

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

EN CHIMIE

Spécialité : Génie des Procédés

ETUDE DE LA MODELISATION DE L'ADSORPTION

DES OLIGOMERES DE L'ACIDE POLYACRYLIQUE

SUR LE DIOXYDE DE TITANE

Par

M^{me} SAADIA AOUADJ (Née NIATI)

Devant le jury composé de :

Mr. D.E. HADJ – BOUSSAAD	Professeur, U. de Blida	Président
Mr. Y. BADJAH – HADJ – AHMED	Professeur, U. S. T. H. B., Alger	Examineur
Mr. Z. KESSAÏSSIA	Professeur, U. S. T. H. B., Alger	Examineur
Mr. M. MOUZALI	Professeur, U. S. T. H. B., Alger	Examineur
Mr. S. MOULAY	Professeur, U. de Blida	Examineur
Mme O. MOHAMMEDI	Maître de Conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, 07Juillet 2007

Je dédie ce mémoire

à mon Cher Epoux

-- OMAR--

à mes Chers Enfants

-- ANAS et LAMIS --

RESUME

L'adsorption des oligomères de l'acide polyacrylique sur le dioxyde de titane (anatase) a été effectuée dans une solution saline et à pH 4. Nous avons étudié l'influence du degré de polymérisation et de la force ionique sur l'adsorption. Les résultats ont montré que les isothermes présentent une marche qui est plus marquée à une faible force ionique. Alors que les isothermes de l'acide polyacrylique sont de type de Langmuir. Nous avons également étudié l'influence des groupements terminaux des chaînes hydrocarbonées sur l'adsorption. On peut raisonnablement penser que les groupements méthyles augmentent l'hydrophobie de la chaîne carbonée qui se traduit par une faible adsorption des oligomères. La désorption des ions chlorures et la consommation des protons correspondent à un taux de recouvrement plus élevé de la surface par les unités monomère.

L'effet du traitement thermique du dioxyde de titane à 400 °C, est très marquant sur l'adsorption des oligomères, les isothermes ne présentent plus de marche. Ceci peut être attribué aux nouvelles caractéristiques de la surface du dioxyde de titane, qui a été modifiée après traitement.

Mots clés:

Adsorption; Acide Polyacrylique; Dioxyde de Titane; Oligomères Acryliques

ABSTRACT

The adsorption of oligomers of polyacrylic acid on titanium dioxide (anatase) was conducted in saline solution and pH 4. We have studied the influence of polymerisation degree and ionic strength on the adsorption. The results have shown that the isotherm presents a progress march which is more marked at a weak ionic strength. Although the isotherms of polyacrylic acid are Langmuir type. We also have studied the influence of terminal groups of hydrocarbon chains on the adsorption. Thus, the methyl groups increase the hydrophobicity of the carbon chains which explain the weak adsorption of oligomers. The desorption of chloride ions and the consumption of protons correspond to a higher extent covering of surface by the monomer unities.

The thermal treatment effect of dioxide of titane at 400 °C, is markable on adsorption of oligomers. The isotherms have no march in this case. These results are probably linked to new characteristics of rock area which has been modified by this treatment.

Keys words:

Adsorption; Polyacrylic Acid; Dioxide of Titane; Acrylic Oligomers

يتم الإمتصاص للأليقوميرات لحمض متعدد أكريليك على ثنائي التيتان في محلول ملحي و عند وسط حمضي يساوي 4
فمنا بدراسة تأثير درجة التماثر و القوة الأيونية غير أن حمض متعدد الاكريليك من النوع لونقومير و بثبوت درجة
الحرارة تم دراسته بتأثير المجموعات المنتهية بالسلسلة الهيدروكربونية على الإمتصاص .
كما يمكن تصور أن مجموعات المثيل تزيد في الهيدروفوبي للسلسلة الكربونية و الذي يعكس ضعف الامتصاص
للأيونات كلوريدات و إستهلاكها للبرتونات يوافق المقدار الأعلى للتغطية للمساحة من طرف وحدات المنومير
أكثر وضوح على الإمتصاص للأليقوميرات أما عند ثبوت 400 إن أثر المعالجة الحرارية لثنائي أكسيد التيتان عند
درجة الحرارة فليس لها أثر غير أنه يمكن الحصول على مميزات جديدة للمساحة المعدنية و ذلك بتغيرها بعد المعالجة

مفاتيح الكلمات

الإمتصاص حمض متعدد الاكريليك ثنائي أوكسيد التيتان أوليقومير الأكريليك

REMERCIEMENTS

Le mémoire de thèse présenté ici porte sur des travaux effectués au Laboratoire de Chimie-Physique Moléculaire et Macromoléculaire de la Faculté des Sciences de l'Université SAAD DAHLEB - Blida.

Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à mon directeur de thèse, Madame O. MOHAMMEDI; Maître de Conférences à l'Université SAAD DAHLEB - Blida, pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder et aussi pour son aide et ses conseils.

Je tiens à remercier vivement Monsieur D. E. Hadj - BOUSSAAD; Professeur à l'Université SAAD DAHLEB - Blida, qui me fait l'honneur d'être président de ce jury.

Je prie Messieurs Z. KESSAÏSSIA; Y. BADJAH - HADJ - AHMED et M.MOUZALI; Professeurs à l'USTHB - Alger, d'accepter l'expression de ma reconnaissance pour l'honneur qu'ils ont bien voulu me faire, en examinant ce travail.

Que Monsieur S. MOULAY; Professeur à l'Université SAAD DAHLEB - Blida, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour sa participation à ce jury.

Par sa culture scientifique et par son expérience de chercheur, Monsieur H. BALARD; Directeur de Recherches, C.N.R.S. de Mulhouse (France), a contribué à la réalisation de ce travail. Je le remercie chaleureusement pour son aide.

Monsieur le Professeur G. RIESS (Ecole de Chimie - Université Haute Alsace - Mulhouse) France, m'a reçue dans son laboratoire pour la réalisation de certaines manipulations; je l'en remercie vivement.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur A. FOISSY (Laboratoire des Colloïdes et Interfaces, Université de Franche - Comté, Besançon - France) de m'avoir accueillie dans son laboratoire et aussi pour sa collaboration. Des remerciements très chaleureux à tous les collègues pour le remarquable accueil scientifique et amical que j'ai reçu pendant mon séjour au laboratoire.

Je remercie tous ceux qui ont apporté leur concours matériel et intellectuel pour la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLE DES MATIERES	5
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	10
INTRODUCTION GENERALE	16
1. GENERALITES SUR L'ADSORPTION DES POLYMERES	20
1.1. Modélisation de l'adsorption des polymères	
201	
1.1.1. Introduction générale	20
1.1.2. Historique de la modélisation de l'adsorption des polymères	22
1.1.2 a . Modèle de Hovee	22
1.1.2 b. Approche de Fleer et Lyklema	25
1.1.2 b1. L'énergie d'adsorption des segments	25
1.1.2 b 2. La perte de l'entropie conformationnelle des chaînes	25
1.1.2 b 3. L'entropie du mélange solvant - segment	25
1.1.2 b 4. L'énergie d'interaction entre les segments de polymères et les molécules de solvant	26
1.1.3. Méthode de calcul en utilisant un réseau tridimensionnel	29
1.1.3 a. Description du réseau	30
1.1.3b. Définition des paramètres utilisés dans les calculs	30
1. 1.3c. Déroulement du calcul	31
1.2 . Généralités sur l'adsorption	38
1.2.1. Les isothermes d'adsorption	38
1.2. 2. Affinité polymère - Surface	39
1.2.1a. Contribution des forces électriques	40
1.2.2b. Contribution des forces d'attraction non électriques	40
1.2.2c. Contribution des facteurs entropiques et conformationnels	40
1.2.2d. Quantité maximale adsorbée	41

1.3. Influence des principaux paramètres sur l'adsorption	41
1.3.1. Influence de la charge de surface	41
1.3.2. Influence de la charge du polymère et de la force ionique	42
1.3.3. Influence du poids moléculaire	43
2. TECHNIQUES D'ANALYSE	45
2.1. Mesure de l'adsorption de l'acide polyacrylique de ses oligomères sur le dioxyde de titane	45
2.1.1. Excès de surface	45
2.1.2. Préparation des échantillons	47
2.1.3. Analyse du carbone organique dans les surnageants	47
2.2. Chromatographie Ionique	49
2.2.1. Principe	49
2.2.2. Appareillage	50
2.3. Méthodes Spectroscopiques	51
2.3.1. Spectroscopie IR	51
2.3.2. Spectroscopie RMN	52
2.3.2 a. RMN du proton	52
2.3.2b. RMN du carbone 13	52
2.4. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	52
3. MATERIAUX D'ETUDE	53
3.1. L'adsorbant	54
3.1.1. Généralités	54
3.1.2. Modes de préparation du dioxyde de titane	55
3.1.3. Structure cristalline du TiO ₂	56
3. 1.4. L'interface liquide/TiO ₂	56
3. 1.5. Caractéristiques du TiO ₂ utilisé	58

3. 2. Les adsorbats	60
3.2.1. Les oligomères acryliques	60
3. 2.1a. Introduction	61
3.2.1b. Synthèse	63
3.2.1c. Purification	69
3.2.1d. Caractérisation	72
3.2.1e. Détermination des masses moléculaires des oligomères	75
3.2.2. L'acide polyacrylique	76
3. 2.2a. Recristallisation et purification	76
4. RESULTATS ET DISCUSSION	77
4.1. Effet du traitement du dioxyde de titane sur l'adsorption des oligomères acryliques	78
4.1.1. Traitement du dioxyde de titane	78
4.1.1a. Lavage du dioxyde de titane	78
4.1.1b. Traitement thermique du dioxyde de titane	78
4.1.2. Isothermes d'adsorption	79
4.1.2a. Effet du lavage	79
4.1.2b. Effet du traitement thermique	81
4.2. Adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane	88
4.2.1. Effet du pH	88
4.2.2. Effet du degré de polymérisation	96
4.2.3. Effet des groupements terminaux	98
4.2.4. Effet de la force ionique	103
4.2.5. Effet de la température	108
4.3. Echange d'ions liés à l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane	114
4.3.1. Echange de protons	114
4.3.1a. Approche théorique	114
4.3.1b. Résultats expérimentaux	115
4.3.2. Consommation des protons	125
4.3.3. Effet du traitement thermique du dioxyde de titane sur la consommation des protons	127
4.3.4. Déplacement des ions chlorures	130
4.3.5. Effet du traitement thermique du dioxyde de titane sur le déplacement des ions chlorures	134

5. DISCUSSION GENERALE	140
CONCLUSION	145
APPENDICES	147
A. Liste des abréviations et symboles	148
B. Isotherme d'adsorption de Langmuir	153
C. Détails expérimentaux	155
D. Méthode de Volhard	168
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	170

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1	Schéma illustrant l'adsorption d'un polymère et d'oligomères à la surface d'un solide.	2
Figure 2	Représentation schématique d'une macromolécule adsorbée.	5
Figure 3	Illustration schématique du réseau avec une solution à proximité de la surface.	15
Figure 4	Calcul du taux d'adsorption d'un polyacide (Papenhuijzen 60) Concentration du polymère en solution: 40 ppm (en pointillés), 100 ppm (en trait plein) $\tau = -1$, $\alpha = 1$, figures a et b: $C_s = 0,01$ M; figures c et d : $C_s = 1$ M.	21
Figure 5	Représentation de l'interprétation de l'excès de surface.	30
Figure 6	Schéma de l'analyseur de carbone organique.	33
Figure 7	Image du cristal du dioxyde de titane TiO_2 anatase (96). Microscope électronique à balayage (grossissement x15)	39
Figure 8	Structure cristalline du TiO_2 anatase.	41
Figure 9	Représentation schématique de l'interface solution/oxyde.	41
Figure 10	Spectre IR de l'ester-précurseur P3MM.	52
Figure 11	Spectre IR de l'ester-oligomère du pentamère 5HH.	56
Figure 12	Spectre IR du trimère 3MM.	58
Figure 13	Spectre RMN du proton du trimère 3MM.	58
Figure 14	Spectre RMN ^{13}C du trimère 3MM.	59

Figure 15	Adsorption du 2HH sur le TiO ₂ lavé et non lavé à pH4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	65
Figure 16	Adsorption du 2MM sur le TiO ₂ lavé et non lavé à pH4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	66
Figure 17	Isothermes d'adsorption du 4HH sur TiO ₂ calciné et non calciné à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	67
Figure 18	Isothermes d'adsorption du 5HH sur TiO ₂ calciné et non calciné à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	68
Figure 19	L'analyse de la calcination du dioxyde de titane de type anatase par microscopie électronique à transmission.	70
Figure 20	Spectre IR du TiO ₂ séché à différentes températures: a: 25°C; b: 100°C; c: 150°C; d: 200°C; e: 300°C; f: 600°C.	71
Figure 21	La variation de la quantité d'eau contenue dans TiO ₂ en fonction de la température de séchage.	72
Figure 22	Représentation schématique de la déshydratation de la surface de TiO ₂ à 400°C.	72
Figure 23	L'évolution de la cristallinité du TiO ₂ par RX en fonction de la température de calcination (a) : 450 °C ; (b) : 650 °C et (c) : 800 °C (A = Anatase, R = Rutile).	73
Figure 24	Variation du taux d'adsorption du 2MM sur TiO ₂ en fonction du pH dans NaCl 10 ⁻¹ et 10 ⁻³ M.	75
Figure 25	Variation du taux d'adsorption du 2HH sur TiO ₂ en fonction du pH dans NaCl 10 ⁻¹ et 10 ⁻³ M.	75
Figure 26	Variation du taux d'adsorption (3HH/TiO ₂) avec le pH dans NaCl 10 ⁻¹ et 10 ⁻³ M.	76
Figure A	Représentation schématique de l'évolution des charges de notre système TiO ₂ /P ₁ AH (oligomère)	77

Figure 27	Variation de l'adsorption au plateau du système (PAHTiO ₂) avec le pH dans NaCl 10 ⁻¹ et 10 ⁻³ M.	79
Figure 28	Spectres IR de : (a) TiO ₂ ; (b) PAH à pH 3; (c) TiO ₂ /PAH à pH 3; (d) PAA à pH 9,5 et (e) TiO ₂ /PAH à pH 9,5.	80
Figure 29	Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH et 4HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻¹ M.	82
Figure 30	Isotherme d'adsorption du (PAH/TiO ₂) à pH 4 dans NaCl 10 ⁻¹ M.	84
Figure 31	Isothermes d'adsorption des oligomères 2MM et 2HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻¹ M.	85
Figure 32	Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻¹ M.	85
Figure 33	Conformations possibles d'une unité monomère acrylique à la surface du solide.	88
Figure 34	Projection d'une UM acide acrylique à la surface du solide, selon qu'elle est adsorbée parallèlement (A) et perpendiculairement (B).	88
Figure 35	Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH et 4HH sur TiO ₂ à pH4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	90
Figure 36	Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	91
Figure 37	Isothermes d'adsorption du (PAA/TiO ₂) à deux forces ioniques en NaCl et à pH 4.	92
Figure 38	Isothermes d'adsorption (3HH/TiO ₂) - Effet de la température, à une force ionique en NaCl 10 ⁻¹ M et à pH 4.	95

Figure 39	Isothermes d'adsorption (PAH/TiO ₂) - Effet de la température, à une force ionique en NaCl 10 ⁻¹ M et à pH 4.	96
Figure 40	Comparaison du degré de dissociation entre un segment libre en solution et un segment dans la couche d'adsorption pour trois charges de surface.	100
Figure 41	Consommation des protons en fonction de la concentration initiale et isotherme d'adsorption du 3MM sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	112
Figure 42	Consommation des protons en fonction du nombre d'unités monomères du 3MM adsorbés sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	113
Figure 43	Consommation des protons en fonction de la concentration initiale et isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO ₂ calciné à pH4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	114
Figure 44	Déplacement des ions Cl ⁻ en fonction de la concentration à l'équilibre et isotherme d'adsorption du 3HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	116
Figure 45	Déplacement des ions Cl ⁻ en fonction de la concentration à l'équilibre et isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	117
Figure 46	Déplacement des ions Cl ⁻ en fonction du nombre d'unités monomère du 3HH adsorbés sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M	118
Figure 47	Déplacement des ions Cl ⁻ en fonction du nombre d'unités monomère du 4HH adsorbés sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	118
Figure 48	Déplacement des ions chlorures de la surface par adsorption de l'acide polyacrylique sur TiO ₂ à pH 4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	119
Figure 49	Déplacement des ions Cl ⁻ en fonction de la concentration à l'équilibre et isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO ₂ calciné à pH4 dans NaCl 10 ⁻³ M.	120

Figure 50	Déplacement des ions Cl^- en fonction de la concentration à l'équilibre et isotherme d'adsorption du 5HH sur TiO_2 calciné à pH 4 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.	121
Figure 51	Schéma de l'interface en présence de polyélectrolyte. Région des trains (I) et des boucles et queues d'adsorption (II).	123
Tableau 1	Classification des isothermes d'adsorption d'après Gilles et Coll.(60).	24
Tableau 2	Caractéristiques de la chromatographie ionique.	36
Tableau 3	Fiche technique du TiO_2 (anatase) P25.	44
Tableau 4	Températures de distillation des esters-précurseurs.	51
Tableau 5	Bandes d'absorption IR caractéristiques des esters-précurseurs.	52
Tableau 6	Les solvants de recristallisation et les points de fusion des dimères et trimères.	54
Tableau 7	Températures de passage des esters-oligomères.	55
Tableau 8	Bandes d'absorption IR caractéristiques des esters-oligomères.	55
Tableau 9	Déplacements chimiques et bandes d'absorption IR caractéristiques des oligomères acides.	57
Tableau 10	Masses moléculaires théoriques et expérimentales des oligomères acryliques.	60
Tableau 11	Variation du pH par adsorption du 2HH sur TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.	102
Tableau 12	Variation du pH par adsorption du 2HH sur TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.	102
Tableau 13	Variation du pH par adsorption du PAA sur TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.	103

Tableau 14	Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH , après adsorption du 2HH sur TiO_2 dans $NaCl 10^{-3} M$.	104
Tableau 15	Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH , après adsorption du 2MM sur TiO_2 dans $NaCl 10^{-3} M$.	105
Tableau 16	Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH , après adsorption du PAA sur TiO_2 dans $NaCl 10^{-3} M$.	107

INTRODUCTION

Le grand nombre d'applications industrielles et biologiques de l'adsorption des polyélectrolytes est responsable de l'intérêt croissant porté à ce sujet. Parmi les facteurs qui contribuent au développement de ce secteur, on peut citer les contraintes économiques qui conduisent à une recherche sur l'utilisation plus efficace des charges, la récupération des produits dans les effluents et dans les eaux de mer, le développement des technologies qui utilisent des suspensions: papeterie, peinture.

La progression des recherches dans le domaine biochimique et médical faisant intervenir des processus interfaciaux très complexes dont la description est fortement inspirée par les études sur les dispersions minérales (1-10)

Dans le domaine de l'environnement, des études (11-13) ont montré le rôle des polyélectrolytes dans la purification des eaux usées par floculation des cellules bactériennes.

Tous les travaux publiés (14-17) sur la récupération assistée du pétrole s'accordent pour conclure que l'efficacité de cette méthode peut être accrue en ayant recours à l'usage de solutions aqueuses de polymères. Ces solutions sont destinées à améliorer le déplacement de l'huile de la roche réservoir en diminuant la différence de viscosité entre l'huile et l'eau.

Ainsi le balayage d'un gisement par l'addition de polymère permet de récupérer environ 30% de l'huile résiduelle. Toutefois l'utilisation de ces produits présente deux inconvénients majeurs:

- Le premier est lié à leur adsorption sur la roche réservoir et celle-ci est à l'origine d'une consommation importante qui obère la rentabilité économique du procédé .
- Le deuxième est lié aux réactions de dégradation par voie chimique ou thermique, qui en abaissant la masse moléculaire diminue leurs propriétés épaississantes et donc leur efficacité.

D'une façon générale, cette dégradation n'a été mise en évidence que par l'évolution de la viscosité (18,19) . Le mécanisme de ces dégradations d'un point de vue chimique est par contre assez mal connu.

La compréhension et par voie de conséquence la minimisation de ces deux phénomènes majeurs ne peuvent qu'augmenter la rentabilité économique du procédé de récupération assistée du pétrole piégé dans la roche - mère.

Pour résoudre ce problème, le recours à la modélisation de l'adsorption par des molécules que sont les oligomères (20, 21) répondant à la formule générale ci-dessous, devrait permettre de mieux comprendre le phénomène d'adsorption.



M : unité monomère

n : nombre de motifs de l'unité monomère

R_1, R_2 : les extrémités de la chaîne carbonée, qui ne sont pas nécessairement identiques .

Ce sont des produits que l'on peut considérer comme homologues de la chaîne macromoléculaire. Cette homologie n'est pas toutefois stricte comme dans le cas des macromolécules car l'oligomère ne permet pas de prendre en compte les fonctions anormales contenues dans la chaîne et résultant de réactions secondaires survenant lors de la polymérisation. De plus les extrémités de chaîne peuvent influencer notablement sur la réactivité des unités monomère.

Dans le phénomène de l'adsorption, la compréhension des processus thermodynamiques intervenants entre la surface de la roche et les unités monomère au contact : est fondamental. Leur nombre relativement faible ou égal à la totalité des unités monomères de toute une macromolécule, rend difficile l'interprétation des résultats découlants de l'étude d'adsorption d'un polymère pour lequel coexistent des trains (unités monomère) au contact, des boucles et des queues (unités monomère) dans le rouleau environnant comme le schématise la figure 1.

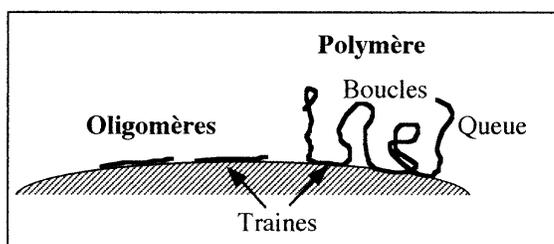


Figure 1: Schéma illustrant l'adsorption d'un polymère et d'oligomères à la surface d'un solide.

Pour les polymères, nous avons des boucles, des queues et des trains, mais difficilement contrôlables. De plus, la conformation de la chaîne joue un rôle important, ainsi que les interactions électrostatiques à longue distance.

Au contraire, pour les oligomères, il ne se forme que des trains, et le contrôle de la conformation de la chaîne est possible, ainsi que celui de la nature des extrémités de chaîne.

Plusieurs travaux (22-29) se sont intéressés à l'adsorption des polymères de type acrylique sur une variété d'oxydes minéraux. Par contre, l'utilisation des oligomères acryliques dans le processus d'adsorption sur les surfaces minérales n'a fait l'objet que de quelques études n'ayant que peu de portée du point de la compréhension de leur mode d'action (30).

Le but de ce travail est donc d'arriver à une meilleure connaissance de l'adsorption de ces molécules, en ayant recours à la fois, à un solide modèle tel que le dioxyde de titane et à des molécules modèle de l'acide polyacrylique : les oligomères

Objectifs de cette étude

Il s'agit de mettre en place les moyens expérimentaux d'une analyse de l'interface solution/solide en présence d'un électrolyte simple. Deux buts ont été recherchés:

- Obtenir des informations sur le mécanisme d'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane et de proposer un modèle.
- Etablir le rôle des paramètres du milieu en tant que régisseurs de la quantité de polymère ou d'oligomère adsorbée.

Dans le cadre de ce travail, nous avons retenu les paramètres d'étude suivants:

- Influence de la concentration du polymère ou de l'oligomère (degré de polymérisation)
- Influence des groupements terminaux de la chaîne carbonée
- Influence du pH
- Influence de la force ionique
- Influence de la température

L'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane et des ions associés a été examinée en ayant recours aux techniques d'étude suivantes:

- Dosage du carbone dans le surageant
- Dosage des chlorures dans le surageant
- pH-métrie

Choix du système

L'étude réalisée porte sur l'adsorption, à la surface du dioxyde de titane des molécules de base acrylique semblables à celles utilisées dans les champs d'exploitation pétrolières.

Nous avons choisi le dioxyde de titane (anatase) comme adsorbant, pour son utilisation dans plusieurs domaines industriels (peinture, papeterie etc...). C'est un produit non soluble et stable thermiquement. Ses fonctions ionisables, adoptant des charges positives aux pH inférieurs à 6,3 (point de charge nulle du dioxyde de titane) (31) et des charges négatives au-delà, en font un modèle pour étudier l'influence de la charge de surface sur l'adsorption.

L'étude de l'adsorption des oligomères acryliques et de leur polymère sur le dioxyde de titane se fera en présence du sel (NaCl) pour se rapprocher des conditions de récupération sur le champ pétrolier.

Sommaire de l'étude

Les grandes lignes de ce mémoire se présentent comme suit:

Le premier chapitre rappelle quelques approches liées à l'adsorption des polymères. Nous ferons une analyse des principaux paramètres expérimentaux influençant l'adsorption.

Le second chapitre fera l'objet d'une description des techniques expérimentales utilisées. Dans le troisième chapitre, nous décrirons le solide utilisé: le dioxyde de titane ainsi que la synthèse, la purification et la caractérisation des oligomères acryliques retenus comme molécules modèle qui sera suivi par une description de l'acide polyacrylique utilisé dans cette étude.

Nous exposerons dans le quatrième chapitre les résultats de l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane que nous discuterons et proposerons un modèle d'adsorption. Nous inclurons dans ce chapitre les résultats relatifs à l'effet du traitement thermique du dioxyde de titane, ainsi que les réactions d'échange d'ions liées à l'adsorption.

Enfin, le dernier chapitre fera l'objet d'une discussion générale suivie d'une conclusion.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR L'ADSORPTION DES POLYMERES

1.1. Modélisation de l'adsorption des polymères

Au cours de ces dernières années la modélisation de l'adsorption des polymères dans l'interface liquide/solide a connu un développement considérable. Nous nous proposons de rappeler les principaux travaux effectués à ce sujet.

1.1.1. Introduction générale

D'une façon générale la conformation d'une chaîne macromoléculaire adsorbée est décrite par la figure (1.1). Un certain nombre de monomères de la chaîne sont attachés directement à la surface. Ces points d'ancrage forment les trains d'adsorption, entre lesquels les motifs peuvent former des boucles et des queues qui peuvent s'étendre plus ou moins dans la solution dans certains cas, il est possible de déterminer le profil de la densité des segments par diffusion des neutrons (32,33).

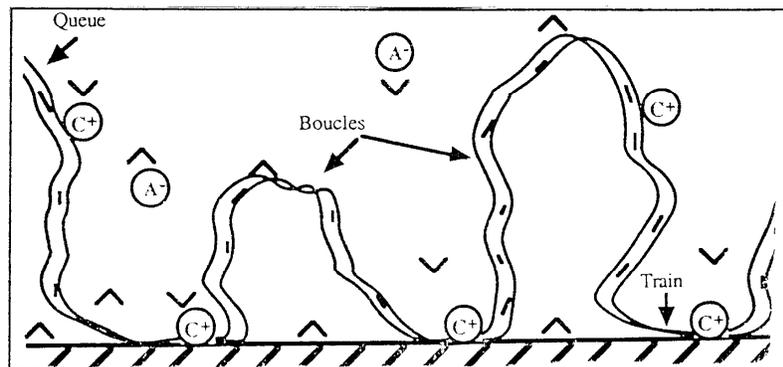


Figure 1.1 : Représentation schématique d'une macromolécule adsorbée

- ⊕ : Cation co-adsorbé avec le segment du polymère.
(cas d'une surface chargée négativement)
- ⊖ : Anion de la solution
- ∧ : Molécule d'eau

Toutefois dans le processus d'adsorption, plusieurs transitions conformationnelles contribuent d'une façon significative à l'énergie libre de la réaction:

- L'énergie libre due aux changements configurationnels de la chaîne macromoléculaire entre sa conformation en solution et celle à l'état adsorbé.
- Les interactions des segments adsorbés entre eux et avec les molécules de solvant dans la couche d'adsorption.
- Les forces de solvation de ces segments, de la surface et des contre-ions coadsorbés.
- Les interactions entre les boucles dans la solution et le solvant.

Tous ces mécanismes sont en fait le résultat de quatre types d'interactions:

- Van Der Waals qui sont souvent attractives pour les particules de même nature.
- Electrostatiques qui sont attractives pour les charges de signes opposés et répulsives dans le cas contraire.
- Chimiques telle que la liaison hydrogène.
- Osmotiques et entropiques qui peuvent être attractives ou répulsives.

Dans l'étude du mécanisme d'adsorption d'un polymère chargé sur un adsorbant lui-même chargé, il est important de pouvoir maîtriser, ou de pouvoir mesurer, la densité de charge ou le profil du potentiel électrique autour des deux entités.

Ainsi Frish (34) a analysé la part électrique de l'interaction entre une surface et un polymère chargé. Pour ce faire, il a ajouté la force ionique et le pH aux paramètres usuels étudiés lors de l'adsorption des molécules non chargées:

- La masse moléculaire
- La solubilité et la flexibilité des molécules
- La concentration du polymère

Le pH et la force ionique ont une influence sur la distribution du potentiel électrique à la fois autour de la particule adsorbante et du polymère.

Parmi les travaux (35-38) les plus fondamentaux sur l'interaction de polyélectrolytes avec des supports chargés, on peut remarquer les nombreuses études sur l'adsorption de protéines naturelles sur des substrats tels que AgI et des polystyrènes sulfonés.

Un grand intérêt de ces systèmes est qu'on peut contrôler indépendamment la charge du polymère et celle du solide. Dans ces travaux, on a mis en évidence le rôle primordial des ions de la solution dans le processus d'adsorption.

D'autres travaux (39) ont mis en évidence la semi-réversibilité de l'adsorption de polyméthacrylates et de polyacrylates sur le sulfate de baryum. Ils ont aussi montré en utilisant la R.P.E., le changement de conformation du polymère avec le degré de recouvrement de la surface. Dans cette étude cependant, la charge de l'adsorbant n'a été ni contrôlée ni mesurée.

Enfin, une étude par spectroscopie infrarouge et calorimétrie (40) a permis de mesurer l'évolution au cours du recouvrement de la silice, la fraction des molécules adsorbées du polyvinylpyrrolidone, qui est directement fixée à la surface.

Le polymère adsorbé peut en effet présenter un certain nombre de segments en contact direct avec la surface (appelés trains). Le reste de ces segments se trouvant souvent sous la forme de boucles ou de queues qui forment des protubérances dans la solution (figure 1.1).

Ce mécanisme dépend entre autre des différents paramètres qui affectent la charge de surface et celle du polymère (pH, force ionique, nature des ions dans la solution et concentration du polymère) (41- 48).

A la lumière de ces phénomènes, plusieurs approches théoriques ont été proposées dans la littérature pour décrire la réaction d'adsorption.

1.1.2. Historique de la modélisation de l'adsorption des polymères

1.1.2a. Modèle de Hoeve

En 1965, Hoeve (49) fut parmi les premiers à développer une analyse statistique pour l'adsorption des polymères neutres.

L'idée était de calculer la fonction q qui représente le rapport entre la fonction de partition d'une molécule adsorbée et la fonction de partition d'une molécule en solution.

Ensuite, l'auteur a généralisé le calcul pour un système contenant n_a molécules adsorbées et n_l molécules libres. Il a exprimé la fonction de partition globale Q en fonction de la variation d'énergie libre de mélange ΔG_m associée à l'augmentation de la concentration du polymère dans la couche d'adsorption par rapport à la solution.

L'équation de Hovee est sous la forme:

$$Q = \sum_{n_a, P} \beta(n_a, P) \exp \left[\frac{-\Delta G_m(n_a, P)}{K_B T} \right] \quad (1.1)$$

où,

P est la fraction moyenne de segments liés à la surface

Le facteur $\beta(n_a, P)$ dépend de P et q . Il n'est donc pas purement entropique car q est fonction de l'énergie d'adsorption.

K_B : constante de Boltzmann

T : température absolue

ΔG_m : énergie libre du mélange

Enfin en maximisant la fonction Q par rapport à n_a et p , Hovee aboutit à une relation de type:

$$\theta = \phi_s \exp \left[\frac{-\Delta G_m}{K_B T} \right] \quad (1.2)$$

où,

θ est le nombre de segments adsorbés par site de surface.

ϕ_s est la fraction volumique du polymère dans le coeur de la solution.

Plus tard, Hesselink (50) a étendu cette étude pour les polyélectrolytes. Il a incorporé un terme tenant compte des effets électrostatiques dans la fonction de partition de Hovee. Il aboutit donc à une expression plus générale exprimant l'isotherme d'adsorption, soit:

$$\theta = \phi_s \exp \left[r (\gamma + \ln(1 - \phi_0)) + 2 \chi_F \phi_0 - \frac{\tau \alpha \kappa \sigma}{2 C e} - \sigma (3 \sigma - 2 \sigma_0) \right] \quad (1.3)$$

où,

r : le nombre de segments de la chaîne polymérique

κ : l'inverse de l'épaisseur de la double couche électrique

σ : la densité de charge de surface après adsorption

σ_0 : la densité de charge de surface avant adsorption

C : concentration molaire

e : charge élémentaire

Dans cette équation d'adsorption d'un polyélectrolyte, apparaissent les contributions ioniques et non ioniques à la réaction.

Le terme γ représente l'affinité non électrostatique entre la surface et le soluté, χ_F est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et les derniers termes expriment les interactions électrostatiques ayant lieu c.à.d., la densité de charge globale dans la couche d'adsorption. Celle-ci est la combinaison de la charge et celle des segments de polymère en trains. Parmi les résultats découlants de cette théorie, on trouve:

- Des isothermes d'adsorption de type haute affinité où l'effet de la force ionique est très faible.
- Une variation linéaire de θ en fonction de \sqrt{I} dont la pente diminue lorsque l'affinité non électrostatique de la surface pour le polymère augmente.

Enfin notons que, Hesselink trouve une large épaisseur de couche adsorbée de l'ordre de 10 μ m. Ceci paraît irréaliste et peut résulter des approximations faites sur la distribution des fractions volumiques estimées pour calculer la variation de potentiel en fonction de la distance à la surface.

Les valeurs considérées de ϕ sont:

* La fraction volumique des segments adsorbés en train

$$\phi = \frac{p r n_a v_0}{A t} \quad \text{pour } 0 \leq x \leq t \quad (1.4)$$

* La fraction volumique des segments en boucle

$$\phi = \frac{(1-p) r n_a v_0}{A t} \quad \text{pour } t \leq x \leq t + b \quad (1.5)$$

* La fraction volumique des segments dans le coeur de la solution

$$\phi = 0 \quad \text{pour } x > t + b \quad (1.6)$$

où,

x : la distance à la surface

v_0 : le volume d'un segment

t : l'épaisseur de la couche du polymère en trains

b : l'épaisseur de la couche du polymère en boucles

A : l'aire spécifique de la surface

1.1.2b. Approche de Fler et Lyklema

Entre temps, Fler et Lyklema (51) ont analysé les différentes contributions à l'énergie libre d'adsorption dans le cas des polymères neutres. Nous résumons ce travail, car il aide à la compréhension du phénomène.

1.1.2 b1. L'énergie d'adsorption des segments: ΔU_{ad}

L'adsorption des macromolécules n'est pas possible que si l'énergie de cette réaction est suffisamment négative par rapport à celle de l'adsorption des molécules du solvant.

$$\Delta U_{ad} = - p r \chi_s K_B T \quad (1.7)$$

Avec

χ_s : le paramètre de l'énergie d'adsorption, il joue le même rôle dans l'interaction surface / segment que le paramètre de Flory-Huggins dans l'interaction solvant / polymère.

r : le nombre de segments de la chaîne.

P : la fraction des segments en contact avec la surface après adsorption.

k_B : constante de Boltzmann.

T : température absolue.

1.1.2b2. La perte de l'entropie conformationnelle des chaînes: ΔS_{conf}

Cette perte d'entropie est liée à la différence des états conformationnels possibles de la macromolécule entre son état initial (en solution) et son état final (dans la couche d'adsorption).

$$\Delta S_{conf} = K_B (p r - 1) \ln (1 - \lambda) \quad (1.8)$$

où,

λ définit la perte de degrés de liberté d'une liaison après adsorption.

1.1.2b3. L'entropie du mélange solvant segment: ΔS_{mel}

Elle exprime la variation d'entropie liée à la séparation d'une solution homogène en deux parties: une partie enrichie en polymère près de la surface du solide et une partie enrichie en solvant dans le coeur de la solution. C'est une grandeur qui s'oppose à l'adsorption.

En appliquant la théorie de Flory-Huggins (56) pour l'échange d'une chaîne de polymère et (\mathbf{pr}) molécules de solvant entre la surface et la solution, on peut écrire:

$$\Delta S_{\text{mel}} = -K_B \ln \frac{\phi_2^a}{\phi_2^s} + p r K_B \ln \frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} \quad (1.9)$$

où,

ϕ_1^a et ϕ_2^a sont respectivement les fractions volumiques de solvant et du polymère dans la couche adsorbée.

ϕ_1^s et ϕ_2^s sont respectivement les fractions volumiques du solvant et du polymère dans le coeur de la solution.

1.1.2b4. L'énergie d'interaction entre les segments de polymère et les molécules du solvant: ΔU_{int}

Le transfert d'un segment de polymère de la solution à la surface et celui d'une molécule de solvant dans le chemin inverse peut s'écrire sous la forme:

$$\Delta U_{\text{int}} = r \chi_F K_B T (\phi_1^a - \phi_1^s) - r \chi_F K_B T (\phi_2^a - \phi_2^s)$$

$$\text{or : } (\phi_2^a - \phi_2^s) = (1 - \phi_1^a) - (1 - \phi_1^s) = (\phi_1^s - \phi_1^a)$$

$$\text{donc : } \Delta U_{\text{int}} = 2 r \chi_F K_B T (\phi_1^s - \phi_1^a) \quad (1.10)$$

χ_F : le paramètre de Flory-Huggins qui exprime les interactions mutuelles entre les segments du polymère et les molécules du solvant.

Les équations (1.7, 1.8, 1.9 et 1.10) conduisent aux cas limites suivants:

1. Isotherme de Langmuir

- Cas des monomères.

En effet, dans ce cas $\mathbf{p = r = 1}$, la conformation du monomère est la même dans la solution et dans la couche d'adsorption.

De ce fait l'équation (1.8) se résume à : $\Delta S_{\text{conf}} = 0$

Pour des interactions (monomère - monomère) et (monomère - solvant) identiques, c'est à dire $\chi_F = 0$, l'équation (1-10) devient : $\Delta U_{\text{int}} = 0$

En minimisant l'énergie libre du système tel que $\Delta U - T\Delta S = 0$, les équations (1.7 et 1.9) conduisent à :

$$-K_B T \chi_s + K_B T \ln \frac{\phi_2^a}{\phi_2^s} - K_B T \ln \frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} = 0$$

$$\text{soit } \phi_2^a = \phi_2^s \left[\frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} \exp(\chi_s) \right] \quad (1.11)$$

2. Isotherme de Henry

- Cas des solutions diluées de polymères c'est -à- dire ϕ_2^a et ϕ_2^s faibles.

$\rightarrow \Delta U_{\text{int}}$ tend vers zéro donc négligeable

$$\rightarrow \Delta S_{\text{conf}} = p r K_B \ln(1 - \lambda) \quad (1.12)$$

car $pr \ll 1$ (une chaîne macromoléculaire)

En combinant ces équations on obtient :

$$\ln \frac{\phi_2^a}{\phi_2^s} = pr \left(\chi_s + \ln(1 - \lambda) + \ln \frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} \right)$$

$$\text{soit } \phi_2^a = \phi_2^s \exp [pr(\chi_s - A')]$$

$$\text{avec } A' = - \ln \frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} (1 - \lambda) \quad (1.13)$$

Etant donné qu'on est en solution diluée:

$$\frac{\phi_1^a}{\phi_1^s} \approx 1$$

Donc on peut remplacer A' par $A = -\ln(1-\lambda)$ qui devient une valeur purement entropique et on obtient :

$$\phi_2^a = \phi_2^s \exp [p r (\chi_s - A)] \quad (1.14)$$

L'expression (1.14) montre que l'adsorption de polymère n'a lieu que si χ_s excède la valeur de A . On considère cette dernière comme une valeur critique de χ_s .

Si le polymère est chargé, il faut ajouter aux contributions précédentes l'effet des interactions électrostatiques.

La charge de surface modifie les interactions entre les trains de polymère et les sites d'adsorption.

La charge de la molécule entraîne des répulsions supplémentaires entre les segments qui modifient la conformation d'équilibre de la molécule aussi bien dans la solution qu'à la surface.

Ces facteurs doivent en principe rendre compte de l'influence sur l'adsorption des paramètres expérimentaux, tels que le pH et les pK d'ionisation (effets sur le degré de charge), la concentration de l'électrolyte (effet d'écrantage).

Dans la démarche précédente, ces interactions sont prises en compte en ajoutant pour chaque segment un potentiel électrique u_{el} de la forme :

$$U_{el} = v \alpha e \Psi \quad (1.15)$$

où,

v : le nombre de charge

α : le degré d'ionisation moyen du polymère

Ψ : le potentiel électrique

e : la charge élémentaire.

Comme nous l'avions dit, nous avons présenté le travail de Fleer et Lyklema seulement pour illustrer les paramètres caractéristiques de l'adsorption.

Nous allons voir maintenant une autre famille de modèles qui ont aboutit à une représentation réaliste de l'adsorption des polyélectrolytes.

1.1.3. Méthode de calcul en utilisant un réseau tridimensionnel

Roe (53) est le premier à introduire ce modèle pour l'adsorption des polymères neutres. Il calcule le profil de concentration le plus probable des segments de polymère entre la surface et le cœur de la solution.

Depuis, Scheutjens et Fleer (54-56) incluent la conformation des chaînes de polymère ce qui accroît les complications numériques surtout lorsqu'on tient compte des termes électrostatiques. Ces auteurs évaluent la contribution respective des boucles et des queues d'adsorption dans le profil de concentration.

Un peu plus tard, Van Der Schee (57) adopte un modèle de réseau qui dérive de la théorie de Roe. L'esprit du modèle est encore de déterminer la contribution des interactions électriques à la variation d'enthalpie libre associée à la formation de la couche d'adsorption et de l'introduire dans la fonction de partition pour les polymères neutres.

La recherche du maximum de cette fonction pour toutes les conformations de chaînes possibles permet ensuite de déterminer la distribution des trains, des boucles et des queues d'adsorption.

De leur côté Evers et Coll. (58) déterminent la variation du degré d'ionisation des segments et de la permittivité diélectrique avec la distance à la surface.

Enfin, Böhmer et Coll. (59) ont étendu ce modèle pour l'adsorption d'un polyélectrolyte en prenant compte des interactions et du volume exclu de tous les composés du système : segments de polymère, molécules de solvant et ions de la solution.

1.1.3a. Description du réseau (figure 1.2)

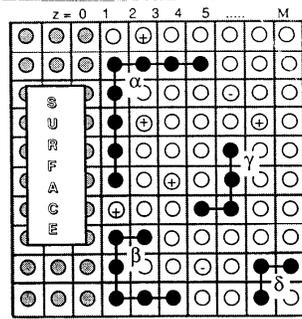


Figure 1.2 : Illustration schématique du réseau avec une solution à proximité de la surface.

Sur la figure 1.2 sont représentés par des disques noirs les segments de 4 chaînes de polymère α , β , λ et γ (les conformations α et β sont adsorbées). Les ions et les molécules de solvant sont matérialisés par des cercles. Le réseau est constitué de M couches parallèles. Les couches numérotées de $Z = 0$ (la surface) à $Z = M$ (la solution). Chaque couche (colonne) contient L sites. Un site du réseau a Z sites voisins qui se divisent en deux familles.

- λ_0 pour les sites dans la même couche
- λ_1 pour les sites des couches adjacentes

1.3.3b. Définition des paramètres utilisés dans les calculs

Dans ces modèles, la quantité de polymère adsorbée θ_{ex} est exprimée en nombre d'équivalent monocouche ou en segment par site de surface. Elle est déterminée par l'intermédiaire d'un jeu de paramètres dont les uns sont fixes et les autres sont ajustables.

- Paramètres fixes

Ce sont des paramètres liés aux dimensions du réseau.

- * d : épaisseur d'une cellule du réseau (= 0,6 nm)
- * a : la surface d'une cellule ($= 9\sqrt{\frac{2}{8}} \cdot d^2 = 0,573 \text{ nm}^2$)
- * γ : l'épaisseur de la couche de Stern (= 0,25 nm)
- * v : La valence (= 0 pour un polymère neutre et = 1 pour un polyélectrolyte dont la charge par groupement fonctionnel est égal à +1 s'il est cationique et à -1 s'il est anionique).

- Paramètres variables

Ce sont des paramètres relatifs aux dimensions du polymère, de la surface et à l'affinité de l'un par rapport à l'autre.

* Φ_i : la fraction volumique des segments

$$\Phi_i = 1000 \cdot C_i \cdot N_A \cdot a \cdot d \quad (1.16)$$

où,

C_i : concentration de l'espèce i en mole/l

et N_A : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$

* r : le nombre de segments du polymère

* α : le degré d'ionisation du polymère

* σ_0 : charge de surface (prend une valeur nulle si la surface est neutre, et prend une valeur constante positive ou négative selon les cas).

* χ_F : paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins (= 0,5 pour un bon solvant et = 1 lorsqu'il y a séparation de phase).

* χ_S : le paramètre de l'énergie d'adsorption (= 0,5 aux faibles adsorptions et = 4 aux fortes adsorptions).

1.3.3c. Déroulement du calcul

Chaque conformation peut avoir une énergie différente selon la distribution des segments de la chaîne dans l'espace.

- Cas des monomères

Le réseau est représenté de la même façon que sur la figure 1.2 mais au lieu d'avoir des chaînons segments (●---●---●), on aura un seul segment (●).

Pour un constituant i appartenant à un site de la couche z, on définit la fraction de contact

$\langle \Phi_i(Z) \rangle$ comme la fraction de volume moyenne qui est le résultat de la contribution de trois couches (z - 1, z et z+1), elle est donnée par l'expression suivante :

$$\langle \phi_i(Z) \rangle = \lambda_1 \phi_i(Z-1) + \lambda_0 \phi_i(Z) + \lambda_2 \phi_i(Z+1) \quad (1.17)$$

On considère que toutes les molécules obéissent aux statistiques de Boltzmann. La concentration de toute espèce (ion, molécule de solvant et monomère) est proportionnelle au facteur de Boltzmann :

$$\phi_i(z) = \phi_i^s \exp \left[\frac{-u_i(z)}{K_B T} \right] \quad (1.18)$$

où, $u_i(z)$ est l'énergie de l'espèce i dans la couche z . Cette énergie dépend de l'environnement local.

- En solution

$$U_i^s = U_i(\infty) = 0 \quad (1.19)$$

- A proximité de la surface

$$U_i(z) = U'(z) + U_i^{el}(z) + U_i^{et}(z) \quad (1.20)$$

où

* $U'(z)$ est un terme de normalisation de la couche z , tel que :

$$\sum_i \Phi_i(z) = 1$$

Physiquement, il permet d'éviter que l'adsorption ne devienne supérieure à la capacité de remplissage.

* $U_i^{el}(z)$ représente les interactions de nature électrostatique

$$U_i^{el}(z) = v_i \alpha_i(z) e \Psi(z) \quad (1.21)$$

avec

v_i : la valence de i

$\alpha_i(z)$: le degré de dissociation de i dans la couche z

$\Psi(z)$: le potentiel électrostatique dans la couche z

$U_i^{et}(z)$ est l'énergie de contact d'un composé i dans la couche z avec d'autres composés de type j entourant i .

$$U_i^{\text{el}}(z) = K_B T \sum_j \chi_{ij} (\langle \phi_j(z) \rangle - \phi_j^s) \quad (1.22)$$

ϕ_j^s est la fraction volumique j dans la solution.

En remplaçant les relations (I-20, I-21 et I-22) dans la relation (I-19), on obtient:

$$\phi_i(z) = \phi_i^s \exp \left[- \frac{U^i(z)}{K_B T} - \frac{v_i \alpha_i(z) e^{-\Psi(z)}}{K_B T} - \sum_j \chi_{ij} (\langle \phi_j(z) \rangle - \phi_j^s) \right] \quad (1.23)$$

Cette expression générale donne la distribution de la fraction volumique d'un constituant i dans la couche z pour le cas des monomères.

Pour simplifier cette formule, on remplace le terme en exponentielle par le facteur $G_i(z)$ appelé (poids du segment) ou (facteur de poids), donc on aura:

$$\phi_i(z) = \phi_i^s G_i(z) \quad (1.24)$$

- Cas des polymères

Dans ce cas, il est nécessaire de tenir compte de la position des segments de la chaîne les uns par rapport aux autres.

Pour une chaîne de r segments le calcul est basé sur un balayage de cette chaîne de bout en bout. Les modifications par rapport au cas des monomères sont apportées sur le facteur G et on utilise un formalisme matriciel permettant d'introduire les relations de récurrence entre les différentes possibilités.

Ainsi pour chaque segment s d'une macromolécule i , on peut écrire une fonction de distribution $G_i(z, s/l)$ par exemple. Elle décrit le poids moyen de la chaîne lorsqu'on progresse le long de cette dernière en partant de la première extrémité (le segment I dans ce cas).

$$G_i(z, s/l) = G_i(z) [\lambda_1 G_i(z-1, s-l/l) + \lambda_0 G_i(z, s-l/l) + \lambda_1 G_i(z+1, s-l/l)] \quad (1.25)$$

Puis partant du segment r (la deuxième extrémité de la chaîne), on utilise des relations semblables:

$$G_i(z, s/r) = G_i(z) [\lambda_1 G_i(z-1, s-l/r) + \lambda_0 G_i(z, s-l/r) + \lambda_1 G_i(z+1, s-l/r)] \quad (1.26)$$

où,

$G_i(z, s)$ est le poids statistique d'un segment libre s dans une couche z .

Il s'agit du facteur de Boltzmann qui définit la préférence pour le segment de se situer dans la couche z plutôt que dans la solution (où il est pris égal à 1).

Connaissant le facteur de poids d'un segment dans les deux progressions, on peut calculer les fonctions de distribution de tous les segments. Enfin la sommation de ces fonctions donne la fraction volumique d'un composé i dans une couche z , soit :

$$\phi_i(z) = \frac{\phi_i^s}{r} \sum_s \frac{G_i(z, s/l) G_i(z, s/r)}{G_i(z, s)} \quad (1.27)$$

On divise par $G_i(z, s)$ car ce terme est compté dans les deux progressions.

Ainsi, la quantité totale des molécules i à proximité de la surface est la sommation sur l'expression (1.28) entre la couche $z = 1$ et la couche $z = M$ (figure 1.2).
soit,

$$\theta_i = \sum_{i=1}^M \phi_i(z) \quad (1.28)$$

où,

θ_i est exprimée en monocouche

Enfin, la quantité adsorbée θ_{ex} est obtenue en ôtant l'expression (1.28) un terme ϕ_i^1 associé aux molécules qui ne sont pas en contact avec la surface.

soit

$$\theta_{ex} = \sum_{i=1}^M (\phi_i(z) - \phi_i^1(z)) \quad (1.29)$$

L'évolution de l'adsorption des polymères est donnée en fonction des principaux paramètres: longueur de chaînes, qualité du solvant, énergie d'adsorption, charge de surface et du polymère, force ionique etc.

Pour illustrer cela, nous avons choisi un amalgame de résultats, faisant intervenir un jeu de paramètres, tirés du travail de Papenhuijzen et Coll. (60), figure 1.3.

Remarquons tout d'abord qu'il existe un facteur 3 entre les valeurs de θ_{ex} des figures 1.3c et 1.3d et des valeurs des figures 1.3a et 1.3b. En d'autres termes une augmentation de la concentration saline implique une diminution notable du taux d'adsorption du polymère.

Nous résumons dans les points suivants les autres traits marquants de ces figures :

- A faible concentration en sel ($C_s = 0,01 \text{ M}$), le paramètre χ_F (interactions polymère - solvant) a un effet secondaire sur l'adsorption. Cependant θ_{ex} croît avec la charge de surface (σ_0) ou avec χ_S (interactions polymère - surface).
- A forte concentration en sel ($C_s = 1 \text{ M}$), les répulsions segment - segment sont écrantées et le taux d'adsorption est dépendant de la taille du polymère et du paramètre de Flory χ_F .
- La quantité adsorbée à cette force ionique est indépendante de la longueur de chaîne (r) quelles que soit les valeurs de χ_S , χ_F , et σ_0 .

Les auteurs expliquent ce phénomène par l'existence d'une forte répulsion entre les segments du macroion qui masque les effets de la variation d'entropie conformationnelle de la chaîne.

La figure 1.3 représente le calcul du taux d'adsorption d'un polyacide en fonction de la concentration du polymère, la charge de surface et la force ionique.

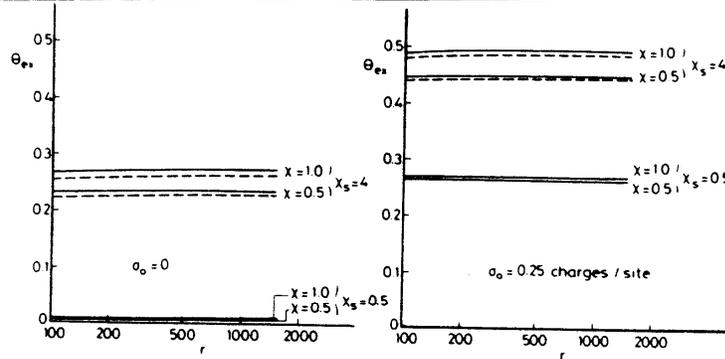


Figure -a

Figure -b

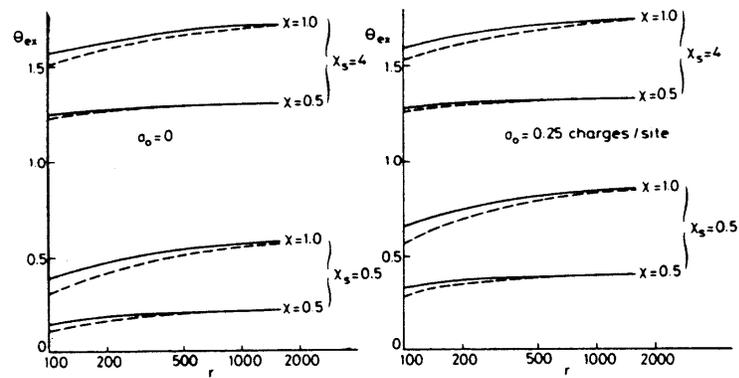


Figure -c

Figure -d

Figure 1.3 : Calcul du taux d'adsorption d'un polyacide (Papenhuijzen 60)

Concentration du polymère en solution : 40 ppm (en pointillés), 100 ppm (trait plein).

$\tau = -1$, $\alpha = 1$, figures a et b : $C_s = 1$ M, figures c et d : $C_s = 0,01$ M

L'examen des figures montre d'une part, le rôle important des interactions polymère - solvant dans le processus d'adsorption. D'autre part, l'effet de la charge de surface sur l'adsorption est très faible surtout lorsque χ_S est élevé. Dans ce cas, les auteurs envisagent que l'adsorption est restreinte par le volume exclu du segment déjà adsorbé plutôt que par les répulsions électriques entre les segments.

Cette approche théorique de la modélisation de l'adsorption des polymères montre une amélioration progressive dans la représentation du processus.

En incorporant les contribution électrostatiques à l'étude de Roe concernant l'adsorption des polymères neutres, Böhmer adapte cette théorie au cas des polyélectrolytes.

Ce modèle est plus performant que celui de Hesselink car il permet d'accéder au profil de concentration des segments et il tient compte du volume exclu de tous les composants du système.

La plupart des prédictions de ce modèle sont vérifiées expérimentalement néanmoins, il n'apporte pas de réponse au cas où le polymère et la surface sont chargés négativement.

Dans ce qui suit, nous ferons une description générale des isothermes d'adsorption. Nous passerons aussi en revue les paramètres expérimentaux influençant l'adsorption.

1.2. Généralités sur l'adsorption

1.2.1. Les isothermes d'adsorption

Gilles et Coll. (61) classent les isothermes en quatre catégories: S, L, H et C (tableau 1.1). Le type S présente une branche ascendante convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre.

Ce type correspond à une adsorption coopérative où l'interaction entre les molécules adsorbées facilite l'adsorption d'autres molécules dissoutes. C'est le cas par exemple d'adsorbats qui forment des couches structurées par l'intermédiaire d'interactions latérales (molécules aromatiques planes).

Le type L est le plus courant; il est généralement obtenu quand l'interaction adsorbant/ adsorbat est plus forte devant l'interaction adsorbant /solvant et l'interaction adsorbat/adsorbat. (isotherme de Langmuir (62), voir appendice B).

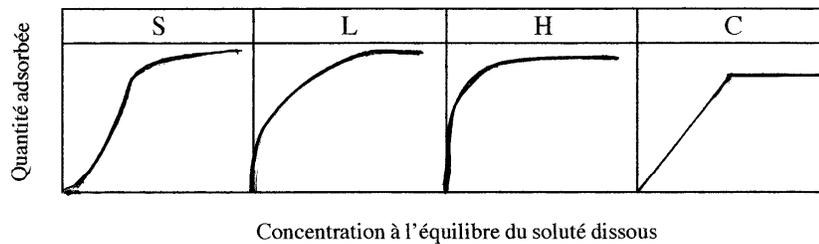
En général l'ajustement des résultats expérimentaux à une équation de Langmuir n'est vérifiée que pour les poids moléculaires faibles ou pour les faibles concentrations du polymère en solution.

C'est en fait l'importance relative des trois interactions ci-dessus qui détermine l'obtention d'une isotherme du type L ou S. le type H, dit à haute affinité, indique une très forte interaction entre la surface et le soluté.

Ce type d'isotherme est obtenue avec des polymères chargés et aussi avec des polymères neutres.

Les isothermes du type C sont caractéristiques d'adsorption sur des adsorbants microporeux. Un exemple en est l'adsorption d'amino acides sur des argiles du type montmorillonte (63).

Tableau 1.1: Classification des isothermes d'adsorption d'après Gilles et Coll. (61).



L'adsorption d'un polymère sur un solide est avantageusement représentée sous la forme d'une isotherme dans laquelle on peut considérer deux aspects essentiels:

- La branche initiale qui rend compte de l'affinité propre du polymère pour la surface.
- La quantité maximale adsorbée quand il existe un plateau de saturation. Ou l'existence éventuelle de marches d'adsorption, et dans ce cas le taux d'adsorption à ces différentes marches.

1.2.2. Affinité polymère - surface

Si on représente l'isotherme en portant en ordonnée la quantité adsorbée et en abscisse la concentration à l'équilibre, on peut envisager deux cas extrêmes:

- La branche d'isotherme est verticale; ceci résulte d'une adsorption presque totale du polymère introduit et donc d'une très grande affinité de celui-ci pour la surface du minéral.
- La partie initiale de l'isotherme a une pente faible. Dans ce cas le polymère est réparti plus également entre la solution et la surface, ce qui signifie que son interaction avec l'adsorbant est relativement faible.

Les paramètres affectant l'intensité de l'interaction polymère - adsorbant sont nombreux. On peut les classer en trois catégories:

1.2.2a. Contribution des forces électriques

Lors de l'adsorption, il y a recouvrement des doubles couches électrochimiques associées au solide et au polymère. Ceci peut conduire à des interactions très fortement positives si les deux entités ont des charges opposées, ou inversement si elles ont des charges de même signe.

Tous les paramètres ayant une influence sur la charge ou la structure de l'interface entre le solide, le polymère et la solution, pourraient affecter le potentiel d'interaction polymère-adsorbant. Le pH, la force ionique et la nature des ions dissous sont les plus importants parmi ceux-ci.

1.2.1b. Contribution des forces d'attraction non électriques

L'adsorption de polymères non chargés, ou de polymères dont la charge a le même signe que la surface, trouve son origine dans l'existence des forces attractives de London Van der Waals, de liaisons hydrogène et dans certains cas, dans la formation de liaisons covalentes entre les groupes fonctionnels du polymère et de l'adsorbant.

1.2.2c. Contribution des facteurs entropiques et conformationnels

L'adsorption du polymère entraîne un déplacement des espèces présentes à la surface. Les espèces déplacées sont les contre-ions et les molécules de solvant.

Pour celles-ci, la désorption correspond à un gain d'entropie qui contribue de façon non négligeable à l'affinité du polymère pour la surface.

Plusieurs auteurs (64, 65) ont rapporté une adsorption de polyélectrolytes rendue possible par une variation d'entropie positive qui l'emporte sur un effet endothermique défavorable à l'accomplissement de la réaction.

Lorsque le polymère est adsorbé, il subit un changement de conformation dont l'importance varie beaucoup avec la nature du polymère, sa masse moléculaire et les conditions expérimentales (pH, force ionique, température, nature des ions dans la solution).

Globalement la variation d'enthalpie libre associée à ce changement conformationnel peut être largement favorable à l'adsorption.

1.2.2d. Quantité maximale adsorbée

La densité maximale d'adsorption dépend essentiellement de la conformation de la molécule à l'interface. Il est clair que l'adsorption est plus importante si la molécule forme des boucles denses plutôt qu'un train unique des segments.

La dépendance du palier de l'isotherme avec les conditions opératoires (pH, force ionique ...) est souvent expliqué par le changement de la conformation du polymère dissous (66 -70).

Ce phénomène conduit en général à une augmentation de l'épaisseur de la couche superficielle occupée par le polymère (71).

Une autre limite à l'adsorption peut être la répulsion intermoléculaire entre groupement chargés de la molécule (72).

1.3. Influence des principaux paramètres expérimentaux sur l'adsorption

Nous présenterons successivement les principaux paramètres expérimentaux qui influencent l'adsorption. Il s'agit :

- σ_0 : de la charge de surface
- α : du degré de dissociation ou la charge du polymère
- I : de la force ionique
- P.M. : du poids moléculaire

1.3.1. Influence de la charge de surface σ_0

Qualitativement, on s'attend à un résultat différent selon que la surface et le polymère ont des charges de signes opposés ou identiques.

Toutefois Chong et Coll.(73) montrent qu'il ne faut pas attribuer une importance excessive à l'interaction électrostatique dans le mécanisme d'adsorption. Dans le cas, des polyacrylamides partiellement hydrolysées (environ 8%), ils mesurent une adsorption importante sur le dioxyde de titane en milieu très acide (pH < 3), alors que dans ces conditions le polymère n'est pas chargé.

Ce sont probablement les liaisons hydrogène entre la surface et le polymère qui permettent l'adsorption, dans ce cas la contribution coulombienne est nulle car seule la surface est chargée.

Des récents travaux montrent (74) que l'adsorption du polyacide acrylique varie suivant la charge de la surface. En analysant les solutions par IR, les auteurs ont noté une adsorption du polymère sur le Kaolin et l'oxyde d'aluminium, par contre sur la silice l'adsorption était nulle.

Pour terminer ce paragraphe, il nous semble important de souligner sur la base de ces résultats que l'adsorption des polyélectrolytes est tributaire de la charge de surface du solide.

1.3.2. Influence de la charge du polymère et de la force ionique

Le degré de dissociation α , et la force ionique, sont des paramètres qui règlent comme σ_0 l'importance de la contribution électrostatique dans l'interaction polymère/surface.

C'est ainsi que lorsque l'adsorption diminue quand la charge du polymère augmente, il est difficile de savoir si l'origine en est :

- La répulsion électrostatique plus importante entre le polymère et la surface.
- Les répulsions électrostatiques intermoléculaires entre les groupements chargés dans les trains, les boucles ou les queues d'adsorption.
- Le fait que le polymère se déploie sous l'influence de répulsions intramoléculaires électrostatiques et que, occupant plus de place, son adsorption diminue. Un élément de réponse à cette question proviendrait d'une mesure de l'épaisseur de la couche d'adsorption.

Dans le cas de l'acide polyacrylique, des auteurs (75) ont montré que le degré de dissociation α dépend essentiellement du pH, en comparant son adsorption à différents pH sur BaSO_4 dans l'eau et en présence de NaCl 0,5 M.

- A pH 9, l'adsorption est environ à moitié de ce qu'elle est à pH 4,7 dans l'eau pure. Les auteurs pensent que la diminution de l'adsorption provient des répulsions électrostatiques intermoléculaires engendrées par des segments près de la surface mais non engagées dans des liaisons directes avec les Ba^{+2} du minéral.

- A pH 4,7, il y a très peu de segments ionisés ($\alpha < 5\%$); l'adsorption à ce pH et son augmentation avec la force ionique résulterait d'une diminution de la solubilité du polymère.

- A pH 9 l'addition de chlorure de sodium permet d'augmenter l'adsorption, ce qui ne se produit pas sensiblement à PH 4,7. Ceci est expliqué par le fait qu'à pH 4,7, il n'y a pas de segments chargés non liés aux ions Ba^{2+} superficiels, ainsi l'effet de la force ionique sur les répulsions intermoléculaires est négligeable.

D'autres travaux (76,77) se sont intéressés à l'adsorption de l'acide polyacrylique sur le carbonate de calcium en milieu salin. Les résultats ont montré qu'en présence d'ions à forte interaction avec la surface, la quantité de polymère adsorbée subit des changements.

Avec les cations divalents (Ca^{2+}), qui jouent le rôle à la fois de pontage et de complexation, le taux d'adsorption augmente. On atteint en milieu alcalin une quantité de la macromolécule adsorbée semblable à celle obtenue en milieu acide en présence des cations monovalents.

1.3.3. Influence du poids moléculaire

La masse adsorbée pour un recouvrement total de la surface est souvent reliée empiriquement au poids moléculaire du polymère par la relation :

$$\Gamma_m = k \cdot (P. M.)^\alpha \quad (1.30)$$

Γ_m est exprimée en masse adsorbée par unité de surface.

k et α sont des constantes.

On peut envisager deux cas limites pour montrer l'utilisation de cette relation dans l'analyse de la conformation d'une molécule adsorbée :

Si α est nul, la valeur de Γ_m est indépendante de la taille de la molécule. C'est ce qui se produit si le polymère est adsorbé complètement sous la forme de trains.

Inversement, si le polymère n'est attaché à la surface que par un segment de l'extrémité de la chaîne, le nombre de molécules adsorbées est égal au nombre de sites d'adsorption.

Dans ce cas, la valeur de Γ_m est proportionnelle au poids moléculaire et α est égal à l'unité.

On peut citer les travaux de Chen et Coll.(78) se rapportant à l'adsorption de molécules organiques possédant des groupements carboxyliques et hydroxyles, sur le dioxyde de titane. Les résultats montrent une augmentation de l'adsorption avec le poids moléculaire de ces molécules. Ces auteurs ont noté aussi que cette augmentation est favorisée par le nombre croissant des groupements carboxyliques.

Redaeva et Coll. (79) supposent que l'adsorption des polymères est aussi reliée à la nature du solvant . Si le facteur d'interaction χ du solvant est faible, l' adsorption augmente.

Ces généralités sur l'adsorption, nous ont permis de mieux comprendre le phénomène pour la suite de notre travail.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES D'ANALYSE

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes techniques d'analyse utilisées dans le cadre de ce travail.

2.1. Mesure de l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères

2.1.1. Excès de surface Γ

Une interface est définie comme la région séparant deux phases en équilibre thermodynamique. Dans notre cas, nous étudierons plus particulièrement l'interface entre un solide non soluble (TiO_2) et une solution aqueuse d'un polyélectrolyte.

Nous admettons qu'il est possible de déterminer expérimentalement la concentration du soluté en fonction de la distance de la paroi du solide. Soit $C(x)$ cette concentration en fonction de la distance x .

Si le soluté (i) et la surface ont une certaine affinité, la concentration du premier est supérieure près de la surface, $C_i(\text{surf.})$, à celle dans le coeur de la solution, $C_i(\text{sol.})$.

La figure (2.1) représente un exemple de profil de concentration $C(x)$.

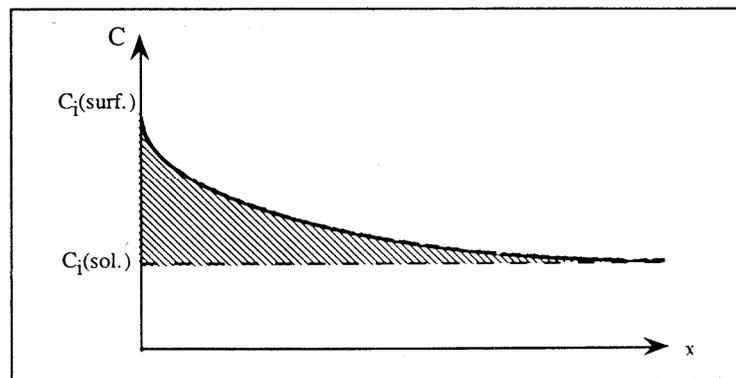


Figure 2.1 : Représentation de l'interprétation de l'excès de surface.

où,

$$C_i (\text{tot.}) = C_i (\text{surf.}) + C_i (\text{sol.})$$

$C_i (\text{tot.})$: La concentration totale du soluté i (analysée)

$C_i (\text{sol.})$: La concentration résiduelle du soluté i
Concentration à l'équilibre (analysée)

$C_i (\text{surf.})$: La concentration du soluté à la surface (calculée)

Par définition l'excès de surface est la quantité totale du soluté, contenue dans le voisinage de la surface. Cette quantité est représentée par l'aire hachurée dans le schéma (figure 2.1) et son expression mathématique est donnée par:

L'excès de surface Γ est calculé à partir de la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{V(C_i - C_{eq})}{A.m.M} \quad (2.1)$$

où,

Γ : Excès de surface ($\mu\text{mole}/\text{m}^2$) .

V : Volume de la solution (en litre)

C_i : Concentration initiale du polyélectrolyte dans le mélange (g/l).

C_{eq} : Concentration à l'équilibre du polyélectrolyte déterminée à partir de la droite d'étalonnage (g/l).

A : Surface spécifique de TiO_2 (50 m^2/g) .

m : Masse de TiO_2 (1g) .

M : Masse molaire du polymère ou de l'oligomère (g/mole) .

Pour une exploitation plus "moléculaire" des résultats expérimentaux, nous avons aussi calculé le taux de recouvrement Γ_{UM} de la surface par les unités monomère (UM), exprimé en UM/nm^2 est donné par la relation suivante:

$$\Gamma_{UM} = 0,6. \Gamma. DP \quad (2.2)$$

où,

Γ : Excès de surface ($\mu\text{mole}/\text{m}^2$)

DP : degré de polymérisation

2.1. 2. Préparation des échantillons

L'eau utilisée pour la préparation des solutions est d'une grande pureté (résistivité $> 15 M\Omega cm$) Elle est obtenue grâce à un appareil MILLI-Q.

La préparation des échantillons s'effectue en trois étapes:

Etape 1:

On réalise une série de suspensions contenant 1g de TiO_2 dans 25 ml de solution d'électrolyte (NaCl) à une force ionique désirée (suspension à 4%). Après un certain temps d'équilibre, on fixe le pH par un acide ou une base selon le besoin.

Etape 2:

En parallèle, on prépare une série de solutions (25 ml) du polymère ou d'oligomère de concentration croissante (100 à 2000 ppm). On utilise le même électrolyte, à la même concentration saline et au même pH que les suspensions ci-dessus.

Etape 3:

On fait le mélange en laissant couler goutte à goutte 25 ml de solution de polymère ou d'oligomère (temps d'écoulement 20 mn) dans 25 ml de suspension de TiO_2 tout en agitant. On garde le reste des solutions de polymère ou d'oligomère, elles serviront pour les étalonnages.

Après mélange, les systèmes sont maintenus sous agitation pendant 12 heures, temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Puis par décantation, nous récupérons le surnageant pour analyse. Si la sédimentation ne se produit pas (suspensions stables), on sépare les particules par centrifugation à 18000 tr/mn pendant 10 mn.

2.1.3. Analyse du carbone organique dans les surnageants

La quantité d'oligomère ou de polymère résiduelle est déterminée par analyse du carbone organique dans la solution à l'aide d'un appareil DOHRMANN DC-8 (Techmation) figure 2.2.

Le principe de l'appareil consiste à oxyder le carbone organique du squelette de l'oligomère ou du polymère en dioxyde de carbone en milieu acide et en présence du persulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), et sous radiation ultra violette.

Le dioxyde de carbone dégagé est entraîné par un courant d'oxygène vers un détecteur à infrarouge. Afin d'éliminer le carbone minéral provenant de la dissolution de CO_2 de l'atmosphère, on acidifie et on dégaze l'échantillon avant analyse.

L'appareil est étalonné avec une solution de phtalate de potassium ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) de concentration en carbone égale à 400 ou 2000 ppm selon les circonstances.

Les mesures ont été effectuées à $T = 25 \pm 5$ °C.

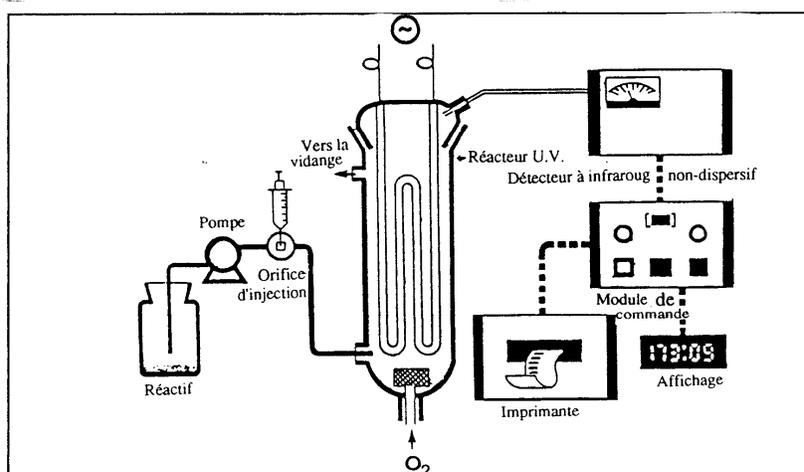


Figure 2.2 : Schéma de l'analyseur de carbone organique.

L'excès de surface Γ (ou densité de l'oligomère du polymère adsorbé) est calculé par différence entre la quantité totale (solutions étalons) et la quantité résiduelle (surnageant), à partir de l'équation (2.1).

Précautions

- Les mesures sont effectuées avec une précision de ± 2 ppm.
- Pour des solutions de concentration élevée en sel ($> 10^{-1}$ M en NaCl par exemple), l'appareil n'est plus en mesure de donner des résultats corrects, donc il faut injecter des volumes plus petits ou diluer les échantillons avant l'analyse.
- Il est commode d'exprimer la quantité de polymère adsorbé en $\mu\text{mole par nm}^2$ de surface ou par g de solide.

2.2. Chromatographie ionique

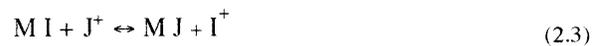
La détermination des déplacements d'ions est effectuée selon un protocole expérimental proche de celui décrit au paragraphe (2.1.2) pour l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane.

La quantité des ions captés ou cédés par la surface est calculée par différence entre la quantité totale d'ions introduite dans le système et celle qu'on calcule par titrage de la solution en équilibre.

Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé au titrage des ions chlorures par chromatographie ionique.

2.2.1. Principe

La séparation des substances en chromatographie ionique résulte d'un phénomène d'échange sélectif. Si on considère une matrice échangeuse M, le processus d'éluion d'un ion J par un ion I est régi par une équation chimique stoechiométrique du genre:



Cet équilibre est caractérisé par la constante d'échange ionique K_J^I (ou coefficient de sélectivité):

$$K_J^I = \frac{[J]_a \cdot [I^+]_m}{[J^+]_m \cdot [I]_a} \quad (2.4)$$

où

$[I]_a$ et $[J]_a$ sont les concentrations à l'équilibre de **I** et **J** dans la phase adsorbée.

$[J^+]_m$ et $[I^+]_m$ sont les concentrations à l'équilibre de **I** et **J** dans la phase mobile.

Le rapport $\frac{[J]_a}{[J^+]_m}$ caractérise la rétention de l'ion **J** par l'adsorbant

Si on appelle Q la capacité d'échange spécifique de l'adsorbant, le temps de rétention t , de l'ion **I** est donné par la relation:

$$t = K_J^I \frac{Q \cdot V_a}{C_I \cdot v} \quad (2.5)$$

avec

C_I : la concentration de l'ion **I**.

v : la vitesse d'écoulement de l'éluant

Le volume V_a de l'adsorbant est exprimé en fonction de sa porosité ϵ et du volume V de la colonne par:

$$V_a = (1 - \epsilon) V \quad (2.6)$$

$$\text{donc } t = K_J^I \frac{Q (1 - \epsilon) V}{C_I \cdot v} \quad (2.7)$$

2.3. 2. Appareillage

Les analyses sont effectuées avec un appareil WATERS constitué de trois blocs :

- POMPE WATERS 510
- CONDUCTIMETRE WATERS 431
- INTEGRATEUR WATERS 745

Pendant l'analyse l'éluant circule dans le système sous pression de 600 Psi.

Le tableau 2.1 résume les principales caractéristiques de la chromatographie ionique .

Tableau 2.1: Caractéristiques de la chromatographie ionique.

	ANIONS	CATIONS
Colonne	WATERS IC-PAKA	WATERS IC-PAK MID
Groupe ment fonctionnel	Amines quaternaires	Fonctions carboxyliques
Eluant	Borate/gluconate (27 µs)	EDTA / HNO ₃ (1250 µs)
Limite de détection	1 ppm	0,1 ppm
Ions	Cl ⁻ , MCO ₃ ⁻ , Br ⁻ , F ⁻ , NO ₃ ⁻ HPO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Na ⁺ , Li ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺

2.3 . Méthodes spectroscopiques

Les oligomères acryliques synthétisés ont été caractérisés par spectroscopie IR, RMN du proton et du carbone 13. Nous présentons successivement le principe de chaque méthode.

2.3.1.Spectroscopie IR

Les spectres d'absorption des oligomères acryliques ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier de type FTIR, modèle " IFS66" (BRUCKER). Les analyses ont été menées en transmission.

Principe

L'échantillon étudié est dilué dans du bromure de potassium à raison de 2 mg pour 150 mg de KBr. Après homogénéisation, le mélange est pressé sous forme de pastille et placé dans le porte échantillon. Il est analysé en transmission à l'aide d'un détecteur entre 400 et 4000 cm⁻¹ .

2.3.2. Spectroscopie RMN

Les oligomères acryliques préparés ont été caractérisés par RMN du proton et carbone 13.

2.3.2a .RMN du proton

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Jeol-100 à 100 MHz. Les solutions d'oligomères sont préparées dans l'eau deutérée, à la concentration de 0,05 g/ml. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence.

2.3.2b. RMN du carbone 13

Les mesures de RMN ^{13}C ont été réalisées avec un spectrophotomètre Jeol-100 à 25 MHz, mais sur des solutions d'oligomères acides dont la concentration était voisine de 0,2 g/ml dans le deutérium (D_2O).

2.4.Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

La détermination des masses moléculaires des oligomères préparés a été réalisée par chromatographie d'Exclusion Stérique dans le THF à 25 °C et à débit de 1 ml/mn.

Après extraction à l'éther et lavage, l'oligomère est analysé sur un chromatographe (WATERS) équipé d'une pompe Gilson 302, d'un jeu de 4 colonnes Chrompack montées en série, leur porosité était de : A° (50 cm), 50 A° (50 cm), 100 A° (25 cm) et 1000 A° (25 cm).

CHAPITRE 3

MATERIAUX D'ETUDE

Dans ce chapitre, nous présenterons les matériaux et réactifs utilisés dans cette étude.

La première partie est consacrée au dioxyde de titane. Nous y résumerons les modes de fabrication aussi nous décrirons sa structure cristalline et son comportement à l'interface liquide/solide puis nous présenterons les caractéristiques de notre propre matériau (anatase P25).

Tandis que la seconde partie portera sur la synthèse, la purification et la caractérisation des oligomères acryliques. Ensuite, nous ferons une description générale de l'acide polyacrylique utilisé.

3.1.L'adsorbant

Dans cette étude, nous avons choisi le dioxyde de Titane comme support d'adsorption. C'est un produit très utilisé dans le domaine industriel (80-83). Il s'agit d'un matériau de structure bien connue, il est également ni soluble, ni poreux (84-86). Il a souvent servi de modèle dans des études expérimentales et théoriques (87-88).

Ce matériau présente aussi l'avantage d'avoir un point de charge nulle autour de pH 6, ce qui permet, pour étudier l'influence de la charge de surface, de le rendre positif ou négatif dans une gamme de pH intermédiaire.

3.1.1.Généralités

La répartition du titane dans la nature est très vaste, il peut exister à l'état d'atome libre, d'ion ou de molécule composée (89). Tels que: l'ilménite (FeTiO_3) et le rutile (TiO_2) sont des minéraux usuels du titane (90).

L'oxyde de titane naturel existe sous trois formes cristallines: rutile, anatase et brookite. Chacune de ces trois variétés peut être obtenue artificiellement par chauffage d'un oxyde amorphe. Ces variétés se placent suivant une filiation régulière dans l'échelle des températures. L'anatase est obtenu à 600°C , alors que le rutile apparaît à une température plus élevée 900°C . La brookite existe comme forme intermédiaire, mais de domaine de stabilité très étroit (91- 95).

Dans les gisements miniers, le rutile est le plus répandu, l'anatase n'existe qu'en petits cristaux parfaits, on le trouve dans les gisements de rutile. Enfin la brookite est la plus rare, elle est sous forme de cristaux et accompagne l'anatase dans les gisements.

Le nom anatase provient du grec (anataxis = extension vers le haut), il doit son nom à la forme allongée pyramidale aigue à faces nettes et brillantes (figure 3.1) .



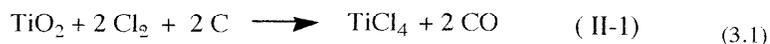
Figure 3.1: L'image du cristal du dioxyde de titane anatase (MEB x15 fois) (96).

3.1.2. Modes de préparation

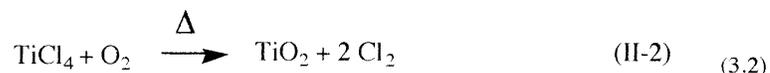
Plusieurs méthodes sont citées dans la littérature pour fabriquer le dioxyde de titane (97,98). Les premiers travaux consistaient à traiter le minerai d'ilménite par l'acide sulfurique. Ce minerai étant constitué d'un mélange de titanates et d'oxyde de Fer. L'attaque par l'acide sulfurique élimine le fer sous forme de sulfonates insolubles et on obtient des solutions sulfuriques de titane (IV).

Ces solutions sont hydrolysées et le précipité ainsi formé est recueilli par filtration avant d'être lavé à l'eau. Enfin, en une dernière étape, le produit est calciné puis broyé et selon la température de calcination, on forme soit de l'anatase, soit du rutile qui avec la brookite constituent les variétés allotropiques du dioxyde de titane à l'état cristallin. La forme rutile étant la plus stable.

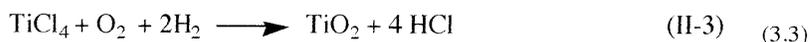
D'autres procédés consistent à produire du tétrachlorure de titane par l'attaque au chlore du rutile naturel en présence de carbone, selon la réaction:



Le TiCl_4 est ensuite oxydé soit par nébulisation dans une flamme oxydante, soit par vaporisation d'oxygène sec dans un four.



Il est obtenu aussi par oxydation en phase gazeuse au chalumeau du tétrachlorure de titane selon la réaction suivante:



Le TiO_2 obtenu est soumis à un lavage à sec, par un bain de vapeur pour éliminer le maximum de chlorures. Malgré cette précaution, le produit contient encore un certain nombre d'impuretés (dont la majorité sont des chlorures).

3.1.3. Structure cristalline du TiO_2

L'analyse radiocristallographique montre que ce composé cristallise dans le système quadratique sous forme Anatase (figure 3.2). Chaque ion Ti^{4+} est coordonné à six ions O^{2-} au sommet d'un octaèdre et chaque ion oxygène est coordonné à trois ions titanes (99 - 102).

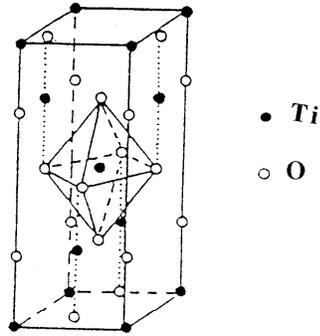


Figure 3.2 : Structure cristalline du TiO_2 anatase.

3.1.4. L'interface liquide / TiO_2 (103,104)

Lorsqu'on immerge le dioxyde de titane dans des solutions aqueuses d'électrolyte, le réseau cristallin du solide s'hydrolyse et on a formation des sites hydroxyles selon le schéma suivant :

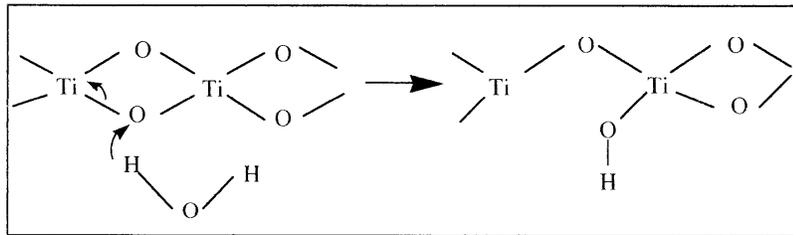
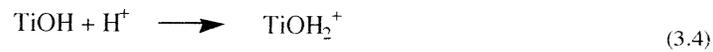


Figure 3.3 : Représentation schématique de l'interface solution/oxyde.

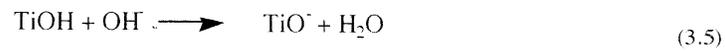
La présence de liaison de type Ti - OH a été caractérisée par spectroscopie IR (105,106) pour l'anatase. Les auteurs ont noté une large bande à 3449 cm^{-1} attribuée au groupement hydroxyle.

Ces sites qu'on notera TiOH possèdent un caractère amphotère. Ils peuvent donc, selon les conditions opératoires, adopter des charges de surface positives ou négatives, deux cas de figure se présentent:

- * Formation de charges positives résultant de l'association des sites neutres de la surface avec les protons :

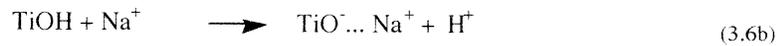
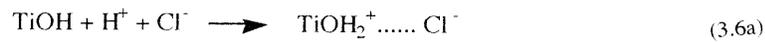


- * Formation de charges négatives issues de la dissociation des protons H^+ des groupes de surface, suivie de leur liaison aux ions OH^- de la solution :



Ces sites ionisés sont le siège d'une adsorption des contre-ions venant de la solution et qui apportent une charge totale égale et de signe opposé à celle développée par les sites. Ceci constitue une propriété des oxydes minéraux qui sont considérés comme échangeurs d'anions ou de cations selon la région de pH.

L'adsorption des ions de la solution à l'interface, dans le cas d'une solution de chlorure de sodium, est représentée par les réactions d'adsorption suivantes :



Le mécanisme réactionnel mettant en jeu l'adsorption de ces contre-ions demeure complexe. On peut se demander si ces contre-ions se lient superficiellement à la surface du solide ou s'ils sont capables de diffuser dans le réseau microporeux de l'oxyde ?.

Lyklema (107) avait envisagé que les ions H^+ et OH^- ainsi que les contre-ions puissent pénétrer à l'intérieur de la couche d'hydratation du matériau (pour le cas de la silice) .Ceci a pour conséquence l'écrantage de la charge de surface dans les premières couches de solvant.

3.1.5. Caractéristiques du TiO_2 utilisé

Le dioxyde de titane que nous avons utilisé est une poudre blanche fournie par la société Degussa sous la dénomination P25, de type anatase, de pureté 99,6%. Il a été préparé par oxydation au chalumeau de $TiCl_4$.

La fiche technique du TiO₂ P25 est résumée dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1: Fiche technique du TiO₂ P25.

Désignation	TiO ₂ (P25)
Structure	anatase
Maille	Quadratique (a = b = 3,782 Å) (c = 9,502 Å)
d _{Ti - O}	1,91 à 1,95 Å
Diamètre moyen des particules	30 nm
Surface spécifique (B.E.T) à l'azote	53 ± 5 m ² /g
Masse volumique	3,84 g/cm ³
Point de charge nulle	pH = 6,3
Solubilité	[Ti ⁴⁺] < 10 ⁻⁶ mole/l pH = 2 à 12
Impuretés	Al ₂ O ₃ < 0,03% SiO ₂ < 0,02% Fe ₂ O ₃ < 0,01 % HCl < 0,3 %

3.2. Les adsorbats

Nous avons choisi comme adsorbats, l'acide polyacrylique et ses oligomères possédant une structure semblable aux produits utilisés dans la récupération assistée du pétrole.

3.2.1. Les oligomères acryliques

Dans cette partie, nous débuterons par une description générale des oligomères, ainsi qu'une présentation des oligomères utilisés dans notre étude. Puis nous décrirons le principe de synthèse de ces molécules, leur purification et caractérisation.

3.2.1a. Introduction

Entre les deux cas extrêmes de molécules "modèle" que sont les molécules monofonctionnelles et les macromolécules apparentées, il existe une classe de composés intermédiaires, les oligomères, terme proposé par Vanderwant et Staverman (108).

Ils peuvent être définis comme étant des composés homologues du polymère, ayant un bas poids moléculaire, avec des propriétés physiques et chimiques suffisamment différentes pour que l'on puisse les distinguer.

Ils ont pour formule :



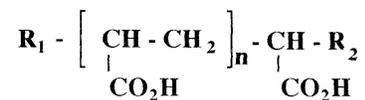
où,

- R_1, R_2 : les extrémités de chaîne qui ne sont pas nécessairement identiques
- M : motif monomère
- n : nombre de motifs monomère

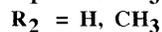
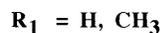
Un oligomère est défini:

- Par la nature de son motif monomère.
- Par la nature des fonctions qu'il porte en extrémité de chaîne.
- Par le nombre de groupes fonctionnels portés, identiques ou différents.

Les oligomères préparés répondent à la formule générale ci - après:

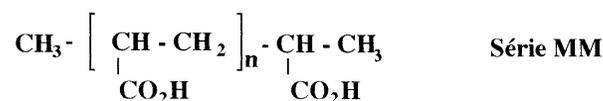
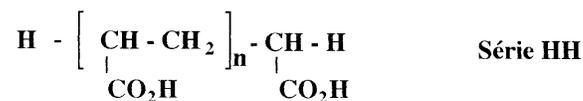


où : $n = 1, 2, 3$ et 4



Pour plus de commodité, nous désignerons les oligomères acryliques à l'aide de la nomenclature suivante : un nombre qui donne son degré de polymérisation (DP) et deux lettres qui indiquent la nature des extrémités de la chaîne. Un "H" pour un hydrogène, un "M" pour un groupe méthyle. Exemple "2HH" pour le dimère. La nomenclature des esters - précurseurs sera précédée par un "P". Exemple "P2HH" ester - précurseur du dimère 2HH.

Dans le cadre de ce travail, nous nous étions proposés de préparer les deux séries d'oligomères acryliques suivantes:



avec $n = 1, 2, 3$ et 4

3.2.1b. Principe de la synthèse des oligomères acryliques

La synthèse des oligomères acryliques d'un poids moléculaire bien défini ne peut être obtenue par simple polymérisation (109) qui mène forcément à un mélange d'oligomères de degré de polymérisation variable et qui, pour être isolés, doivent être soumis à une séparation chromatographique d'autant plus difficile que le DP est élevé.

Ainsi, préfère-t-on faire appel à des méthodes de synthèse permettant de faire croître la chaîne pas à pas, de façon contrôlée. De telles méthodes de préparation ont été décrites par un nombre d'auteurs (110,111), leur principe est exposé ci-après.

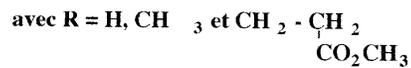
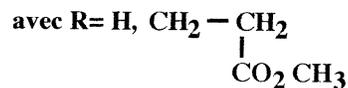
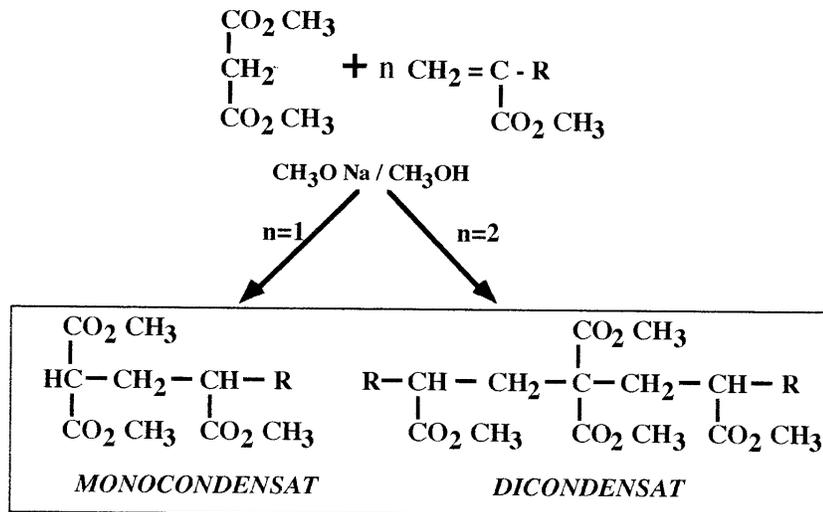
Cette synthèse s'effectue en deux étapes, une synthèse malonique suivie d'une réaction d'hydrolyse et de décarboxylation.

Selon le choix du dérivé acrylique insaturé utilisé (monomère ou dimère) et du degré de condensation (mono ou dicondensation malonique), il est possible d'accéder à volonté à des oligomères de DP égal à 2, 3, 4 et 5.

Les détails expérimentaux sont reportés en appendice C.

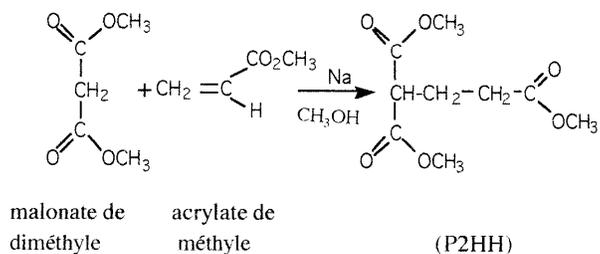
a - Synthèse malonique

Par mono ou bicondensation de Michaël (110) d'un ester insaturé (monomère ou dimère) sur le malonate de méthyle, on obtient les esters - précurseurs des oligomères :

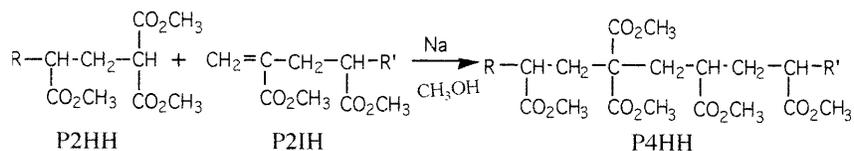


Nous présenterons successivement les détails de la synthèse de ces esters-précurseurs, qui est basée essentiellement sur la réaction de condensation d'un composé à liaison vinylique sur un hydrogène actif malonique.

Par exemple pour l'ester du dimère, elle s'effectue selon la réaction de condensation :

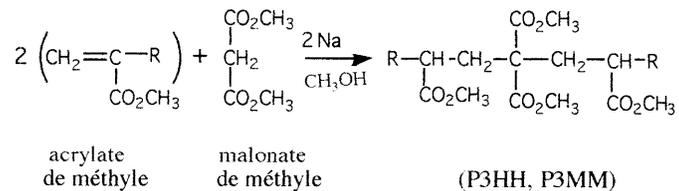


Les esters-précurseurs du dimère et tétramère résulteront respectivement de la monocondensation d'un malonate de diméthyle avec un monomère et d'un ester du dimère insaturé avec un ester-précurseur d'un dimère selon la réaction générale :



avec: R=H, R'=H

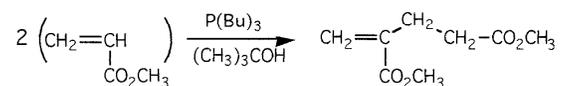
Par contre l'ester-précurseur du trimère résultera de la dicondensation d'un malonate de diméthyle avec les monomères selon la réaction générale :



avec R = H, CH₃

Pour l'ester insaturé P2IH nécessaire à la synthèse du P4HH et le P5HH a été préparé par la méthode décrite par Baiser et Anderson (109). Elle consiste à dimériser l'acrylate de méthyle par la tributylphosphine .

Shéma réactionnel

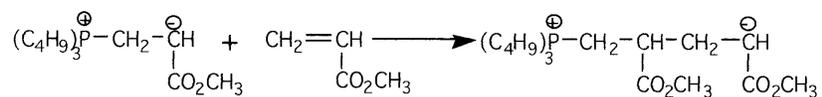


Le mécanisme de la réaction est le suivant:

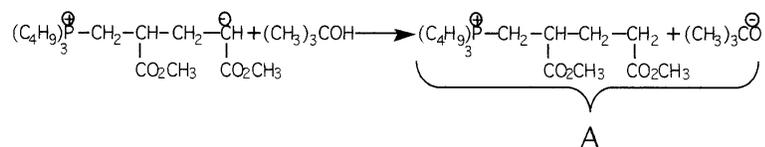
Réaction d'initiation



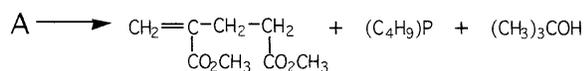
Réaction de propagation



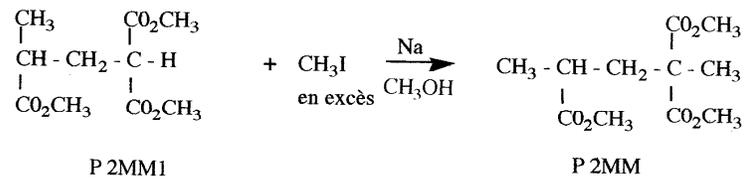
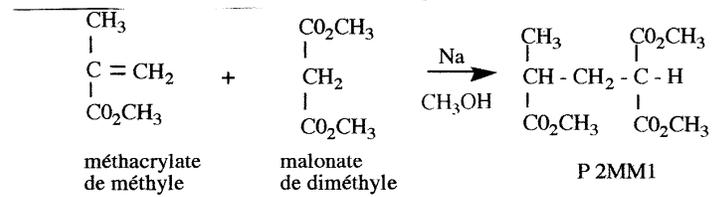
Réaction de terminaison



Réaction d'élimination (régénération du catalyseur)



Pour la synthèse de l'ester-précurseur P2MM, nous avons préparé un ester - intermédiaire P2MM1, qui par méthylation donnera le P2MM, selon les réactions suivantes:



Purification et caractérisation des esters - précurseurs

Les esters-précurseurs synthétisés sont purifiés par distillation fractionnée ou moléculaire sous vide poussé, selon la quantité obtenue.

Les températures de distillation des esters- précurseurs sont reportées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2: Température de distillation des esters - précurseurs.

Ester -précurseur	T de distillation (° C)	Pression (torr)
P2IH	65	10^{-2}
P2HH	110	10^{-2}
P2MM	90	10^{-2}
P3HH	145	10^{-2}
P3MM	130	10^{-2}
P4HH	200	10^{-3}
P5HH	215	10^{-3}

Les esters-précurseurs ont été caractérisés par spectroscopie IR. Nous avons répertorié dans le tableau 3.3, les principales bandes d'absorption de ces esters dans le domaine spectral qui s'étend de 500 à 4000 cm^{-1} .

Tableau 3.3 : Bandes d'absorption IR des esters - précurseurs.

Groupement	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
- CH ₂ -	2955
- CH ₃ -	2860
- CO ₂ CH ₃	1736
- CH(CO ₂ CH ₃) -	1439
- C(CO ₂ CH ₃) ₂ -	1377

Nous donnons à titre d'exemple le spectre IR de l'ester P3MM (figure 3.4).

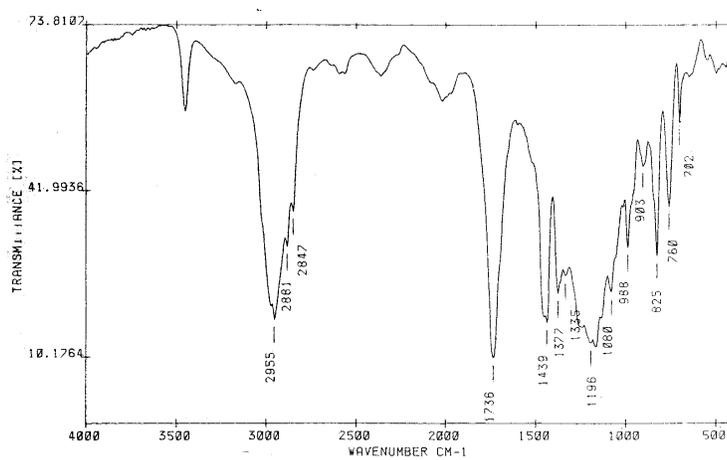
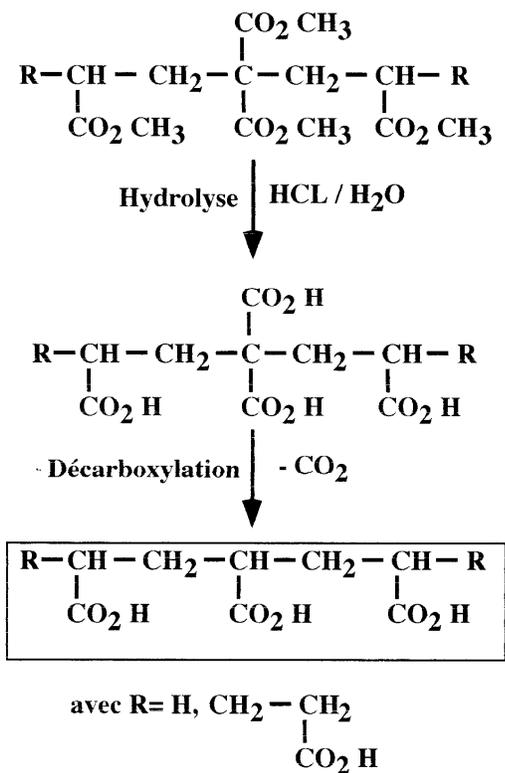


Figure 3.4: Spectre IR de l'ester- précurseur P3MM.

Les spectres IR des esters- précurseurs sont reportés en appendice C .

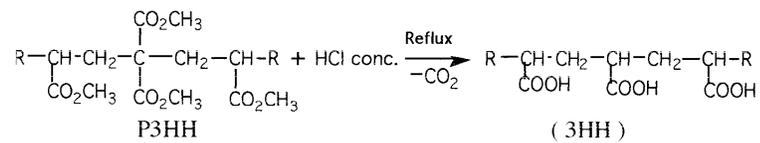
b - Hydrolyse et décarboxylation

Le traitement de l'ester-précurseur permet d'accéder aux oligomères acryliques acides recherchés:



avec $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ et $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CO}_2 \text{H}$

Exemple:



avec: $\text{R} = \text{H}$

Les températures de passage des esters - oligomères sont reportées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Température de passage des esters - oligomères.

Ester - Oligomère	Température de passage (°C)	Pression (torr)
3HH	150	10^{-3}
4HH	180	10^{-3}
5HH	210	10^{-3}

3.2.1d. Caractérisation des esters-oligomères

Les esters-oligomères purifiés sont caractérisés par spectroscopie IR. Le tableau 3.6 regroupe les principales bandes d'absorption IR.

Tableau 3.6: Bandes d'absorption IR des esters - oligomères

Groupement	Nombre d'ondes (cm^{-1})
- CH ₂ -	2953
- <u>CO</u> ₂ CH ₃	1734
- CH ₂ (<u>CO</u> ₂ CH ₃)	1439
- <u>CH</u> (CO ₂ CH ₃) -	1430

Nous donnons à titre d'exemple le spectre IR de l'ester - oligomère du pentamère SHH (figure 3.5).

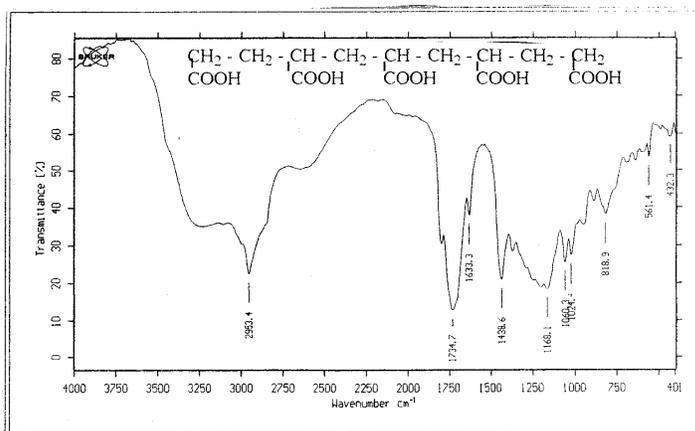
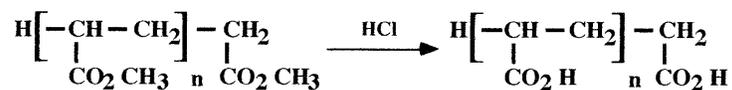


Figure 3.5: Spectre IR de l'ester - oligomère du pentamère SHH.

L'ester - oligomère purifié par distillation est hydrolysé à nouveau par chauffage à reflux dans l'acide chlorhydrique concentré, pendant une nuit afin de revenir à l'oligomère - acide selon la réaction suivante :



Elimination de l'acide chlorhydrique résiduel

Pour éliminer l'acide chlorhydrique restant après hydrolyse des esters - oligomères, nous les avons séchés en présence de potasse dans un dessiccateur sous vide, pendant au moins deux semaines. Le chlore résiduel a été dosé par la méthode de Volhard (112). Des taux de chlore inférieurs à 2,5 ‰ ont été mesurés.

Le principe de la méthode est présenté en appendice D.

3. 2. Id. Caractérisation des oligomères

L'analyse élémentaire ne permet pas de déterminer avec une bonne précision le DP des oligomères supérieurs à cause de la faible variation des rapports entre les éléments observés en fonction du DP. Les oligomères ont été caractérisés par IR et RMN ^1H et ^{13}C .

Les principales bandes d'absorption IR et les déplacements chimiques sont reportés dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7: Bandes d'absorption IR et déplacements chimiques des oligomères.

Groupement	Nombre d'ondes (cm^{-1})	RMN ^1H δ (ppm)	RMN ^{13}C δ (ppm)
- OH-	2900 - 3000	10 - 12	-
- CH ₂ -	2920	1,9 - 2,2 (t)	20,8
- CO ₂ H	1730	10 - 12	179
- CH ₃	1350	1,1 - 1,4 (d)	17,6
- CH ₂ (CO ₂ H)	1439	2,3 - 2,4 (t)	34,1
- CH(CO ₂ H) -	1380	2,5 - 2,6 (q)	38,3

Pour le groupement carboxylique, le proton est très mobile. Il apparaît vers ($\delta = 10-12$ ppm).

Nous représentons à titre d'exemple, les spectres IR, RMN ^1H et ^{13}C du trimère 3MM (figures 3.6 à 3.8).

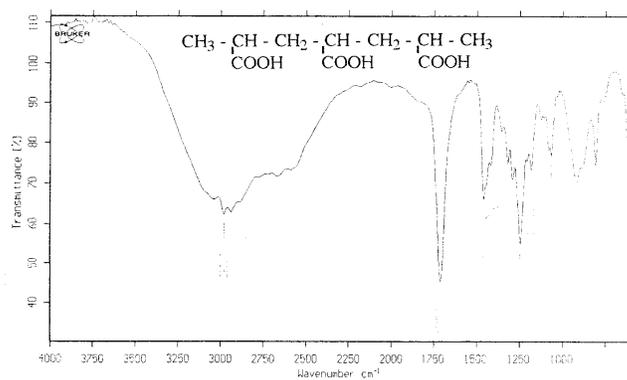


Figure 3.6: Spectre IR du trimère 3MM.

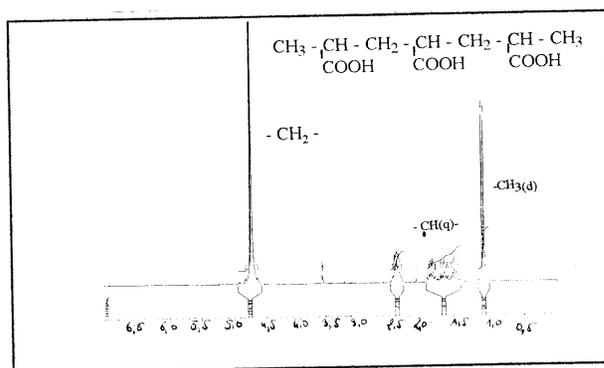


Figure 3.7 : Spectre RMN ^1H du trimère 3MM.

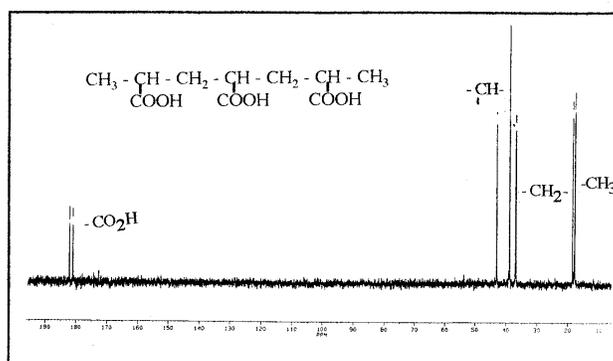


Figure 3.8: Spectre RMN ^{13}C du trimère 3MM.

Les spectres IR, RMN ^1H et ^{13}C des oligomères acryliques sont reportés en appendice C.

3. 2. 1e. Détermination des masses moléculaires des oligomères

Pour déterminer les masses moléculaires des oligomères acryliques synthétisés, nous avons procédé à leur analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)
Les masses moléculaires calculées sont regroupées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8: Masses moléculaires (théoriques et expérimentales) des oligomères acryliques.

Oligomère	M_p th (g/mole)	M_p exp (g/mole)
2HH	132	130
2MM	160	156
3HH	199	204
3MM	232	230
4HH	277	280
5HH	349	346

L'examen de ce tableau semble indiquer une bonne approche entre les valeurs théoriques et expérimentales des masses moléculaires des oligomères.

Les spectres SEC des oligomères sont reportés en appendice C.

Les formules chimiques des oligomères acryliques sont représentées ci - après:

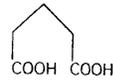
Les formules chimiques des oligomères de l'acide polyacrylique

série "H H"

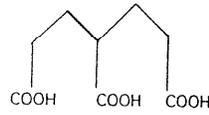
Symbole

Formule chimique

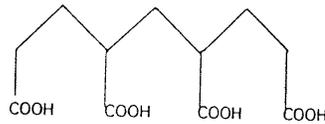
2HH



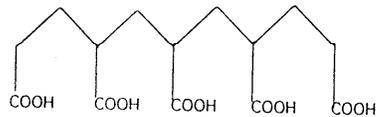
3HH



4HH



5HH

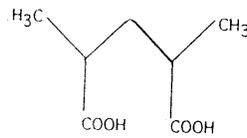


série "M M"

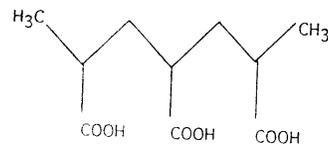
Symbole

Formule chimique

2MM



3MM



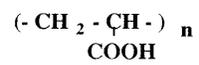
3. 2. 2. Le polyacide acrylique

L'acide polyacrylique (PAA) est commercialisé par la société Coatex (France).

3.2.2a. Recristallisation et Purification

Le polymère est reçu sous forme de solution aqueuse concentrée. Nous procédons à sa purification par précipitation dans le cyclohexane pur. Le produit obtenu est séché à 50 °C puis conservé sous forme de poudre.

Sa formule chimique:



$M_p = 4000 \text{ g/mole}$

$DP = 50$

Les autres produits

Tous les produits utilisés dans cette étude sont des produits commerciaux de qualité analytique.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Un des principaux avantages de l'adsorption des oligomères vis à vis des polymères, est que leur structure et degré de polymérisation sont parfaitement définis. Ces caractéristiques, nous serviront à mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de ces molécules sur une surface solide.

Dans ce chapitre, nous présenterons successivement nos résultats expérimentaux relatifs à l'étude de l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane dans un milieu salin. Au cours de ce travail, nous nous sommes attachés, dans un premier temps, à l'effet du traitement du minéral sur l'adsorption des oligomères.

Dans une deuxième étape, nous étudierons l'influence de la nature de l'oligomère et des facteurs expérimentaux sur l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane et conformément au but initial d'identifier le mécanisme d'adsorption et proposer un modèle.

Enfin, nous nous intéresserons aux réactions d'échange d'ions liés à l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane. Dans ce cadre, nous verrons aussi l'effet de la calcination du dioxyde de titane sur l'échange d'ions à l'adsorption des oligomères acryliques.

4.1. Effet du traitement du dioxyde de titane sur l'adsorption des oligomères acryliques

L'objectif essentiel de cette étude est de rapporter en détail et tenter d'interpréter les faits expérimentaux observés qui nous serviront à mieux connaître l'état de la surface du dioxyde de titane pour la suite de notre travail.

4.1.1. Traitement du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane a été traité suivant deux méthodes différentes:

1 - Par lavage

2 - Par calcination

Nous ferons une description des deux méthodes de traitement, puis nous présenterons les résultats de l'adsorption des oligomères sur le minerai traité.

4.1.1.a. Lavage du dioxyde de titane

Cette méthode consiste à éliminer les impuretés (chlorures) par lavage du solide. Au plan pratique, nous avons procédé de la manière suivante:

- Lavages multiples du TiO_2 dans l'eau par chauffage à reflux durant 48 h.
- Séparation du solide par centrifugation
- Séchage du produit à 70°C dans l'étuve pendant 48h

Après ce traitement, la concentration résiduelle des ions Cl^- est de l'ordre de 350 ppm (dosage des Cl^- par la méthode de Volhard (112). Il est possible que ces ions sont essentiellement situés dans le coeur du matériau.

4.1.1.b. Calcination du dioxyde de titane

Nous avons tout d'abord procédé trois fois au lavage du produit dans l'eau bouillante, la séparation est réalisée par centrifugation.

Après lavage, le TiO_2 est séché dans une étuve durant 48 h puis recuit à 400°C pendant 24h.

4.1.2. Isothermes d'adsorption

L'intérêt de cette étude réside dans la détermination de l'isotherme d'adsorption qui est une des caractéristiques d'un soluté sur un solide. Elle représente la variation de la quantité de soluté adsorbée en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre et ceci pour une température donnée.

Nous présenterons successivement les résultats expérimentaux obtenus lors de l'adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane traité.

4.1.2a. Effet du lavage

Afin de mieux comprendre l'influence du lavage du dioxyde de titane sur l'adsorption des oligomères acryliques, nous avons effectué nos expériences sur le TiO_2 lavé et non lavé en présence des dimères acryliques 2HH et 2MM à une concentration saline de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ et à pH 4.

Le choix de pH 4 est basé sur une étude préliminaire sur l'effet du pH sur l'adsorption. Nous avons constaté que celle-ci est maximale à pH 4. Nous développerons ce point ultérieurement.

Les figures (4.1 et 4.2) représentent la variation du taux de recouvrement en fonction de la concentration à l'équilibre de l'oligomère dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ à pH 4.

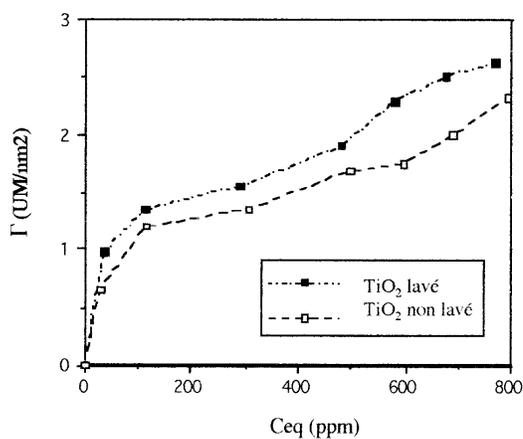


Figure 4.1: Adsorption du 2HH sur le TiO_2 lavé et non lavé à pH 4 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

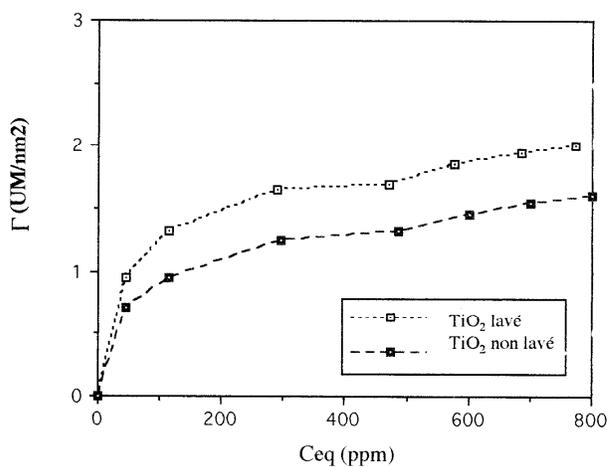


Figure 4.2: Adsorption du 2MM sur le TiO₂ lavé et non lavé à pH 4 dans NaCl 10⁻³ M.

On constate que le lavage du dioxyde de titane influe sur l'adsorption des oligomères comme le montre clairement les courbes obtenues.

On relève sur la figure 4.1 que les isothermes présentent une marche coïncidant avec le palier d'adsorption. La valeur du taux de recouvrement Γ au palier est égale à 1,3 UM/nm² pour le TiO₂ non lavé. Tandis que pour le TiO₂ lavé le palier d'adsorption est atteint vers Γ égal à 1,7 UM/nm². Nous notons aussi que la quantité maximale adsorbée du dimère 2HH passe de 2,2 UM/nm² (TiO₂ non lavé) à 2,7 UM/nm² (TiO₂ lavé).

On observe également à la lecture des isothermes du dimère 2MM (figure 4.2) que le phénomène est similaire. Dans ce cas, la quantité maximale adsorbée ne dépasse pas 2 UM/nm² (TiO₂ lavé). On peut considérer à juste titre que cette faible adsorption du 2MM est attribuée à une gêne stérique engendrée par les groupements méthyles terminaux diminuant ainsi leur adsorption.

Sur la base de ces données expérimentales, on peut conclure que l'adsorption des oligomères acryliques est plus importante sur le dioxyde de titane lavé. Nous pouvons supposer que ce phénomène est probablement dû, avant tout à une diminution des chlorures en surface par lavage du TiO_2 favorisant ainsi l'adsorption des oligomères.

4.1.2b. Effet de la calcination

Afin de mieux prévoir le comportement du dioxyde de titane calciné sur l'adsorption des oligomères acryliques, notre choix s'est porté sur les oligomères à chaîne carbonée longue de la série HH: le tétramère et le pentamère.

L'étude consiste à adsorber ces oligomères sur le dioxyde de titane calciné et non calciné dans une solution saline $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ à pH 4 et à température ambiante.

Les figures 4.3 et 4.4, illustrent l'influence de la calcination du dioxyde de titane sur l'adsorption des oligomères 4HH et 5HH.

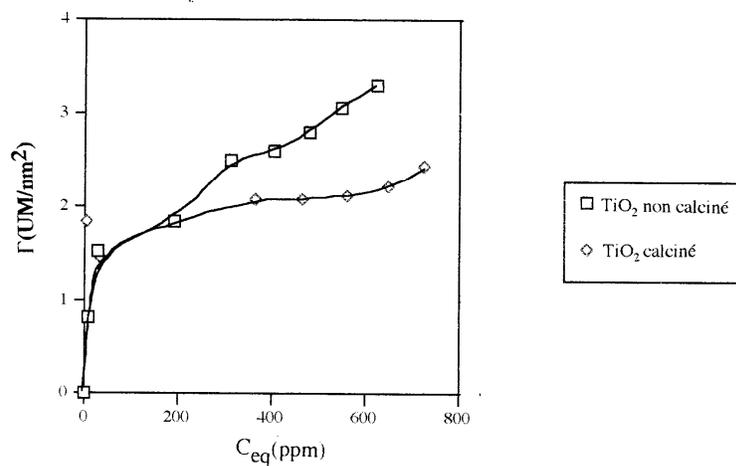


Figure 4.3: Isothermes d'adsorption du 4HH sur TiO_2 calciné et non calciné à pH 4 et $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

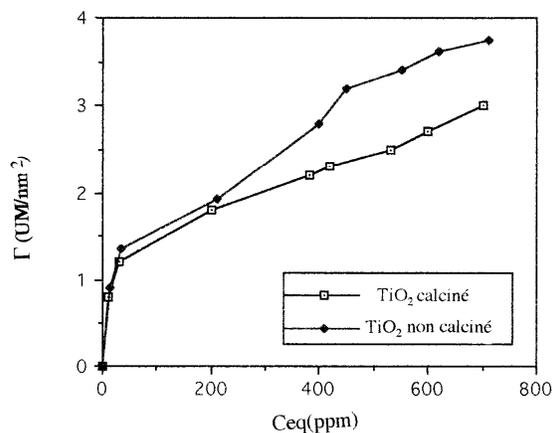


Figure 4.4: Isothermes d'adsorption du 5HH sur TiO_2 calciné et non calciné à pH 4 et $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

On peut tout d'abord remarquer sur les courbes expérimentales, la disparition de la marche sur les isothermes pour le dioxyde de titane calciné.

En se référant aussi aux graphiques tracés, on note que pour le TiO_2 non calciné, le taux de recouvrement maximal de la surface par les unités monomère est égal aux valeurs respectives: $3,6 \text{ UM/nm}^2$ pour le 4HH et $3,9 \text{ UM/nm}^2$ pour le 5HH. Alors que pour le TiO_2 calciné ces valeurs ne dépassent pas 3 UM/nm^2 .

Nous nous sommes alors interrogés sur les causes de ce phénomène et bien que n'ayant pas solutionné définitivement le problème, nous pensons que ce résultat pourrait être interprété comme étant lié à l'apparition de nouvelles caractéristiques de la surface du dioxyde titane après traitement.

Discussion

Rappelons simplement que l'étude de l'influence du traitement du dioxyde de titane sur l'adsorption des oligomères acryliques avait pour but de mieux nous renseigner sur la nature de la surface du minerai, choisi comme adsorbant.

Par ailleurs, en interprétant les isothermes d'adsorption obtenues avec la première méthode qui est le lavage du TiO_2 à l'eau, il est essentiel de considérer ces résultats comme positifs puisqu'ils montrent une augmentation du taux d'adsorption.

En effet, le lavage du TiO_2 joue de toute évidence un rôle essentiel dans la réduction des chlorures en surface, et donc plus de sites d'adsorption sont accessibles à l'oligomère.

De la même façon, des études (113) ont été réalisées sur la méthode de suppression des chlorures dans le dioxyde de titane. Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus lors de ces travaux.

Pour clore ce préambule, nous attirons l'attention sur le fait que la présence des chlorures à la surface du solide est un désavantage non négligeable dans l'adsorption des oligomères.

La deuxième méthode de traitement (calcination) effectuée sur le dioxyde de titane a donné des résultats surprenants. On a remarqué d'une part, une faible adsorption des oligomères sur le TiO_2 calciné, qui est probablement due à la diminution des sites d'adsorption à la surface du solide qui ne permet pas la formation d'une couche dense d'oligomère en surface.

D'autre part, l'adsorption des oligomères sur le TiO_2 calciné conduit à des isothermes d'allure différente de celles obtenues avec le TiO_2 non calciné. Cette observation pourrait être interprétée comme étant liée à un changement des caractéristiques de la surface du dioxyde de titane qui fera l'objet d'une analyse dans ce qui suit.

D'après les travaux rapportés dans la littérature, certains auteurs (114) ont étudié la calcination du dioxyde de titane de type anatase par microscopie électronique à transmission, tel qu'illustré sur la figure 4.5.

La figure 4.5 représente l'analyse par microscopie électronique à transmission de l'effet de la calcination sur la structure du TiO_2 .

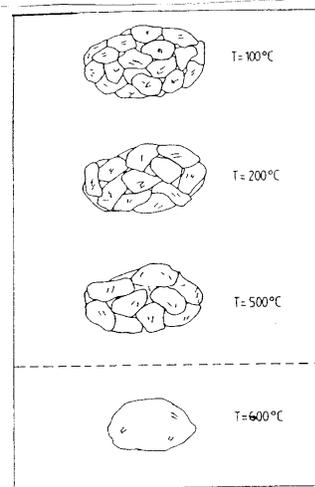


Figure 4.5: L'analyse de la calcination du dioxyde de titane de type anatase par microscopie électronique à transmission.

A partir de la figure 4.5, ils ont noté les transformations suivantes:

- De la température ambiante jusqu'à une température de calcination de 500-550 °C, l'habitus est conservé. Les agrégats gardent parfaitement leur forme initiale; leurs dimensions diminuent très légèrement vers 450-550 °C. Cette diminution est due à la perte en eau. En plus, ils ont observé une croissance des cristallites de structure anatase au sein des agrégats.
- A la température de 600 °C, ils ont remarqué la disparition des agrégats et l'apparition simultanée de monocristaux d'anatase dont la croissance s'effectue plus rapidement.

D'autres auteurs (115) ont étudié la déshydratation du TiO_2 en fonction de la température de séchage par spectroscopie IR. Le TiO_2 utilisé a été lavé à l'eau puis séché à différentes températures (25,100, 200, 300 et 600 °C). Le spectre IR est reporté sur la figure 4.6.

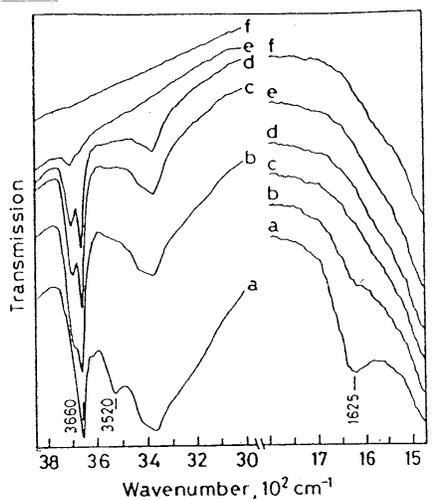


Figure 4.6: Spectre IR du TiO_2 séché à différentes températures:

a: 25; b: 100; c: 150; d: 200; e: 400 et f: 600 °C

Nous observons sur le spectre IR (figure 4.6) que la bande d'absorption à 1625 cm^{-1} attribuée à l'eau physisorbée disparaît pour des températures supérieures 150°C . La bande d'absorption à 3660 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyle s'amenuise en augmentant la température de séchage et disparaît complètement à partir de 400°C .

En se référant aux précédents travaux cités ci-dessus, nous avons en conséquence, suivi l'évolution de la quantité d'eau contenue dans notre produit (TiO_2 anatase) en fonction de la température de séchage. Les données expérimentales sont présentées sur la figure (4.7).

La figure 4.7 représente la variation de la quantité d'eau contenue dans le dioxyde de titane en fonction de la température de séchage

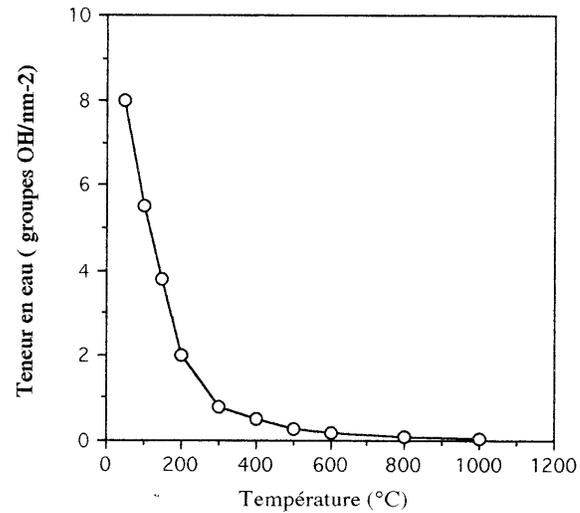


Figure 4.7: La variation de la quantité d'eau contenue dans le TiO_2 en fonction de la température de séchage.

Au vu de l'allure de la courbe nous pouvons constater une diminution accrue de la quantité d'eau dans le dioxyde de titane après 400°C . Ce résultat pourrait s'expliquer clairement, selon le schéma suivant:

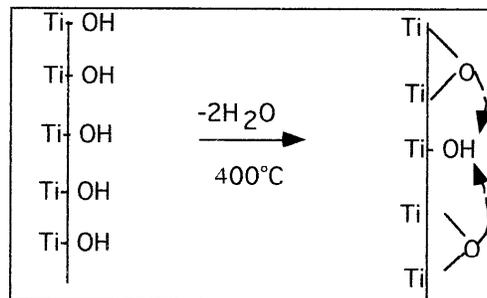


Figure 4.8: Représentation schématique de la déshydratation de la surface du TiO_2 à 400°C .

A partir du schéma représenté sur la figure 4.8, nous remarquons que l'élimination des molécules d'eau de la surface du TiO_2 suit un certain mécanisme, aboutissant à la formation de ponts oxygène.

Il n'est donc pas étonnant qu'un traitement thermique à $400\text{ }^\circ\text{C}$ est notablement modifié les propriétés d'adsorption du dioxyde de titane. Cette observation soutient à nouveau les interprétations précédentes à savoir la faible adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane calciné.

Des chercheurs (116,117) se sont penchés sur l'étude de la calcination du dioxyde de titane par différentes techniques (telles que : RX, AFM). Selon ces auteurs, la calcination du minerai affecte notablement ses propriétés de surface.

Negishi et Coll.(118) ont suivi l'évolution de la cristallinité du TiO_2 par RX, en fonction de la température de calcination (450 , 650 et $800\text{ }^\circ\text{C}$). Les spectres RX sont reportés sur la figure (4.9).

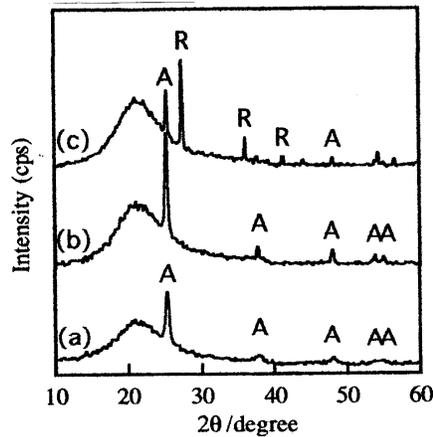


Figure 4.9: L'évolution de la cristallinité du TiO_2 par RX, en fonction de la température de calcination (a) : $450\text{ }^\circ\text{C}$; (b) : $650\text{ }^\circ\text{C}$ et (c) : $800\text{ }^\circ\text{C}$ (A = Anatase, R = Rutile).

Ces spectres donnent une image détaillée de l'évolution de la structure cristalline du TiO_2 en augmentant la température de calcination.

Les spectres (a) $450\text{ }^\circ\text{C}$ et (b) $650\text{ }^\circ\text{C}$ montrent que le TiO_2 est sous forme cristalline anatase avec un pic plus marqué à $650\text{ }^\circ\text{C}$.

Par contre à $800\text{ }^\circ\text{C}$ (spectre C), on constate la présence de nouveaux pics attribués à la forme cristalline rutile.

Au cours de ce travail, l'influence de la température a été clairement mise en évidence. Ainsi, il a été montré que la calcination du dioxyde de titane aux hautes températures affecte la cristallinité.

On peut donc conclure que le traitement du dioxyde de titane influe sur l'adsorption des oligomères acryliques.

Rappelons brièvement que le lavage du solide a l'avantage d'améliorer l'adsorption de ces molécules. A contrario, la calcination du TiO_2 à $400\text{ }^\circ\text{C}$ a un effet inverse sur l'adsorption qui s'explique par une modification des propriétés superficielles du dioxyde de titane.

Finalement, en tenant compte de ces résultats, notre choix s'est porté sur le dioxyde de titane lavé pour la suite de notre étude.

4.2. Adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à l'étude de l'adsorption du polyacide acrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane en fonction des paramètres suivants:

- Le pH
- Le degré de polymérisation
- Les groupements terminaux de la chaîne carbonée
- La force ionique
- La température

4.2.1. Effet du pH

L'affinité des oligomères acryliques pour l'adsorbant et la quantité globale adsorbée dépendent fortement du pH.

Pour cette raison, nous avons mené une étude de l'adsorption des oligomères (2HH, 2MM et 3HH) sur le TiO_2 à différents pH dans une solution saline en NaCl (10^{-1} et 10^{-3} M). Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (4.10 à 4.12).

Les figures (4.10 à 4.12) représentent l'évolution du taux de recouvrement maximal des oligomères (2HH, 2MM et 3HH) en fonction du pH, en présence de NaCl à 10^{-1} et 10^{-3} M.

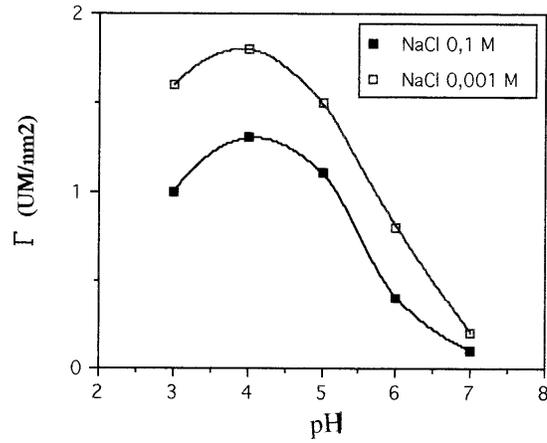


Figure 4.10: Variation du taux d'adsorption au plateau du 2MM sur TiO_2 en fonction du pH dans NaCl 10^{-1} et 10^{-3} M.

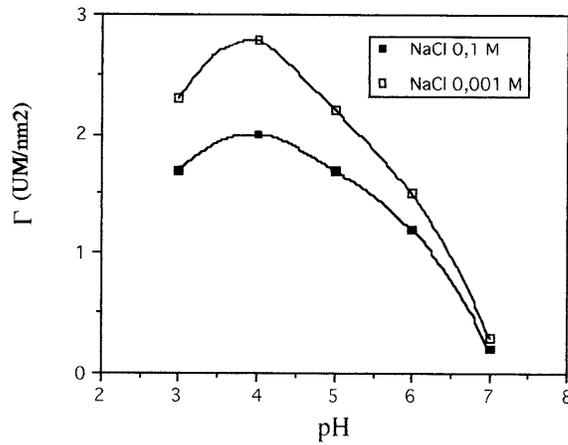


Figure 4.11: Variation du taux d'adsorption au plateau du 2HH sur TiO_2 en fonction du pH dans NaCl 10^{-1} et 10^{-3} M

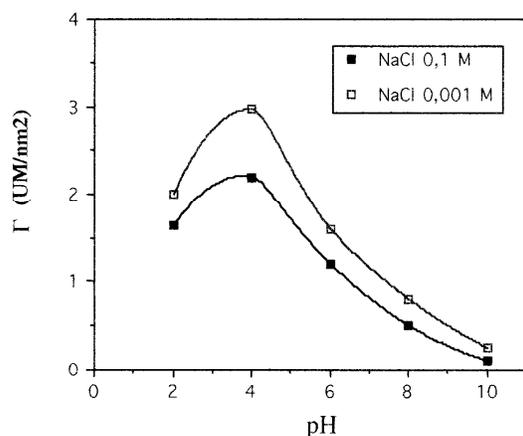


Figure 4.12: Variation du taux d'adsorption au plateau avec le pH du système (3HH/TiO₂) dans NaCl 10⁻¹ et 10⁻³ M.

Ces figures amènent les remarques suivantes:

- Le pH a une influence marquée sur la quantité adsorbée
- L'adsorption est maximale à pH4 et elle diminue de part et d'autre de cette valeur.
- Les courbes ont des formes similaires, cette caractéristique commune est vraisemblablement liée à un même processus d'adsorption de ces molécules à différents pH.
- L'adsorption est plus importante à faible force ionique pour tous les pH étudiés. L'effet de la force ionique sera abordé ultérieurement.
- Les courbes de la figure 4.10 montrent une faible adsorption du dimère 2MM. Nous pouvons relier ce résultat à la structure de l'oligomère qui possède deux groupements terminaux méthyles conférant à la molécule un caractère plus hydrophobe.

Comment interpréter ces résultats ?.

Pour comprendre ce phénomène, on peut tout d'abord rappeler la variation de la charge de surface et de l'oligomère avec le pH. Le dioxyde de titane a un point de charge nulle vers pH 6,3. Sa charge est négative au - dessus et positive en - dessous de ce point. Par contre, l'oligomère a une charge négative qui augmente avec le pH (figure A).

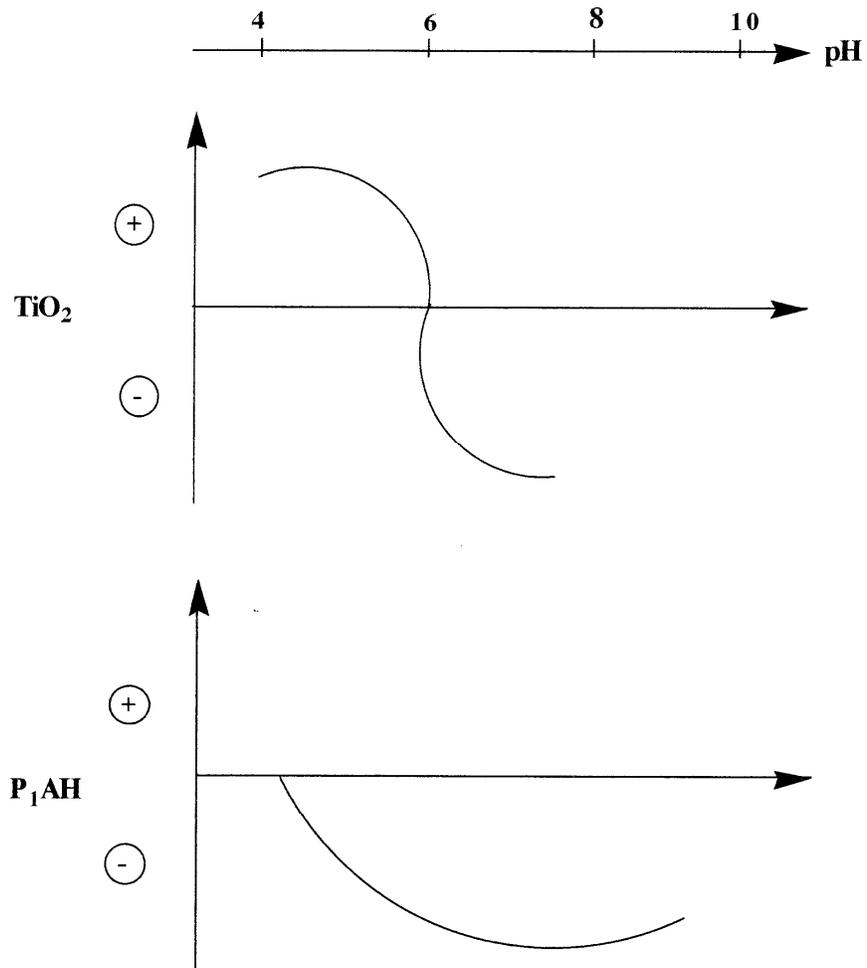


Figure A : Représentation schématique de l'évolution des charges de notre système $\text{TiO}_2/\text{P}_1\text{AH}$ (oligomère).

De façon générale, à l'examen des courbes, on constate que le pH a une grande influence sur la charge de surface du solide et sur la nature de ses sites (TiOH_2^+ , TiOH et TiO^-) et également sur le degré de dissociation des fonctions carboxyliques des oligomères.

Bien que dans l'état actuel de nos connaissances, sur cette question, la cause n'en soit pas clairement élucidée, on pourrait toutefois envisager qu'une adsorption maximale a lieu, lorsque les interactions électrostatiques entre ces différents sites sont favorisées .

Il en découle des considérations précédentes que les conditions optimales d'adsorption sont rencontrées à pH4. Ce résultat est parfaitement illustré par les tracés reproduits dans les figures (4.10, 4.11 et 4.12).

Il s'agit là de l'un des résultats les plus intéressants de ce travail. En effet, pour rendre compte du phénomène, on est amené naturellement à faire trois suppositions:

- (i) - A $3 < \text{pH} < 6$, On peut valablement envisager qu'il puisse se former beaucoup de sites TiOH_2^+ et ionisation partielle des oligomères (présence de $-\text{COOH}$ et $-\text{COO}^-$). L'interaction entre ces sites chargés favorise l'adsorption qui est très marquée à pH4.
- (ii) - Dans cette même région du pH, la possibilité d'interactions de type pont hydrogène entre les groupements $-\text{COOH}$ et TiOH .
- (iii) -Le troisième point essentiel qu'il faut mentionner réside dans le fait qu'à $\text{pH} > 6$, la surface comporte beaucoup de sites TiO^- et les groupements carboxyliques des oligomères ($-\text{COO}^-$) sont totalement ionisés, ceci défavorise leur adsorption sur la surface du TiO_2 .

Ce dernier point corrobore nos propres observations expérimentales que nous avons décrites précédemment.

Nous avons mené une étude similaire sur l'acide polyacrylique (PAH). Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 4.13.

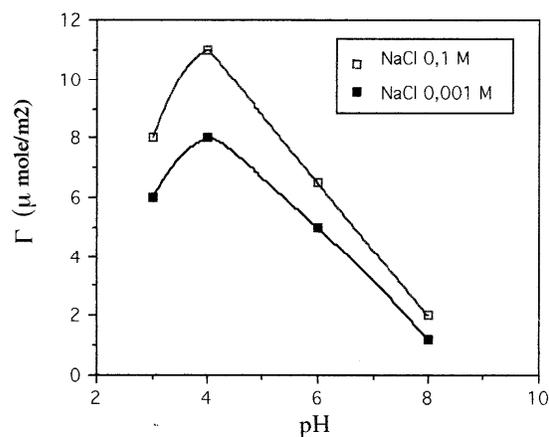


Figure 4.13: Variation du taux d'adsorption au plateau du système (PAH/TiO₂) en fonction du pH dans NaCl 10⁻¹ et 10⁻³ M.

L'examen de la figure 4.13, où sont reportés les relevés expérimentaux, démontre clairement une augmentation de l'adsorption à pH acide. Nous notons aussi que les courbes obtenues ont une allure similaire à celles des oligomères.

Dans notre cas, le polymère est de plus en plus chargé, donc il peut s'accumuler facilement à la surface positive du dioxyde de titane. Il apparaît donc une force électrostatique attractive qui est maximale à pH4.

Par contre en milieu plus acide (pH < 3), la charge du polymère devient si faible (charge nulle du PAH à pH 2,5) (119), que la réaction d'adsorption perd le bénéfice d'une contribution électrostatique.

Alors qu'à pH > 6, il faut peu de polymère à la surface pour avoir déjà un excès de charges négatives qui interdit d'adsorber davantage.

Ces observations sont en accord avec celles citées dans la littérature (120). En effet, il a été montré par analyse spectroscopique IR que l'acide polyacrylique est faiblement adsorbé sur le TiO_2 (anatase) à pH 3 et 9,5. Ceci est bien illustré sur la figure 4.14.

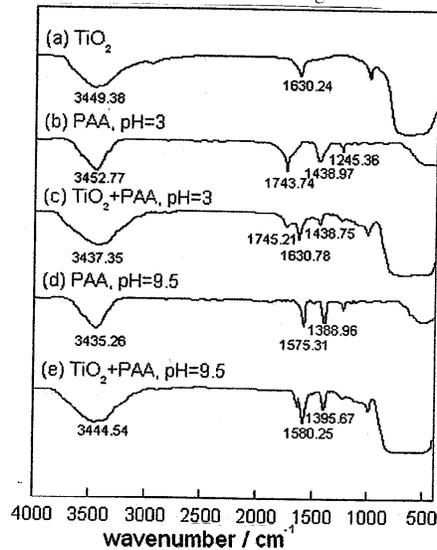


Figure 4.14: Spectres IR de: (a) TiO_2 ; (b) PAH à pH 3; (c) PAH/ TiO_2 à pH 3; (d) PAH à pH 9,5; (e) PAH/ TiO_2 à pH 9,5

En fonction de la charge, le polymère adopte une conformation variable et compatible avec l'intensité des interactions entre les groupements fonctionnels et entre ces derniers et la surface (121).

En milieu alcalin, les répulsions engendrées par les groupements carboxyliques chargés négativement entraînent une extension maximale du polymère.

En milieu acide au contraire, les répulsions entre groupements chargés n'existent plus et les liaisons hydrogène ont tendance à donner à la molécule une conformation plus ramassée et un caractère moins hydrophile.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons dire que la quantité de polyélectrolyte adsorbée diminue d'une façon significative avec l'augmentation du pH et ceci pour les deux forces ioniques.

Discussion

La quantité adsorbée d'un polyélectrolyte à la surface d'un solide est déterminée par trois catégories d'interactions:

- Interactions électrostatiques entre la surface et le polyélectrolyte
- Interactions intramoléculaires d'origine électrostatique, stérique ou pontage hydrogène
- Interactions entre molécules adsorbées, de la même origine que les précédentes.

Dans le cas des polyélectrolytes, les interactions électrostatiques dominent évidemment les propriétés de la couche d'adsorption.

D'une façon générale, une molécule chargée se déploie sur une surface opposée en neutralisant ou en compensant au maximum la charge des fonctions ionisées (122, 123).

Au contraire, si la densité de charge des molécules diminue, elles peuvent former des liaisons intra et inter moléculaires (pontage hydrogène, liaisons avec des ions divalents), qui permettent aux chaînes de former des boucles (polymère), s'étendant plus ou moins dans la solution. Dans ces conditions, l'aire-occupée par une molécule est en moyenne plus petite et l'adsorption augmente.

Il ressort de cette étude les tendances suivantes:

- $\text{pH} > 3$, les fonctions $-\text{COOH}$ constituant les polyélectrolytes commencent à s'ioniser. C'est une possibilité de liaison par interaction électrostatique avec la surface.
- $\text{pH} \approx 4$, un maximum d'adsorption est observé. Ce maximum est dû à l'évolution des contributions électrostatiques au voisinage du pK d'ionisation moyen d'un polyacide faible $\text{PK} = 4,5$ (124, 125).
- $\text{pH} > 6$, les répulsions entre les groupements carboxyliques ionisés et la surface négative se traduit par une limitation de l'adsorption.

Il est à remarquer toutefois que nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature (126).

Il n'existe pas d'informations très précises sur le changement de la conformation des oligomères acryliques avec le pH. Mais, nous pensons que ces molécules de structure bien définie s'adsorbent sous forme de bâtonnet. Cette conformation est adoptée par le polymère à $\text{pH} > 6$. Elle est attribuée à une baisse de l'attraction coulombienne entre le polymère et la surface.

A $\text{pH} < 6$, la diminution des répulsions entre les groupements fonctionnels chargés et la surface entraîne une diminution des dimensions de la macromolécule adsorbée.

Sur la base de ces résultats, le choix du pH égal à 4 pour la suite de notre travail est clairement justifié.

Cette étude démontre que le pH joue un rôle important dans l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane en présence d'un électrolyte simple.

4. 2.2. Effet du degré de polymérisation

Pour mettre en évidence l'effet du degré de polymérisation sur l'isotherme d'adsorption des oligomères acryliques, nous avons reporté sur la figure 4.15, l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères de la série HH dans une solution de $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ et à pH 4.

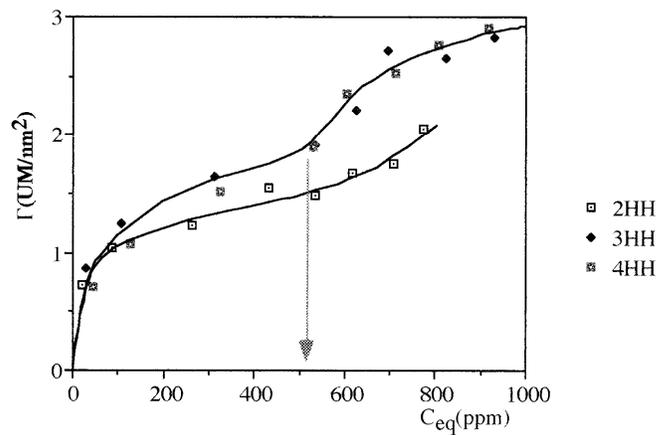


Figure 4.15: Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH, 4HH sur TiO_2 à pH 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-1} \text{ M}$.

D'après la figure 4.15, les isothermes d'adsorption des oligomères obtenues sur le TiO_2 ont les caractéristiques suivantes:

- Elles présentent toutes une marche très marquée pour le trimère et le tétramère, suivie par un pseudo - plateau qui traduit la saturation de la surface.
- La marche des isothermes apparaît à une concentration à l'équilibre de l'oligomère de 500 ppm.
- Un accroissement de la quantité adsorbée en fonction du degré de polymérisation.

Une première interprétation de ces résultats est que l'adsorption des oligomères augmente avec le poids moléculaire.

En ce qui concerne l'allure de l'isotherme, l'apparition de la marche est probablement reliée à un changement de comportement de l'oligomère adsorbé. Nous notons aussi que cette marche est plus marquée pour les DP élevés.

Une observation similaire a été évoquée dans des travaux (127) relatifs à l'adsorption de tensioactifs sur des surfaces minérales. Les auteurs ont noté d'une part, que l'adsorption croît avec la masse moléculaire .

D'autre part, que les isothermes obtenues présentent une marche plus ou moins marquée pour les masses moléculaires élevées.

Une étude comparative a été menée sur le polymère (l'acide polyacrylique) comme le montre la figure 4.16. Cette figure représente la variation de l'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre du PAH dans NaCl 10^{-1} M et à pH4.

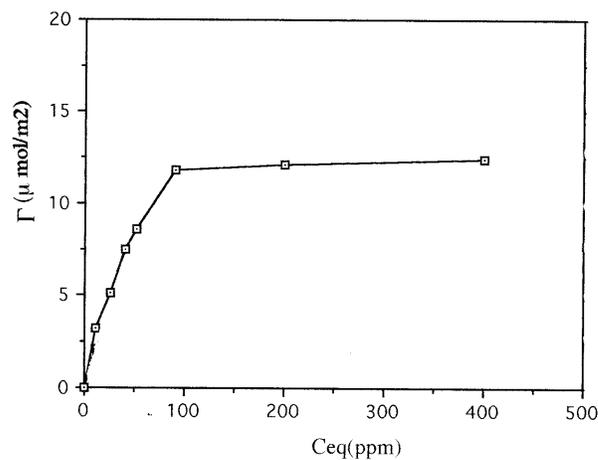


Figure 4.16 : Isothermes d'adsorption du (PAH/TiO₂) dans NaCl 10^{-1} M et à pH4.

Il ressort de la figure 4.16 que pour le polymère (PAH), l'allure de la courbe obtenue est nettement différente de celles des oligomères.

Cette isotherme est de type Langmuir avec un palier représentant la valeur limite d'adsorption. Cette observation pourrait être interprétée comme une preuve indubitable d'une différence de comportement des segments du polymère à la surface du solide (128).

4.2.4. Influence des groupements terminaux

Il est raisonnable d'imaginer que les groupements terminaux de la chaîne hydrocarbonée puissent avoir une influence sur l'adsorption des oligomères acryliques. Pour mettre en évidence cette hypothèse, nous avons suivi l'adsorption des dimères et trimères sur le dioxyde de titane à pH 4 et dans NaCl 10^{-1} M (figures 4.17 et 4.18).

Les figures 4.17 et 4.18 représentent l'évolution de l'adsorption des dimères 2HH, 2MM et les trimères 3HH et 3MM sur le TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-1} \text{ M}$ et pH 4.

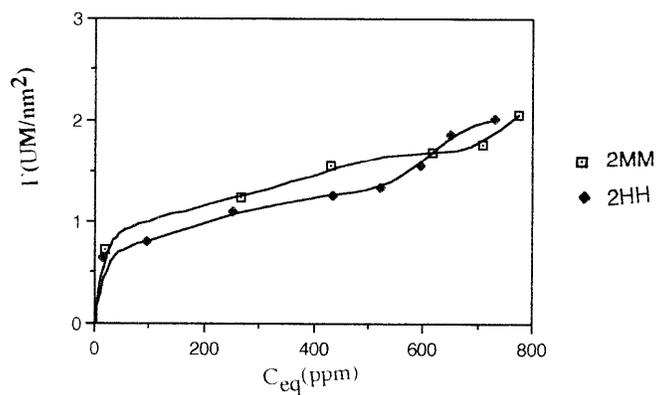


Figure 4.17: Isothermes d'adsorption des oligomères 2MM et 2HH sur TiO_2 à pH= 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-1} \text{ M}$.

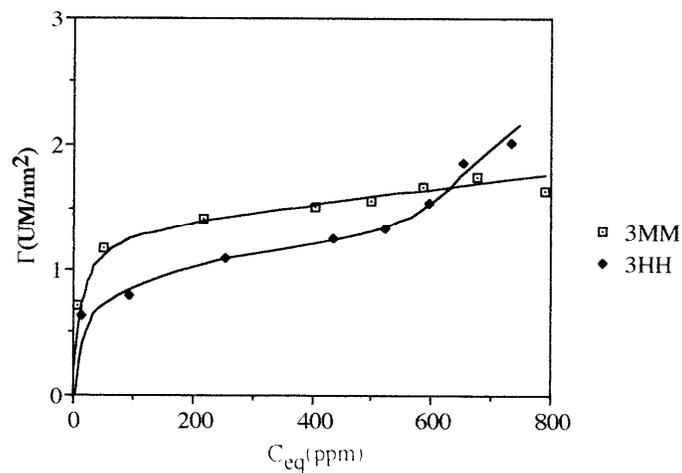


Figure 4.18: Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur TiO_2 à pH= 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-1} \text{ M}$.

On peut relever sur les figures 4.17 et 4.18, une différence notable dans l'allure des isothermes obtenues. Ce résultat révèle l'influence de la nature de l'oligomère sur l'adsorption.

Par ailleurs, on remarque la disparition de la marche sur les isothermes des oligomères de la série MM. Elles se définissent comme des isothermes de Langmuir avec un palier de saturation.

Nous notons aussi une diminution du taux limite d'adsorption en passant de l'oligomère sous la forme HH à celle de MM, malgré les masses moléculaires élevées du 2MM et 3MM.

Bien que dans l'état actuel de nos connaissances sur cette question, la cause n'en soit pas clairement élucidée. On pourrait toutefois envisager, à juste titre que les groupements terminaux méthyles créent un effet stérique qui empêche l'oligomère de s'adsorber plus à la surface.

A l'évidence, l'hydrophobie de la chaîne carbonée est plus importante pour les oligomères de la série MM diminuant ainsi leur adsorption.

Grandidier et Coll.(129) ont observé le même phénomène avec les groupements terminaux hexyles des oligomères à caractère vinylique lors de leur adsorption sur la silice.

Ceci soutient une fois de plus, l'hypothèse que les groupements terminaux dans la structure de l'oligomère ont une influence non négligeable sur l'adsorption.

Discussion

Compte tenu de l'analyse des résultats obtenus, nous pouvons penser que le degré de polymérisation est un paramètre important dans l'adsorption des oligomères.

En plus de l'aspect électrostatique, l'adsorption dépend aussi de la stéréochimie des chaînes hydrocarbonées de l'oligomère. Nous verrons que l'interprétation des isothermes d'adsorption permettra de corroborer cette hypothèse.

Afin de mieux appréhender le phénomène d'adsorption des oligomères, nous avons préféré choisir une représentation différente, à savoir le taux de recouvrement en unité monomère par nm^2 , en fonction de la concentration de l'oligomère à l'équilibre.

Il apparaît un phénomène inattendu et fort intéressant, manifestement les isothermes déterminées pour le trimère et le tétramère (fig.4.15) se recouvrent et présentent une marche à environ 500 ppm. Le premier palier correspond à un taux de recouvrement de 2 UM/ nm^2 , le deuxième à un taux de 3 UM/ nm^2 . Dans une moindre, ce même phénomène est observable dans le cas du dimère.

L'hypothèse la plus probable permettant d'expliquer ce phénomène et que les molécules adsorbées changent de conformation au-delà d'un taux de recouvrement critique, passant d'une conformation à plat à la configuration debout dans laquelle les chaînes hydrocarbonées sont susceptibles d'interagir fortement (130).

La figure (4.19) représente les changements de conformation des oligomères adsorbés.

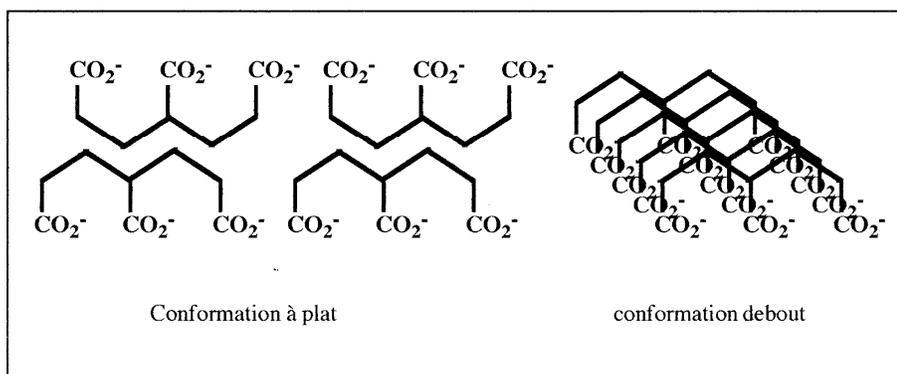


Figure 4.19: Conformations possibles d'une unité monomère acrylique à la surface d'un solide.

Trois arguments soutiennent cette interprétation:

Le premier est purement géométrique, il consiste à comparer les aires occupées par une UM adsorbée à plat et son aire projetée lorsqu'on la place perpendiculairement à la surface. Pour ce faire, nous avons eu recours au logiciel Chemdraw 3D pour obtenir les représentations de l'UM acrylique qui sont représentées sur la figure 4.20

Nous avons reporté sur la figure 4.20 les représentations de l'UM acrylique.

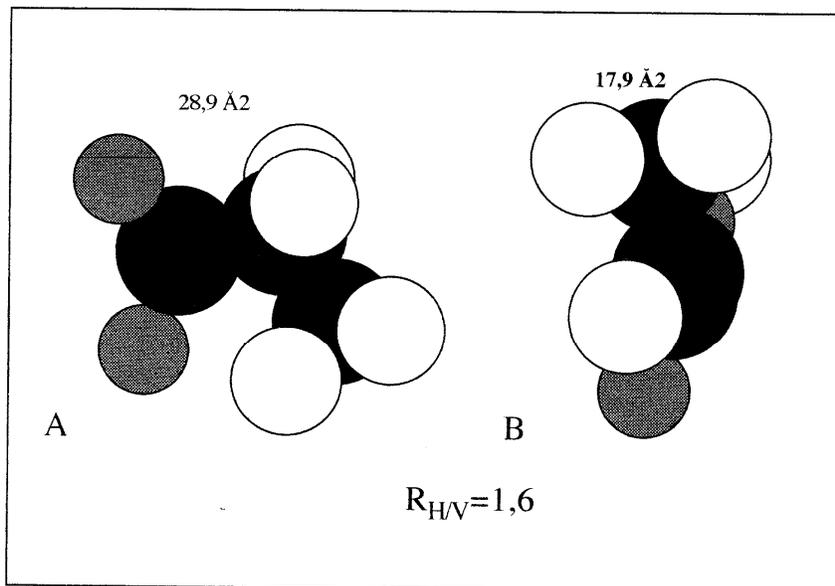


Figure 4.20: Projection d'une UM acrylique à la surface du solide, selon qu'elle est adsorbée parallèlement A et perpendiculairement B.

Les aires occupées ont été estimées par mesure du rectangle dans lequel peut s'inscrire cette représentation. Elles sont respectivement de $28,9 \text{ Å}^2$ pour l'UM à plat et de $17,9 \text{ Å}^2$ pour l'UM debout.

Il est à remarquer que cette dernière valeur rejoint celle que l'on peut calculer à partir du volume molaire de l'acide acrylique liquide et ce que l'on sait de la section occupée par un acide gras incorporé dans une couche dense de Langmuir-Boglet (131) soit 21 Å^2 et que le rapport des aires, obtenu pour les deux configurations est voisine de celle déterminée à partir de ces isothermes à marche, c'est à dire de $2/3$.

Toutefois ces aires doivent être sous-estimées puisqu'elles mèneraient à des taux de recouvrement respectivement de $2,8$ et $4,1 \text{ UM/nm}^2$, contre 2 UM/nm^2 et 3 UM/nm^2 obtenues expérimentalement, mais il est connu que les méthodes choisies mènent toujours à des aires moléculaires trop faibles.

Le deuxième argument est basé sur le fait que dans le cas du dimère ce changement de configuration paraît moins évident. La longueur plus faible de la chaîne hydrocarbonée ne permettrait pas de construire une couche dense comme dans le cas du trimère et du tétramère.

Enfin un troisième argument soutient cette interprétation. Considérons les isothermes d'adsorption du dimère 2MM et trimère 3MM comparées à celles du trimère et tétramère HH telles qu'elles sont données par les figures (4.15; 4.17 et 4.18).

Il apparaît que le phénomène d'isotherme à marche ne se produit plus pour ces oligomères qui mènent à des taux de recouvrement au plateau de l'ordre de 2 UM/ nm^2 , soit le taux de recouvrement attendu pour les UM adsorbées à plat et en tout cas bien inférieur à celui de 3 UM/ nm^2 mesuré pour le trimère et tétramère de la série HH.

Là encore, l'explication la plus plausible est d'ordre stéréochimique, la présence des groupes méthyles terminaux en créant une gêne stérique, empêcherait l'association de chaînes hydrocarbonées entre elles pour mener à la formation d'une couche dense de molécules adsorbées perpendiculairement à la surface du solide.

L'isotherme d'adsorption du polymère (figure 4.16), est une isotherme classique de type Langmuir présentant un palier de saturation correspondant à un taux de recouvrement maximal.

Dans notre cas, le polymère adopte une conformation spiralée qui résulte de la formation de liaisons inter et intra - moléculaires diminuant ainsi son encombrement à la surface. Cette conformation conduit à une augmentation de l'adsorption de l'acide polyacrylique à la surface du solide (132).

4.2.4. Effet de la force ionique

L'objectif de cette étude sera consacré à l'influence de la force ionique sur l'adsorption du polyacide acrylique et ses oligomères sur le dioxyde de titane.

L'évolution de l'adsorption de ces molécules est suivie à deux forces ioniques en NaCl 10^{-1} et 10^{-3} M.

La figure 4.21 représente la variation du taux de recouvrement du 2HH, 3HH et 4HH en fonction de la concentration à l'équilibre de l'oligomère dans NaCl 10^{-3} M et à pH 4.

Pour la force ionique 10^{-1} M en NaCl, les résultats sont reportés sur la figure 4.15.

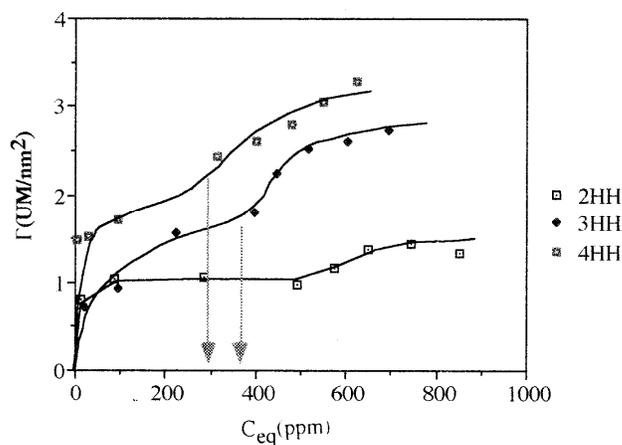


Figure 4.21: Isothermes d'adsorption des oligomères 2HH, 3HH et 4HH sur TiO₂ non calciné à pH 4 et [NaCl] = 10^{-3} M.

En comparant les tracés expérimentaux des figures 4.15 et 4.21, les remarques suivantes s'imposent:

- L'allure des isothermes est similaire aux deux forces ioniques.
- L'adsorption des oligomères est plus importante à faible force ionique
- Les isothermes des oligomères 3HH et 4HH sont plus distinctes à faible force ionique et la marche apparaît à une concentration à l'équilibre plus faible au voisinage de 300 - 400 ppm.

Les écarts observés entre les résultats peuvent être interprétés d'une part, qu'à faible force ionique, l'effet d'écrantage du sel est plus faible, ce qui favorise l'attraction électrostatique entre les groupements chargés et la charge de la surface, découlant sur une augmentation de l'adsorption.

On peut penser qu'à faible force ionique, la concentration des contre ions Cl^- diminue et la compétition pour l'occupation des sites d'adsorption est favorable pour les segments de l'oligomère afin d'accomplir la mission d'électro-neutralité de la surface.

A nouveau, nous pouvons constater qu'à forte force ionique, les forces d'interaction entre les segments et la surface sont largement écartées par le sel qui est responsable de la diminution de l'adsorption de l'oligomère (133).

Cette hypothèse peut être attribuée à une large occupation des sites d'adsorption par les ions chlorures (134,135).

Nous allons voir si l'étude de l'influence de la force ionique sur l'adsorption des oligomères de la série MM sur le TiO_2 vérifie ces résultats.

La figure 4.22 représente l'évolution de l'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères 3HHet 3MM à des forces ioniques 10^{-3} M en NaCl à pH 4.

Pour la force ionique 10^{-1} M en NaCl, les résultats sont reportés sur la figure 4.18.

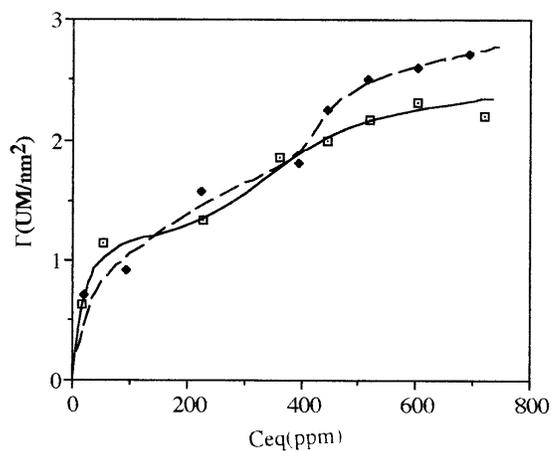


Figure 4.22: Isothermes d'adsorption des oligomères 3MM et 3HH sur TiO_2 non calciné à pH = 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ M.

A partir de ces courbes obtenues (figure 4.22), nous pouvons constater que la présence de la marche dépend à l'évidence, pas uniquement des extrémités de la chaîne carbonée mais surtout de la force ionique. En effet, elle est plus marquée à faible force ionique.

Ce qui témoigne à nouveau d'une adsorption plus importante à faible force ionique, et corrobore les résultats présentés dans le précédent paragraphe.

Pour la même raison, l'étude menée sur le polymère (PAH) à des forces ioniques NaCl 10^{-1} et 10^{-3} M, donne des résultats très différents qui sont illustrés sur la figure 4.23.

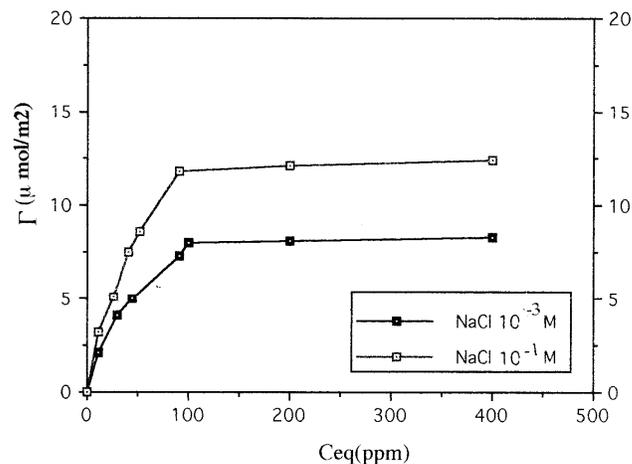


Figure 4.23 : Isothermes d'adsorption du (PAH/TiO₂) à deux forces ioniques en NaCl et à pH4.

L'analyse des courbes montre d'une façon claire que l'adsorption du polymère augmente avec la force ionique.

Il n'est pas évident de trouver une explication simple au phénomène observé avec le polymère. Toutefois, elle tendrait à démontrer à un changement de conformation de ce dernier (136,137).

En présence d'une forte force ionique, l'augmentation de l'adsorption du polymère est probablement reliée à l'effet d'écrantage du sel qui diminue les répulsions électrostatiques entre les groupements carboxyliques chargés, ceci provoque une diminution des dimensions linéaires des macromolécules (formation de boucles), conduisant ainsi à l'augmentation de l'adsorption.

Des auteurs (138) ont calculé le coefficient d'expansion de l'acide polyacrylique adsorbé sur Al_2O_3 à différentes forces ioniques. De leur calcul, il ressort que le coefficient d'expansion diminue à forte force ionique. Cette observation ne peut que confirmer l'augmentation de l'adsorption du polymère à forte force ionique.

Au contraire, à faible force ionique, il y a un écrantage de charges entre le polymère et la surface qui mène à une diminution du taux d'adsorption.

Nous voyons clairement que l'examen des résultats, nous a permis à mieux comprendre le rôle des ions de l'électrolyte (NaCl) dans le processus d'adsorption des oligomères acryliques et de leur polymère sur le dioxyde de titane.

Discussion

D'une façon générale, la présence du sel influe sur l'adsorption des molécules sur une surface minérale.

Des résultats obtenus, nous constatons que les isothermes des oligomères se recouvrent à la force ionique de 10^{-1} M, alors qu'elles sont bien distinctes à 10^{-3} M (figures 4.15 et 4.21). Ceci peut s'interpréter par une plus grande affinité de l'oligomère pour la surface à faible force ionique.

Le fait important observé est que l'adsorption des oligomères augmente à faible force ionique. Ce même phénomène se confirme avec les oligomères de la série MM (figures 4.18 et 4.22).

Cet accroissement de l'adsorption à faible force ionique peut résulter des facteurs suivants:

- Un faible écrantage du sel qui conduit à une attraction électrostatique plus importante entre la charge des groupements et celle de la surface.
- Les segments chargés négativement de l'oligomère ont tendance à occuper plus de sites d'adsorption pour neutraliser la surface positive.

Ces facteurs favorisent la formation d'une couche dense d'oligomère en surface, entraînant une nette augmentation de l'adsorption.

L'explication la plus plausible de la diminution de l'adsorption à forte force ionique proviendrait d'une faible attraction entre les segments chargés et la surface due à l'écrantage du sel. Dans ces conditions, les ions chlorures ont tendance à occuper plus de sites actifs en surface.

En ce qui concerne le polymère, l'effet inverse est observé. L'adsorption croît avec la force ionique

Dans ce cas, l'augmentation de la force ionique favorise l'écrantage des groupements carboxyliques chargés par les contre-ions Cl^- . Cet écrantage du sel a un effet très marquant sur l'augmentation de l'adsorption du PAH (139).

Un autre paramètre qui affecte l'adsorption du PAA est sa conformation. Ainsi la charge du polymère qui découle de la dissociation des groupements carboxyliques est largement écrantée par un grand nombre de contre-ions Cl^- . Ceci conduit à une réduction des répulsions électrostatiques intramoléculaires.

De ce fait, le polymère est plus flexible, adoptant une conformation riche en boucles. Ce type de conformation contribue à l'augmentation de l'adsorption de l'acide polyacrylique (140, 141).

En plus de ces facteurs cités ci-dessus, nous pensons que le déplacement des ions de l'électrolyte lors de l'adsorption des espèces chargées, doit être pris en considération. Pour cette raison, le déplacement des ions sera abordé ultérieurement dans ce chapitre.

4.2. 5. Effet de la température

Il était intéressant de voir comment l'adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane évolue, notamment en mettant en exergue l'influence de la température. Nous avons en conséquence conduit nos expériences sur le trimère 3HH. Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure 4.24.

La figure 4.24, montre la variation de l'adsorption du trimère 3HH sur le dioxyde de titane à différentes températures (25, 40 et 60 °C) dans une solution saline (NaCl 10^{-1} M) à pH 4.

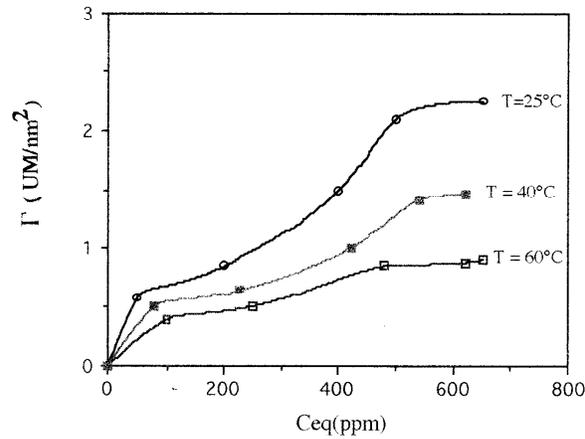


Figure 4.24: Isothermes d'adsorption (3HH/TiO₂) - Effet de la température, à une force ionique 10^{-1} M et à pH 4.

L'examen de la figure (4.24) révèle les remarques suivantes:

- Les isothermes ont une allure semblable et présentent toutes une marche aux différentes températures .
- Le taux d'adsorption diminue à fur et à mesure que la température augmente.

De ces observations, on peut considérer dans une première approche que l'augmentation de la solubilité de l'oligomère avec la température est l'un des facteurs essentiels dans le processus d'adsorption .

On peut raisonnablement penser qu'une remontée de la température conduit à une augmentation de la solvation de l'oligomère en conséquence, l'interaction électrostatique entre les groupements chargés et la surface diminue, entraînant une faible adsorption de l'oligomère.

Une expérience similaire a été réalisée avec l'acide polyacrylique comme le montre la figure (4.25).

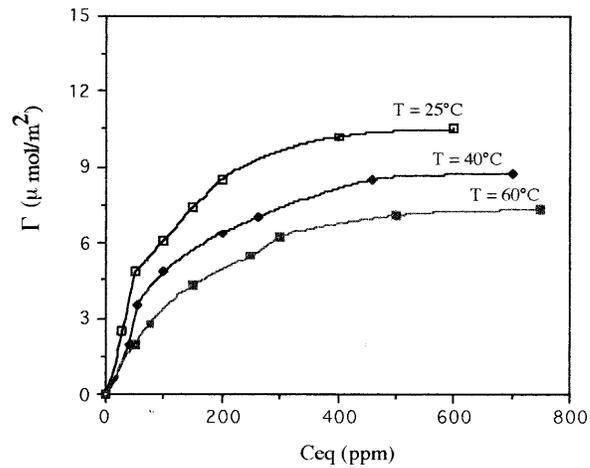


Figure 4.25: Isothermes d'adsorption (PAH/TiO₂) - Effet température, à une force ionique 10⁻¹ M et à pH 4.

Une première interprétation des isothermes obtenues est que le même phénomène est observé. Là encore, l'augmentation de la température s'explique à nouveau par une diminution de l'adsorption. Ce résultat est lié à la solubilité du polymère qui est plus importante aux températures élevées.

Cette analyse a permis d'apprécier de façon prépondérante de l'action de la température sur l'adsorption de l'acide polyacrylique et de l'oligomère 3HH sur le dioxyde de titane.

Discussion

Dans la littérature, on trouve que l'effet de la température sur l'adsorption varie avec le système étudié. Gilliland (142) montre que l'adsorption du polyisobutane sur le charbon noir diminue avec la température, cependant Koral et Col. (143) trouvent l'effet contraire pour le système polyvinylacétate/poudres métalliques.

Cette variation peut se comprendre en remarquant que la température a un effet individuel d'une part sur la solubilité et d'autre part sur l'état de solvation de la surface et du polyélectrolyte.

C'est en partie pour vérifier nos résultats, que nous nous sommes inspirés dans cette étude de la variation du paramètre de FLory, χ_F avec la température.

Il s'agit :

$$\chi_F = 0,5 - B \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (4.1)$$

où,

B : paramètre entropique de la dilution

θ : la température θ à laquelle $\chi_F = 0,5$

T : la température absolue du milieu

Silberg (144) a calculé les valeurs de B et θ pour l'acide polyacrylique. Dans ce cas l'équation (4.1) s'écrit :

$$\chi_F = 0,5 - 0,065 \left(1 - \frac{287}{T} \right) \quad (4.2)$$

Nous observons que plus la température augmente ($T > \theta$), plus le paramètre χ_F diminue et devient inférieur à 0,5.

Si $\chi_F < 0,5$, les conditions sont dites bon solvant pour le polymère; ceci veut dire que les segments de ce dernier préfèrent la solution aux sites de la surface et ainsi l'adsorption diminue. Ce dernier point se vérifie aussi avec le trimère 3HH.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons analysé l'évolution de l'adsorption du PAH et de ses oligomères à la surface du dioxyde de titane dans une solution saline, en fonction des paramètres expérimentaux (pH, degré de polymérisation, force ionique et la température)

En premier lieu, nous avons constaté que la conformation des chaînes carbonées des oligomères influe sur l'adsorption dont nous avons proposé un modèle.

Il ressort de cette étude que l'augmentation de l'adsorption est liée aussi à la longueur de la chaîne carbonée (DP).

Par ailleurs, les groupements terminaux méthyles des chaînes hydrocarbonées augmentent l'hydrophobie des oligomères qui se traduit par une diminution du taux d'adsorption limite.

En fonction du pH, l'adsorption dépend de l'influence simultanée de plusieurs facteurs:

- La charge de surface
- La charge du polyélectrolyte
- La conformation du polyélectrolyte

Comme on s'y attendait, l'adsorption du polyacide acrylique et de ses oligomères diminue lorsque le pH augmente. Ceci apparaît logique électrostatiquement car l'ionisation des groupements fonctionnels est proportionnelle à l'augmentation du pH cela entraîne des répulsions électrostatiques entre ces groupements.

Des interactions de même nature apparaissent entre ces segments et les sites positifs de la surface. Un maximum d'adsorption est observé à pH 4, ceci est attribué à une évolution des forces électrostatiques attractives entre le polyélectrolyte et la surface.

L'augmentation de la force ionique implique une diminution de l'adsorption des oligomères. Elle résulte d'un écrantage de charges entre les groupements carboxyliques et la surface.

L'effet inverse est observé avec le polymère. L'augmentation de la force ionique conduit à une adsorption plus élevée. Elle découle d'un écrantage entre les segments du polymère plutôt qu'un écrantage entre le polymère et la surface.

On trouve dans la littérature que la salinité a un double effet sur l'adsorption selon la densité de charge du polyélectrolyte. Van de Steeg et Coll. (145) suggèrent l'existence de deux mécanismes qu'ils ont appelés réduction d'adsorption par écrantage (screening - reduced adsorption) et augmentation de l'adsorption par écrantage (screening - enhanced adsorption).

Dans le premier cas, les attractions électrostatiques entre les segments et la surface sont dominants et une augmentation de la salinité implique une diminution de l'adsorption par écrantage de ces interactions (cas des oligomères).

Dans le second cas, les répulsions entre les segments du polyélectrolyte sont écrantées par une augmentation de la force ionique du milieu, favorisant ainsi l'adsorption du polymère.

On attribue cet effet, à une faible interaction entre les segments du polyélectrolyte et les sites de surface. Les auteurs supposent que si les effets énergétiques sont faibles, le processus d'adsorption est largement déterminé par voie entropique.

Finalement, l'augmentation de la température diminue l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane. Cette observation résulte d'une meilleure solubilité de ces molécules aux températures élevées.

4.3. Echanges d'ions liés à l'adsorption du polyacide acrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane

Dans cette partie, nous aborderons successivement les échanges de protons et le déplacement des contre-ions chlorures liés à l'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane. Cette double étude devrait nous permettre de mieux situer les résultats et d'en préciser l'intérêt et l'originalité.

4.3.1. Echange de protons

4.3.1a. Approche théorique

Le modèle d'adsorption de Böhmer (146) permet de calculer le changement d'ionisation du polyélectrolyte lors de son adsorption.

Nous avons choisi l'exemple de la figure 4.26 pour l'adsorption d'un polyacide faible de pK voisin de 4.

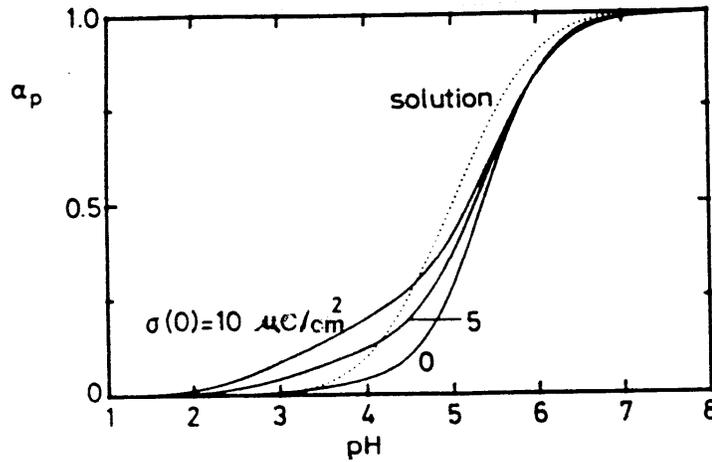


Figure 4.26: Comparaison du degré de dissociation entre un segment libre en solution et un segment dans la couche d'adsorption pour trois charges de surface (146).

Les courbes correspondent :

- En pointillés, à la variation du taux d'ionisation σ_s , du polyacide en solution.
- En traits pleins, à la variation du taux d'ionisation, σ_0 , du polyacide adsorbé sur des charges de surface égales à 0, 5 et 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Nous observons que le degré d'ionisation du polyélectrolyte augmente à la surface lorsque celle-ci est chargée positivement et si le pH est assez faible ($\text{pH} \leq 4$). Le changement d'ionisation est surtout sensible dans la région de pH voisine du pK.

Qualitativement, on comprend que si le pH est plus élevé que le pK du polymère, ce dernier est alors suffisamment ionisé pour que son adsorption provoque une accumulation de charges négatives en excès de la charge positive de la surface.

Dans ces conditions, la figure 4.26 montre que le degré d'ionisation des molécules diminue par rapport à la solution. Il est vrai que ce système est plus simple que le nôtre où nous devons prendre en compte un changement d'ionisation de la surface.

4.3.1b. Résultats expérimentaux

La mesure de l'activité des protons est une analyse privilégiée des échanges induits par l'entrée du polyélectrolyte dans l'interface.

Par exemple, la présence d'un excès d'ions sodium réduit la demande en protons. Pour cette raison, on observe qu'en milieu de force ionique plus élevée, la variation de pH liée à l'adsorption est plus faible; ou qu'en présence de sodium, le même niveau d'adsorption avec un pH plus élevé.

Lorsqu'on mélange une solution d'oligomère ou de polymère avec une dispersion de dioxyde de titane, chacune étant ajustée initialement au même pH et à la même composition saline. Le pH varie de sa valeur initiale (pH_i) à une valeur pH_m (pH du mélange).

Pour mesurer la valeur de pH_m , nous avons mené des essais sur les dimères 2HH et 2MM dans une solution saline de $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$. Les résultats sont regroupés dans les tableaux (4.1 et 4.2).

Dans les tableaux (4.1 et 4.2), nous avons rassemblé les valeurs mesurées de pH_m sur les systèmes 2HH/TiO₂ et 2MM/TiO₂ dans une solution de NaCl 10⁻³ M. Nous y donnerons aussi, à titre de comparaison les valeurs Γ_{max} .

Tableau 4.1: Variation du pH par adsorption du 2HH sur TiO₂ dans NaCl 10⁻³ M.

pH_i	3	4	5	6	7
pH_m	2,82	3,96	5,20	6,51	7,34
Γ_{max} (UM/nm ²)	1,72	1,83	1,68	1,35	0,32

Tableau 4.2: Variation du pH par adsorption du 2MM sur TiO₂ dans NaCl 10⁻³ M.

pH_i	3	4	5	6	7
pH_m	2,91	4,27	5,60	6,60	7,19
Γ_{max} (UM/nm ²)	1,02	1,35	1,22	0,41	0,25

Au vu de ces tableaux, nous pouvons constater que le pH_m diminue notablement lorsque pH_i est inférieur à 4 et qu'il augmente dans le cas contraire. Sur la base de ces résultats, nous pouvons penser que l'échange de protons est tributaire du pH du système.

Nous notons aussi que la valeur adsorbée de l'oligomère diminue lorsque le pH augmente et qu'elle est maximale à pH 4. Ceci corrobore avec nos observations rapportées lors de l'étude sur l'effet du pH sur l'adsorption citée précédemment.

Ces différences sont encore plus remarquables, si nous reportons sur le tableau 4.3, les résultats obtenus avec l'acide polyacrylique.

Tableau 4.3: Variation du pH par adsorption du PAH sur TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

pH_i	3	4	5	6	7
pH_m	2,52	3,77	5,35	6,31	7,40
Γ_{max} (UM/nm^2)	8,02	10,60	8,60	7,00	5,80

Nous voyons nettement que dans le cas du PAH, les valeurs expérimentales obtenues sont en accord avec l'observation déjà citée avec les oligomères.

A la suite de l'expérience précédente, nous avons mesuré la quantité de réactif nécessaire pour ramener le système de pH_m à pH_i . Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (4.4 et 4.5).

Dans les tableaux (4.4 et 4.5), nous avons reporté la quantité de réactif nécessaire pour ramener le système de pH_m à pH_i pour les deux systèmes $2\text{HH}/\text{TiO}_2$ et $2\text{MM}/\text{TiO}_2$ dans des solutions de 10^{-3} M en NaCl.

Tableau 4.4: Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH, après adsorption du 2HH sur le TiO_2 dans NaCl 10^{-3} M.

pH_i	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
pH_m	2,82	3,96	5,20	6,51	7,34
V_{NaOH} V_{HCl} (10^{-1} M) V en ml ajouté pour revenir à pH_i .	0,25 -	0,04 -	- 0,25	- 0,26	- 0,10
$\Delta\text{OH}_{\text{exp}}$ $\Delta\text{H}_{\text{exp}}^+$ ($\mu\text{mol/l}$)	497 -	79,9 -	- 497	- 517	- 300
$\Delta\text{OH}_{\text{th}}^-$ $\Delta\text{H}_{\text{th}}^+$ ($\mu\text{mol/l}$)	510 -	9,6 -	- 3,7	- 0,70	- 0,05

avec

$$\Delta\text{H}_{\text{exp}}^+ = \frac{V_{\text{réactif}} \cdot C_{\text{réactif}}}{V_{\text{total}}}$$

où,

V : en ml

C : en mol/l

$$\Delta\text{H}_{\text{th}}^+ = (10^{-\text{pH}_i} - 10^{-\text{pH}_m}) \cdot 10^6 \quad \text{et similaire pour OH}^-$$

Tableau 4.5: Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH, après adsorption du 2MM sur le TiO_2 dans $NaCl\ 10^{-3}\ M$.

pH_i	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
pH_m	2,91	4,27	5,60	6,60	7,19
V_{NaOH} V_{HCl} ($10^{-1}\ M$) V en ml ajouté pour revenir à pH_i	0,26 -	- 0,15	- 0,31	- 0,34	- 0,12
ΔOH_{exp} ΔH_{exp}^+ ($\mu mol/l$)	517 -	- 299	- 616	- 675	- 239
ΔOH_{th} ΔH_{th}^+ ($\mu mol/l$)	230 -	- 46,3	- 7,5	- 0,75	- 0,04

Un point essentiel qu'il faut mentionner, réside dans le fait que la quantité H^+ ou OH^- ajoutée au système pour rétablir le pH (ΔH_{exp}^+ obtenu à partir des volumes de NaOH ou HCl ajoutés) est nettement supérieure à celle qu'on peut calculer théoriquement pour neutraliser respectivement les ions OH^- ou H^+ de la solution (ΔH_{th}^+ ou ΔOH_{th}).

Ce fait est dû aux différents équilibres impliqués entre les ions, la surface et le dimère que nous verrons en détail dans le paragraphe discussion.

En se fondant sur les valeurs rassemblées dans les tableaux précédents (4.4 et 4.5), on peut relever les observations suivantes:

- Après adsorption, le pH du mélange (pH_m) diminue quand la valeur du pH initial (pH_i) est égale à 3 ou 4, dans le cas du dimère 2HH.

- Pour le dimère 2MM, à pH initial 4, le pH du mélange est plus élevé après adsorption. Il est évident que la différence entre les deux systèmes n'est que le dimère lui-même. Le 2MM possède deux groupements méthyles terminaux qui rendent le 2MM moins acide que le 2HH (PK_a plus élevés).

- A ($\text{pH} \leq 4$), l'adsorption entraîne une libération de protons en solution. Par contre aux pH supérieurs à 4, elle implique une consommation de protons.

- A $\text{pH} > 6$, l'oligomère est adsorbé sur une interface globalement négative, il entraîne avec lui des protons (augmentation du pH_m).

Cette étude révèle que l'échange de protons lors de l'adsorption dépend en grande partie du pH du système oligomère/ TiO_2 .

Afin d'accroître nos connaissances dans ce domaine particulier, qu'une étude comparative a été menée avec le système PAH/ TiO_2 , dans les mêmes conditions expérimentales que les oligomères. les résultats de cette expérience sont rassemblés dans le tableau 4.6.

Le tableau 4.6 regroupe les valeurs calculées et expérimentales de la quantité de réactif nécessaire pour restaurer le pH après adsorption du PAH sur le TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

Tableau 4.6 Comparaison entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de la quantité d'ions H^+ ou OH^- nécessaire pour restaurer le pH, après adsorption du PAH sur le TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

pH_m	3,77	5,35	6,31	7,40
pH_i	4	5	6	7
V_{NaOH} ou V_{HCl} (10^{-1} M) V en ml ajouté pour revenir à pH_i	0,113	-	-	-
$\Delta\text{OH}^-_{\text{exp}}$ ou $\Delta\text{H}^+_{\text{exp}}$ ($\mu\text{mol/l.}$)	226	-	-	-
$\Delta\text{H}^+_{\text{th}}$ ou $\Delta\text{OH}^-_{\text{th}}$ ($\mu\text{mol/l.}$)	69,8	-	-	-
	-	5,54	0,51	0,06

Dans le tableau 4.6, nous avons rassemblé les quantités de réactif nécessaires pour restaurer le pH après adsorption du PAH sur le dioxyde de titane.

Nous constatons que les résultats obtenus s'accordent avec les observations déjà rapportées sur le dimère.

Il nous reste maintenant à discuter en détail l'ensemble de ces résultats et de conclure.

Discussion

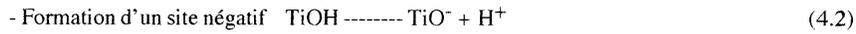
Le but de notre travail était de mettre en évidence le rôle de l'échange de protons dans le mécanisme d'adsorption. Ces derniers peuvent participer au processus d'adsorption par les chemins réactionnels suivants:

- Changement du degré d'ionisation du polyélectrolyte
- Changement du degré d'ionisation de la surface
- Echange entre les contre-ions positifs et les protons dans les environnements ioniques au voisinage du polymère ou de ses oligomères et de la surface.

Le changement d'ionisation d'un polyélectrolyte peut s'écrire:



et de celui de la surface:



La contribution des deux dernières réactions dépend de la zone de pH considéré. En milieu acide ($\text{pH} < 6$), la réaction (4.2) est inexistante, alors qu'en milieu basique, la réaction (4.3) est négligeable.

Il est bien évident que pour comprendre les résultats des tableaux précédents (4.4 à 4.6). Il est utile de considérer que l'enthalpie libre standard de chacune des réactions ci-dessus est la somme d'une contribution purement chimique et d'une contribution de nature électrique.

Dans le cas du polyélectrolyte (147), on représente celà, par une relation entre la constante intrinsèque d'ionisation (K_1^*) et la constante expérimentale ou apparente (K_1) tel que:

$$K_1^* = \frac{[\text{PA}^-]_0 [\text{H}^+]_0}{[\text{PAH}]} = K_1 \exp\left(\frac{-e \Psi_p}{K T}\right)$$

$$\text{avec } [\text{H}^+]_0 = [\text{H}^+]_s \exp\left(\frac{-e \Psi_p}{K T}\right) \quad (4.4)$$

Ψ_p : potentiel moyen du polyélectrolyte

L'indice 0 indique la surface

L'indice s indique la solution

e : charge élémentaire

Au niveau qualitatif seulement, on retient de la relation (4.4), qu'elle montre que plus une chaîne est ionisée, plus son potentiel est élevé, et plus il est difficile de l'ioniser davantage. Autrement dit, pour les polyacides, le pK_1 des fonctions carboxyliques augmente avec le taux d'ionisation (pour un diacide par exemple le pK de la deuxième acidité est supérieur à celui de la première).

Il convient de signaler à cet égard que l'ionisation de la surface est soumise au même phénomène. Nous écrivons par analogie les deux relations suivantes pour la formation de sites ionisés négativement ou positivement.

Ces deux relations sont respectivement relatives aux équilibres (4.2 et 4.3) ci-dessus:

$$K_2^* = \frac{[TiO^-][H^+]}{[TiOH]} = K_2 \exp\left(\frac{-e \Psi^0}{K T}\right) \quad (4.5)$$

$$K_3^* = \frac{[TiOH_2^+]}{[TiOH][H^+]_0} = K_3 \exp\left(\frac{-e \Psi^0}{K T}\right)$$

avec $[H^+]_0 = [H^+]_s \exp\left(\frac{-e \Psi^0}{K T}\right)$ (4.6)

Ψ^0 : potentiel de surface

Il nous a semblé toutefois utile de commenter sur la base de ce qui est connu en ce domaine, les faits expérimentaux que nous avons décrits dans les pages qui précèdent.

En ce qui concerne la surface, il apparaît clairement que les choses se présentent de la même façon que pour le polymère et ses oligomères.

Pour tenter de fournir une explication satisfaisante de ce comportement, nous nous sommes référés en particulier à l'exemple de la formation des sites négatifs (équilibre 4.2), et l'équation (4.5): bien que n'ayant pas d'argument décisif pour interpréter ce fait expérimental, on pourrait envisager qu'au fur et à mesure que ces sites apparaissent, la densité de charge augmente.

Le facteur $\left(\frac{-e \Psi^0}{K T}\right)$ croît en valeurs positives, ce qui diminue en retour, de façon exponentielle, la constante apparente d'ionisation.

On a observé que le même raisonnement s'applique avec des valeurs positives de la charge dans le cas de l'équilibre (4.3) et de la réaction associée (4.6).

L'objectif essentiel de cette étude est de rapporter en détail et tenter d'interpréter les faits expérimentaux que nous avons constaté au cours de cette analyse concernant la variation du pH dans les tableaux (4.1 à 4.3).

On peut concevoir qu'en milieu acide le dioxyde de titane est positif ($\text{pH} < 6$) et que le polyélectrolyte est plus ou moins négatif. Lorsque le polyélectrolyte est adsorbé, la superposition des deux charges de signes opposés entraîne un phénomène de neutralisation de la surface.

L'expression (4.6) de la constante d'équilibre montre que dans ces conditions la densité de surface des sites positifs augmente. Nous sommes enclins à adhérer à la conclusion que le pH de la solution devrait lui aussi augmenter puisque plus de protons sont adsorbés.

Si expérimentalement, le pH_m diminue à ($\text{pH} \leq 4$) c'est que la réaction dominante est l'augmentation d'ionisation du polyélectrolyte à l'état adsorbé. Ce résultat est parfaitement illustré par la réaction d'équilibre (4.1).

Compte tenu de l'ensemble des remarques, il est clair que la situation est différente de celle que l'on constate lorsque PH_m augmente. La formation de sites négatifs domine la réaction qui se traduit par une consommation des protons.

La deuxième série d'expériences résumée dans les tableaux (4.4 à 4.6) permet de mesurer l'importance des changements d'ionisation lorsque le pH est maintenu à la valeur initiale.

Ces tableaux donnent une image plus juste de l'échange de protons dans le processus d'adsorption car, par rapport aux tableaux (4.1 à 4.3), la solution est ramenée à son pH initial.

Nos résultats expérimentaux sont compatibles avec d'autres travaux dans la littérature (148,149). Nous citons les travaux de Chibowski (149), qui ont amené une percée majeure dans le domaine, en montrant que l'adsorption d'acide polyacrylique (16000) affecte la charge de surface de l'anatase.

Nous pouvons retenir du travail de Chibowski que :

- A ($\text{pH} \leq 4$), les sites d'adsorption de TiO_2 diminuent lorsqu'ils sont en présence du polyélectrolyte
- A $\text{pH} > 4$, la charge de surface de TiO_2 est plus positive ou moins négative en présence du polyélectrolyte qu'en absence de celui-là.

Pour conclure, cette étude nous a permis de conforter les hypothèses émises sur l'échange de protons par mesure du pH du mélange après adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane.

- A pH acides, les deux résultats : celui de chibowski et le nôtre (relarguage de protons dans cette région de pH), nous permettent de dire qu'il y a déprotonation des sites de la surface plus probable qu'une ionisation des fonctions carboxyliques du polyélectrolyte.

- Vers les PH élevés, nous pensons qu'il y a rétrogradation de l'ionisation de la surface, alors que les deux espèces sont chargées négativement, l'adsorption du polyélectrolyte induit à la surface une charge moins négative (chibowski) et elle provoque une augmentation du pH du système (notre travail).

Il n'en reste pas moins qu'il conviendrait maintenant de compléter notre analyse par l'étude de la consommation des protons à pH 4 pour les oligomères de la série MM .

4. 3.1d. Consommation de protons

L'ensemble des résultats reportés sur les tableaux (4.2 et 4.5) semblent confirmer qu'à pH égal à 4, une augmentation de pH_m est observée pour le dimère 2MM. Ceci peut être attribué à une consommation de protons par le système.

Nos essais expérimentaux ont été menés sur le système 3MM/ TiO_2 dans $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ à pH4 (figure 4.27).

Sur la figure 4.27, nous avons représenté l'évolution de la quantité de protons consommés en fonction de la concentration initiale de l'oligomère à une force ionique $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ et à $\text{pH} 4$.

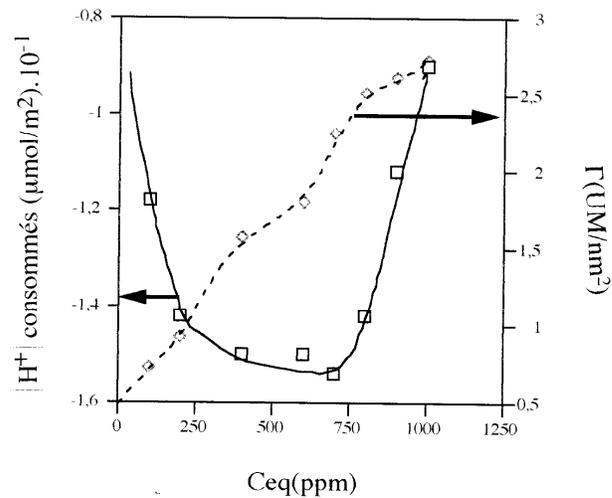


Figure 4.27: Consommation des protons en fonction de la concentration initiale et l'isotherme d'adsorption du 3MM sur TiO_2 à $\text{pH} = 4$ et $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Les relevés expérimentaux représentés par les graphiques de la figure (4.27) permettent d'en dégager les remarques suivantes:

- Sur la base de ces données, on peut considérer à juste titre que le minimum de consommation des protons coïncide avec la marche de l'isotherme qui apparaît vers ($C_i = 500 \text{ ppm}$). Néanmoins, on note une diminution de cette consommation avant la marche.
- Après la marche (vers $C_i = 750 \text{ ppm}$), on observe une augmentation de la consommation des protons.

Pour une représentation plus moléculaire de cette consommation de protons, nous avons représenté la variation de la quantité de protons en fonction du taux de recouvrement en unités monomère (figure 4.28).

La figure 4.28, montre l'évolution de la consommation des protons en fonction du taux de recouvrement en unités monomère du 3MM à pH4 en présence de NaCl 10^{-3} M.

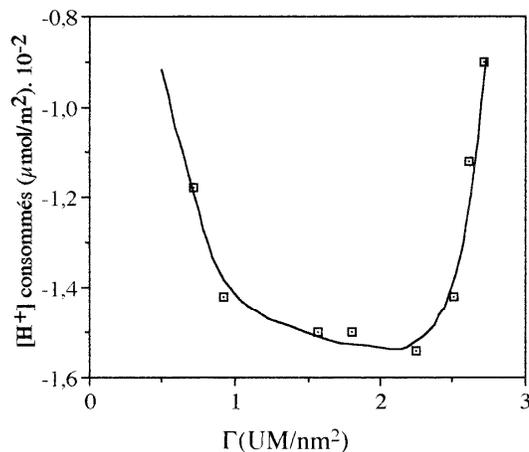


Figure 4.28: Consommation des protons en fonction du nombre d'Unités Monomère du 3MM adsorbées sur TiO_2 à pH = 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ M.

On observe sur la figure (4.28), une forte consommation de protons correspondant à taux de recouvrement en unités monomère élevé.

Il est légitime de penser que le changement de conformation de l'oligomère lors de l'adsorption pourrait affecter la consommation des protons dans la suspension.

4.3.3. Effet de la calcination du dioxyde de titane sur la consommation de protons

Pour comprendre l'influence de la calcination du dioxyde de titane sur la consommation des protons, nous avons mené des essais préliminaires avec l'oligomère 4HH à différents pH dans NaCl 10^{-3} M. Nous avons noté que le pH du mélange pour le système (4HH/ TiO_2) augmente à pH_i égal à 4 confirmant une consommation de protons. Nous pouvons penser que la surface du TiO_2 calciné est à l'origine de ce résultat.

Dans ce qui suit, nous suivrons l'évolution de la consommation des protons lors de l'adsorption du tétramère 4HH sur le dioxyde de titane calciné (figure 4.29).

La figure (4.29) montre la variation de la consommation des protons en fonction de la concentration à l'équilibre du tétramère 4HH à pH4 dans NaCl 10^{-3} M, en utilisant du dioxyde de titane calciné à 400°C .

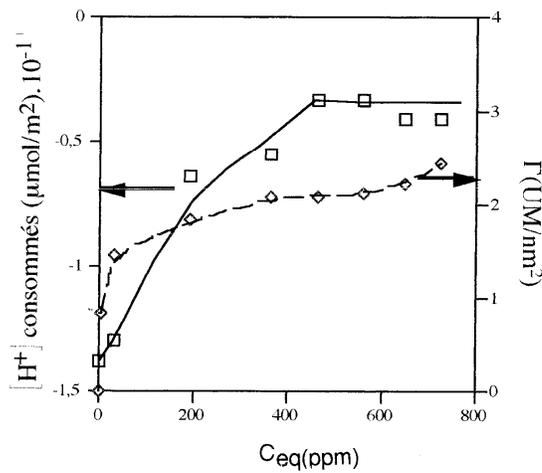


Figure 4.29: Consommation des protons en fonction de la concentration à l'équilibre et l'isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO_2 calciné à pH4 et NaCl 10^{-3} M.

Nous remarquons sur la figure 4.29, que la courbe obtenue est formée essentiellement de deux parties:

- Une première partie correspond à une augmentation de la consommation des protons.
- Alors que la deuxième partie est représentée par un palier où se produit un net ralentissement de la consommation des protons et qui coïncide avec celui de l'isotherme du tétramère.

On peut dire d'une manière générale sur ces observations que:

- Pour des concentrations < 400 ppm, l'augmentation rapide de la consommation des protons entraîne une plus grande protonation des sites d'adsorption .
- Pour des concentrations > 400 ppm, l'apparition du palier est due à la saturation de la surface, en conséquence la quantité de protons sera plus importante en solution.

Pour clore ce préambule, nous attirons l'attention sur le fait que les caractéristiques de la surface du minerai calciné ont une influence notable sur l'échange d'ions lors de l'adsorption des oligomères acryliques.

Cette étude a mis en exergue, le rôle essentiel de la consommation des protons dans le processus d'adsorption des oligomères.

En effet, les résultats montrent que les protons contribuent de façon prépondérante à l'ionisation des sites actifs en surface, créant ainsi des interactions entre l'oligomère et la surface. Ce qui conduit à une augmentation de l'adsorption comme le montre l'isotherme du trimère 3MM (figure 4.27).

Les données expérimentales révèlent une consommation de protons plus importante pour les oligomères de la série MM. Ceci ne peut que confirmer le caractère hydrophobe de ces molécules.

Finalement, les résultats obtenus avec le dioxyde de titane calciné sont nettement différents de ceux obtenus avec le TiO_2 non calciné (figure 4.28). Ceci nous mène à penser à une complexité du mécanisme d'adsorption liée aux nouvelles caractéristiques de la surface du dioxyde de titane calciné.

4.3.2. Déplacement des ions chlorures

C'est un phénomène qu'on observe en milieu acide lorsque le dioxyde de titane est chargé positivement et que les ions chlorures sont les contre-ions de la surface. Dans le cadre de ce travail, nous avons procédé au titrage des ions chlorures par chromatographie ionique.

Afin d'appréhender au mieux les résultats obtenus au cours de cette étude exploratoire, nous avons reporté sous forme graphique (figures 4.30 et 4.31), le déplacement des ions chlorures de la surface du TiO_2 en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères 3HH et 4HH à une force ionique en $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ et à pH 4.

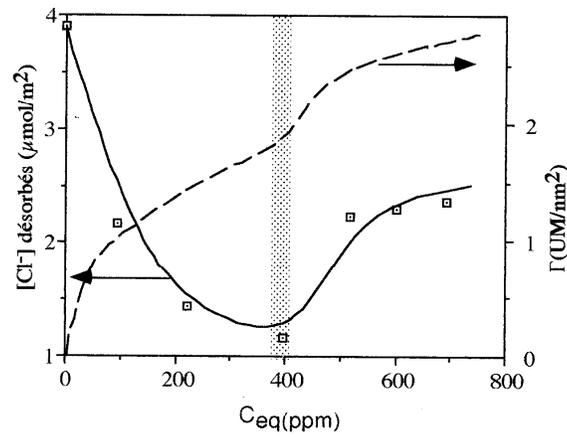


Figure 4.30: Déplacement des ions Cl^- en fonction de la concentration à l'équilibre et l'isotherme d'adsorption du 3HH sur TiO_2 à pH = 4 et $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

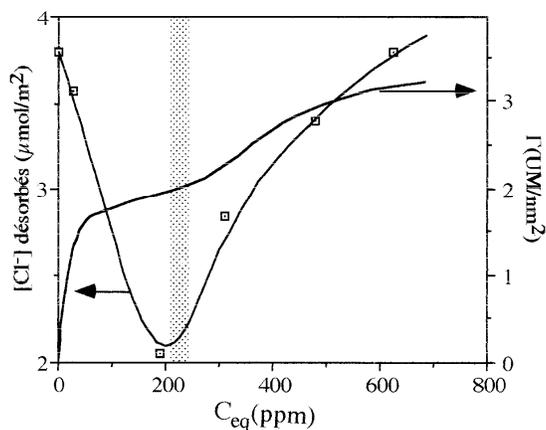


Figure 4.31: Déplacement des ions Cl^- en fonction de la concentration à l'équilibre et l'isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO_2 à $\text{pH} = 4$ et $[\text{NaCl}] = 10^{-3}$ M.

L'examen des figures 4.30 et 4.31, où sont reportés les relevés expérimentaux, démontre clairement que le minimum de coadsorption des Cl^- coïncide avec la marche de l'isotherme. Ce minimum pourrait résulter du changement de conformation de l'oligomère adsorbé.

Pour rendre compte de ces observations, le mécanisme suivant a été envisagé:

- Avant la marche (vers C_{eq} égale respectivement à 400 et 200 ppm pour le 3HH et le 4HH), nous avons une coadsorption des Cl^- qui résulte probablement de l'occupation des sites superficiels par les ions chlorures.
- Après la marche (vers C_{eq} supérieure à 200 ppm pour le tétramère et 400 ppm le trimère), nous notons une désorption des ions chlorures. Dans ce cas, les molécules d'oligomère qui s'adsorbent, chassent les ions chlorures de la surface.

Finalement, nous nous sommes attachés à rechercher dans quelle mesure la présence des Cl^- affectait le comportement du système qui fait l'objet de cette étude.

Dans ce but, nous avons reporté sur les figures 4.32 et 4.33, la désorption des ions Cl^- en fonction du taux de recouvrement en unités monomère des oligomères 3HH et 4HH dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ et à $\text{pH } 4$.

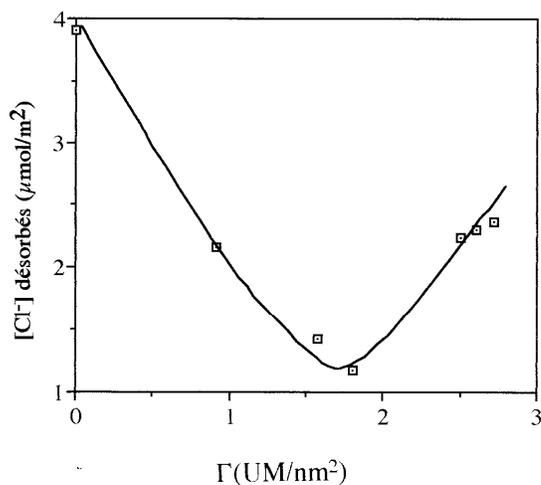


Figure 4.32: Déplacement des ions Cl^- en fonction du nombre d'Unités Monomère du 3HH adsorbées sur TiO_2 à $\text{pH} = 4$ et $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

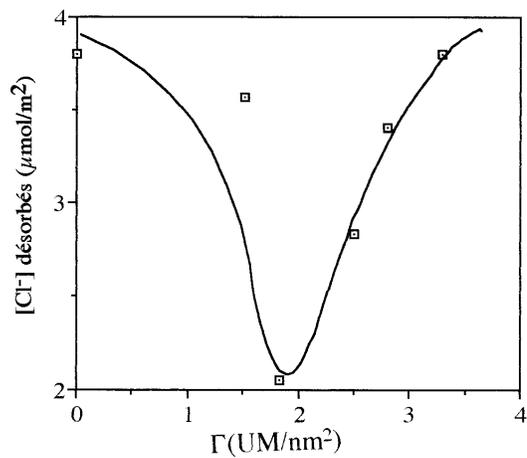


Figure 4.33: Déplacement des ions Cl^- en fonction du nombre d'Unités Monomère du 4HH adsorbées sur TiO_2 à $\text{pH} = 4$ et $[\text{NaCl}] = 10^{-3} \text{ M}$.

Les figures (4.32 et 4.33) montrent que la désorption des ions chlorures correspond effectivement à un taux de recouvrement élevé de la surface du dioxyde de titane par les unités monomère des oligomères.

Il convient de signaler que ce type d'observation est constaté lors de l'adsorption de l'acide polyacrylique sur le TiO_2 . Cette dernière affirmation est bien illustrée, quand on examine la figure (4.34).

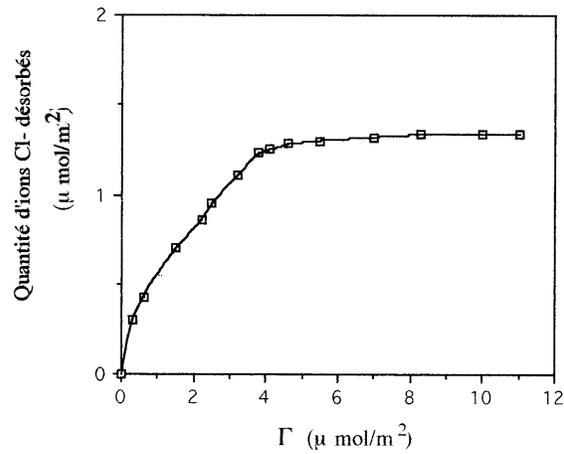
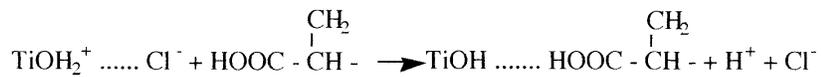


Figure 4.34: Déplacement des ions chlorures de la surface par adsorption de l'acide polyacrylique sur TiO_2 à pH 4 et $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

Les résultats expérimentaux (figure 4.34) révèlent un effet beaucoup plus marqué de la désorption des ions chlorures de la surface pour le polymère.

Dans le cas du polymère, la réaction d'adsorption pourrait donc être schématisée par une équation du type:



4.3.5. Effet du traitement thermique du dioxyde de titane sur le déplacement des ions chlorures

Dans cette partie, nous verrons l'effet de la calcination du TiO_2 sur le déplacement des contre-ions chlorures lors de l'adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane calciné.

Pour étudier cette question, nous avons reporté sous forme graphique (figures 4.35 et 4.36), le déplacement des ions chlorures à la surface du TiO_2 , en fonction de la concentration à l'équilibre des oligomères 4HH et 5HH dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ et à pH 4.

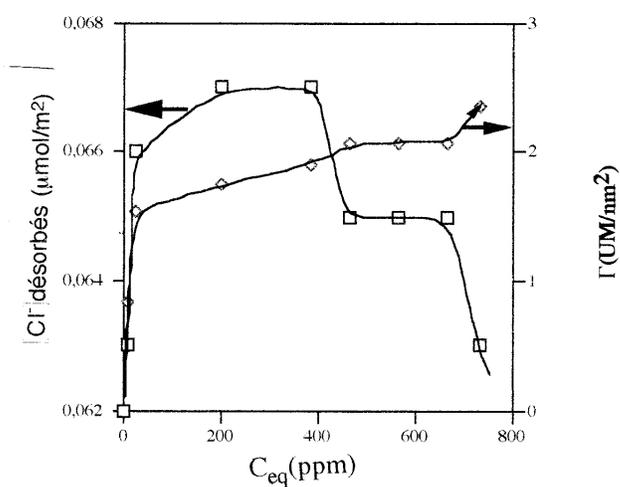


Figure 4.35: Déplacement des ions Cl^- en fonction de la concentration à l'équilibre et l'isotherme d'adsorption du 4HH sur TiO_2 traité à pH4 dans $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$.

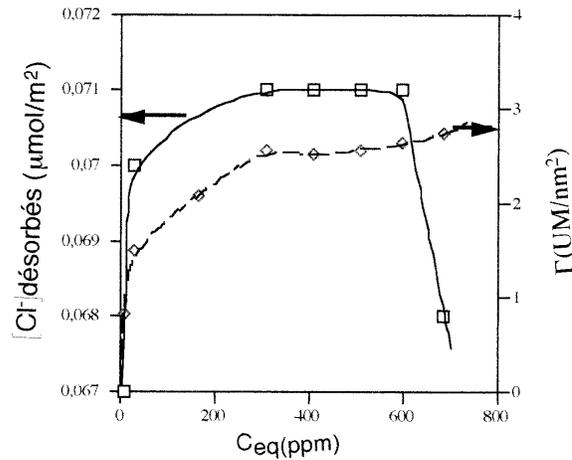


Figure 4.36: Déplacement des ions Cl^- en fonction de la concentration à l'équilibre et l'isotherme d'adsorption du 5HH sur TiO_2 traité à pH4 dans $NaCl$ 10^{-3} M.

Nous observons que l'allure des courbes obtenues (figures 4.35 et 4.36) est totalement différente de celles du TiO_2 non calciné (figures 4.30 et 4.31). Ces courbes sont constituées essentiellement de trois parties :

- On observe tout d'abord vers $C_{eq} < 200$ ppm, une augmentation de la concentration des ions chlorures désorbés. A l'appui de cette remarque, nous avons montré qu'après calcination, une bonne partie des ions Cl^- est éliminée de la surface.
- La deuxième partie est représentée par un palier ($C_{eq} > 200$ ppm), qui traduit une saturation dans le déplacement des ions chlorures et qui coïncide avec celui de l'isotherme.
- La troisième partie illustre une diminution de la désorption des ions Cl^- ($C_{eq} > 400$ ppm). Nous pouvons relier ce résultat à une deshydroxylation de la surface du dioxyde de titane par calcination qui affecte le phénomène de déplacement des ions Cl^- à la surface du solide.

Ces résultats ne peuvent que confirmer le changement des propriétés de la surface du dioxyde de titane par traitement thermique.

Discussion

Des résultats précédents nous dégageons les points suivants:

- Une coadsorption des ions chlorures à la surface pour des concentrations en oligomère inférieures à 400 ppm.
- Pour les concentrations plus élevées, les ions Cl^- sont déplacés vers la surface par adsorption de l'oligomère.
- A pH 4, l'acide polyacrylique adsorbé déplace les ions chlorures vers la surface.
- Un mécanisme de déplacement des ions chlorures complexe dans le cas du dioxyde de titane calciné.

De notre analyse, nous avons tiré des informations sur l'évolution des molécules adsorbées et des ions chlorures ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Nous les discuterons successivement.

Conformation des molécules

Le déplacement des ions Cl^- et plus particulièrement sa comparaison avec la quantité de polyélectrolyte adsorbée, nous informe sur la variation de la conformation des molécules dans l'interface surface. On peut le comprendre à l'aide du schéma de la figure 4.37.

La figure 4.37 représente la conformation du polymère dans l'interface liquide/solide.

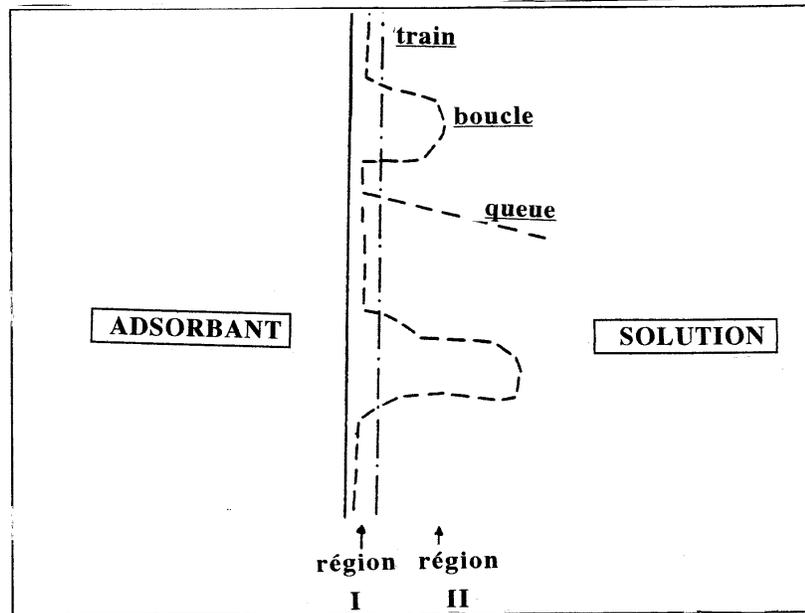


Figure 4.37: Schéma de l'interface en présence de polymère. Région des trains (I) et des boucles et queues d'adsorption (II).

Nous remarquons que l'interface est divisée en deux régions. La première, proche de la surface, est la zone où s'établissent les liaisons entre le polymère et le solide. Elle contient les trains de segments des molécules adsorbées (cas des oligomères).

Dans la seconde, qui lui est adjacente, on trouve les autres fractions du polymère, boucles et queues sans interaction directe avec la surface.

Mécanisme d'adsorption

Dans les expériences précédentes, nous avons mis en évidence un déplacement des ions chlorures qui interroge sur le bilan des charges électriques à l'interface.

L'examen des tracés présentés dans les figures 4.31 et 4.32 montre que la courbe des chlorures passe par un minimum qui coïncide avec la marche de l'isotherme. Cela peut être interpréter qu'à faible concentration en oligomère, on favorise à la surface, l'interaction entre $\text{TiOH}_2^+ \dots \dots \text{Cl}^-$ diminuant ainsi la quantité des Cl^- désorbés en solution.

Par contre en augmentant la concentration de l'oligomère, nous favorisons l'interaction entre $\text{TiOH}_2^+ \dots \dots \text{COO}^-$ en surface, ce qui explique la nette augmentation de la quantité des Cl^- désorbés dans le surnageant.

Pour le polymère, la désorption des chlorures (figure 4.34) suit l'allure de l'isotherme de Langmuir.

L'interaction prédominante en surface est de type $\text{TiOH}_2^+ \dots \dots \text{PA}^-$ qui augmente la concentration des ions Cl^- en solution jusqu'à la saturation.

L'analyse des interactions électrostatiques à l'interface, nous permet de dire qu'à pH 4, le polyélectrolyte est notablement chargé et le départ des ions Cl^- peut être compensé par la charge de la molécule adsorbée.

Ainsi, il découle des considérations précédentes, qu'en milieu acide, les contre-ions sont déplacés de la surface par la molécule adsorbée.

Notre procédure analytique mesure essentiellement la concentration superficielle des ions Cl^- dans la zone proche de l'adsorbant. On voit ainsi que les ions chlorures sont déplacés par les trains de segments de l'oligomère ou du polymère adsorbé (Figure 4.37).

Pour terminer, nous citons quelques travaux qui montrent l'importance des échanges d'ions dans le mécanisme d'adsorption.

Joppien (150) a montré que la charge de surface de la silice diminue fortement en présence du polyoxyéthylène adsorbé.

Inversement Chibowski et Coll.(151) ont noté qu'à pH alcalin l'adsorption d'alcool polyvinylique sur le dioxyde de titane entraînait une désorption du cation Na^+ et laissait inchangée la charge de surface.

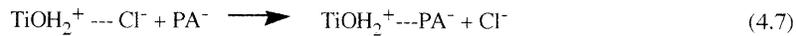
Conclusion

L'étude des échanges d'ions associés à l'adsorption des oligomères acryliques et de leur polymère apporte les informations principales suivantes:

- En milieu acide, les contre-ions chlorures sont déplacés par le polyélectrolyte adsorbé.
- Une déprotonation des sites de la surface à ($\text{pH} \leq 4$) .
- Une consommation des protons par le système à $\text{pH} > 4$
- Il est légitime de penser que la variation du pH est la résultante des mécanismes d'ionisation et d'échange d'ions.
- En se référant aux résultats obtenus avec le dioxyde de titane calciné, on peut confirmer que le traitement thermique a un effet remarquable sur la surface du dioxyde de titane..

En reprenant les différentes étapes de l'analyse expérimentale, on retient les réactions suivantes:

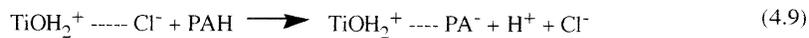
- Déplacement simple des ions chlorures



- Déprotonation de la surface selon:



- Ionisation des groupes carboxyliques du polyélectrolyte adsorbé



L'importance de chaque réaction dépend bien entendu du pH du système.

CHAPITRE V

DISCUSSION GENERALE

Cette étude montre que l'on peut tirer des informations de premier plan de la réaction d'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères à la surface du dioxyde de titane en milieu salin.

L'interprétation des résultats a fait ressortir plusieurs facteurs importants sur ce travail tels que: la conformation des molécules, les densités de charges, l'échange d'ions ...). La combinaison de ces facteurs, nous a permis d'obtenir une image détaillée de l'interface et du mécanisme d'adsorption des oligomères acryliques et de leur polymère.

Il est en effet important de signaler que nous avons procédé pour le déroulement de nos expériences suivant trois étapes distinctes:

Dans une première étape, nous avons tout d'abord synthétisé les oligomères acryliques des séries HH et MM (DP variant de 2 à 5). Leur méthode de préparation est basée essentiellement sur une réaction de condensation de Michaël d'un composé à liaison vinylique sur un hydrogène actif de type malonique. Elle nous permet d'obtenir les esters précurseurs. Ces derniers sont purifiés par distillation sous vide puis caractérisés. L'obtention des oligomères acides se fait par hydrolyse et décarboxylation des esters précurseurs.

Les oligomères à DP 2 et 3 ont été purifiés dans des solvants appropriés. Par contre, les oligomères à DP 4 et 5 pour leur purification, on a procédé de la manière suivante: Estérification de l'oligomère en présence de méthanol additionné de 10% d'acide chlorhydrique concentré puis hydrolyse acide de l'ester oligomère pour revenir à l'oligomère acide.

Les oligomères ainsi obtenus ont été caractérisés par IR, RMN ^1H et ^{13}C . Les masses moléculaires des oligomères ont été déterminées par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).

La deuxième étape consistait à adsorber ces oligomères sur le dioxyde de titane (anatase) dans une solution saline (NaCl) et à pH4. Le choix de pH repose sur les résultats d'une étude préliminaire réalisée sur le dimère acrylique.

Nous avons successivement étudié l'effet des paramètres expérimentaux (pH, le degré de polymérisation, la force ionique et la température), qui nous a permis de proposer un modèle d'adsorption des oligomères acryliques. Par ailleurs, nous avons réalisé d'une façon identique, les mêmes expériences avec le PAH.

Nous nous sommes attachés dans un premier temps à l'étude de l'effet du traitement du dioxyde de titane sur l'adsorption.

Pour ce faire, nous avons suivi l'adsorption des dimères 2HH et 2MM sur le dioxyde de titane préalablement lavé à l'eau plusieurs fois. Les résultats obtenus (figures 4.1 et 4.2), révèlent une augmentation de l'adsorption. Ce phénomène est généralement expliqué par une élimination des chlorures (impuretés) à la surface du dioxyde de titane.

En revanche dans le cas du dioxyde de titane calciné à 400 °C, nous avons noté d'une part, un changement d'allure des isothermes du 4HH et 5HH (figures 4.3 et 4.4) et d'autre part, une faible adsorption de ces oligomères. Ces changements observés sont probablement attribués à la déshydroxylation de la surface (figure 4.8).

A la lumière de ces données expérimentales, notre choix s'est porté sur le dioxyde de titane lavé pour réaliser la suite de notre étude.

Comme on s'y attendait, on observe que la quantité des oligomères adsorbée augmente avec le degré de polymérisation et diminue lorsque la température du milieu augmente. Ce qui a retenu le plus notre attention est l'allure des isothermes qui présentent une marche (figures 4.15, 4.17 et 4.18) qui est en soi même un résultat original.

Sur la base de cette observation, nous avons proposé un modèle d'adsorption qui donne une image détaillée du comportement des oligomères à la surface du dioxyde de titane. Les molécules adsorbées changent de conformation en passant d'une conformation à plat à une conformation debout qui se traduit par l'apparition de la marche sur les isothermes.

Alors que, pour l'acide polyacrylique, son adsorption sur le dioxyde de titane conduit à une isotherme classique de type langmuir avec un palier de saturation.

L'analyse des isothermes du 2HH, 2MM et 3HH (figures 4.10 à 4.12) montrent que la quantité maximale adsorbée ne suit pas une simple logique électrostatique.

Les dépendances de l'adsorption du pH et la force ionique ne peuvent pas être expliquées qu'en tenant compte à la fois de la variation de la densité de charges des deux entités et du changement de conformation des molécules adsorbées.

Les courbes obtenues lors de l'étude de l'effet du pH sur l'adsorption, révèlent un maximum d'adsorption des oligomères à pH 4 (figures 4.10 à 4.12). Ce maximum est dû à l'évolution des contributions électrostatiques, dans ces conditions, les groupements carboxyliques chargés négativement interagissent fortement avec une surface positive. Un résultat similaire a été reporté avec le polymère (figure 4.13).

Le choix de pH égal à 4, pour réaliser notre travail, est fortement inspiré de ces observations.

Les analogies soulignées entre l'encombrement des oligomères et du polymère en surface, suggèrent que dans certaines conditions (milieu alcalin, milieu neutre), le polymère est plutôt déployé sur la surface se rapprochant de la conformation de l'oligomère qui s'adsorbe sous forme de trains dans toute la gamme de pH.

Alors qu'en milieu acide, le polymère forme des boucles ou des queues d'adsorption protubérantes dans la solution.

Un autre facteur important dans le processus d'adsorption est la force ionique. Ainsi les contre-ions Cl^- provenant du sel sont en compétition avec les groupements carboxyliques ionisés pour l'occupation des sites d'adsorption. Le sel joue un rôle essentiel dans l'écrantage des charges.

Dans notre cas, nous avons constaté que l'augmentation de la force ionique conduit à une diminution de l'adsorption des oligomères (figures 4.17 et 4.18). L'interprétation de ce résultat a été attribuée à une large occupation des sites actifs par les contre-ions Cl^- diminuant ainsi l'adsorption.

L'effet inverse est observé quand la force ionique diminue. L'oligomère occupe plus de sites en surface qui se traduit par une augmentation de l'adsorption (figures 4.21 et 4.22)

Lors d'une étude similaire avec l'acide polyacrylique, on a noté une augmentation de l'adsorption avec la force ionique (figure 4.23). Nous avons relié ce résultat à l'écrantage du sel qui diminue les répulsions électrostatiques entre les segments favorisant le polymère à s'adsorber sous une forme plus ramassée en surface.

D'une manière générale, le pH a une influence marquée sur la quantité maximale adsorbée. Ce dernier point traduit une variation de l'affinité du polyélectrolyte pour la surface

Toutes ces observations confirment que la charge du polyélectrolyte (pH) et la force ionique sont des paramètres qui règlent l'importance de la contribution électrostatique dans l'interaction polyélectrolyte/solide

Comme nous l'avons vu précédemment, la réaction d'adsorption est associée à l'action de la température est un facteur expérimental non négligeable. Pour cela, nous avons mené des expériences sur l'oligomère 3HH et le polyacide acrylique à différentes températures (25, 40 et 60 °C).

Les isothermes obtenues (figures 4.24 et 4.25) révèlent une diminution de l'adsorption à fortes températures. Ce phénomène peut logiquement résulter de la diminution de la viscosité du milieu qui favorise une meilleure solvation du polyélectrolyte.

Dans cette première partie, nous avons également évalué le rôle des groupements terminaux de la chaîne carbonée lors de l'adsorption des oligomères. Tout au long de cette étude, les résultats démontrent que les oligomères de la série MM sont faiblement adsorbés sur le dioxyde de titane comparativement aux oligomères de la série HH.

De toute évidence, les groupements méthyles atténuent le caractère hydrophile de ces oligomères en les rendant moins acides. En conséquence, ils seront moins adsorbés.

Enfin, en ce qui concerne l'échange d'ions dans le mécanisme d'adsorption, il est raisonnable de penser que ces derniers contribuent à la formation des sites chargés en surface.

Pour soutenir cette hypothèse, le phénomène d'échange d'ions a fait l'objet de la troisième étape de notre étude. Les données expérimentales ont montré qu'à $\text{pH}_i \approx 4$, le pH du mélange diminue. Ceci correspond à un relarguage des protons (tableaux 4.4 à 4.6) qui s'explique par une déprotonation des sites de la surface.

A $\text{pH} > 4$, ces mêmes tableaux montrent une augmentation du pH_m après adsorption conduisant à une consommation des protons de la solution. Dans ce cas, il est probable que le polyélectrolyte capte ces protons, plutôt que la surface.

D'autres informations intéressantes sont fournies par la figure 4.27, relative à la consommation des protons lors de l'adsorption du trimère 3MM sur le TiO_2 .

Compte tenu des résultats obtenus, on note que la courbe passe par un minimum coïncidant avec la marche de l'isotherme. Ce résultat ne peut que confirmer l'hypothèse de changement de conformation de l'oligomère adsorbé.

Pour évaluer notre argument, nous avons effectué de la même façon des essais sur dioxyde de titane calciné. Les résultats obtenus (figure 4.29) démontrent clairement un changement dans le processus d'échange d'ions lié à la nature de la surface.

Le déplacement des ions chlorures est une mesure peu courante dans l'analyse de l'adsorption des polymères. Dans le cas, d'un polyélectrolyte, notre étude fait apparaître l'importance du phénomène et l'intérêt de la mesure.

Les analyses réalisées (figures 4.30 et 4.31) ont mis en évidence un déplacement des ions Cl^- de la surface lors de l'adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane à pH 4.

Nous avons observé aussi que les courbes passent par un minimum qui coïncide avec la marche de l'isotherme. L'explication de ce résultat pourrait être l'apparition d'interaction entre les chaînes carbonées conduisant à un changement de conformation des molécules adsorbées.

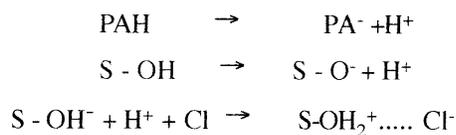
Pour le polymère, le déplacement des ions chlorures est plus marqué comme le montre la figure 4.34.

Nous avons suggéré que la désorption des ions Cl^- est accompagné d'une protonation de la surface. Ceci découle de la nécessaire électroneutralité de l'interface (équation 4.8).

De la même façon, nous avons suivi le déplacement des ions Cl^- pour le tétramère et le pentamère adsorbés sur le TiO_2 calciné. Une analyse détaillée des courbes obtenues illustre bien la complexité du phénomène liée à la nature de la surface du dioxyde de titane calciné.

Dans l'ensemble, en démontrant que les charges sont déplacées ou modifiées par la réaction d'adsorption, ce travail remet en cause les considérations intuitives sur les interactions coulombiennes qui gouvernent l'adsorption des polyélectrolytes.

Nous avons finalement montré que les résultats expérimentaux pouvaient être présentés par un modèle d'interface basé sur des réactions d'ionisation:



S: Surface du solide

CONCLUSION

Le but de ce travail était d'analyser l'interface liquide/solide et le mécanisme d'adsorption de l'acide polyacrylique et de ses oligomères sur le dioxyde de titane en fonction des paramètres du milieu.

L'analyse physico-chimique de l'interface en présence d'ions et de polyélectrolyte met en oeuvre des techniques classiques et facilement accessibles (mesure de PH, analyse quantitative des ions et du polyélectrolyte).

La combinaison de ces techniques a permis d'obtenir une image détaillée de la structure de l'interface et aussi de proposer un modèle d'adsorption pour les oligomères acryliques..

Les résultats obtenus sont originaux et prometteurs, ils démontrent clairement que le comportement à l'adsorption de ces molécules ne dépend pas uniquement des interactions de nature électrochimiques entre la surface et les molécules adsorbées, mais que l'interaction des chaînes hydrocarbonées est susceptible d'interagir dans le processus d'adsorption et qu'elle doit être prise en compte.

Le comportement différent observé entre les oligomères des séries HH et MM prouve que les effets stériques jouent dans cette association inter-moléculaire, un rôle essentiel. Le recours à l'étude de l'adsorption d'oligomère de tacticité connue devrait permettre d'apporter plus d'informations.

L'analyse des isothermes montre que la quantité maximale adsorbée ne suit pas une simple logique électrostatique. Les dépendances de l'adsorption avec le pH et la force ionique ne peuvent être expliquées qu'en tenant compte à la fois de la variation de la densité de charge des deux entités et du changement de conformation du polyélectrolyte avec sa propre charge.

Nous avons montré que l'augmentation de la température du milieu conduit à une faible adsorption du polyélectrolyte. Ce résultat a été attribué à la diminution de la viscosité aux températures élevées.

Plus loin, on apprend aussi que l'adsorption des molécules chargées s'accompagne d'un déplacement des ions chlorures de la surface en milieu acide.

Nous avons également observé que la déshydratation du dioxyde de titane à 400 °C a une nette influence sur l'adsorption des oligomères et encore plus sur la coadsorption des ions chlorures et des protons. Ces différences peuvent être attribuées à une importante diminution du taux de déshydroxylation superficielle du TiO_2 à 400 °C.

On sait que la diminution du nombre de sites d'adsorption ionisables à la surface d'un solide peut changer complètement son comportement vis à vis des espèces chargées présentes dans la solution. Par ailleurs cette faible densité ne semble plus permettre la construction d'une couche aussi dense d'oligomère à la surface du solide. Ce qui est une observation intéressante en soit.

Il en ressort de façon générale de cette étude, que la connaissance de l'adsorption des oligomères acryliques à l'interface liquide/solide est bien avancée. D'autres expériences sont nécessaires pour assimiler plus le processus.

Perspectives d'études

Pour terminer, nous soulignerons certains prolongements de ce travail qui nous paraissent intéressants:

- Compléter l'analyse de l'adsorption des oligomères acryliques sur le dioxyde de titane, en fonction du pH, de la force ionique et du déplacement des ions par des mesures microcalorimétriques. Ceci nous permettra de mettre en évidence une éventuelle distribution énergétique des sites actifs et une compétition entre l'oligomère et les contre-ions pour l'occupation de ces sites.
- La connaissance de la tacticité des oligomères, nous permettra d'affiner notre étude sur l'adsorption de ces molécules sur le dioxyde de titane. La séparation des diastéréoisomères est réalisable en chromatographie en phase liquide, à condition de choisir une colonne adaptée à ce type d'analyse.
- Récemment, un travail a été réalisé sur l'adsorption d'un nouveau système (polymère/tensioactif) sur des surfaces minérales (152). Les résultats obtenus sont prometteurs, ils montrent une amélioration des propriétés physico-chimiques de la surface. A côté de cette analyse, il serait finalement souhaitable de mener une étude similaire avec les oligomères acryliques.

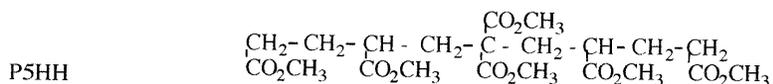
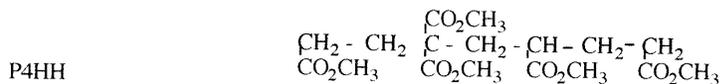
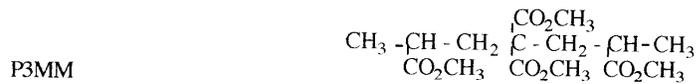
APPENDICES

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

1. Esters précurseurs des oligomères acryliques

<u>Symbole</u>	<u>Formule Chimique</u>
P2HH	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$
P2MM1	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$
P2MM	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$
P2IH	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$
P3HH	$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$



2. Adsorbats

2.1. Oligomères acryliques

Série HH

Symbole	Formule Chimique	Masse Molaire (g/mole)
2HH	$\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2}$	132
3HH	$\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2}$	204
4HH	$\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2}$	277
5HH	$\underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2}$	349

Série MM

Symbole	Formule Chimique	Masse Molaire (g/mole)
2MM	$\text{CH}_3 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	160
3MM	$\text{CH}_3 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}_2} - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	232

2.2. Polymère

PAA : Acide Polyacrylique $(-\text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}})_n$

Polyélectrolyte: PAH

3. Adsorbant

TiO₂ : Dioxyde de titane (anatase)

log : Logarithme décimal
Ln : logarithme népérien
exp : exponentielle
pX : $-\log X$
p.c.n. : point de charge nulle ($\sigma = 0$)
 π .t.é. : Point isoélectrique ($\zeta = 0$)
R.P.E : Résonance paramagnétique électronique
A.F.M. : Microscope à force atomique

Alphabet Latin

A, a : aire spécifique d'une surface ($\text{m}^2.\text{kg}^{-1}$)
b : épaisseur de la couche du polymère en boucle
C : concentration (molaire en $\text{mol}.\text{m}^{-3}$, massique en $\text{kg}.\text{m}^{-3}$)
D : déplacement électrique
DP : degré de polymérisation
E : force du champs électrique ($\text{V}.\text{m}^{-1}$)
G : énergie libre de Gibbs
H : enthalpie d'une réaction
K : constante d'équilibre d'une réaction (K_T)
 K_B : constante de Boltzmann
 \bar{M}_p : masse moléculaire moyenne du polymère (g/mole)
m : masse (kg)
p : fraction de segments de polymère lié directement à la surface
R : rayon (m)
 R_g : rayon de giration du polymère (m)
r : nombre de segment d'un polymère
S : entropie ($\text{j}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K)
 t : épaisseur de la couche du polymère en train
 u : énergie interne
 V : volume (m³)
 v : vitesse (m.s⁻¹)
 x : distance à la surface
 z : numéro d'une couche représentative du réseau
 p.p.m : particule par million (mg/l)

Alphabet grec

α : degré d'ionisation
 Γ : excès de surface (mol. m⁻²)
 δ : épaisseur de la couche de Stern (m)
 θ : taux de recouvrement de la surface (adimensionnel)
 Température théta (K)
 angle (degré, rad)
 κ : inverse de la longueur de Debye (m⁻¹)
 ξ : potentiel électrocinétique ou potentiel zéta
 χ : χ_F paramètre d'interaction polymère/solvant de Flory-Huggins
 χ_S paramètre de l'énergie d'adsorption (interaction polymère/surface)
 λ : perte de degré de liberté d'une liaison après adsorption
 μ : potentiel chimique
 ν : valence d'une espèce (polymère ou ion)
 ρ : densité volumique de charge
 σ_0 : densité de charge de surface (Cb.m⁻²)
 τ : taux d'hydrolyse
 ϕ : fraction volumique
 ψ : $\psi(x)$, potentiel électrostatique à une distance x de la surface
 ψ_0 , potentiel électrostatique à la surface
 Δ : variation de

APPENDICE B

ISOTHERME D'ADSORPTION DE LANGMUIR

Le premier essai d'interprétation des phénomènes d'adsorption des gaz date de Langmuir (62). Si, ses développements permettent, moyennant certaines hypothèses simplificatives, d'interpréter correctement la fixation par adsorption physique ou chimique des couches monomoléculaires, son application se borne aux adsorptions dont les isothermes ont l'allure représentée sur la figure b.1.

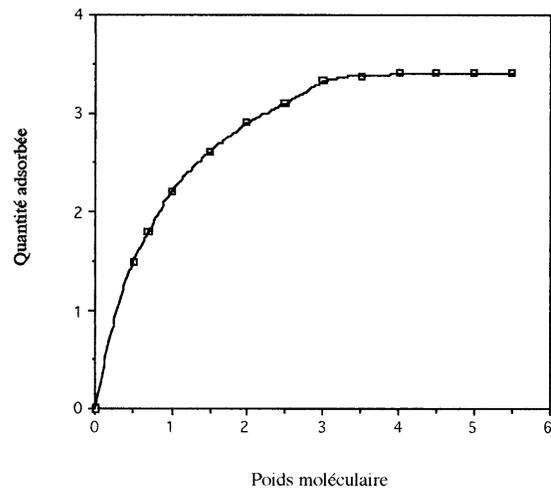


Figure b.1: Représentation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Les idées sur lesquelles repose la théorie de Langmuir sont les suivantes:

- La limite d'adsorption atteinte quand on augmente la pression, doit correspondre à une saturation de la surface de la phase solide par une couche monomoléculaire condensée du gaz adsorbé.
- Avant que l'on atteigne cette limite, une partie de la surface doit rester vacante et chaque état stationnaire doit, en réalité, être un équilibre dynamique entre la vitesse de condensation des molécules de la phase gazeuse frappant la surface libre du solide et la vitesse d'évaporation des molécules condensées de la surface occupée.
- La surface adsorbante doit être homogène.
- Les interactions entre molécules adsorbées peuvent être négligées devant les forces de Van Der Waals qui lient les molécules de l'adsorbat à l'adsorbant. Les molécules adsorbées ne peuvent former qu'une couche monomoléculaire.

L'équation d'état de l'isotherme représentée sur le graphique précédent et qui résulte des différentes hypothèses mentionnées auparavant est la suivante:

$$\Gamma = n \frac{K P}{1 + K P} \quad (\text{B.1})$$

- Γ : la masse du gaz fixée par unité de surface du solide
- n : la masse du gaz fixée quand toute la surface est recouverte
- P : la pression du gaz à l'équilibre
- K : une constante liée à l'énergie d'adsorption

Malgré, ces limitations l'équation de Langmuir, a été utilisée pour interpréter l'adsorption de diverses molécules à partir des solutions sur des surfaces minérales. En remplaçant dans l'équation ci-dessus la pression (P) du gaz à l'équilibre par la concentration (C) du soluté à l'équilibre, on obtient:

$$\Gamma = n \frac{K C}{1 + K C} \quad (\text{B.2})$$

APPENDICE C

DETAILS EXPERIMENTAUX

Le principe de la méthode de synthèse des oligomères acryliques a été développé dans ce qui précède, nous donnerons ici, le protocole expérimental de la préparation de ces molécules.

1. Synthèse des oligomères de la série HH

* Dimère 2HH

a. Synthèse de l'ester - précurseur P2HH

Dans une solution de 2 g de sodium dans 30 ml d'éthanol, on verse 132 g de malonate de méthyle, 700 ml d'éther et 80 g d'acrylate de méthyle. Pour éviter que la réaction s'emballé, on plonge le ballon dans un bain d'eau. Le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la solution est neutralisée à l'acide acétique puis lavée à l'eau (3 fois). Elle est ensuite séchée sur du carbonate de sodium anhydre. L'éther est éliminé par Rotavapor. L'huile obtenue de couleur jaunâtre et visqueuse, est soumise à une distillation fractionnée à l'aide d'une colonne à bande tournante. L'ester P2HH récupéré est incolore (rendement = 74,6%).

b. Hydrolyse de l'ester - précurseur

49,5 g de l'ester précédent sont mélangés à 148 ml d'HCl concentré. On observe immédiatement un dégagement de gaz carbonique. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux toute la nuit. L'acide chlorhydrique est alors évaporé à 60 °C, l'huile restante cristallise, elle est ensuite extraite à l'éther. Après élimination de l'éther, l'acide obtenu est un produit blanc (Rendement = 92%).

* Trimère 3HH

a. Synthèse de l'ester - précurseur P3HH

18,4 g de sodium sont dissous dans 160 ml de méthanol. On ajoute 105,6 g de malonate de méthyle. On observe la formation d'un précipité blanc (le sel de malonate). Puis on ajoute 137,6 g d'acrylate de méthyle. La température augmente jusqu'à 95 °C.

Une fois la réaction exothermique terminée, on laisse la réaction s'achever pendant 3 heures. Le sel malonate est dissous progressivement durant la réaction et le milieu devient jaunâtre.

On acidifie la solution avec du HCl à 10%, puis extraction de l'éther.

La phase étherée est lavée à l'eau et séchée sur Na_2CO_3 . L'éther est éliminé avec le Rotavapor.

L'ester brut P3HH est soumis à une distillation moléculaire (Rendement = 70,4 %).

b. Hydrolyse de l'ester - précurseur

Sur 58,9 g de l'ester, on verse 176,5 ml de HCl concentré. Le mélange est chauffé à reflux toute la nuit. Au début de la réaction, il est observé un dégagement important de gaz carbonique. Après refroidissement et élimination de HCl à 60 °C, l'huile obtenue est extraite à l'éther. L'acide est séché en présence de la potasse dans un dessiccateur, afin d'éliminer HCl résiduel qui empêche la cristallisation de l'oligomère (Rendement = 70,4 %).

* Tétramère 4HH

a. Synthèse de l'ester - précurseur P4HH

0,8 g de sodium sont dissous dans 15,4 ml de méthanol, on verse 30 g de l'ester P2HH. Le milieu réactionnel devient jaunâtre, on ajoute rapidement de l'ester P2IH. On laisse sous agitation pendant 3 heures. La solution est ensuite acidifiée avec HCl à 10 % et extraite 2 fois à l'éther. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur Na_2CO_3 anhydre. Après évaporation de l'éther, le produit final est soumis à une distillation sous vide poussé à l'aide d'un four à boules. L'ester P4HH ainsi obtenu, est visqueux et d'une couleur jaunâtre (Rendement = 47,8 %).

b. Hydrolyse de l'ester - précurseur

18 g d'ester P4HH sont dispersés sous agitation dans 30 ml de HCl concentré. Le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit.

On observe un dégagement important de gaz carbonique. Après évaporation de HCl, la solution est extraite 2 fois à l'éther pour éliminer l'éther résiduel.

Après élimination de l'éther, l'acide obtenu est très visqueux et d'une couleur jaunâtre. L'acide est séché en présence de la potasse (Rendement = 78,5 %).

* Pentamère 5HH

Elle s'effectue en trois étapes:

a. Synthèse de l'ester - précurseur du dimère insaturé

A 75 ml de toluène, on ajoute 75 ml de cyclohexane et 20 g d'alcool tertiobutylique dans un ballon de 1 litre, muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'un agitateur. Puis on ajoute 12,5 ml de tributylphosphine. On ajoute rapidement 256 ml d'acrylate de méthyle. Pour éviter que la réaction s'emballe, on plonge le ballon dans un bain d'eau. La température monte jusqu'à 80 °C et le milieu réactionnel devient jaune. Une fois la réaction exothermique terminée, on laisse la réaction s'achever pendant une nuit. On effectue alors deux lavages avec (100 ml HCl + 200 ml H₂O) puis deux lavages à l'eau. La phase organique est séchée sur Na₂CO₃ anhydre. Les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'ester brut obtenu est distillé à l'aide d'un microévaporateur " four à boules - Büchi GKR - 50 " (Rendement = 70 %).

b. Synthèse de l'ester - précurseur P5HH

4,6 g de sodium sont dissous dans 40 ml de méthanol; à cette solution on ajoute 26,4 g de malonate de méthyle; le mélange est laissé sous agitation.

Ensuite on ajoute rapidement 68,8 g du dimère de l'acrylate de méthyle. La température s'élève brutalement jusqu'à 70 °C. On laisse sous agitation pendant 3 heures, puis le milieu réactionnel est acidifié avec HCl 10% et extrait 2 fois avec 100 ml d'éther puis lavé à l'eau.

La phase organique est séchée sur Na₂CO₃ anhydre. Les solvants sont éliminés à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'ester brut P5HH est distillé sous vide poussé à l'aide d'un four à boules (Rendement = 73 %).

c. Hydrolyse de l'ester - précurseur

70 g d'ester- précurseur P5HH sont dispersés sous agitation dans 140 ml d'acide chlorhydrique concentré. Le mélange est chauffé à reflux pendant une nuit. Au début de la réaction, il est observé un dégagement important de gaz carbonique. Après refroidissement le mélange est extrait à l'éther pour éliminer l'ester résiduel. Les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Le pentamère-acide ainsi obtenu est purifié par distillation sous vide à l'aide d'un four à boules. L'oligomère obtenu est très visqueux et de couleur jaunâtre, il a été séché en présence de potasse (Rendement = 60 %).

2. Synthèse des oligomères de la série MM

* Dimère 2MM

L'ester précurseur P2MM est obtenu par méthylation du P2MM1 en présence de l'iodure de méthyle.

a. Synthèse de l'ester P2MM1

2 g de sodium sont dissous dans 40 ml de méthanol. A cette solution, on ajoute 132 g de malonate de méthyle, 700 ml d'éther et 100 g de méthacrylate de méthyle. Le mélange est chauffé à reflux toute la nuit. Après refroidissement, la solution étherée est neutralisée par l'acide acétique puis lavée à l'eau. elle est séchée sur Na_2CO_3 anhydre. L'éther est éliminé à l'évaporateur rotatif. L'ester brut est purifié par distillation sous vide à l'aide d'une colonne à bande tournante (Rendement = 99 %).

b. Synthèse de l'ester - précurseur P2MM

Dans une solution de 2,5 g de sodium dans 50 ml de méthanol, on verse 100 g de l'ester P2MM1 puis de l'iodure de méthyle. On constate que la température du mélange réactionnel augmente. Après refroidissement, la solution est chauffée à reflux toute la nuit. Elle est ensuite extraite à l'éther. La phase étherée est lavée 3 fois à l'eau et séchée sur Na_2CO_3 anhydre. L'éther est rotavapé laissant une huile qui est soumise à une distillation sous vide (Rendement = 70,6 %).

c. Hydrolyse de l'ester - précurseur

40 g de l'ester P2MM sont mélangés à 120 ml d'acide chlorydrique concentré. Après reflux pendant une nuit, l'acide chlorydrique est évaporé à 60 °C. L'huile restante cristallise après peu de temps, elle est ensuite extraite à l'éther. Après évaporation de l'éther, l'acide est séché en présence de P_2O_5 . On obtient un solide de couleur rosâtre (Rendement = 95 %).

* Trimère 3MM

a. Synthèse de l'ester - précurseur

18,4 g de sodium sont dissous dans 160 ml de méthanol. On ajoute 105,6 ml de malonate de méthyle. On observe la formation d'un précipité blanc (le sel de malonate).

Puis on ajoute 170 g de méthacrylate de méthyle. La température augment jusqu'à 96,5 °C.

Une fois la réaction exothermique terminée, on laisse la réaction s'achever pendant 3 heures. Le sel de malonate est dissous progressivement durant la réaction et le milieu devient jaunâtre. On acidifie la solution avec du HCl à 10 % puis extraction à l'ether. La phase étherée est lavée à l'eau et séchée sur Na_2CO_3 anhydre. L'ether est éliminé avec le Rotavapor.

L'ester brut est soumis à une distillation sous vide pour le purifier (Rendement = 70 %).

b. Hydrolyse de l'ester - précurseur

A 42,9 g d'ester sont mélangés à 128,5 ml d'HCl concentré. Le mélange est chauffé à reflux pendant toute la nuit.

Après refroidissement de la solution, l'acide chlorydrique est éliminé au Rotavapor. L'huile obtenue cristallise lentement, elle est ensuite extraite à l'ether, l'acide résiduel est recristallisé dans un mélange de solvants (acétone/chloroforme).

On obtient un solide de couleur rosâtre (Rendement = 83,9 %).

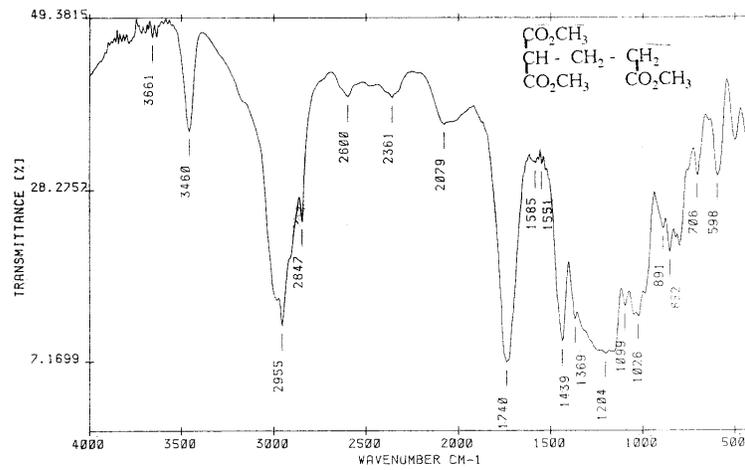


Figure C.1: Spectre IR par transmission de l'ester - précurseur P2HH.

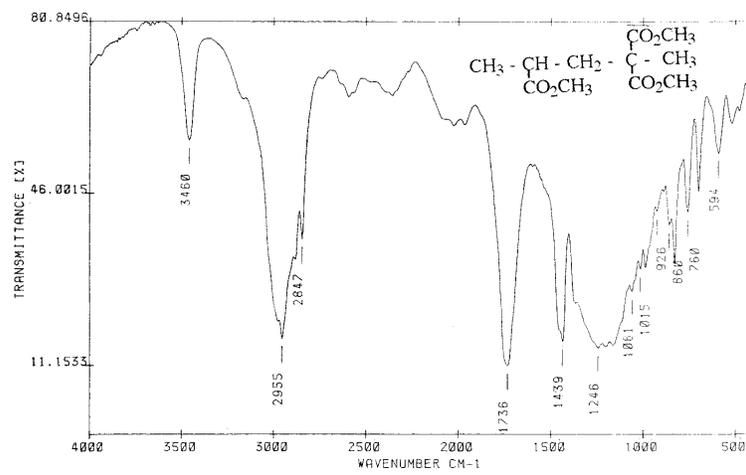


Figure C.2: Spectre IR par transmission de l'ester - précurseur P2MM.

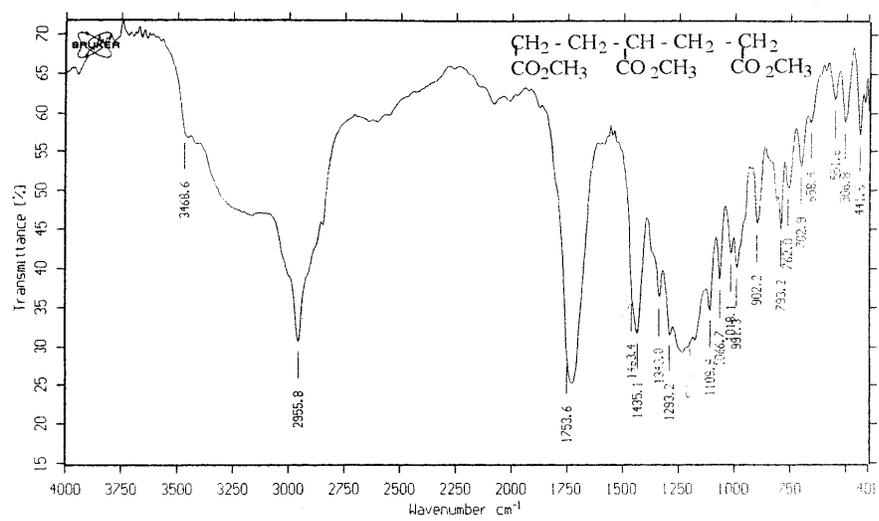


Figure C.3: Spectre IR par transmission de l'ester - oligomère 3HH.

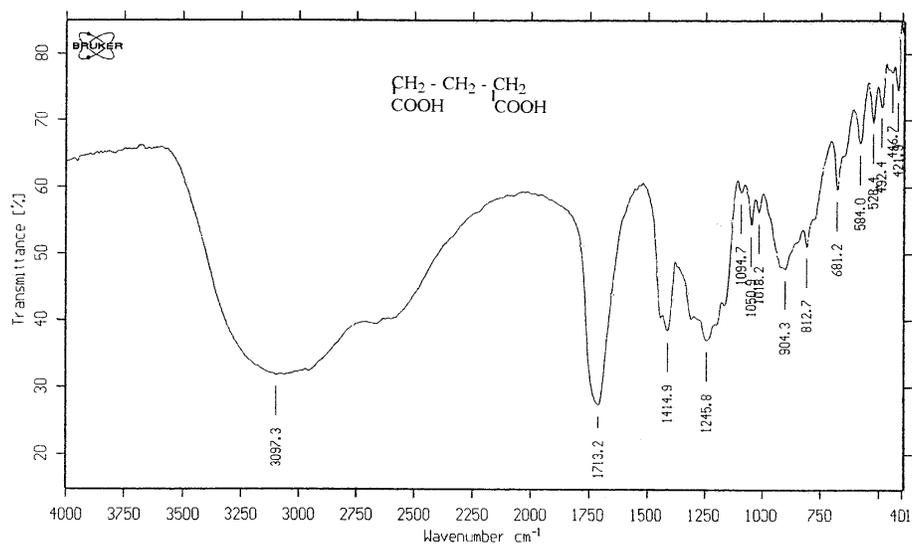


Figure C.4: Spectre IR par transmission de l'oligomère - acide 2HH.

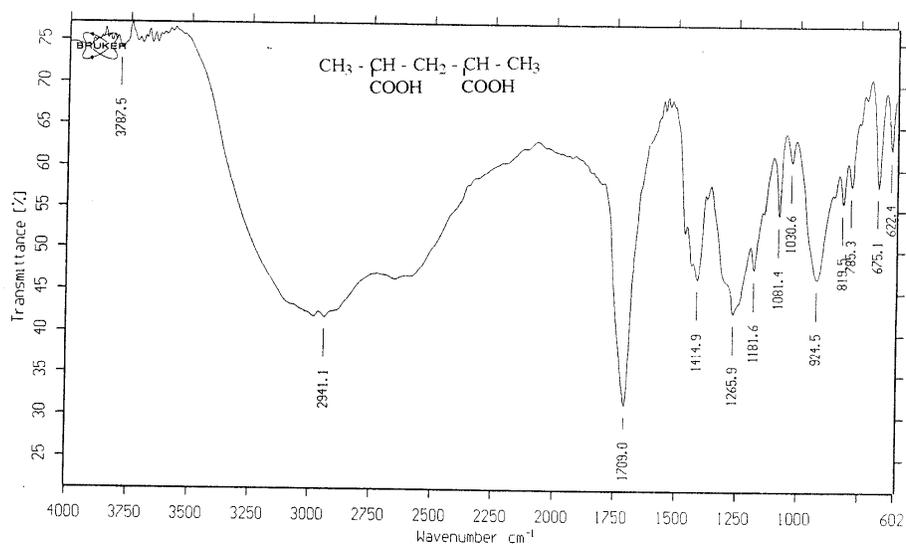


Figure C.5: Spectre IR par transmission de l'oligomère - acide 2MM.

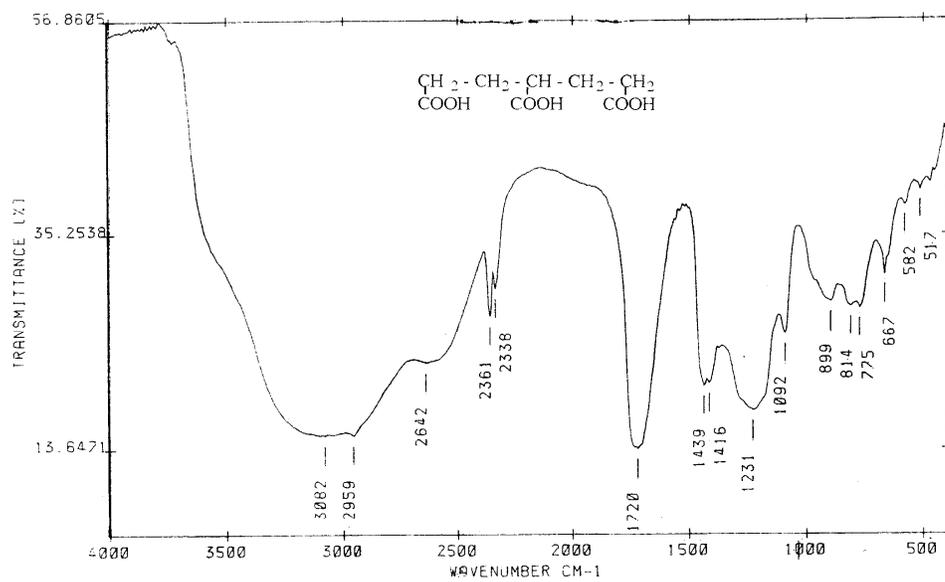


Figure C.6: Spectre IR par transmission de l'oligomère - acide 3HH.

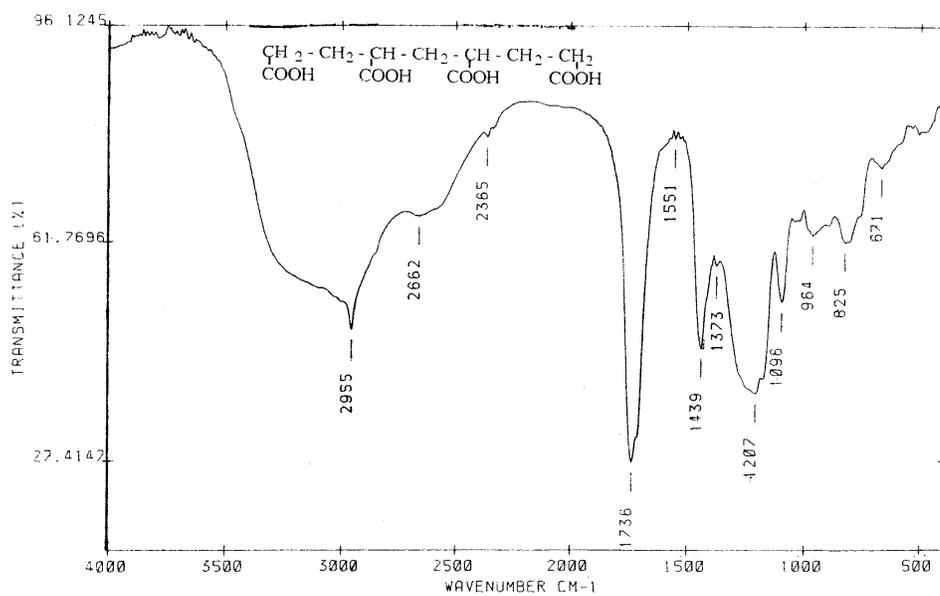


Figure C.7: Spectre IR par transmission de l'oligomère - acide 4HH.

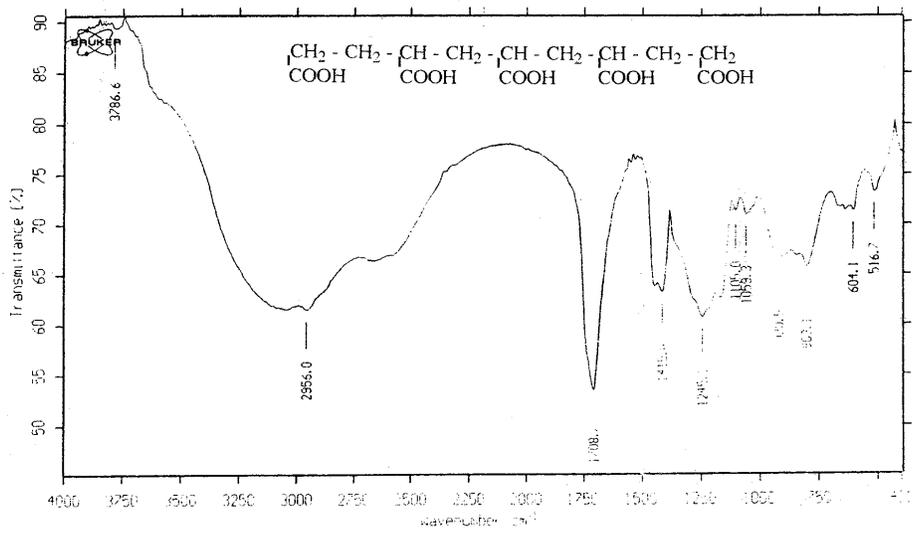


Figure C.8: Spectre IR par transmission de l'oligomère - acide 5HH.

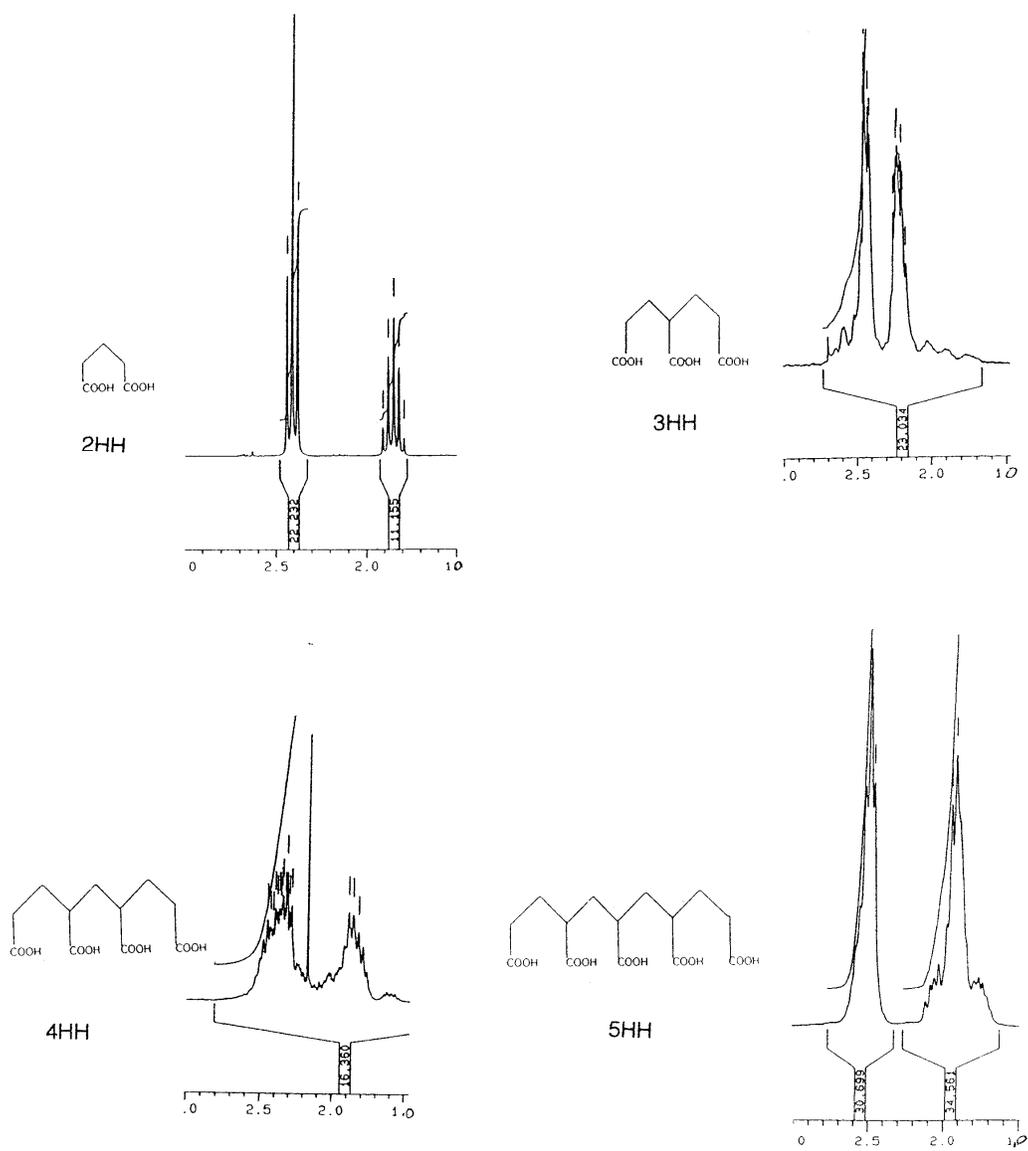


Figure C.9: Spectres RMN ^1H des oligomères 2HH, 3HH, 4HH et 5HH.

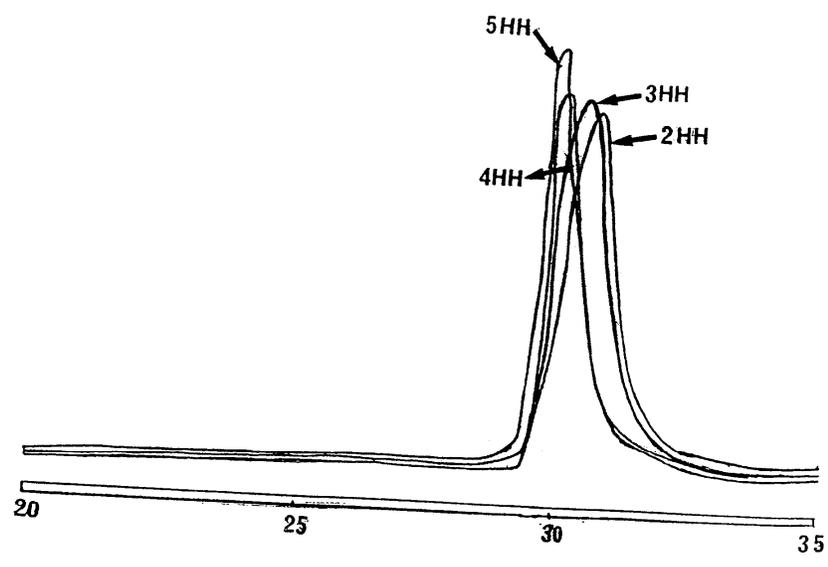
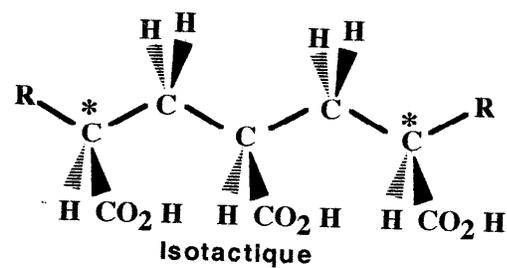
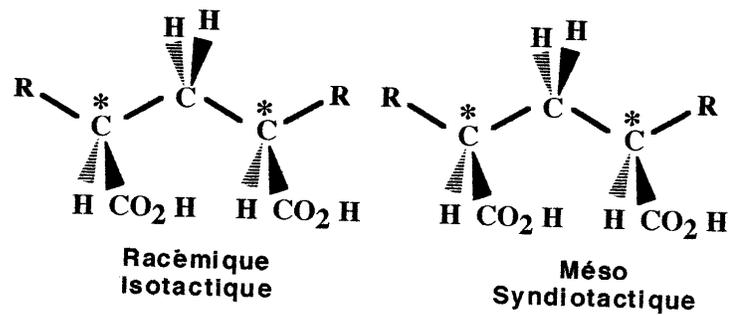


Figure C.10: Spectres SEC des oligomères 2HH, 3HH, 4HH et 5HH.



avec $R = H, CH_3, CH_2 - CH_2$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CO_2 H$

Figure C.11: Représentation spatiale des oligomères acryliques.

APPENDICE D

METHODE DE VOLHARD

Evaluation du chlore résiduel dans les oligomères

Pour éliminer le chlore résiduel dans les oligomères acides après hydrolyse des esters - précurseurs, nous les avons séchés en présence de potasse solide dans un dessiccateur sous vide pendant deux semaines.

Le chlore résiduel a été dosé par la méthode de VOLHARD. Des taux de chlore inférieurs à 2,5 ‰ ont été mesurés.

1. Principe

Il consiste à précipiter l'halogénure au moyen d'un excès de solution de sel d'argent (analyse par argentométrie).

L'excès d'ions Ag^+ est titré par le thiocyanate en présence de fer ferrique. Cette méthode permet d'opérer en milieu même très acide.

Pour éviter l'action du thiocyanate en excès sur AgCl , on l'isole de la solution au moyen d'une petite quantité d'un composé organique, le nitrobenzène par exemple, qui enrobe le précipité et le sépare ainsi de la phase aqueuse.

Nous déterminons le nombre de moles de chaque espèce dans la solution par la relation suivante:

$$n = \frac{N V}{1000} \quad (\text{D.1})$$

où,

n : nombre de moles

N : normalité

V : volume (ml)

La relation suivante, nous donne la quantité de chlore qui réagit avec l'argent.

$$n_{\text{Cl}} = n_{\text{AgNO}_3} - n_{\text{KSCN}} \quad (\text{D.2})$$

où,

n_{Cl} : nbre de moles de chlore

n_{AgNO_3} : nbre de moles de AgNO_3

n_{KSCN} : nbre de moles de KSCN

Pour nos différents essais, nous avons utilisé une solution titrée de nitrate d'argent de 0,097 N. Nous citons à titre d'exemple, le dosage du chlore résiduel dans le trimère 3HH.

2. Mode opératoire

A 0,4 g de 3HH dissous dans 10 ml d'eau, on rajoute 2 ml d'acide nitrique 6N, puis 15 ml de nitrate d'argent 0,097 N. On observe un faible trouble dans la solution. On verse 1,2 ml de nitrobenzène puis 0,4 ml de solution saturée d'Alun de fer et d'ammonium.

Le volume moyen de thiocyanate 0,1 N versé jusqu'à apparition de la couleur orange, est de 13,6 ml.

De la relation (2), nous avons pu évaluer la quantité de chlore résiduel dans le trimère qui est égale à 0,35 mg.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Norde, W. and Lyklema, J., "The adsorption of Human Plasma Albumin and Bovine Pancreas Ribonuclease at Negatively Charged Polystyrene Surfaces: Adsorption Isotherms, Effect of Charge, Ionic Strength and Temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.66, n° 2, (September 1978), 257 - 265.
2. Lee, S.H. and Ruckenstein, E., "Adsorption of proteins onto Polymeric Surfaces of Different Hydrophilicities: A Case Study with Bovine Serum Albumin", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.125, n° 2, (October 1988), 365 - 379.
3. Leonid, F. and Filippov, K., "Multicomponent Adsorption Dynamics of Polymers in a Fixed Bed", *Chemical Engineering Science*, V.51, n° 16, (August 1996), 4013 - 4024.
4. Esumi, K., Ishizuki, K., Otsuka, H., Ono, M., Ichikawa, S. and Yanase, C., "The Effect of Binary Solvents on Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) on Titanium Dioxide and Graphite Particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.178, n° 2, (March 1996), 549 - 554.
5. Arellano, M., Zloczower, I. M. and Feke, D. L., "Effect of Surfactant treatment on The Formation of Bound Polymer on Titanium Dioxide Powders", *Powder Techn.*, V.84, n° 2, (August 1995), 117 - 126.
6. Greene, G., Radhakrishna, H. and Tannenbaum, R., "Protein Binding properties of Surfaces-Modified Porous Polyethylene membranes", *Biomaterials*, V.26, n° 30, (October 2005), 5972 - 5982.
7. Zhang, J. et Manglik, R. M., "Nucleate Pool Boiling of Aqueous polymer Solutions on Cylindrical Heater", *Journal of Non - Newtonian Fluid Mechanics*, V.125, n° 2 - 3, (January 2005), 185 - 196.

8. Karkmaz, M., Puzeant E., Guillard C. and Herrman J. M., " Photocatalytic Degradation of The Alimentary Azo Dye Amaranth : Mineralisation of The Azo Group to Nitrogen ", Applied Catalysis B Environmental, V.51, n° 3, (August 2004), 183 - 194.
9. Ao, C. H., Lee, S. C. , Zou, S. C. and Mak, C. L. " Inhibition Effect of SO₂ on NO_x and VOCs during The Photodegradation of Synchronous Indoor Air Pollutants at Parts per Billion (ppb) level by TiO₂", Applied Catalysis B Environmental, V.49, n° 3, (May 2004), 187 - 193.
10. Tamon, H., Sone, T., Mikami, M. and Okazaki, M., " Preparation and Characterization of Silica - Titania and Silica - Alumina Aerogels", Journal of Colloid and Interface Science, V188, n° 2, (April 1997), 493 - 500.
11. Daniels S. T., "Adsorption of Microorganism to surfaces", Edition John Willey and Sons, New York, Etats - Unis, (1980), Chapter 2.
12. Mills, A., Belghazi, A. and Rodman, D., " Bromate removal from Drinking Water by Semi - Conductor Photocatalysis", Water Research, V.30, n° 9, (September 1996), 1973 - 1978.
13. Molnari, R., Grande, C., Drioli, E., Palmisano, L. and Schiavello, M., "Photocatalytic Membrane Reactors for Degradation of Organic Pollutants in Water", Catalysis Today, V.67, n° 1 -3, (May 2001), 273 - 279.
14. Catherin, G. and Marchal, J., " Effect of Polymer Solutions on Colloid Stability ", Revue de l'Institut Français de Pétrole (IFP), V.34, (1979), 1979 -1985.
15. Chaveteau, G. and Kohler, N., " Flocculation and Adsorption Properties of Cationic Polyelectrolytes Toward Na - Montmorillonite Dilute Suspensions ", Coopération Franco - Soviétique, Thème 1 - 3 , Papier 4, Moscou, URSS, (1977).
16. Herr, J. W. and Roustou, W. G., " The Role of Interface in Polymer Composites - some Myths, Mechanisms, and Modifications", Paper SPE 5093, Houston (Etats - Unis), n° 6 - 9/10, (1976).

17. Lin, K.M., Lin, H. C., Chen, K.C.and Cheng, H. L., "Elastic Interaction Between Screw Dislocations and a Circular Surface Crack", *Materials Science and Engineering A*, V.224, n° 1 - 2, (March 1997), 216 - 220.
18. Martin, F. D. and Sherwood, N. S., " Polymers at Interface: A Simplified View ", Paper SPE 5339, Denver (Etats - Unis), n° 7 - 9/10, (1975).
19. Chaveteau, G. and Kohler, N., " Advanced Composite Materials ", Paper Tulsa, Oklahoma (Etats - Unis), (1974).
20. Salvin, R., Meybeck, J. and Faure, J., " Photochimie des oligomères (Dimères et Trimères) de la Polyacrylophenone - I. Rendements Quantiques de coupures dues aux réactions de Norrish II ", *Journal of Photochemistry*, V.6, n° 1, (Décembre 1976 - Janvier 1977), 9 -16.
21. BALARD, H. and Meybeck, J., " Synthèse des Oligomères du Polyacrylonitrile - I. les Oligomères Saturés ", *European Polymer Journal*, V.13, n° 7, (January 1977), 617 - 621.
22. Daoust, H., Dauveau, R. and Laberge, F., " Microcalorimetric Investigation on Interaction Between Poly(acrylic acid) and Oxyethylene oligomers in Water ", *Polymer*, V.31, n° 10, (October 1990), 1946 - 1949.
23. Dupont, L., Foissy, A. and Mercier, R., " Effect of calcium Ions on the adsorption of Polyacrylic acid onto Alumina ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.61, n° 2, (December 1993), 455 - 464.
24. Greene, B. W., " The Effect of Added Salt on the Adsorbability of a Synthetic Polyelectrolyte ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.37, n° 1, (September 1971), 144 - 153.
25. Abbas, A., Zaman, A., Tsuchiya, R. and Moudgil, B. M., *Journal of Colloid and Interface Science*, V.256, n° 1, (December 2002), 73 - 78.
26. Belyakova, L. A., Vlasceva, N., Golovskova, P., Varvarin, A. M, D. Y. Lyaskenko, D. Y., Asvezhenlxeva, A., Stukalina N. G. and Chuvko, A., *Journal of Colloid and Interface Science*, V.258, n° 1, (February 2003), 1 - 9.

27. Markand, S. Y., and Chen, D. H., "Fast Adsorption of Methylene blue on Polyacrylic acid - Bound Iron Oxide magnetic Nanoparticles", *Dyes and Pigments*, V.61, n^o 1, (April 2004), 93 - 98.
28. Kislenco, V.N. and Verlinskaya, R. M., "Adsorption of Polyacrylic Acid and its Copolymers with Acrylonitrile on Zinc Oxide Particles", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.250, n^o 2, (June 2002), 478 - 483.
29. Zhonghua, P., Campbell, A. and Somasundaran, P., "Polyacrylic Acid Adsorption and Conformation in Concentrated Alumina Suspensions", *Colloids and Surfaces A : Physico Chemical and Engineering Aspects*, V.191, n^o 1 -2, (October 2001), 71 - 78.
30. El Attar, Y., Carquille, C., Lamarche J. M. and Foissy, A., "Influence of Calcium and Phosphate Ions on the Adsorption of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides on TiO₂ and CaCO₃", *Progress in Colloid and Polymer Science*, V.82, n^o 1, (January 1990), 43 - 49.
31. Girod, G., Lamarche, J.M. and Foissy, A., "Adsorption of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides on Titanium Dioxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.121, n^o 1, (January 1988), 265 - 272.
32. Cohen Stuart, M.A., Cosgrove, M.A. and Vincent, B., "Experimental Aspects of Polymer Adsorption at Solid/Solution Interfaces", *Advances in Colloid Interface Science*, V.24, n^o 1, (1985), 143 - 239.
33. Cosgrove, T., "Volume - Fraction Profiles of Adsorbed Polymeres", *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, V.86, (1990), 1323
34. Frish, H. L. and Stillinger, F.H., "The Adsorption of Polyelectrolytes at Planar Dielectric Substrates", *Journal of Physics and Chemistry*, V.66, n^o 5, (1962), 823 - 828.
35. Norde, W. and Lyklema, J., "The Adsorption of Human Plasma Albumin and Borine Pancreas Ribonulease at Negatively Charged Polystyrene Surfaces: I. Hydrogen Ion Titrations", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.66, n^o 2, (September 1978), 266 - 276.

36. Norde, W. and Lyklema, J., "The Adsorption of Human Plasma Albumin and Bovine Pancreas Ribonuclease at Negatively Charged Polystyrene Surfaces: II. Electrophoresis", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.66, n° 2, (September 1978), 277 - 284.
37. Greene, B. W. and Reder, A. S., "The Effect of Added Salt on the Adsorbability of a Synthetic Polyelectrolyte", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.57, n° 1, (September 1974), 144 - 153.
38. Killman, E., "Adsorption of Oligo and Polypeptides as Model Polyelectrolytes", *Croatica Chemica Acta*, V.48, (1978), 695.
39. Cafe, M.C. and Robb, I.D., "The adsorption of Polyelectrolytes on Barium Sulfate Crystals", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.86, n° 2, (April 1982), 411 - 421.
40. Cohen Stuart, M. A., Fler, G. J. and Bijsterbosh, B. H., "The adsorption of Poly (vinyl pyrrolidone) onto Silica", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.90, n° 2, (December 1982), 310 - 320.
41. Page, M., Lecoutier, J., Noik, C. and Foissy, A., "Adsorption of Polyacrylamides and of Polysaccharides on Siliceous Materials and Kaolinite: Influence of Temperature", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.16, n° 2, (December 1993), 450 - 454.
42. Robb, D. I. and Sharples, M., "The Adsorption of Poly(acrylic acid) onto Insoluble Calcium Salts", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.89, n° 2, (October 1982), 301 - 308.
43. Kein, J., "Forces between Mica Surfaces Bearing Adsorbed Macromolecules in Liquid Media", *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, V.79, (1983), 99.
44. Klein, J. and Luckham, P. F., "Forces between Two Adsorbed Poly(ethyleneoxide) Layers in a Good Aqueous Solvent in the Range 0 - 150 nm", *Macromolecules*, V.17, n° 5, (1984), 1041 - 1048.
45. Ducker, W. A., T. Senden, T. and Pashley, J., "Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope", *Langmuir*, V.8, n° 7, (April 1992), 1831 - 1836.

46. Biggs, S. and Healy, T. W., " Electrosteric Stabilisation of Colloidal Zirconia with Low Molecular weight Polyacrylic acid: An Atomic Force Microscopy Study", *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, V.90, (1994), 3415.
47. Biggs, S., " Steric and Bridging Forces between Surfaces Bearing Adsorbed Polymer: An Atomic Force Microscopy Study ", *Langmuir*, V.11, n° 1, (January 1995), 156 - 162.
48. A. Millings, A. and S. Biggs, S., " Direct Measurement of the Depletion Force Using an Atomic Force Microscope ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.170, n° 2, (March 1995), 604 - 606.
49. Hoeve, C. A .J., " Density Distribution of Polymer Segments in the Vicinity of an Adsorbing Interface", *Journal of Chemistry and Physics*, V.43, n° 2, (November 1965), 3007 - 3008.
50. Hesselink, F.T., " The Adsorption of Polyelectrolyte Macromolecules on a Flat Interface: An Approximate Theory for Low Potentials ", *Journal of Electroanalytic Chemistry Interface Electrochemistry*, V:37, (June 1972), 317 - 325.
51. Lyklema, J. and Fleer, G. J., " Electrical Contributions to the Effect of Macromolecules on Colloid Stability ", *Colloids and Surfaces*, V. 25, n° 2 - 4, (August 1987), 357 - 368.
52. Flory, P. J., " Principales of Polymer Chemistry ", Ihaca Press., New York (Etats Unis), (1953), Volume II.
53. Roe, R. J., " Multilayer Theory of Adsorption from Polymer Solution", *Journal of Chemistry and physics*, V.60, n° 11, (June 1974), 4192 - 4202.
54. Scheutjens, J. M. and Fleer, G. j., " Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules; 1. Partition Fonction. Segment density Distribution and Adsorption Isotherms ", *Journal of Chemistry and Physics*, V.83, n° 12, (June 1979), 1619 - 1635.
55. Scheutjens, J. M. and Fleer, G. j., " Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules; 2. Train, Loop, and Tail: Size Distribution ", *Journal of Chemistry and Physics*, V.84, n° 2, (March 1980), 178 - 190.

56. Fleer, G. J. and Scheutjens, J. M., " Adsorption of Interacting Oligomers and Polymers at an Interface ", *Advances in Colloid and Interface Science*, V.16, n° 1, (July 1982), 361 - 380.
57. Vandershee, H. A., " A Lattice Theory of Polyelectrolyte Adsorption ", V.88, n° 26, (1984), 6661 - 6667.
58. Evers, O.A., Fleer, G.j. and Scheutjens, J. M., " Adsorption of Weak Polyelectrolytes from Aqueous Solution ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.111, n° 26, (June 1986), 446 - 454.
59. Blaakmer, J., Böhmer, M. R., Cohen Stuart, M.A. and Fleer, G. J., " Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Highly Charged Surfaces. Poly(acrylic acid) on Polystyrene Latex with Strong Cationic Groups ", *Macromolecules*, V.23, n° 8, (1990), 2301 - 2309.
60. Papenhuizen, J., Vandershee, H.A. and Fleer, G.J., " Polyelectrolyte Adsorption : I. A New Lattice Theory ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.104, n° 2, (April 1985), 540 - 552.
61. Gilles, C. H., Smith, D. and Houston, A., " Multilayer Theory of Adsorption from Polymer Solution ", *Journal of Chemistry Society*, V.39, n° 1, (1974), 73 - 80.
62. Langmuir, I., " The Adsorption of Gases Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum ", *Journal of American Chemistry Society*, V.40, (1918), 1361.
63. Greenland, D. j., Laby, R. H. and Quirk, J. P., " Effect of Surface Coverage on the Configurationnel properties of Adsorbed Chains ", *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, V.58, (1918), 829.
64. Hesselink, F. T., " On the Theory of Polyelectrolyte Adsorption: The Effect on Adsorption Behavior of the Electrostatic Contribution to the Adsorption Free Energy ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.60, n° 3, (July 1977), 448 - 466.
65. Koutsoukous, P. G., Mumme - Young, A., W. Norde, W. and Lyklema, J. I., " Effect of the Nature of Substrate on the Adsorption of Human Plasma Albumin ", *Colloids and Surfaces*, V.5, n° 2, (October 1982), 93 - 104.

- 66 - Robb, I. D. and Smith, R., " The Adsorption of a Copolymer of Vinylpyrrolidone and Alkylamine at Silica - Solution Interface ", *European Polymer Journal*, V.10, n° 2, (November 1974), 1005 - 1010.
67. Robb, I. D. and Smith, R., " Adsorption of Polymers at the Solid - liquid Interface: A Comparaison of the E. P. R. and I. R. Techniques ", *Polymer*, V.18, n° 5, (May 1977), 500 - 504.
68. Netz, R. R., Joanny, J. F., " Adsorption of Semiflexible Polyelectrolytes on Charged Planar Surfaces : Charge Compensation, Charge Reversal, and Multilayer Formation ", *Makromolekular Chemie*, V.32, (1999), 9013 - 9025.
69. Dayard, J. C. and Robb, I. D., " Conformation of Adsorbed Poly(vinylpyrrolidone) Studied by Infra - Red Spectrometry ", *Journal of Chemistry Society Faraday Translation*, V.21, n°4, (April 1980), 408 - 412.
70. Hommel, H., Facchini, L., Legrand, A. P. and Lecourtier, J., " Mobility of Spin Labeled Poly(ethylene oxide) Chains grafted on Silica ", *European Polymer Journal*, V.14, n°10, (1978), 803 - 806.
71. Phan, Z., Campbell, A. and Somasundaran, P., " Polyacrylic Acid Adsorption and Conformation in Concentrated Alumina Suspensions ", *Colloids and Surfaces A: Physico Chemical and Engineering Aspects*, V.191, n°1 - 2, (October 2001), 71 - 78.
72. Killman, E., " Structure of an Adsorbed Polymer layer: Comparaison between Theory and Scattering Experiments ", *Chemie Ingeneering Techniques*, V. 46, (1974), 467.
73. Curthoys, G., Davydov, B. V., Kiselev, A.V., Kislev, S.A. and Kurznetov, B.V., " Hydrogen Bonding in Adsorption on Silica ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.48, n°1, (July 1974), 58 - 72.
74. Zaman, A. A., Tsuchuya, R. and Moudgil, B. M., " Adsorption of a Low - Molecular - Weight Polyacrylic Acid on Silica, Alumina and Kaolin ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.256, n°1, (December 2002), 73 - 78.

75. Tipping, E. and Huggins, D.C., " The Effect of Adsorbed Humic Substances on the Colloid Stability of Haematite Particles ", *Colloids and Surfaces*, V.5, n^o2, (October 1982), 85 - 92.
76. Foissy, A., El Attar, A. and Lamarche, J. M., " Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium Dioxide ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.96, n^o 1, (November 1983), 275 - 287.
77. El Attar Sofi, Y., Carquille, C., Lamarche, J. M. and Foissy, A., "Adsorption of Polyacrylic Acid on Sodium Carbonate in Aqueous Solutions ", *Progress in Colloid Polymer Science*, V.82, (1990), 89 - 95.
78. Chen, M., Elliot, P.T. and Glass, J. E., Influences of Monomer and Oligomer Structures on Their Adsorption on Metal Oxide Surfaces ", *Colloids and Surfaces A : Physico Chemical and Engineering Aspects*, V.183 - 185, (July 2001), 457 - 474.
79. Radeva, T., " Adsorption of Polymers at Colloid Surfaces ", *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, V.1, (2002), 547 - 556.
80. Fujishima, A. and Honda, K., " Electrochemical Photolysis of Water at a Semi - Conductor Electrode ", *Nature* V., (July 1972), 37 - 38.
81. Regan, B. O. and Gratzel, M., " A Low - Cost, High - Efficiency Solar Cell Based on Dye - Sensitized Colloidal TiO₂ Films ", *Nature* V.353, (October 1991), 737 - 740.
82. Bang, S., Patel, M., Lippincott, L. and Xiaoguang, M., " Removal of Arsenic from Groundwater by Granular Titanium Dioxide Adsorbent ", *Chemosphere*, V.60, n^o 3, (July 2005), 389 - 397.
83. Angelidis T. N., Koutlemani, M. and Poullos, I., Kinetic Study of Photocatalytic Recovery of Pt from Aqueous Solution by TiO₂ in a Loop Reactor ", *Applied Catalysis B: Environmental*, V.16, n^o4, (May 1998), 347 - 357.
84. Henrich, V. E. and Cox, P. A., " The Surface Science of Metal Oxides ", Cambridge, University Press, Angleterre, (1994).

85. Kusvuran, E., Samil, A., Atanur, O. M. and Erbatur, O., " Photocatalytic Degradation Kinetics of di and tri - Substituted Phenolic Compounds in Aqueous Solution by TiO₂/ UV", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 58, n° 3 - 4, (June 2005), 211 - 216.
86. Andrzejwska, A., Kryztafkiewicz, A. and Jesionowski, A., " Adsorption of organic Dyes on the Aminosilane Modified TiO₂ Surface", *Dyes and Pigments*, V.62, n° 2, (August 2004), 121 - 130.
87. Tatti, L., Niego, D., Rota, F., Bruzzi, P., Moroni, A., Renato, I., Mauro, B., Bianchi, M.B. and Muntau, H., " Mathematical Modeling of Pilot - Plant Photomineralisation of Chlorophenols in Aqueous Solution by Photocatalytic Membranes Immobilizing Titanium Dioxide ", *Chemosphere*, V.34, n° 1, (January 1997), 41 - 49.
88. Sayago, D.I., Serrano, P., Böhmer, O., Goldoni, A., Paolucci, G, E. Roman, E. and Martin - Gago, J. A., " A Photoemission Study of SO₂ Adsorption on TiO₂ (110) Surfaces", *Surface Science*, V.482 - 485, Part 1, (June 2001), 9 - 14.
89. Chretien, A. and Freundlich, W., " Nouveau Traité de Chimie Minérale", Edition Masson et Cie, Tome IX, Partie 1, (1963).
90. Kampler, W. A., " Titanium Dioxide", N.L. Industrie, Inc, South Amboy, New Jersey (Etats-Unis), I. A. a, (1964), P. 199.
91. Glemser, A. and Shwazman, H., " Zür Polymorphie des Titandioxyds", *Angewandte Chemie*, V.68, (1956), 791.
92. Vallet - Regi, M., Pena, J., Martinez, A. and Conzales - Callet, M., " Influence of Synthetic methode on the TiO₂ Texture " , *Solid States Ionics*, V. 63 - 65, (September 1993), 201 - 206.
93. Tshida, H., " Interface in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites", Elsevier, New York, (Etats - Unis), 1988.
94. Primet, M., Pichat, P., Mathieu, M., " Infrared Study of the Surface of Titanium Dioxide", *Journal of Physics and Chemistry*, V.75, (1971), 1221 - 1226.
95. Pellant, C., " Roches et Minéraux ", Edition Bordas, Paris, (France) 1993.

96. Selloni, A., Vittadini, A. and Grätzel, M., "The Adsorption of Small Molecules on the TiO_2 Anatase (101) Surface by First Principles Molecular Dynamics", *Surface Science*, V.402 - 404, (May 1998), 219 - 222.
97. Degussa, "Schriftenreihe Pigmente N 56", Ausgabetun, (1973), 1.
98. Jhonson, P. G. and Buchanan, A. S., "Preparation of Titanium Dioxide (Anatase)", *Australian Journal of Chemistry*, V.10, (1957), 398.
99. "TiO₂ le dioxyde de titane dans tous ses états", *La Papeterie*, V.140, (1990), 30.
100. Diebold, U., "The Surface Science of Titanium Dioxide", *Surface Science Reports*, V.48, n° 5 - 8, (January 2003), 53 - 229.
101. Bezrodna, T., Puchkovska, G., Shymanovska, V. and Hawser, A., "X - ray and AFM Studies of Polydisperse TiO₂ (Anatase) Particles", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V.66, n° 6, (June 2005), 1057 - 1063.
102. Samsonov, G.V., "The Oxide Handbook", IFI, Plenum, Press, New York, (Etats - Unis), (1982).
103. Gouy, G., "X - ray Structural Analysis of Titanium Dioxide", *Journal of Physics*, V.9, (1910), 457 - 460.
104. Ostern, O., "Crystallography, Radiography and Electron Microscopy of TiO₂", *Zür Electrochemie*, V.30, (1924), 508 - 512.
105. Siriwardane, R. V. and Wightman, J. P., "Interaction of Hydrogen Chloride and Water with Oxide Surfaces : III. Titanium Dioxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.94, n° 2, (August 1983), 502 - 513.
106. Mayer, J. T., Diebold, U., Madey, T. E. and Garfunkel, E., "Titanium and Reduced Titania Overlayers on Titanium Dioxide (110)", *Journal of Electrochemistry, Spectroscopy and Related Phenomena*, V.73, n° 2, (May 1995), 1 - 11.
107. Lyklema, J., "Points of Zero Charge in the présence of Specific Adsorption", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.99, n° 1, (May 1984), 109 - 117.

108. Vanderwant, G. M. and Stavermann, J., " Effects of Molecular Heterogeneity on Physical Properties of Polymers ". Recueil des travaux de Chimie., Pays Bas, V.71, n^o 2, (January 1952), 109 - 112.
109. Baiser, M. and J., Anderson, J., " Electrolytic Reductive Coupling : VIII. Utilization and a New Preparation of α - Methylene Glutaronitrile " , Journal of Organic Chemistry, V.30, n^o 5, (1965), 1357 - 1360.
110. Feit, B. A., " Anionic Oligomerisation of Acrylic Esters " , European Polymer Journal, V.3, n^o 4, (November 1967), 523 - 534.
111. Feit, B. A., " Base - Catalysed Oligomerization of Vinyl Monomers - III. A : General Route to the Stepwise of Vinyl Oligomers " , European Polymer Journal, V.8, n^o 3, (March 1972), 321 - 328.
112. Charlot, G., " Analyse Quantitative Minérale ", 4^{ème} édition, Paris, (France), 1961.
113. Foissy, A., Pandou, A. M. and Lamarche, J. M., " Surface and Diffuse - Layer Charge at the TiO₂ - Electrolyte Interface " , Colloids and Surfaces, V.5, n^o 4, (December 1982), 363 - 368.
114. Chopin, G., " Etude de la Calcination des Oxides et leur Caractérisation par RMN " , Thèse de Doctorat, Université Haute Alsace, Mulhouse, (France), 1986.
115. Suda, Y. and Morimoto, T., " Molecular Adsorbed on the Base Surface of Titania (Rutile) " , Langmuir V.3, n^o 5, (1987), 786 - 788.
116. Izutsu, H., Nair, P. K. and Mizukami, F., " Physical Stabilisation of Anatase (TiO₂) by Freeze - Drying " , Journal of Materials Chemistry, V.7, n^o 6, (1997), 855 - 863.

117. Korowska, B., Mozia, S., Morawski, A., Grzmli, B., Janus, M. and Kalucki, K.,
"The Preparation of TiO₂ - Nitrogen Doped by Calcination of TiO₂.xH₂O Under Ammonia
Atmosphere for Visible Light Photocatalysis", *Solar Energy Materials and Solar Cells*,
V.83, n^o 3, (August 2005), 269 - 280.
118. Negishi, N. and Takeuchi, K., "Structural Changes of Transparent TiO₂ Thin Films with
Heat Treatment", *Materials Letters*, V.38, n^o 2, (January 1999), 150 - 153.
119. Persello, J., "Adsorption d'Acides Polyacryliques Sur le Dioxyde de Titane en
Suspensions Aqueuses", Thèse Docteur - Ingénieur, Université de Franche - Comté,
Besançon, (France), (1983).
120. Liufi, S., Xiao, X. and Li, Y., "Adsorption of poly(Acrylic Acid) onto the Surface of
TitaniumDioxide and the colloidal stability of Aqueous Suspensions", *Journal of Colloid
and Interface Science*, V.281, n^o 1, (January 2005), 155 - 163.
121. Dupont, L., Foissy, A., Mercier, R. and Moltet, B., "Effect of Calcium Ions on the
Adsorption of Polyacrylic Acid onto Alumina", *Journal of Colloid and Interface Science*,
V.161, n^o 1, (December 1993), 455 - 464.
122. Ueda, T. and Harada, S., "Adsorption of Cationic Polysulfone on Bentonite", *Journal
of Applied Polymer Science*, V.12, n^o 11, (November 1968), 2395 - 2401.
123. Cohen Stuart, M. A. and Mulder, J. W., "Adsorbed Polymers in Aqueous Media, the
Relation between Zeta Potential, Layer Thickness and Ionic Strength", *Colloids and
Surfaces*, V.15, n^o 5, (March 1985), 49 - 55.
124. Nagasawa, M., Takachi, M. and K. Kondo, "Potentiometric Titration of Stereoregular
Polyelectrolytes", *Journal of Physics and Chemistry*, V.69, n^o 11, (1965), 4005 - 4012.

125. Lecourtier, J., Lee, L.T. and G.Chauveteau, G., " Adsorption of Polyacrylamides on Siliceous Minerals ", *Colloids and Surfaces*, V.47, n° 5, (January1990), 219 - 231.
126. Shin, Y. W., Roberts, J. E. and Sautore, M., " The Influence of Charge Variation on the Adsorbed Configuration of a Model Cationic Oligomer onto Colloidal Silica ", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.244, n° 1, (December 2001), 190 - 199.
127. Gurumayum Sharma, S. D., Alford, H., Mereton, D. and Vincent, B., " Studies of the Adsorption of Oligomers and Surfactants on Carbon and Steel Surfaces in a Hydrocarbon Medium ", *Colloids and Surfaces A: Physico Chemical Engineering Aspects*, V.250, n° 1 - 3, (December 2004), 51 - 56.
128. Kusumi, K., Nakaie, Y., Sakai, K. and Torigoe, K., " Adsorption of Poly(ethyleneglycol and Poly(amidoamine) From their Mixtures on Alumina/Water and Silica/Water Interfaces ", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, V.194, n° 1- 2, (December 2001), 7 - 12.
129. Grandidier, B., NYs, J. P., Stievenant, D., Krzeminski, C., Delerue, C., Frère, P. Blanchard, P. and Roncali, J., " Effect of Alkyl Substituents on the Adsorption of Thienylenevinylene Oligomers on the Si (100) ", *Surface Science*, V.473, n° 1- 2, (February 2001), 1 - 7.
130. Aouadj, S., Balard, H., Dupont, L., Foissy, A. et Aouak, T., " Etude de la Modélisation de l'Acide Polyacrylique sur le Dioxide de Titane par ses Oligomères ", *European Polymer Journal*, V.38, n° 6, (June 2002), 1211 - 1217.
131. Balard, H. et Meybeck, J., " Etude de la Dégradation Thermique des Oligomères du Polyacrylonitrile ", *European Polymer Journal*, V.14, n° 3, (January1978), 225 - 231.
132. Kawaguchi, M., " Sequentiel Polymer Adsorption : Competition and Displacement Process ", *Advanced of Colloids and Interface Science*, V.32, n° 1, (June 1990), 1 - 41.

133. Chibowski, S., Wisnieuska, M., Mackenzie, A. W. and Pikus, S., " Application of the SAXS Method and Viscosimetry for Determination of the Thickness of Adsorbed Polymer Layers at ZrO₂ - Polymer Solution Interface", Journal of Colloid and Interface Science, V.267, n^o 1, (November 2003), 1 - 8.
134. Durant, G., Lafuma, F. and Audebert, R., " Adsorption of cationic Polyelectrolytes at Clay - Colloid Interface in Dilute Aqueous Suspensions - Effect on the Ionic Strength of the Medium ", Progress in Colloids and Polymer Science, V.76, (1988), 278.
135. Wang, T. and Audebert, R., " Adsorption of Cationic Copolymers of Acrylamide at the Silica - Water Interface : Hydrodynamic Layer Thickness Measurements", Journal of Colloid and Interface Science, V.121, n^o 1, (January 1988), 32 - 41.
136. Chibowski, S., Paszkiewicz, M. and M. Krupa, " Investigation of the Influence of Polyvinyl Alcohol Adsorption on the Electrical properties of Al₂O₃ - Solution Interface. Thickness of the Adsorption Layers of PVA ", Powder Technology, V.107, n^o 2, (February 2000), 251 - 255.
137. Nevskaja, D. M., Guenero - Ruiz, A. G. and Lopez - Gonzalez, J. D., " Adsorption of Polyoxyethylenic Surfactants on Quartz, Kaolin, and Dolomite: A Correlation between Surfactant Structure and Solid Nature ", Journal of Colloid and Interface Science, V.181, n^o 2, (August 1996), 571 - 580.
138. Chibowski, S., Opala Mazur, E. and Patkowski, J., " Influence of the Ionic Strength on the Adsorption Properties of the System Dispersed Aluminium Oxide - Polyacrylic acid ", Materials of Chemistry and Physics, V.93, n^o 2 - 3, (October 2005), 262 - 271.
139. Vermöhler, K., Levandowski, H., Narres, H. D. and Shiwrieger, M. J., " Adsorption of Polyelectrolytes onto Oxides - The Influence of Ionic Strength, Molar Mass and Ca²⁺ Ions", Colloids and Surfaces A ; Physico Chemical Engineering Aspects, V.163, n^o 1, (March 2000), 45 - 53.

140. Steitz, R., Leiner, V., Sibrecht, R. and R. Klitzing, R., "Influence of the Ionic Strength on the Structure of Polyelectrolyte Films at the Solid/Liquid Interface", *Colloids and Surfaces A : Physico Chemical Engineering Aspects*, V.163, n^o 1, (March 2000), 63 - 70.
141. Adachi, Y. and Matsumoto, T., "effects of Hydrodynamic Mixing Intensity Coupled with Ionic Strength on the Initial Stage Dynamics of Briding Flocculation of Polystyrene Latex Particles with Polyelectrolytes", *Colloids and Surfaces A : Physico Chemical Engineering Aspects*, V.207, n^o 1- 3, (July 2002), 253 - 261.
142. Gilliland, E. R. and Gutoff, E. B., "Rubber - Filler Interactions : Solution Adsorption Studies", *Journal of Applied Polymer Science*, V.3, (1960), 26- 30.
143. Koral, J., Ullman, R. and Eirich, F. R., "The Adsorption of Polyvinyl Acetate", *Journal of Physics and Chemistry*, V.62, n^o 2, (1958).
144. Silberg, T., J. Elanar, J. and Katachsky, "Conformations of Polymers Attached to an Interface", *Journal of Polymer Science*, V.23, (1957), 259 - 265.
145. Van De Steeg, H.G. M., Cohen Stuart M. A., Dekeizer, A. and Bijsterbosh, B. H., "Polyelectrolyte Adsorption : A Subtle Balance of Forces", *Langmuir*, V.8, n^o 10, (July 1992), 2538 - 2546.
146. Böhmer, M.R., Evers, O. A. and Scheutjens, J. M. H. M., "Weak Polyelectrolytes between Two Surfaces : Adsorption and Stabilization", *Macromolecules*, V. 23, n^o 8, (January1990), 2288 - 2301.
148. Norde, W. and Leklyma, J., "Thermodynamics of Protein Adsorption. Theory with Special Reference to the Adsorption of Human Plasma Albumin and Borine Pancreas Ribonuclease at Polystyrene", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.71, n^o 2, (September1979), 350 - 366.

149. Chibowski, S., " Effect of Functional Groups of Polyacrylamide and Polacrylic Acid on their Adsorption onto TiO₂ Surface ", Journal of Colloid and Interface Science, V.140, n^o 2, (December 1990), 444 - 449.
150. Joppien, G. R., " Charaterization of Adsorbed Polymers at the Charged Silica Aqueous Electrolyte Interface ", Journal of Physics and Chemistry, V.82, n^o 20, (1978).
151. Pomianowski, A., Czarniecki, J. and Szczypa, J., " Comments on the series of Papers by Chibowski, E. and al ", Journal of Colloid and Interface Science, V.92, n^o 1, (March 1983), 277 - 278.
152. Roques Carmes, T., Aouadj, S., Filiâtre, C. , Membrey, F. and Foissy, A., " Interaction between Poly(vinylimidazole) and Sodium Dodecyl Sulfate : Binding and Adsorption properties at Silica/Water Interface ", Journal of Colloid and Interface Science, V.274, n^o 2, (June 2004), 421 - 432.