br75 %, P4VP-C₁₂Br75 % en vue d'éliminer le colorant acide qui est l'orange de télon souvent rencontré dans les effluents de l'industrie textile de Tlemcen. L'étude de l'interaction du copolymère avec le colorant a été suivie par spectrophotométrie. La quantité adsorbée du colorant est plus importante pour les faibles quantités de copolymère P4VP-C₈Br avec un temps d'équilibre égal à 60 minutes. La cinétique d'adsorption est de l'ordre pseudo second ordre et l'isotherme est de type L. L'isotherme d'adsorption décrit le modèle de Langmuir. L'étude de l'effet de la température indique que la réaction est endothermique avec un désordre du milieu. L'adsorption est physisorption. La quantité adsorbée du colorant augmente avec le taux de quaternisation et aussi la longueur de la chaîne alkyl dans le copolymère. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des polymères dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

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

Abstract

The present work deals with adsorption of acidic coloring telon orange on polymers. The acidic coloring was chosen as model pollutant of textile industry effluents in Tlemcen. The study of the interaction copolymer with the dye was followed by spectrophotometry.

The adsorbed quantity of the dye is more significant for the low copolymer masses P4VP-C₈Br with a time of balance to 60 minute. The kinetics of adsorption is of the second order and the isotherm is of type L. The study of the effect of the temperature indicates that the reaction is endothermic with a disorder of the medium. The adsorbed quantity of the dye increases with the rate of quaternisation and the effect of the chains alkyl shows that the adsorbed quantity of the dye is significant for copolymer P4VP-C₈Br 75% that copolymer P4VP-C₁₂Br75%. Results evidenced clearly the interest to use clays in the depollution of coloring waste waters.

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

