

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DE BLIDA 1



FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des Procédés  
Option : Eaux - Environnement et  
Développement Durable

Thème

ADSORPTION DES IONS METALLIQUES SUR L'ACIDE  
POLYACRYLIQUE MODIFIE. ETUDE CINETIQUE ET  
THERMODYNAMIQUE

**Proposé par :**

M<sup>me</sup> Nabila BENSACIA

**Réalisé par :**

M<sup>lle</sup>: Chahra ABERDACHE

*Promotion 2015*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma mère et mon père qui ont toujours été présent pour me soutenir, me conseiller, se sacrifier pour moi et m'avoir permis d'arriver à ce stade d'éducation.*

*A ma sœur Sara*

*A mes chers frères*

*A Abderraouf et Maïssa*

*A mes Grands-mères*

*A mes belles sœurs*

*A Ahcene*

*A mes collègues Leïla, Samira et Houria*

**CHAHRA**

# Remerciements

*Je remercie **ALLAH** le Tout puissant de nous avoir donné patience, santé et volonté tout au long de nos études.*

*J'adresse mes remerciements et mes reconnaissance tout d'abord à ma promotrice madame **Nabila BENSACIA** D'avoir accepté de m'encadrer et d'orienter ce travail.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur **Omar BOURAS** Pour ses bonnes orientations et ses bons conseils.*

*Toute ma gratitude et mes remerciements à Mr. **Amar BOUTAGHANE** directeur de la division soudage et techniques connexes au centre de recherche scientifique et technique en Soudage et Contrôle CSC pour son soutien et ses encouragements tout le long de mon travail.*

*Je remercie les membres du jury de nous avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner notre travail.*

# SOMMAIRE

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

## CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1- Les polymères	1
I.1.1- Définition	3
I.1.2- La modification chimique des polymères	3
I.1.3- Notion de surface et interface	3
I.1.4- Fonctionnalisation des polymères	5
I.1.5- Greffage sur polymères	5
I.1.6- Polymères adsorbants chélatants	6
I.1.7- Application de l'acide polyacrylique et ses dérivés dans l'adsorption des métaux lourds	7
I.2- Etude de l'adsorption	9
I.2.1- Définition	10
I.2.2- Types d'adsorption	10
I.2.2.1- Adsorption physique	11
I.2.2.2- Adsorption chimique	11
I.2.3- Les paramètres d'adsorption	11
I.2.4- Cinétique d'adsorption	11

I-2.4.1- Modèle du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)	12
I-2.4.2- Modèle du pseudo-second ordre	12
I-2.4.3- Modèle de diffusion intraparticulaire	13
I.2.4.4- Modèle d'Elovich	13
I.2.5- Etude des isothermes d'adsorption	14
I.2.5.1- Classification des isothermes d'adsorption	14
I.2.5.2- Modélisation des isothermes d'adsorption	15
A- Modèle de Freundlich (1926)	16
B- Modèle de Langmuir (1915)	16
C- Modèle de Temkin	17
I.2.6- Etude thermodynamique	17

## CHAPITRE II – PARTIE EXPERIMENTALE

II.1- Préparation des adsorbants	18
II.1.1- Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA)	19
II.1.2- Modification chimique des polymères	19
II.1.3- Réticulation des polymères	19
II.1.4- Caractérisations des polymères	22
II.1.4.1- Spectroscopie UV-visible	22
II.1.4.2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	22
II.1.4.3- Résonance magnétique nucléaire (RMN)	22
II.1.4.4 -Microscope électronique à balayage (MEB)	22
II.1.4.5- Diffraction des rayons X (DRX)	23
II.1.4.6- Mesure de viscosité	23
II.1.4.7- Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)	23

II.2- Application à l'adsorption	23
II.2.1- Préparation des échantillons des polymères (adsorbants)	24
II.2.2- Préparation des solutions (adsorbat)	24
II.2.3- Cinétiques d'adsorption	24
II.2.4- Isothermes d'adsorption	24
II.2.5- Modélisation de l'adsorption	25

## CHAPITRE III – RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Résultats et discussions	26
III.1.1- Cinétique d'adsorption	26
III.1.2- Modélisation de la cinétique d'adsorption	26
III.1.2.1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)	27
III.1.2.2- Modèle cinétique du pseudo second ordre	30
III.1.2.3- Modèle de diffusion intraparticulaire	34
III.1.2.3.1- Influence de la température sur la constante de diffusion intraparticulaire	39
III.1.2.3.2- Influence de la concentration initiale sur la constante de diffusion intraparticulaire	42
III.1.2.4- Modèle d'Elovich	46
III.1.3- Etude des isothermes d'adsorption de cuivre	48
III.1.3.1- Modèle de Freundlich	50
III.1.3.2- Modèle de Langmuir	51
III.1.3.3- Modèle de Temkin	52
III.1.4- Etude thermodynamique d'adsorption du cuivre	54
Conclusion	58

## Références bibliographiques

## ملخص

هذا العمل يهتم بنمذجة النتائج التجريبية لحركية الامتزاز وانشاء الايسوترم لامتصاص المعادن النحاس و الكاديوم والرصاص بحمض الاكريليك و اشكاله المعدلة. ان حركية الامتزاز مكتوبة بشكل صحيح بنموذج الدرجة الثانية للحركية ( $R^2 > 0.99$  و  $Q_{exp}$  على مقربة من  $Q_{cal}$ ) مشيرة إلى آلية لامتصاص قد تعتمد على الجاذب و الممتص وخطوة الحد محدودة بالامتصاص الكيماوي. نمذجة الأيسوترم الامتزاز مكنتنا من تحديد نوع الامتزاز. وهو ما يتفق مع نموذج انجيمور وهو ما يشرح بوضوح ان ايونات النحاس يتم امتصاصها في احادي الطبقة وفي مواقع محلية ومعينة. المعلمات الحرارية تدل على ان الابقاء على ايونات النحاس عفوي ( $\Delta G < 0$ ) وماص للحرارة ( $\Delta H > 0$ ) مع الزيادة الاجمالية في الاضطراب ( $\Delta S > 0$ ).

## Résumé

Ce travail consiste à modéliser les résultats expérimentaux de la cinétique et d'établir les isothermes d'adsorption des ions métalliques du cuivre, du cadmium et du plomb par l'acide polyacrylique et ses polymères modifiés. La cinétique d'adsorption est correctement d'écrite par le modèle cinétique du second ordre ( $R^2 > 0.99$  et  $Q_{cal}$  est proche du  $Q_{exp}$ ) qui indique que le mécanisme d'adsorption dépend de l'adsorbant et l'adsorbate et l'étape limite est la chimisorption. La modélisation des isothermes d'adsorption permet de déterminer le type d'adsorption, qui est en accord avec le modèle de Langmuir qui explique bien que les ions de cuivre s'adsorbent en monocouche et dans des sites localisés. Les paramètres thermodynamiques montrent que la rétention des ions de cuivre est spontanée ( $\Delta G < 0$ ), et endothermiques ( $\Delta H > 0$ ), avec l'augmentation globale du désordre ( $\Delta S > 0$ ).

## Abstract

This work consists to model the experimental results of the kinetics and to establish adsorption isotherms of metal ions of copper, cadmium and lead by polyacrylic acid and its modified form. The adsorption kinetics is correctly described by the kinetic model of the second order ( $R^2 > 0.99$  and  $Q_{cal}$  is close  $Q_{exp}$ ) indicating that the adsorption mechanism may depend on the adsorbent and the adsorbate and limited step is the chemisorption. The modeling of adsorption isotherms indicated the type of adsorption, which is in agreement with the Langmuir model which explains that copper ions are adsorbed monolayer and in localized sites. The thermodynamic parameters shows that the retention of copper ions is spontaneous ( $\Delta G < 0$ ), and endothermic ( $\Delta H > 0$ ), with the overall increase in disorder ( $\Delta S > 0$ ).



# LISTE DES ABREVIATIONS

PAA	: Acide polyacrylique.
THB	: Tétrahydroxybenzène.
HQ	: 1,4-hydroquinone.
HQ-PAA	: Acide polyacrylique greffé par l'hydroquinone.
THB-PAA	: Acide polyacrylique greffé par le tétrahydroxybenzène.
ARN	: acide ribonucléique
ADN	: acide désoxyribonucléique
PPM	: Post-polymerisation modification.
PS-DV	: Polystyrene-divinylbenzène.
PS	: Polystyrène.
PS-PAN	: Polystyrene – polyacrylonitrile.
AN-DVB	: Acrylonitrile – divinylbenzène
PASP	: Poly (glycidyl méthacrylate- acide aspartique).
CMPS	: Copolymère (styrene-divinylbenzene).
PMM	: N-(2-pyridyl methyl)-l-methionine méthyle ester.
PAMSQ	: Poly (amino propyl-méthyl) silsesquioxane.
PAN	: Polyacrylonitrile.
Poly (NIPAM co AA)	: Copolymère (N-isopropylacrylamide- acide acrylique).
CMgOH-g-NVP	: Copolymère (carboxyméthyle guar gum-g-N-vinyl-2-pyrrolidone).
Poly (GMA-co-EGDMA)	: Poly (glycidyl methacrylate-co-éthylène glycol dimethacrylate).
PVA	: Polyacétate de vinyle.
PA	: Polyallylamine.
PEI	: Polyethyleneimine.
PDMS	: Poly (diméthyle siloxane).
CTS-g-PAA	: chitosan-g-acide polyacrylique
AIBN	: Azobisisobutyronitrile.
AA	: Acide acrylique.
DHBQ	: 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone.
BQ	: 1,4-benzoquinone.
Ts	: Taux de substitution.

# LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1:</b> Préparation des polymères industriels par modification chimique de la cellulose.	<b>4</b>
<b>Figure I.2 :</b> Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).....	<b>6</b>
<b>Figure I.3:</b> Physisorption (a); “Greffage sur” (b); “Greffage à partir de” (c) .....	<b>7</b>
<b>Figure I.4 :</b> Classification des isothermes d’après Giles et ses collaborateurs .....	<b>15</b>
<b>Figure III.1 :</b> Capacité d’adsorption du PAA, THB-PAA et le HQ-PAA en fonction du temps et concentration initiale des ions $\text{Cu}^{2+}$ . $I=0$ ; $m=0,1\text{g}$ ; $V=50\text{mL}$ . $T=30^\circ\text{C}$ .....	<b>26</b>
<b>Figure III.2 :</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ par le modèle pseudo premier ordre à $\text{pH}=5.4$ . (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>27</b>
<b>Figure III.3 :</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption du $\text{Cd}^{2+}$ par le modèle pseudo premier ordre à $\text{pH}=5.4$ (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>28</b>
<b>Figure III.4:</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption du $\text{Pb}^{2+}$ par le modèle pseudo premier ordre à $\text{pH}=5.4$ (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>28</b>
<b>Figure III.5 :</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ par le modèle pseudo second ordre à $\text{pH}=5.4$ . (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>31</b>
<b>Figure III.6 :</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption des ions $\text{Cd}^{2+}$ par le modèle pseudo second ordre à $\text{pH}=5.4$ , (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA.....	<b>31</b>
<b>Figure III.7 :</b> Modélisation de la cinétique d’adsorption des ions $\text{pb}^{2+}$ par le modèle pseudo second ordre à $\text{pH}=5.4$ . (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>32</b>
<b>Figure III.8 :</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l’adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA .....	<b>34</b>
<b>Figure III.9 :</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l’adsorption des ions $\text{Cd}^{2+}$ sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA .....	<b>35</b>
<b>Figure III.10 :</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l’adsorption des ions $\text{Pb}^{2+}$ sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA .....	<b>36</b>
<b>Figure III.11:</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l’adsorption de cuivre à différentes valeurs de température (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA .....	<b>40</b>
<b>Figure III.12 :</b> Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l’adsorption de cuivre à différentes valeurs de concentration initiale par (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA	<b>43</b>

<b>Figure III.13:</b> Application du modèle d'Elovich à l'adsorption des ions métalliques (a) : $\text{Cu}^{2+}$ , (b) : $\text{Cd}^{2+}$ et (c) : $\text{Pb}^{2+}$ .....	<b>47</b>
<b>Figure III.14 :</b> Isothermes d'adsorption des ions de cuivre par (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA .....	<b>49</b>
<b>Figure III.15 :</b> Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Freundlich (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>50</b>
<b>Figure III.16 :</b> Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Langmuir (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>51</b>
<b>Figure III.17 :</b> Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Temkin (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA .....	<b>52</b>
<b>Figure III.18:</b> Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température .....	<b>56</b>

# LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau I.1:</b> Polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds...	8
<b>Tableau II.1:</b> Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en BQ...	20
<b>Tableau II.2 :</b> Ts du PAA modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 3h .....	20
<b>Tableau II.3:</b> Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en DHBQ	21
<b>Tableau II.4 :</b> Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 3h .....	21
<b>Tableau III.1:</b> Paramètres du pseudo premier ordre relative à l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}$ .....	29
<b>Tableau III.2:</b> Paramètres du pseudo second ordre relative à l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}$ .....	32
<b>Tableau III.3:</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption des ions $\text{Cu}^{2+}$ .....	36
<b>Tableau III.4:</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire relative à l'adsorption des ions $\text{Cd}^{2+}$ .....	36
<b>Tableau III.5:</b> Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire relative à l'adsorption des ions $\text{Pb}^{2+}$ .....	37
<b>Tableau III.6 :</b> Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre .....	38
<b>Tableau III.7</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le PAA .....	40
<b>Tableau III.8</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le THB-PAA .....	40
<b>Tableau III.9</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le HQ- PAA .....	41
<b>Tableau III.10 :</b> Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre .....	41
<b>Tableau III.11:</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration pour le PAA .....	43
<b>Tableau III.12:</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration initiale pour le THB-PAA .....	43
<b>Tableau III.13:</b> Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration initiale pour le HQ-PAA .....	44

<b>Tableau III.14</b> : Paramètres $\alpha$ , $\beta$ et $R^2$ selon le modèle Elovich pour les polymères PAA, THB-PAA et HQ-PAA .....	<b>45</b>
<b>Tableau III.15</b> : Paramètres de la modélisation relative aux isothermes d'adsorption du cuivre pour le PAA, THB-PAA et HQ-PAA (pH=5.4, m=0.1g, T=30°C et V=50 mL) .....	<b>52</b>
<b>Tableau III.16</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre par les polymères à différentes températures .....	<b>55</b>

# INTRODUCTION GENERALE

La problématique de l'environnement fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays au niveau national comme au niveau sectoriel, les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et de la santé publique. [1]

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb, le mercure et le cuivre. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Les origines anthropiques des métaux sont diverses, on peut citer notamment l'industrie du traitement de surface (galvanoplastie, peinture...) source de pollution par les métaux lourds particulièrement importante. Les industries doivent rendre au milieu une eau non toxique, respectant des valeurs seuils [2].

Plusieurs recherches scientifiques [3, 4, 5] de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, médecine,...) , s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ou à l'origine de troubles graves, aussi bien pour les animaux que pour l'être humain.

L'acide polyacrylique (PAA) possède une vulnérabilité chimique élevée grâce à son groupement fonctionnel carboxylique et de cet effet, il dispose divers applications [6-7].

La vulnérabilité chimique d'acide polyacrylique est liée à la capacité de leurs groupements fonctionnels carboxyliques à se modifier [8,9-10]. Par conséquent la complexation des cations métalliques par ces derniers a fait l'objet de plusieurs travaux [11-12]. Les polymères contenant des groupements dihydroxybenzène et leurs dérivés ont été très utiles dans l'élimination des métaux lourds à partir des eaux contaminées [13-14].

Dans le cadre de ce présent travail qui fait suite aux travaux effectués par BENSACIA et ses collaborateurs [15], on s'intéresse à la modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique et les isothermes d'adsorption des ions métalliques du cuivre, du cadmium et du plomb sur le PAA et ses polymères modifiés.

Le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le premier chapitre regroupe les points suivants :

- Une synthèse bibliographique sur l'acide polyacrylique modifié et son utilisation dans l'adsorption des traces métalliques.
- Etude de l'adsorption, la cinétique et l'équilibre adsorption/désorption, les isothermes d'adsorption avec une approche thermodynamique.

Le deuxième chapitre décrit:

- Les procédures expérimentales concernant la synthèse d'acide polyacrylique, sa modification chimique à l'aide du THB et HQ ainsi que sa réticulation chimique.
- Les différentes techniques de caractérisation effectuées afin de prouver le greffage du THB ou HQ au sein des polymères modifiés.

Le troisième chapitre entame les résultats trouvés à savoir :

- Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions de cuivre, de cadmium et de plomb par l'acide polyacrylique (PAA) et ses polymères modifiés.
- Modélisation de l'adsorption par les isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin et enfin une étude thermodynamique d'adsorption des ions de cuivre sur les polymères modifiés (THB-PAA, HQ-PAA).

Enfin, nous achevons le manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec des recommandations futures.



# CHAPITRE I

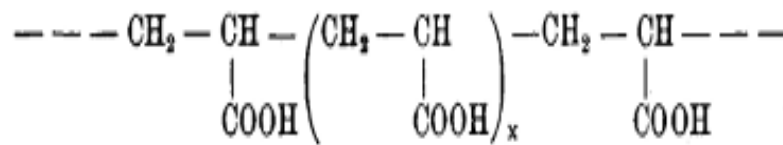
## Etude bibliographique

## I.1. LES POLYMERES

### I.1.1. Définition :

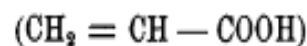
Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « plusieurs parties ». Il est formé par la jonction de plusieurs petites unités chimiques connues sous le nom de monomères « parties uniques » [16, 17]. Exemple :

Acide polyacrylique PAA



L'unité constitutive de ce polymère est constituée par le groupe d'atomes suivant :

Acide Acrylique AA

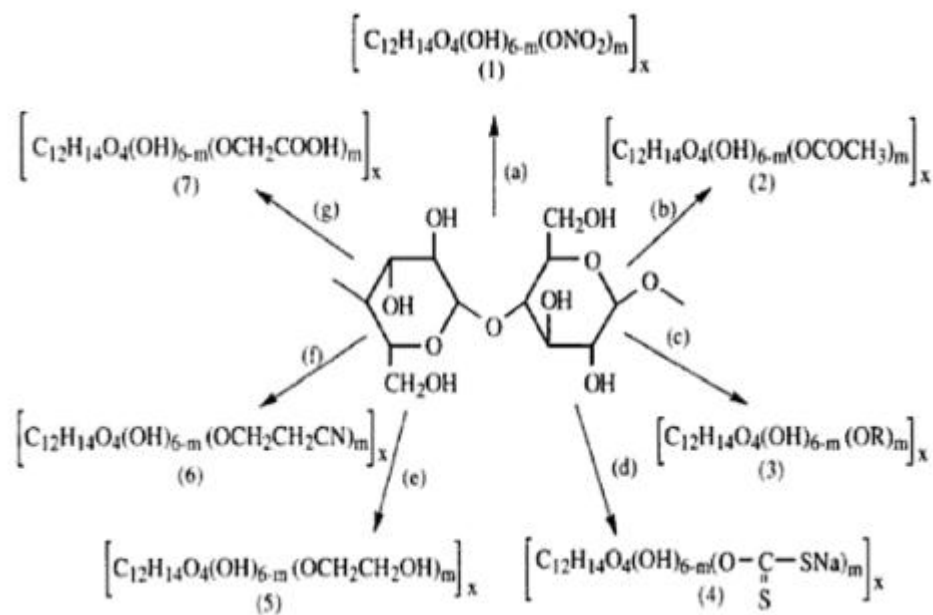


Les polymères peuvent être d'origine biologique tels que les protéines, les polynucléotides (l'acide désoxyribonucléique ADN, et l'acide ribonucléique ARN) ou synthétiques préparés dans un laboratoire par exemple; polyéthylène, polystyrène, nylon et polyester ou bien d'origine naturelle comme le cellulose et les polysaccharides

### I.1.2. La modification chimique des polymères

Le matériau polymère fait partie intégrante de notre quotidien, Il est d'avis général que les performances d'un matériau dépendent non seulement de ses propriétés de «Masse» mais aussi de ses propriétés de « surface ». La masse agit principalement sur tout ce qui est comportement mécanique du matériau. La surface polymère, jonction du matériau avec son environnement extérieur, présente des caractéristiques liées à sa composition chimique et à sa structuration aux petites échelles. Les matériaux polymères présentent en général une énergie libre de surface assez basse ce qui limite fortement les interactions qu'ils peuvent développer avec tout système en contact avec eux. Afin de remédier à ceci, diverses stratégies ont été proposées, qui visent toutes les modifications chimiques de leur surface, par des traitements chimiques ou physiques. Ces traitements sont très développés dans le milieu industriel, la

modification des chaînes polymères est un thème en plein essor au niveau académique, assurant un meilleur contrôle de la fonctionnalité superficielle. En effet, le terme « *modification* » désigne un changement de structure ou de composition entraînant une amélioration de certaines propriétés du polymère. A titre d'exemple, à partir d'un polymère de départ on peut souvent préparer un nombre important de polymères dérivés, la figure 1-1 ci-dessous, regroupe quelques réactions chimiques permettant d'avoir des polymères ayant une grande importance à partir de la cellulose [18].



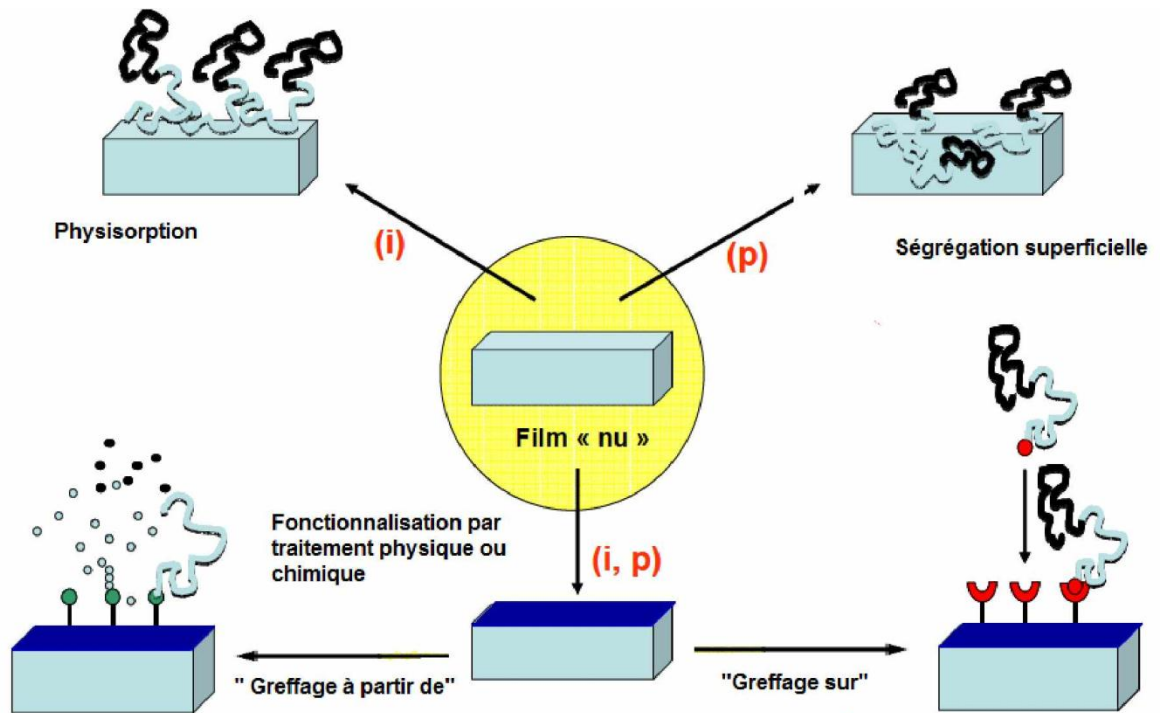
**Figure I-1:** Préparation des polymères industriels par modification chimique de la cellulose; **(1)** Nitrates de cellulose; mélange sulfo-nitrique (a); **(2)** Acétates de cellulose; anhydride acétique (b); **(3)** Ethers de cellulose; chlorure ou sulfates d'alkyle(c); **(4)** Xanthates de cellulose; soude+ sulfure de carbone (d); **(5)** Hydroxyéthylcelluloses; soude + oxyde d'éthylène(e); **(6)** Cyanoéthylcellulose; soude + acrylonitrile (f); **(7)** Carboxyméthylcellulose; soude+chloracétate de sodium (g). [18].

### **I.1.3. Notion de surface et d'interface:**

On appelle "surface" la ligne de séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide). Le terme "interface" désigne, par contre, la zone séparant deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide) et définissant les dernières dizaines de nanomètres en périphérie d'un matériau (Figure 1.2) [19]. Ces derniers nanomètres superficiels sont en constante réaction avec le milieu extérieur et les propriétés qui en découlent sont dues à des interactions plus ou moins profondes avec le matériau.

### **I.1.4. Fonctionnalisation des polymères**

Pour moduler des propriétés de surface, il est classique d'utiliser les traitements de surface. Ceux-ci vont permettre d'optimiser les interactions entre le matériau polymère et son environnement. Les progrès en science des matériaux permettent d'imaginer la création de surfaces qualifiées par certains d'intelligentes [20], stimulables par le pH, la température, la lumière, etc... Par exemple, le matériau pourrait présenter une surface tantôt hydrophile, tantôt hydrophobe, conductrice ou isolante, adhésive ou non selon l'environnement. Ces différentes raisons expliquent pourquoi le contrôle des propriétés de surface des polymères, en termes de fonctionnalité ou d'organisation, est un domaine en pleine expansion avec un champ d'application très large. Cette partie sera donc dédiée aux différentes méthodes retenues pour la fonctionnalisation de surfaces polymères. Les méthodes de fonctionnalisation par traitement chimique ou physique (Figure I.2) permettent de créer des surfaces comprenant des groupements fonctionnels de type acide carboxylique, alcool, amine, etc... Ensuite, ces surfaces sont généralement utilisées telles quelles ou servent de préparation au greffage de chaînes polymères, par des méthodes de "greffage à partir de" ou "greffage sur". La physisorption peut aussi être une technique de modification de surface polymère, grâce à des interactions favorables entre les chaînes physisorbées et le substrat.



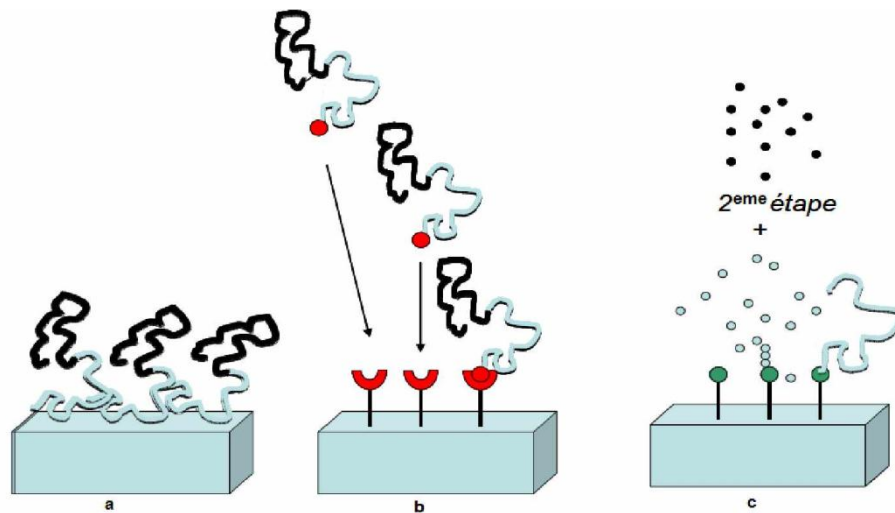
**Figure I.2 :** Techniques de modification de surfaces inorganiques (i) et polymères (p).

### I.1.5. Greffage sur polymères

Les méthodologies de création des groupements fonctionnels en surface, établies à partir des protocoles expérimentaux, sont les suivantes:

- La physisorption [21], procédé réversible dans lequel il y a adsorption d'un polymère sur une surface, grâce à de très fortes interactions. Il est à noter que, dans ce cas, aucune liaison covalente ne se forme. Cette méthode ne sera pas décrite dans ce manuscrit car elle concerne davantage la fonctionnalisation de surfaces inorganiques,
- La méthode appelée "greffage sur". Un polymère fonctionnalisé, préalablement synthétisé, vient se lier par réaction chimique avec la fonction antagoniste de la surface. Les groupements peuvent générer une liaison covalente qui permet de fixer de manière durable la chaîne à la surface (Figure I.3),
- La méthode "greffage à partir de". Une fonction est capable d'amorcer une polymérisation; elle constituera le site d'amorçage de la chaîne, qui se construira selon les étapes classiques de propagation et terminaison,
- La ségrégation superficielle est un phénomène thermodynamique qui permet aux composants d'un mélange (qui constitue un matériau), de se réorganiser par migration pour réduire l'énergie libre de surface,

- La modification post-polymérisation (PPM) est la formation de polymères fonctionnels par la mise en œuvre des réactions à homopolymères de petites molécules de chimie organique.



**Figure I.3:** Physisorption (a); "Greffage sur" (b); "Greffage à partir de" (c).

### I.1.6 Polymères adsorbants chélatants

Les polymères adsorbants chélatants sont sélectivement synthétisés pour adsorber les métaux lourds à partir des effluents industriels ou autres milieux aqueux. Ces adsorbants sont généralement constitués de deux parties: la matrice polymère et les groupements chélateurs. L'intérêt est porté sur différents groupements chélateurs qui sont censés développer des interactions spécifiques avec les ions métalliques grâce à la formation de complexes. Ces interactions spécifiques sont généralement interprétées par le principe de réaction d'acide de Lewis-base de Lewis, où les groupements chélateurs peuvent être considérés comme bases de Lewis et les ions métalliques comme acides de Lewis [22]. Certains polymères adsorbants chélatants utilisés pour l'extraction des métaux lourds sont résumés dans le Tableau I-1.

**Tableau I.1:** Polymères adsorbants chélateurs utilisés pour l'extraction des métaux lourds [23].

Polymère adsorbant	Groupe chélateur	Ions métalliques
PS-DVB	Benzothiazol	Cd(II), Cu(II), Pb(II)
PS-DVB	Azophénol carboxylate	Cr(VI), Cr(III)
PS-DVB	Iminodiacétate	Cd(II), Cr(VI), Ni(II), Pb(II)
PS	Nitrosonaphtol	Cu(II), Ni(II)
PS	Dithiooxamide	Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)
PS	Bis-2[(O-carbométhoxy)-phenoxy] éthylamine	La(III), Nd(III), Sm(III)
PS	carboxylate	Pb(II)
PS-PAN	N-chlorosulfonamide	Hg(II)
Copolymère (AN-DVB)	iminodiacétate	Pb(II), Cd(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)
PASP	Sodium aspartate	Cu(II), Cd(II)
Fibres de chitosane	Isatin	Cu(II), Co(II), Ni(II)
CMPS	cyanoguanidine	Hg(II)
PMM	Acide carboxylique	Cr(II), Cr(VI)
PAMSQ	Amine	Cu(II), Pb(II)
PAN	amidoxime	Pb(II), Cu(II)
Poly (NIPAM-co-AA)	Amide, acide carboxylique	Cu(II)
Copolymère (CmgOH-g-NVP)	Acide carboxylique	Ni(II), Zn(II), Pb(II)
Poly(GMA-co-EGDMA)	Ethylénediamine	Cu(II), Fe(II), Mn(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(II), Pt(IV)
PVAC	Iminodiacétate	Cu(II)
PA	Acide carboxylique	Cd(II), Co(II), Cr(II)
PEI	amine	Cu(II), Fe(III), Mn(II) Ni(II), Pb(II), Ti(IV), Zn(II)
PDMS	amine	Cu(II)

### **I.1.7 Application de l'acide polyacrylique et ses dérivés dans l'adsorption des métaux lourds**

Nous rapportons brièvement, dans ce qui suit, quelques résultats obtenus dans des études relatives à l'adsorption de certains ions métalliques sur l'acide polyacrylique et ces polymères modifiés:

Les adsorbants polyacryliques ont été appliqués avec succès pour l'élimination des composés hautement solubles dans l'eau et les métaux lourds à partir des eaux usées [24]. En outre, les adsorbants polyacryliques possèdent des caractéristiques de régénération plus faciles par rapport à des adsorbants polystyrène [22], cette caractéristique peut permettre leurs utilisations pour divers ions métalliques.

Une résine poreuse chélatante a été élaborée par Chen et ses collaborateurs [25], la résine a été synthétisée par la réaction des groupements époxy du poly (méthacrylate de glycidyle) avec la glycine afin d'obtenir le (glycidyle- méthacrylate -glycine) (PGLY). Cette dernière a été appliquée pour l'élimination des ions de Cu (II), Ni (II) et Cd (II) à partir des solutions aqueuses.

L'acide polyacrylique (PAA) a été greffé à l'air libre et à température ambiante sur des substrats d'or par voie électrochimique [26]. La libération des ions Cu (II) du film PAA greffé a été faite à l'aide de l'électro-acidification induite en appliquant un potentiel anodique à l'électrode qui permet une électrolyse de l'eau localisée. Les auteurs ont suggéré que cette voie électrochimique des films est appliquée pour des faibles concentrations des métaux lourds et que l'utilisation de ce procédé est plus fiable pour les solutions légèrement contaminées.

Une autre étude par voie électrochimique plus récente a été faite par une autre équipe [27], dans ce cas, le PAA a été greffé sur un substrat d'or en utilisant un processus d'ancrage à l'aide de diazonium. La libération des ions métalliques à partir du film PAA greffé a été obtenue en appliquant un potentiel anodique à l'électrode qui permet une électrolyse de l'eau localisée. Cette application électrochimique du film PAA a été testée pour les ions Cu (II).

L'adsorption de Ni (II) sur les nanotubes de carbone oxydé à parois multiples, en absence et en présence de l'acide polyacrylique (PAA), a été étudiée par l'équipe de Yang [28]. Il a été relevé que l'adsorption de Ni (II) est liée de manière significative à la présence du PAA et son effet dépend des valeurs de pH. La capacité d'adsorption est plus élevée à des faibles valeurs de pH.



Une autre étude plus récente de Madaeni et ses collaborateurs [29] sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone à parois multiples en utilisant l'acide acrylique comme monomère pour la polymérisation et l'éthylène glycol comme agent de réticulation. L'équipe Madaeni a élaboré une membrane utilisée dans l'ultrafiltration pour l'élimination des ions Ni (II).

Mberck et ses collaborateurs [30] ont préparé des membranes à partir de polysulfone (PSF) et de l'acide polyacrylique (PAA) en utilisant un mélange dans le diméthylformamide par coagulation dans l'eau selon le procédé d'inversion de phase humide. Une membrane de composition PSF/PAA: 89/11 a été appliquée pour l'élimination des ions Pb (II), Cd (II) et Cr (III) à partir des solutions aqueuses. Il a été rapporté qu'une meilleure rétention des ions est à pH égal à 5,7 que pour un pH égal à 3,5.

L'acide polyacrylique a été mélangé avec l'hydrogel de chitosane (PAA/CS) par l'équipe de Dai [31]. Le PAA-CS synthétisé a été appliqué pour l'adsorption des ions Cu (II) à partir des solutions aqueuses, il a été constaté que le PAA-CS réticulé à l'aide de glutaraldéhyde avait une meilleure stabilité dans les solutions à faible pH. Les auteurs ont montré que les groupements carboxyliques forment des bidentés carboxylates avec les ions Cu (II)

Dans une étude plus récente, Zheng et son collaborateur [32] ont synthétisé le chitosan-g-acide polyacrylique (CTS-g-PAA) (Figure 1.16) à l'aide d'une dispersion de polymérisation en phase aqueuse. Le (CTS-g-PAA) a été utilisé comme adsorbant et sa capacité d'adsorption pour les ions Ni(II) a été trouvée supérieure à 54 mg/g.

## **I.2. ETUDE DE L'ADSORPTION**

### **I.2.1. Définition**

L'adsorption peut être définie comme l'opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant [33].

## **I.2.2. Types d'adsorption**

Rappelons qu'il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature.

- l'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals
- l'adsorption chimique ou chimisorption ou encore adsorption activée

### **I.2.2.1. L'adsorption physique**

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [34]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [35, 36]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées

### **I.2.2.2. L'adsorption chimique**

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y'a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [33].

## **I.2.3 Les paramètres d'adsorption**

L'étude d'élimination des cations métalliques en milieu aqueux par un adsorbant solide consiste à étudier la cinétique d'élimination pour déterminer :

- Le temps de contact nécessaire à l'équilibre.
- Le rendement maximal après optimisation des paramètres influençant.
- La quantité maximale adsorbée par gramme de solide.

Ces résultats nous permettent:

- De définir l'ordre de la réaction
- D'étudier les domaines de diffusion.
- De présenter les modèles et les isothermes d'adsorption.
- De déterminer les paramètres thermodynamiques.

## I.2.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [34].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption, parmi ces modèles il y a les modèles basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de l'adsorption à l'instant  $t$  est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant  $t$  et son état à l'équilibre,
- Sur la diffusion, la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire [1].

Nous présentons ci-dessous quelques modèles de cinétique d'adsorption

### I.2.4.1. Modèle du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren) [37]

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre connu par l'équation de Lagergren [16] est basé sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant  $t$ , soit :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \dots\dots\dots (I.1)$$

En intégrant l'équation entre les instants  $t=0$  et  $t=t$ , on obtient l'équation :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \dots\dots\dots (I.2)$$

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

$Q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g)

$k_1$  : constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

### I.2.4.2. Modèle du pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay [38] peut être exprimé par l'équation:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \dots\dots\dots (I.3)$$

En intégrant l'équation entre les instants t=0 et t=t, on obtient l'équation :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots\dots\dots (I.4)$$

Avec :

Q<sub>e</sub> : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q<sub>t</sub> : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

k<sub>2</sub>: constante de vitesse de pseudo second ordre (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>)

### I.2.4.3. Modèle de diffusion intraparticulaire :

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [39] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q) varie linéairement avec t.

Selon l'équation :  $Q_t = K_{int} * t^{0.5} + X_i \dots\dots\dots (I.5)$

Q<sub>t</sub> : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à un instant t (mg/g).

K<sub>int</sub> : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min<sup>0.5</sup>)

X<sub>i</sub> L'ordonnée à l'origine, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite (mg/g); une grande valeur de X<sub>i</sub> correspond à une couche limite épaisse.

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante dans le cas où la droite passe par l'origine.

#### I.2.4.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'Elovich qui est donnée par [40]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t) \dots\dots\dots (I.6)$$

Avec :

$\alpha$  : est le taux initial d'adsorption ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

$\beta$ : est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ) et ( $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), ce qui a donné l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \dots\dots\dots (I.7)$$

#### I.2.5. Etude des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

La quantité de produit adsorbée exprimée en  $\text{mg}$  de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_r) \cdot \frac{V}{m} \dots\dots\dots (I.8)$$

Avec :

$Q$  : Quantité de polluant par unité de masse ( $\text{mg/g}$ )

$C_0$ : Concentration initiale ( $\text{mg/L}$ )

$C_r$  : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

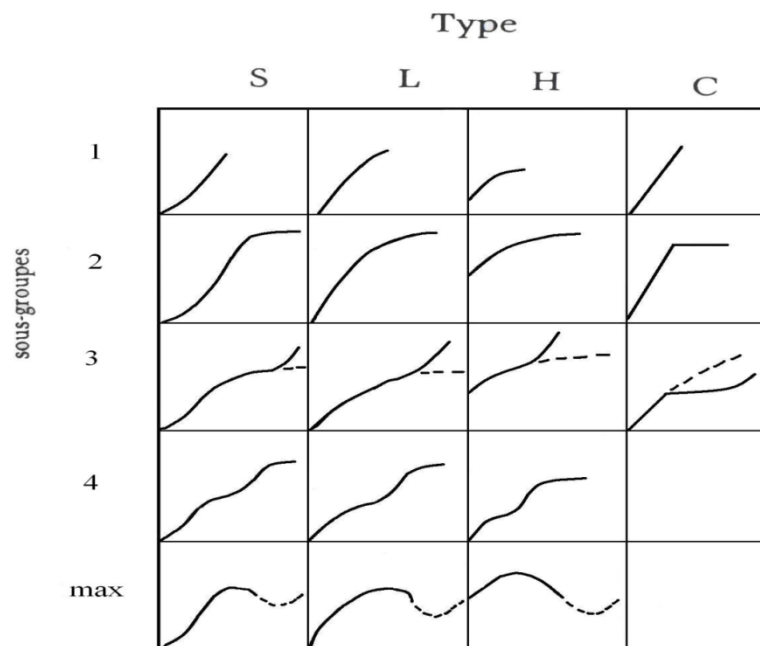
V : volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

### I.2.5.1. Classification des isothermes

L'adsorption atteint, après un certain temps, un état d'équilibre où les concentrations de l'adsorbat dans la phase solide ne varient plus. Cet état d'équilibre peut être décrit par une isotherme d'adsorption où l'on représente la concentration de l'adsorbât dans la phase solide en fonction de sa concentration dans la phase liquide à l'état d'équilibre.

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par Giles et ses collaborateurs en 1974 [41]. De façon très globale, ces isothermes se subdivisent en quatre types pour les différents solutés à solubilité Limitée.



**Figure I.4 : Classification des isothermes d'après Giles et ses collaborateurs. [41]**

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter de la manière suivante ;

#### A- TYPE S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté s'accrochent au solide par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif où les

molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale

#### **B- TYPE L**

Il est le plus fréquent et l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

#### **C- TYPE H**

Il s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

#### **D- TYPE C**

Il est caractérisé par un coefficient de partage constant du soluté entre le solide et la solution. On le rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses

### **I.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :**

Plusieurs modèles théoriques ou empiriques sont utilisés pour décrire l'adsorption d'un soluté en phase liquide ou gazeuse sur un matériau solide. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption qui exprime, à température constante, la relation entre les concentrations de soluté restante et celle adsorbée.

Certain auteurs [42] ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant; il s'agit de relations non cinétiques appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature [43]. Les relations les plus utilisées sont présentées dans la section suivante:

#### **A- Modèle de Freundlich (1926)**

Le modèle simple et empirique de Freundlich [44] (VAN BEMMELEN, 1888 ; FREUNDLICH, 1909) [45] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique de nombre cas, notamment dans le cas d'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$Q = K_F \cdot C_e \exp(1/n) \dots\dots\dots (I.9)$$

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

$K_F$ : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

$1/n$  : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

$C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/L)

La formule exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (I.10)$$

### B- Modèle de Langmuir (1915)

Le second modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir les hypothèses initiales sont [42] :

- L'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- L'adsorption est monocouche
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

En appelant  $Q_m$  la capacité maximale d'adsorption (mg/g), et  $K$  la constante de l'équilibre d'adsorption, on obtient :

$$Q_e = Q_m \cdot K \cdot (C_e / (1 + K \cdot C_e)) \dots\dots\dots (I.11)$$

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \dots\dots\dots (I.12)$$

### C- Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich. L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [46]



$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln(K \cdot C_e) \dots\dots\dots \text{(I.13)}$$

$$q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K + \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln C_e \dots\dots\dots \text{(I.14)}$$

$$q_e = B \cdot \ln K + B \cdot \ln C_e \dots\dots\dots \text{(I.15)}$$

A : Constantes d'isotherme de Temkin (L.g<sup>-1</sup>)

B : Constante liée à la variation d'énergie d'adsorption (J/ mol<sup>-1</sup>)

C<sub>e</sub>: concentration à l'équilibre des ions métallique (mg/l)

T : la température absolue (K)

R: constante de gaz parfait (8.314 K J/ mol)

### I.2.6. Etude thermodynamique

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

ΔG: Enthalpie libre de l'état final - enthalpie libre de l'état initial.

Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, et un terme entropique (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. [47]

La faisabilité d'une réaction est définie par ΔG, qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots \text{(I.16)}$$

ΔG : Variation d'enthalpie

ΔS : Variation d'entropie

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique (ΔH < 0) ou endothermique (ΔH > 0). [48].

# CHAPITRE II

## Partie expérimentale

## II.1. PREPARATION DES ADSORBANTS

### II.1.1. Synthèse de l'acide polyacrylique (PAA)

Le polymère a été synthétisé selon la procédure donnée par Moulay et ses collaborateurs [49] comme suit:

Dans un ballon tricol de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 10 g d'acide acrylique (AA), 50 mL de méthanol et 0,22 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) utilisé comme initiateur. L'oxygène dissous dans le milieu réactionnel, est éliminé par barbotage avec de l'azote. Le mélange est porté à une température de 60 °C pendant deux heures. Le polymère est ensuite récupéré par précipitation dans le toluène, purifié par dissolution-précipitation dans le système méthanol/ toluène, filtré et séché à l'étuve à 40-45 °C jusqu'à un poids constant pendant deux jours.

### II.1.2. Modification chimique des polymères

Les polymères ont été modifiés selon la procédure donnée par Moulay et ses collaborateurs [49].

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 0,5 g du PAA ( $6,94 \cdot 10^{-3}$  mole de AA), solubilisé dans 50 mL d'eau distillée, suivi par l'addition de 1,21 g du DHBQ ( $8,67 \cdot 10^{-3}$  mole) solubilisé dans 50 mL d'éthanol ou bien 0,93 g ( $8,6 \cdot 10^{-3}$  mole) du BQ solubilisé dans 50 mL d'éthanol (dans le cas d'un rapport molaire [greffant]/ [AA] égal à 1,25). On ajoute à ce mélange 0,039 g ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL. Le mélange est porté à une température de 70-80 °C sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium 1,88 g ( $6,96 \cdot 10^{-3}$  mole) goutte à goutte durant la réaction. Une fois la réaction achevée, le contenu du ballon est refroidi à l'air libre pendant une nuit. Le polymère est récupéré comme suit :

- Evaporation de l'éthanol.
- Ajout de 50 mL d'eau distillée au mélange. Après 24 heures, le greffant (BQ ou DHBQ) non réagi, se précipite.
- Elimination du BQ / DHBQ non réagi par filtration.
- Etalement de la solution polymère filtrée et évaporation de l'eau dans l'étuve à 45 °C pendant 4 jours.
- Récupération du polymère.

Les polymères modifiés seront abrégés par le THB-PAA /HQ-PAA.

**Tableau II.1:** Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en BQ [15].

<b>Rapport molaire [BQ]/ [AA]</b>	<b>Masse du PAA (g)</b>	<b>Masse du BQ (g)</b>	<b>Masse d'AgNO<sub>3</sub> (g)</b>	<b>Masse du K<sub>2</sub>SO<sub>8</sub> (g)</b>
1	0.5	0.75	0.039	1.88
1.25	0.5	0.93	0.039	1.88
1.5	0.5	1.11	0.039	1.88

La variation du taux de substitution (Ts) du PAA par HQ en fonction du rapport molaire est résumée dans le tableau II.2.

**Tableau II.2 :** Ts du PAA modifié par HQ en fonction du rapport molaire à t = 3h.

<b>Rapport molaire [BQ]/[AA]</b>	<b>1</b>	<b>1.25</b>	<b>1.5</b>
<b>Absorbance</b>	2.828	2.898	2.882
<b>Concentration en HQ (<math>\times 10^{-4}</math>) (mol/L)</b>	10.78	11.05	10.99
<b>Ts (%)</b>	29.62	30.57	30.36

Les résultats [15] montrent que le HQ-PAA utilisé dans les essais d'adsorption à un taux maximum en HQ obtenu pour un rapport molaire de 1,25 ; un Ts de 30,57 % et un temps de réaction de 3 h.

**Tableau II.3:** Conditions de modification du PAA à différents rapports molaires en DHBQ [15].

<b>Rapport molaire [DHBQ]/ [AA]</b>	<b>Masse du PAA (g)</b>	<b>Masse du DHBQ (g)</b>	<b>Masse d'AgNO<sub>3</sub> (g)</b>	<b>Masse du K<sub>2</sub>SO<sub>8</sub> (g)</b>
0.25	0.5	0.24	0.039	1.88
0.5	0.5	0.48	0.039	1.88
0.75	0.5	0.72	0.039	1.88
1	0.5	0.97	0.039	1.88
1.25	0.5	1.21	0.039	1.88
1.5	0.5	1.45	0.039	1.88

La variation de Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire est résumée dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Ts du PAA modifié par THB en fonction du rapport molaire à 3h.

<b>Rapport molaire [DHBQ]/[AA]</b>	<b>0.25</b>	<b>0.5</b>	<b>0.75</b>	<b>1</b>	<b>1.25</b>	<b>1.5</b>
<b>Absorbance</b>	0.22	0.34	2.12	4.45	5.58	5.38
<b>Concentration en THB (<math>\times 10^{-4}</math>) (mol/L)</b>	3.10	4.67	29.11	60.95	76.44	73.59
<b>Ts (%)</b>	4.75	7.40	33.77	47.97	50.67	50.30

Les résultats [15] montrent que le THB-PAA utilisé dans les essais d'adsorption à un taux maximum en THB obtenu pour un rapport molaire de 1.25, un Ts de 50.67 % et un temps de réaction de 3 h.

### **II.1.3. Réticulation des polymères**

Les conditions de la décarboxylation oxydative décrite par Minisci [50] ont été appliquées pour le PAA, le **HQ-PAA** le **THB-PAA**, pour obtenir des polymères réticulés.

Dans un ballon de 500 mL muni d'un réfrigérant, on introduit 5 g du PAA/ **HQ-PAA/THB-PAA**, solubilisé dans 100 mL d'eau distillée, on ajoute à ce mélange 0,39 g ( $2,3 \cdot 10^{-3}$  mole) de nitrate d'argent, ensuite on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 150 mL.

Le mélange est porté à une température de 70-80 °C, sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. Dès que la température désirée est atteinte, on ajoute une solution saturée de persulfate de potassium 1,88 g ( $6,96 \cdot 10^{-3}$  mole) goutte à goutte durant la réaction. Au bout d'une heure de réaction, le polymère se précipite au fond du ballon et il est récupéré par une simple filtration, ensuite lavé à l'eau distillée plusieurs fois et séché à 45 °C pendant 4 jours.

### **II.1.4. Caractérisations des polymères**

#### **II.1.4.1. Spectroscopie UV-visible**

Les spectres UV des différents films étudiés sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible JASCO, en solution d'eau bidistillée de concentration de (0,3-0,55) g/L dans des cellules en quartz de 1 cm d'épaisseur. Les concentrations en HQ et THB dans l'acide polyacrylique ont été déterminées à partir du maximum d'absorption de ces films à 288 nm, Les courbes d'étalonnage d'hydroquinone et du tétrahydroxybenzène dans l'eau bidistillée, présentées en annexe A.

#### **II.1.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

Les spectres FTIR du PAA, **HQ-PAA**, **THB-PAA**, ont été enregistrés sur un appareil JASCO 4200. Des films minces ont été étalés sur des plaques en téflon ou en utilisant des pastilles en KBr. Les spectres des échantillons ont été obtenus à une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$  et moyennant un balayage dans le domaine 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **II.1.4.3. Résonance magnétique nucléaire (RMN)**

L'analyse des échantillons a été effectuée par un spectromètre Bruker 400MHz. Une quantité de 60 mg du polymère, a été solubilisée dans du méthanol deutéré pour le PAA, **THB-PAA** et **HQ-PAA**.

#### **II.1.4.4. Microscope électronique à balayage (MEB)**

La morphologie des polymères étudiés a été investie par un microscope électronique à balayage (MEB) JOEL JSM-6700F. Ce dernier est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) fonctionnant à une accélération de tension de 200 kV.

#### **II.1.4.5. Diffraction des rayons X (DRX)**

Les diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) des polymères étudiés, ont été enregistrés sur un diffractomètre Bruker D8 (rayonnement K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,154$  nm, 40 kV, 100 mA). Les expériences ont été effectuées directement sur les échantillons polymères finement découpés, dans la gamme de  $2\theta$  de 5° à 90° à la vitesse de balayage de 0,02°/s.

#### **II.2.4.6. Mesure de viscosité**

Les viscosités du PAA et ses résines modifiées, ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre capillaire à niveau suspendu de type Ubbelohde, de marque SCHOTT GERATE (CT1650). La mesure de viscosité a été étudiée pour le PAA et ses résines modifiées, dans le dioxane à une température de 30 °C. La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  des polymères étudiés, a été déterminée à partir du tracé de la variation de la viscosité en fonction de la concentration.

#### **II.2.4.7. Calorimétrie à balayage différentiel (DSC)**

L'analyse thermique des échantillons par DSC, a été effectuée sur un appareil NETZSCH DSC 204 F1, muni d'un module électronique de refroidissement à l'azote liquide. Le double calibrage (température et enthalpie) a été effectué avec l'indium et une capsule d'aluminium vide a été utilisée comme référence. Les échantillons des différents polymères de masses comprises entre 5 et 10 mg ont été chauffés sous un débit d'azote de 2 mL /min jusqu'à 120 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min puis refroidi à l'aide de l'azote liquide jusqu'à 25 °C. Les valeurs des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) ont été estimées au cours du deuxième chauffage avec une vitesse de chauffe de 5° C/min jusqu'à 250 °C et déterminées selon la méthode des tangentes.

## **II.2. APPLICATION A L'ADSORPTION**

### **II.2.1. Préparation des échantillons des polymères (adsorbants)**

Le PAA, THB-PAA et le HQ- PAA sont des résines de couleur marron foncé, souples et malléables. Les polymères sont coupés de façon à avoir des morceaux qui pèsent 0,1g en évitant la forme granulaire pour ne pas avoir des difficultés lors des prélèvements durant les opérations d'adsorption.

### **II.2.2. Préparation des solutions (adsorbat)**

Les solutions de cuivre, plomb et cadmium sont préparées par dilution de la solution mère, qui est de 3.83, 1.60 et 2.77 g du nitrate de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , nitrate de plomb  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  et de nitrate de cadmium  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  dans 1 L d'eau distillée, respectivement. Toutes les solutions sont conservées à l'abri de la lumière.

### **II.2.3. Cinétiques d'adsorption**

Pour déterminer le temps d'équilibre d'adsorption des trois ions métalliques cuivre, cadmium et plomb nous introduisons dans une série de flacons placés sous agitation de 300 (tours/min), des masses d'adsorbant (PAA, THB-PAA et HQ-PAA) de 0.1g, auxquelles nous ajoutons des mêmes volumes (50 ml) des solutions polluantes à des concentrations constantes 50 mg/L au pH du milieu. À des intervalles de temps qui varient entre 0 min et 24h, des prélèvements sont effectués, puis filtrés. Les filtrats sont analysés par SAA spectrométrie d'absorption atomique aux longueurs d'ondes maximales appropriées 324.8 nm pour ( $\text{Cu}^{2+}$ ), 228.8 nm ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et 283.3 nm pour ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

Le temps de contact trouver par Bensacia et ses collaborateurs [15] est de 180 min à pH=5.4 et à température 30°C pour les trois ions métalliques.

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a été étudié par la variation de la température de la solution de 20 à 45°C pour un pH égal à 5,4.

### **II.2.4. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption de cuivre sont effectuées en utilisant des suspensions contenant 50 ml de  $\text{Cu}^{2+}$  de concentration varie de 10 mg/L jusqu'à 100 mg/L à un pH égal à 5,4 Les solutions ainsi obtenues sont placées sous l'agitation pendant un temps de contact



bien déterminé (temps d'équilibre). Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés pour y être analysés par la suite.

### **II.2.5. Modélisation de l'adsorption**

La modélisation de cinétique et des isothermes d'adsorption a été effectuée en appliquant un certain nombre de modèles issus de la recherche bibliographique. Pour le calcul des coefficients de corrélation  $R^2$  et les paramètres caractéristiques des modèles, nous avons utilisé le logiciel OriginPro 8 version (8.0724).

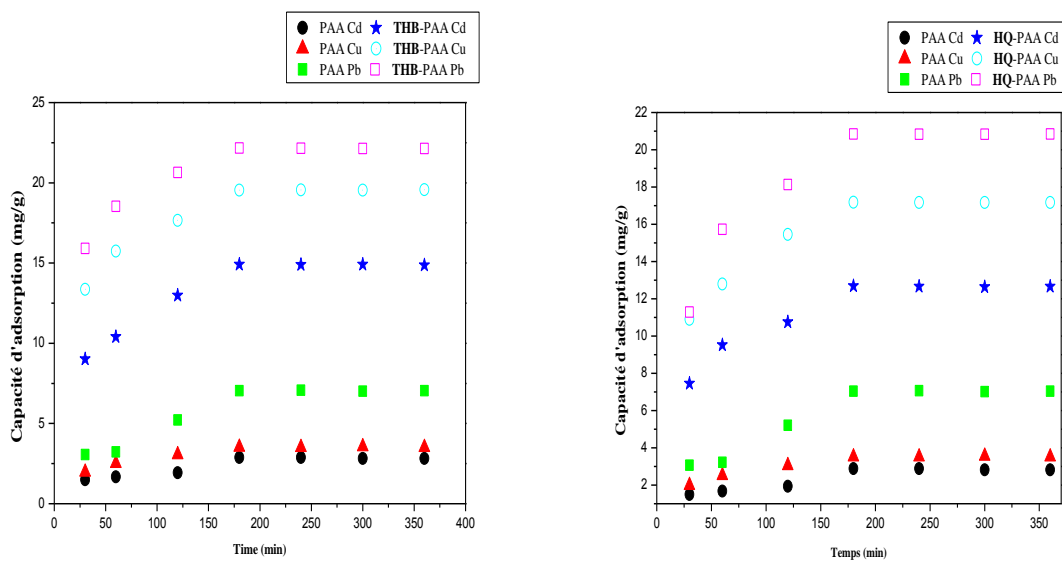
# CHAPITRE III

## Résultats et discussions

## III.1- RESULTATS ET DISCUSSIONS

### III.1.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de l'évolution de la concentration des ions métalliques dans la phase aqueuse en fonction du temps a permis de connaître le temps d'équilibre. Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption des ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) sur les adsorbants PAA, THB-PAA et HQ-PAA à un pH égal à 5.4, ont été illustrés sur la figure III.1 qui représente l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps  $t$  [ $Q_t=f(t)$ ], comme suit:



**Figure III.1 :** Capacité d'adsorption du PAA, THB-PAA et le HQ-PAA en fonction du temps pour les ions de cuivre, cadmium et plomb ( $I=0$  ;  $m=0,1g$ ;  $V=50$  mL,  $T=30^{\circ}\text{C}$ ). [15]

### III.1.2- Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les données expérimentales concernant la quantité adsorbée des ions métalliques en fonction de la variation du temps de contact illustrées sur la figure III.1, nous a permis, d'une part, de décrire la cinétique d'adsorption et d'une autre part le processus d'adsorption. Pour bien mener cette étude, nous avons choisi les quatre modèles suivants:

- Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre,
- Modèle de la cinétique du pseudo second ordre,
- Modèle de la diffusion intra particulaire,
- Modèle d'Elovich.

### III.1.2.1- Modèle cinétique du pseudo premier ordre (Modèle Lagergren)

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est représenté par l'équation suivante :

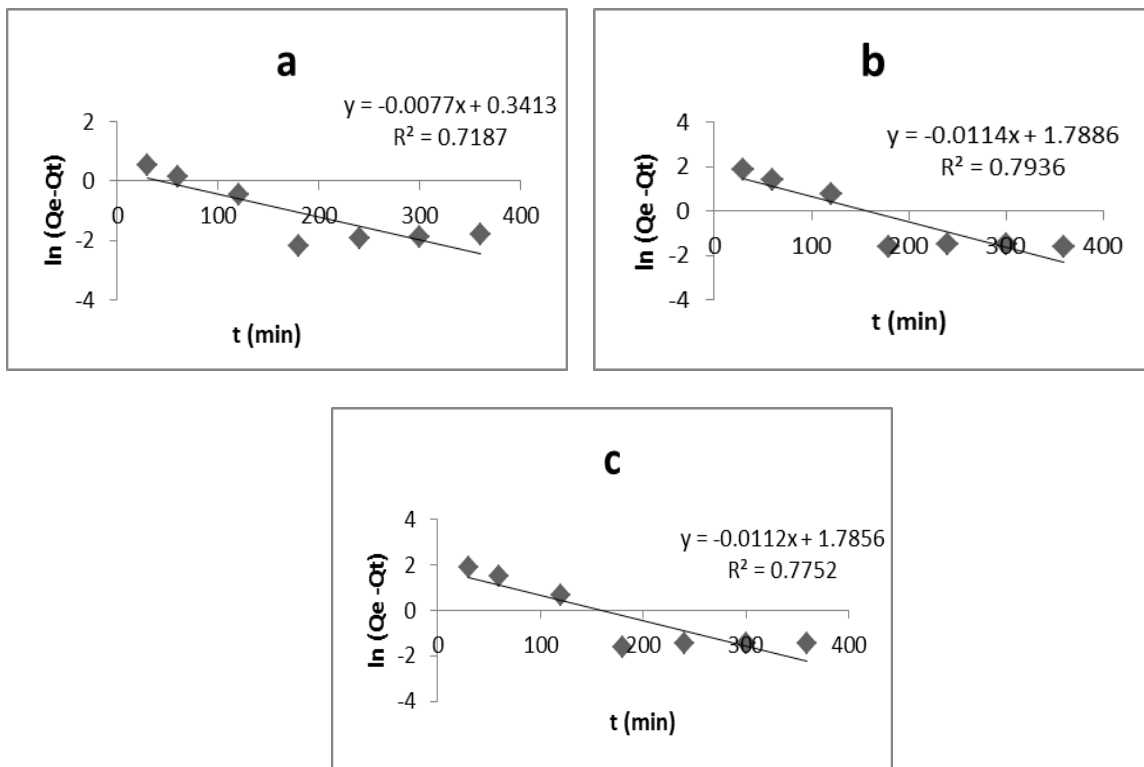
$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t / 2.303 \dots\dots\dots (III.1)$$

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

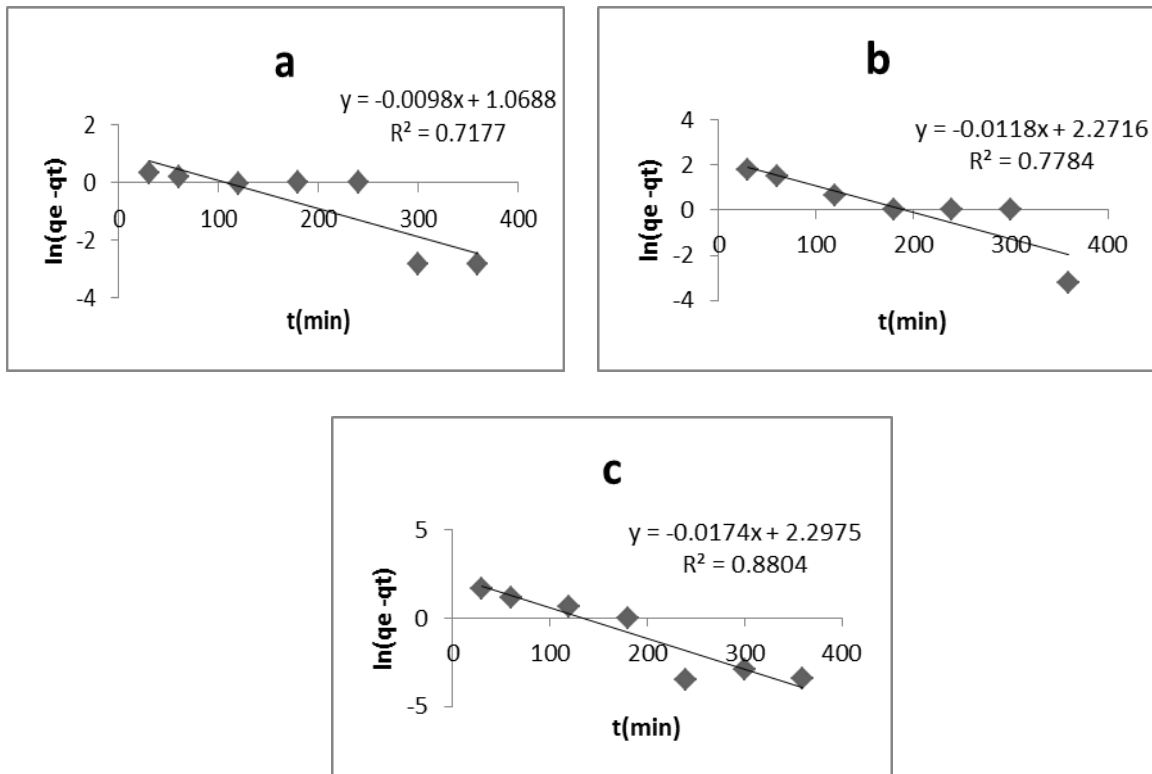
$Q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g),

$k_1$ : constante de vitesse de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

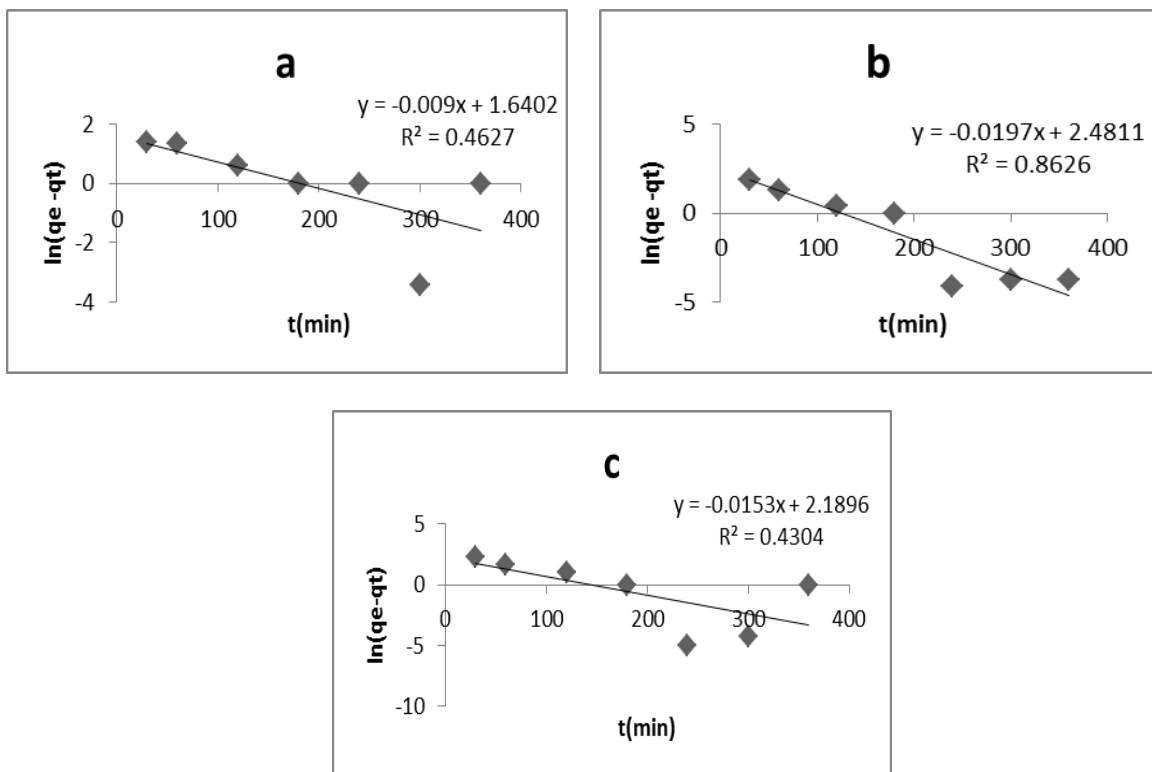
En traçant  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  et si la relation de Lagergren est vérifiée, l'allure des courbes doit être une droite de pente-  $K_1$ . Les figures (III.2, III.3 et III.4) ci-dessous, représentent la variation de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps.



**Figure III.2 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  par le modèle pseudo premier ordre à pH=5.4. (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA.



**Figure III.3 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Cd}^{2+}$  par le modèle pseudo premier ordre à  $\text{pH}=5.4$  (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA.



**Figure III.4:** Modélisation de la cinétique d'adsorption du  $\text{Pb}^{2+}$  par le modèle pseudo premier ordre à  $\text{pH}=5.4$  (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA

Le tableau III.1 regroupent les paramètres de réaction pseudo premier ordre, calculés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des figures précédentes.

**Tableau III.1:** Paramètres du pseudo premier ordre relatifs à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$

	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Cuivre</b>				
PAA	3.58	1.406	0.017	0.718
THB-PAA	19.54	5.981	0.026	0.793
HQ-PAA	17.17	5.963	0.025	0.775
<b>Cadmium</b>				
PAA	2.88	2.911	0.022	0.717
THB-PAA	14.90	9.694	0.027	0.778
HQ-PAA	12.69	9.949	0.040	0.880
<b>Plomb</b>				
PAA	7.04	5.156	0.020	0.462
THB-PAA	22.16	11.954	0.043	0.862
HQ-PAA	20.84	8.931	0.035	0.430

Le modèle de pseudo premier ordre est largement répandu et la cinétique indique que le taux d'élimination des solutés en fonction du temps est directement proportionnel à la différence de la concentration de saturation et à la quantité du soluté adsorbée en fonction du temps [51].

La variation de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps n'est pas révélée linéaire et les coefficients de régression  $R^2$  ne sont pas satisfaisants, car leurs valeurs ne dépassent pas 0.88 et aussi nous avons constaté que les valeurs de la capacité d'adsorption expérimentales  $Q_{e \text{ exp}}$  et celles calculées théoriquement  $Q_{e \text{ cal}}$  à partir du modèle sont très divergentes.

Nous constatons que la cinétique d'adsorption des trois ions étudiés ne répond pas au modèle Lagergren cinétique pseudo premier ordre.

### III.1.2.2- Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle est décrit selon Ho et McKay [38] par l'équation (III.2) comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} t + \frac{1}{k_2 Q_e^2} \dots\dots\dots (III.2)$$

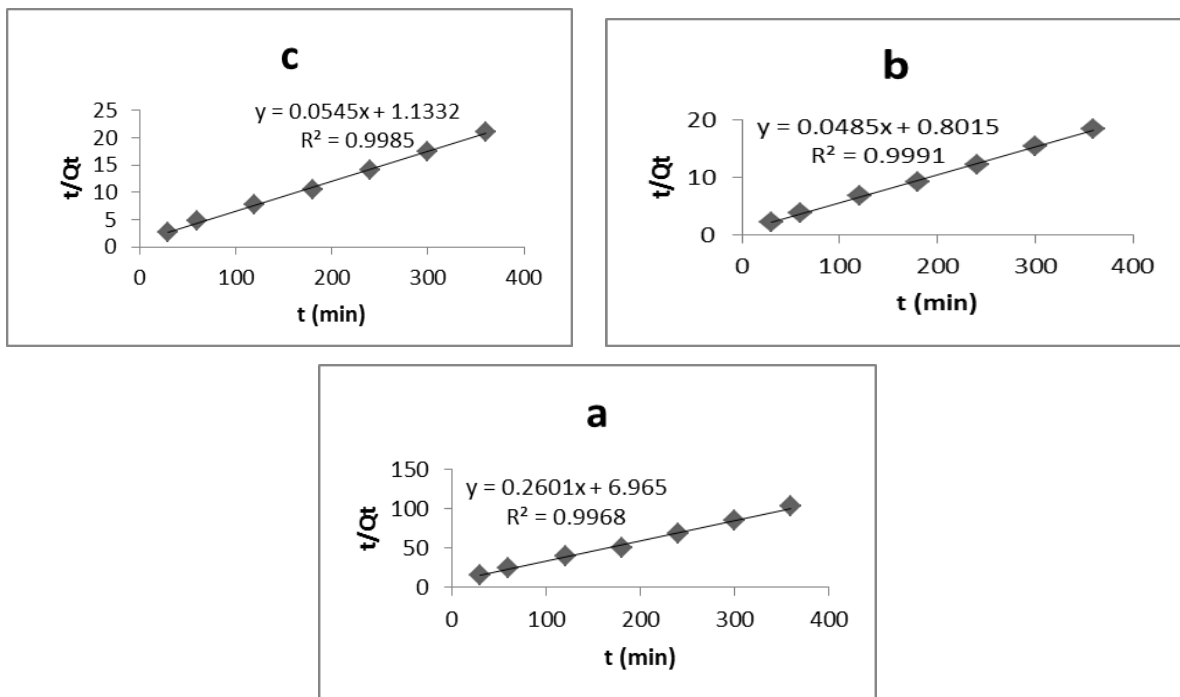
Avec :

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

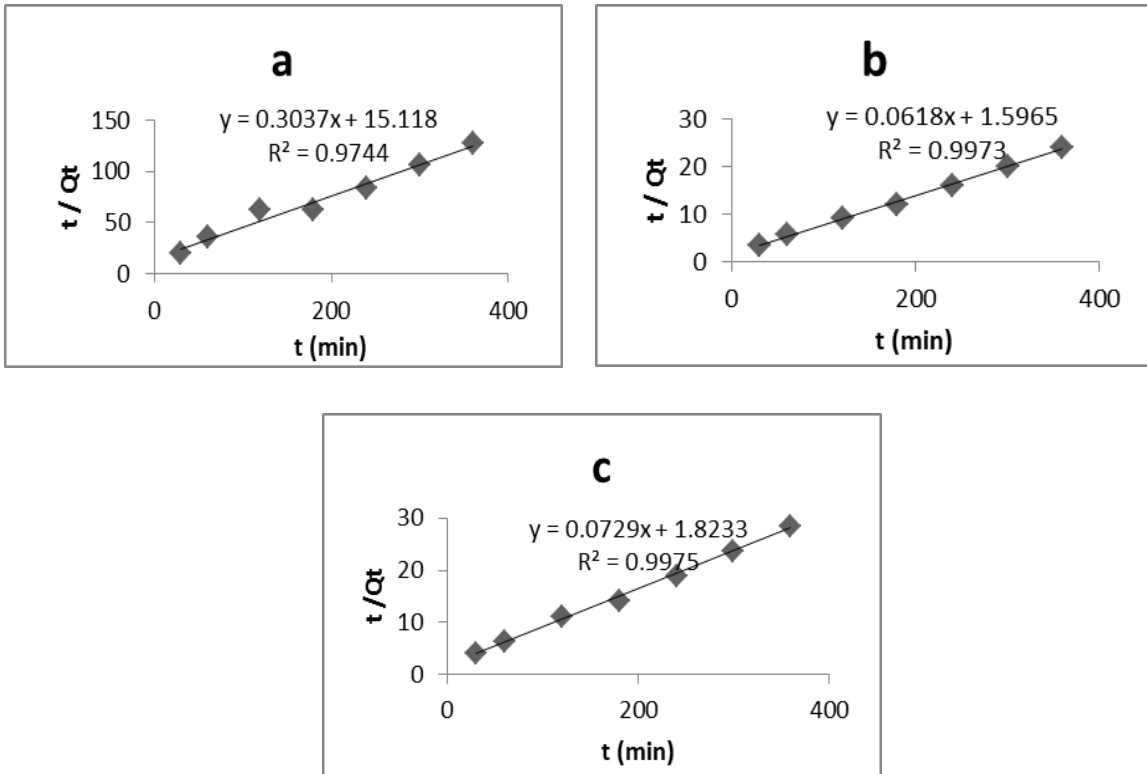
$Q_t$  : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

$k_2$ : constante de vitesse de pseudo second ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ).

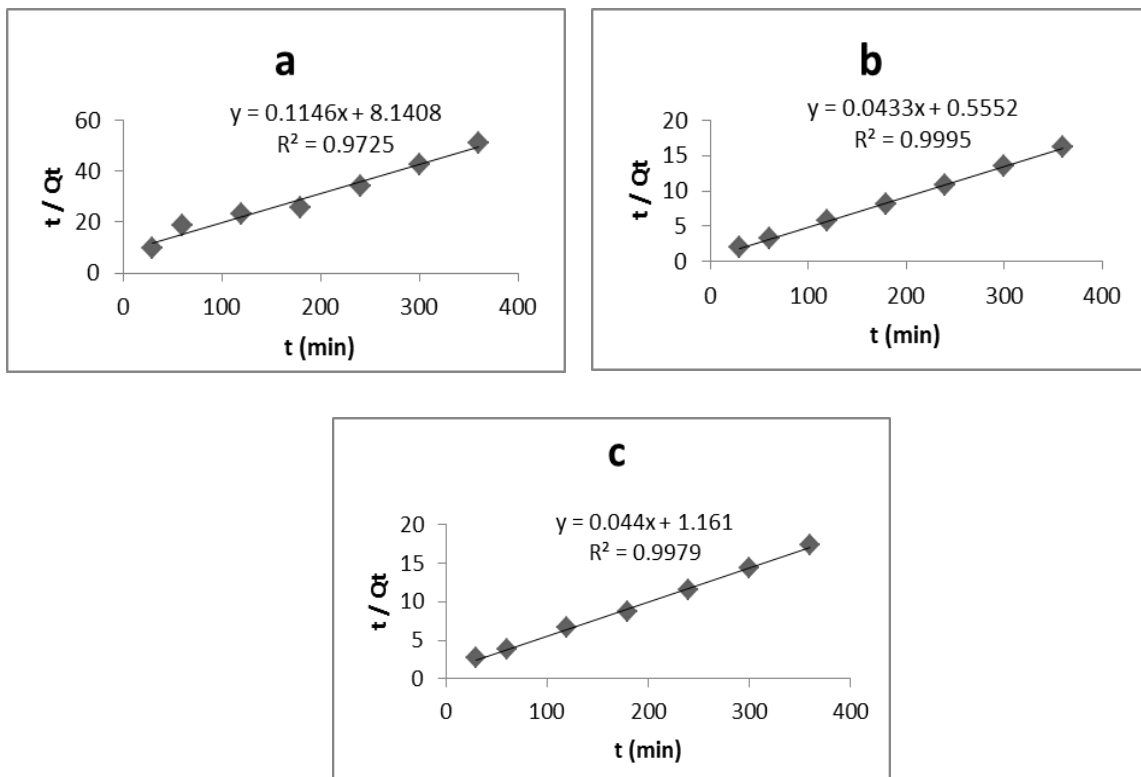
Les figures (III.5, III.6 et III.7) représentent la variation de  $\frac{t}{Q_t}$  en fonction de t, si l'équation (III.3) est vérifiée, les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente  $\frac{1}{Q_e}$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\frac{1}{k_2 Q_e^2}$ .



**Figure III.5 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  par le modèle pseudo second ordre à pH=5.4. (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA.



**Figure III.6 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions  $Cd^{2+}$  par le modèle pseudo second ordre à pH=5.4, (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA.



**Figure III.7 :** Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions  $pb^{2+}$  par le modèle pseudo second ordre à pH=5.4. (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA



Les tableaux (III.4) regroupent les paramètres de réaction pseudo second ordre, calculés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine.

**Tableau III.2:** Paramètres du pseudo second ordre relatifs à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$

	$Q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> . min <sup>-1</sup> )	$R^2$
Cuivre				
PAA	3.58	3.84	0.01	0.996
THB-PAA	19.54	20.61	0.002	0.999
HQ-PAA	17.17	18.34	0.002	0.998
Cadmium				
PAA	2.88	3.29	0.006	0.974
THB-PAA	14.90	16.18	0.002	0.997
HQ-PAA	12.69	13.71	0.002	0.997
Plomb				
PAA	7.04	8.72	0.001	0.972
THB-PAA	22.16	23.09	0.003	0.999
HQ-PAA	20.84	22.72	0.001	0.997

La représentation de ces résultats, illustrée par les figures ci-dessus, donne des droites avec de très bon coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,99$ ) dans le cas du THB-PAA et HQ-PAA. Cependant nous avons remarqué une faible valeur pour le PAA ( $R^2 > 0,97$ ) dans le cas des ions du plomb et du cadmium par rapport les ions du cuivre cela est peut être expliqué par la faible rétention des ions plomb et cadmium représentée par les valeurs du  $K_2= 0.001$ ,  $K_2=0.006$  respectivement, par rapport celle du cuivre  $k_2 =0.01$ . Ce résultat est conforme avec les travaux de H. Aksas et ses collaborateurs [52].

Le modèle cinétique du pseudo second ordre nous a permis de calculer la valeur théorique de la capacité d'adsorption  $Q_{e \text{ cal}}$  dans chaque cas, ces valeurs calculées sont très proches des valeurs expérimentales, de ce fait, nous constatons que l'adsorption des ions

métalliques étudiés sur le PAA et ses polymères modifiés suit une vitesse d'adsorption du second ordre et l'adsorption suit un processus chimique [53].

### III.1.2.3- Modèle de diffusion intraparticulaire

Afin d'étudier la diffusivité des ions métalliques du cuivre, du cadmium et du plomb au sein des polymères étudiés, les données cinétiques expérimentales ont été analysées à l'aide du modèle de diffusion intraparticulaire d'adsorption qui est représenté par l'équation (III.4):

$$Q_t = K_{int} * t^{0.5} + X_i \dots\dots\dots (III.4)$$

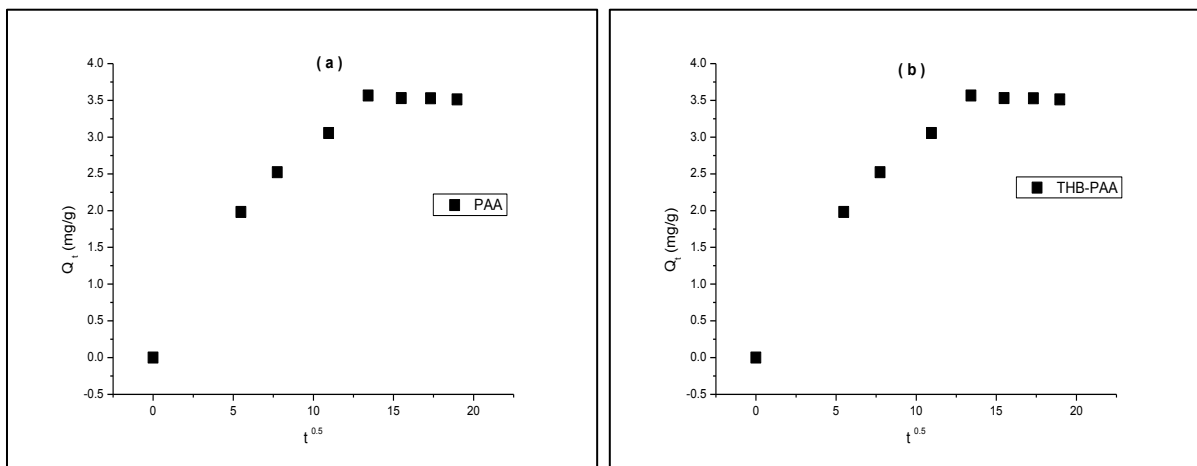
Avec:

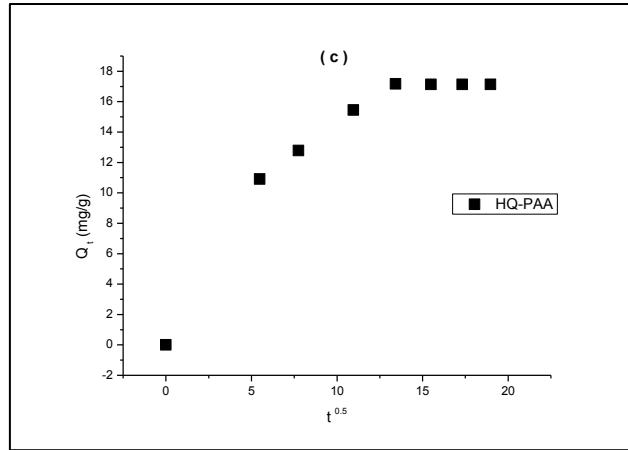
$K_{int}$ : la constante de vitesse de diffusion d'intraparticulaire ( $mg/g \text{ min}^{0.5}$ ).

$Q_t$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant a un instant t.

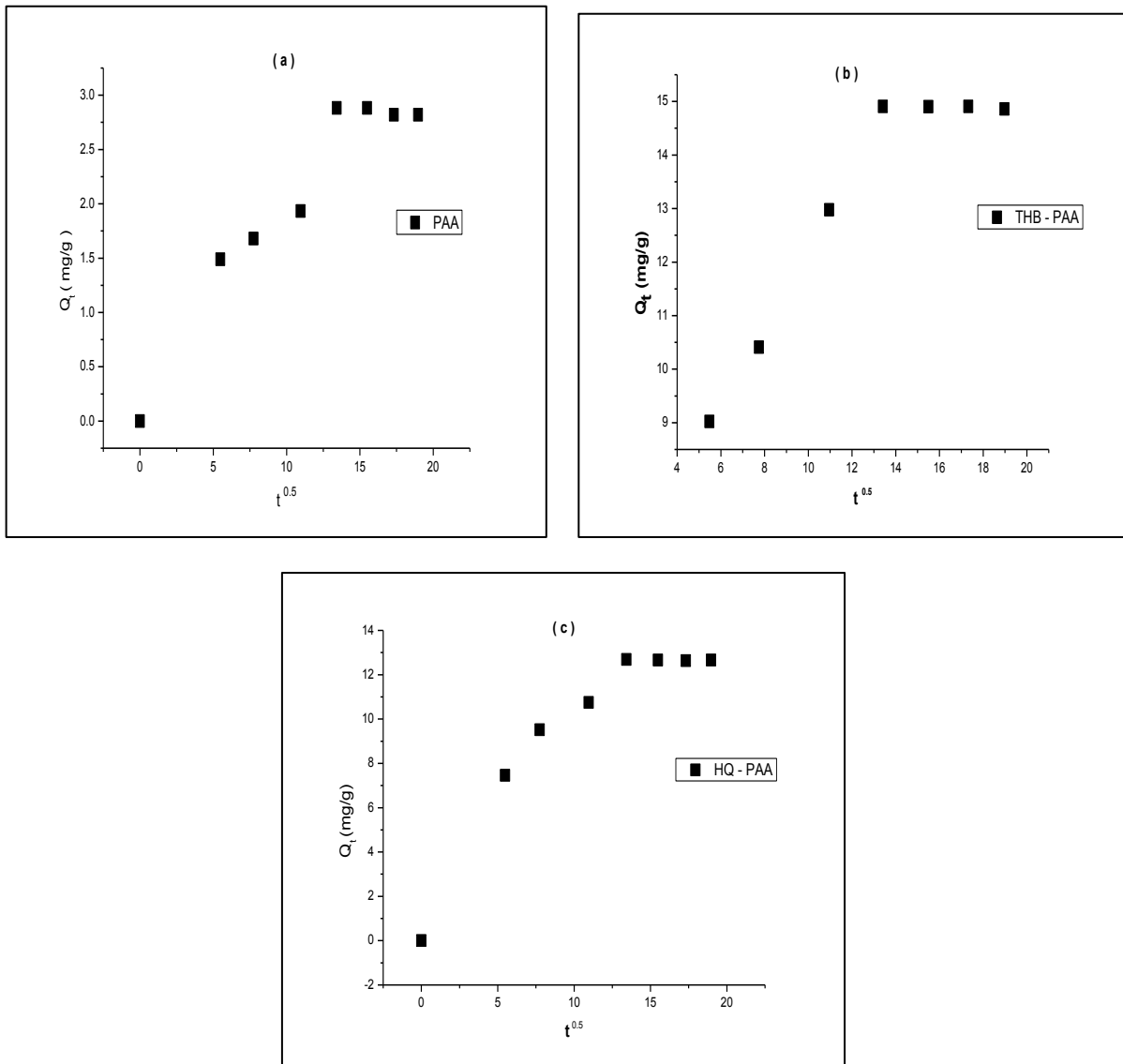
$X_i$ : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

Les figures III.8, III.9, et III.10 représentent la variation du  $Q_t$  en fonction de la racine du temps t. Le modèle de la diffusion intraparticulaire (modèle de Weber et Morris 1962) permet de déterminer le mécanisme réactionnel qui régit l'adsorption des différents ions métalliques [54].

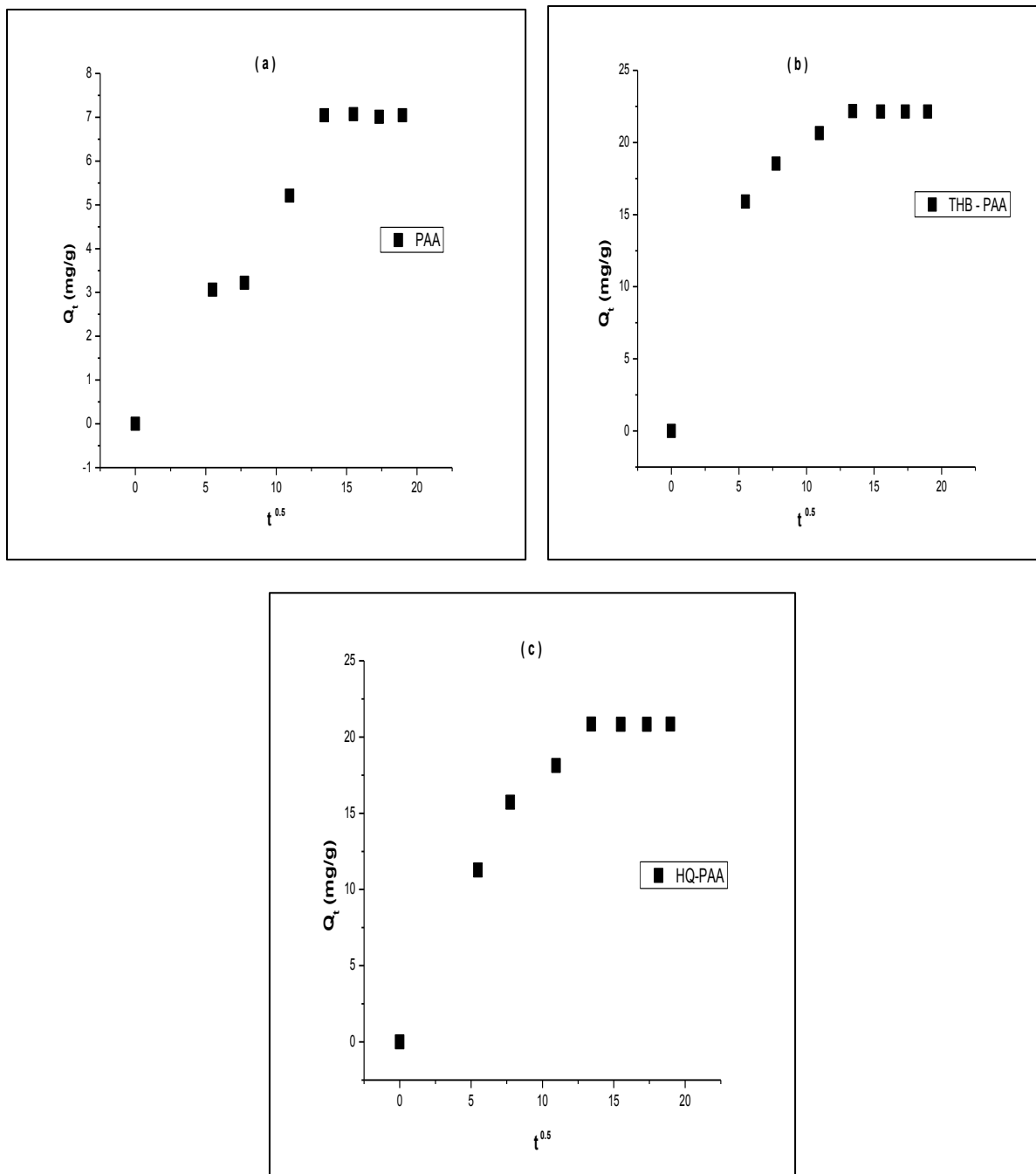




**Figure III.8 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA



**Figure III.9 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA



**Figure III.10 :** Application du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA

Les résultats calculés à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire sont récapitulés dans les tableaux suivants :

**Tableau III.3:** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire relatifs à l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$

	t (min)	$K_{\text{int}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
PAA	< 180	0.284	0.170	3.58	0.968
	> 180	0.001	3.50		0.021
THB -PAA	< 180	1.658	1.664	19.54	0.917
	> 180	0.003	19.49		0.529
HQ -PAA	< 180	1.432	1.129	17.17	0.947
	> 180	0.001	17.19		0.282

**Tableau III.4:** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire relatifs à l'adsorption des ions  $\text{Cd}^{2+}$

	t (min)	$K_{\text{int}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
PAA	< 180	0.180	0.186	2.88	0.913
	> 180	0.013	3.074		0.794
THB -PAA	< 180	1.194	0.880	14.90	0.954
	> 180	0.007	15.01		0.587
HQ -PAA	< 180	1.013	0.803	12.69	0.943
	> 180	0.007	12.77		0.532

**Tableau III.5:** Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire relatifs à l'adsorption des ions Pb<sup>2+</sup>

	t (min)	K <sub>int</sub> (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	X <sub>i</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>e</sub> exp (mg.g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
PAA	< 180	0.459	0.096	7.04	0.970
	> 180	0.003	7.09		0.1
THB -PAA	< 180	1.939	2.047	22.16	0.909
	> 180	0.005	22.23		0.826
HQ -PAA	< 180	1.712	0.931	20.84	0.966
	> 180	0000	20.84		0.032

Les tracés des courbes  $Q_t = f(t^{0.5})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence deux tronçons bien distincts. Un premier tronçon a une allure linéaire, suivi par un plateau lorsque le temps d'équilibre est atteint où  $K_{int}$  est aux alentours de zéro : ce qui est expliqué par la saturation des polymères par les ions métalliques.

A partir des résultats trouvés nous avons remarqué que:

- Pour un  $t < 180$  min, la constante de vitesse est de l'ordre décroissant du  $\text{THB-PAA} > \text{HQ-PAA} > \text{PAA}$ , ce résultat est expliqué par la capacité d'adsorption élevée du THB-PAA due à l'existence du greffant THB dans le polymère. Le  $R^2 > 0.90$ , cependant le  $X_i$  est très faible.
- Pour un  $t > 180$  min, le temps d'équilibre est atteint, le  $k_{int}$  est nulle et le  $R^2$  est très faible cela est expliqué par la saturation des polymères et de ce fait les résultats trouvés pour un  $t > 180$  min sont considérés comme non significatives [51].

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu dans le processus d'adsorption selon ce modèle, nous avons étudié l'influence de la température et la concentration sur la constante de diffusion intraparticulaire comme suit :

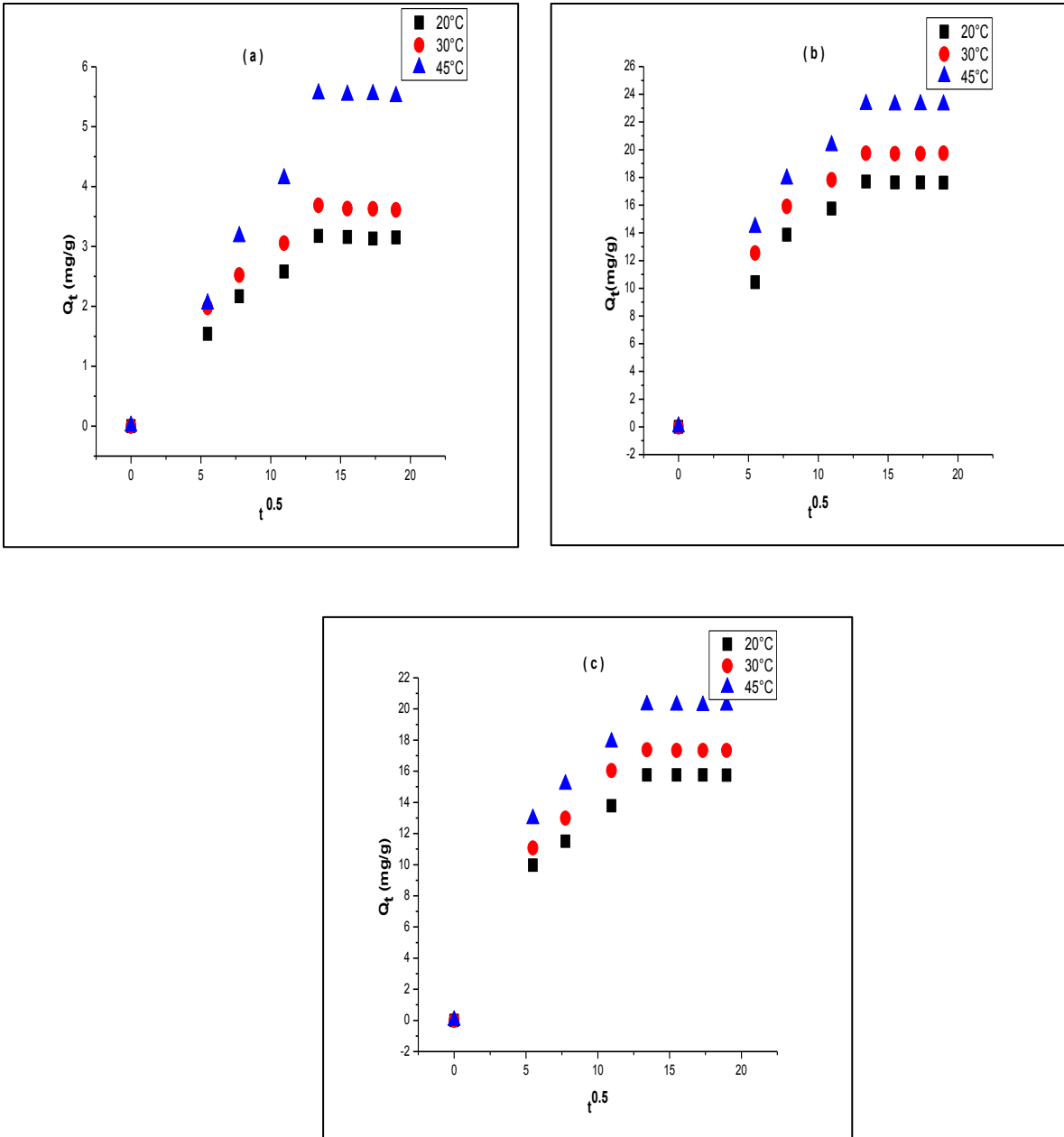
### III.1.2.3.1 Influence de la température sur la constante de diffusion intraparticulaire

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  a été étudié par la variation de la température de la solution de 20 à 45°C pour un pH égal à 5,4.

**Tableau III.6 :** Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de température pour les ions de cuivre. [15]

Température (°C)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
20	3.17	17.69	15.76
30	3.58	19.54	17.17
45	5.54	23.25	20.25

On applique le modèle de diffusion intraparticulaire sur ces résultats pour voir l'effet de la température sur la constante  $K_{\text{int}}$ .



**Figure III.11:** Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption de cuivre à différentes valeurs de température (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA



**Tableau III.7** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le PAA

	T (°C)	t (min)	$K_{int}$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
PAA	20	< 180	0.242	0.106	3.17	0.976
	30	< 180	0.284	0.170	3.58	0.968
	45	< 180	0.383	0.013	5.54	0.995

**Tableau III.8** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le THB-PAA

	T (°C)	t (min)	$K_{int}$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
THB-PAA	20	< 180	1.487	1.02	17.69	0.953
	30	< 180	1.683	1.39	19.54	0.938
	45	< 180	1.909	1.60	23.25	0.938

**Tableau III.9** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de température pour le HQ- PAA

	T (°C)	t (min)	$K_{int}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$
HQ-PAA	20	< 180	1.277	1.08	15.76	0.939
	30	< 180	1.481	1.06	17.17	0.956
	45	< 180	1.662	1.44	20.25	0.937

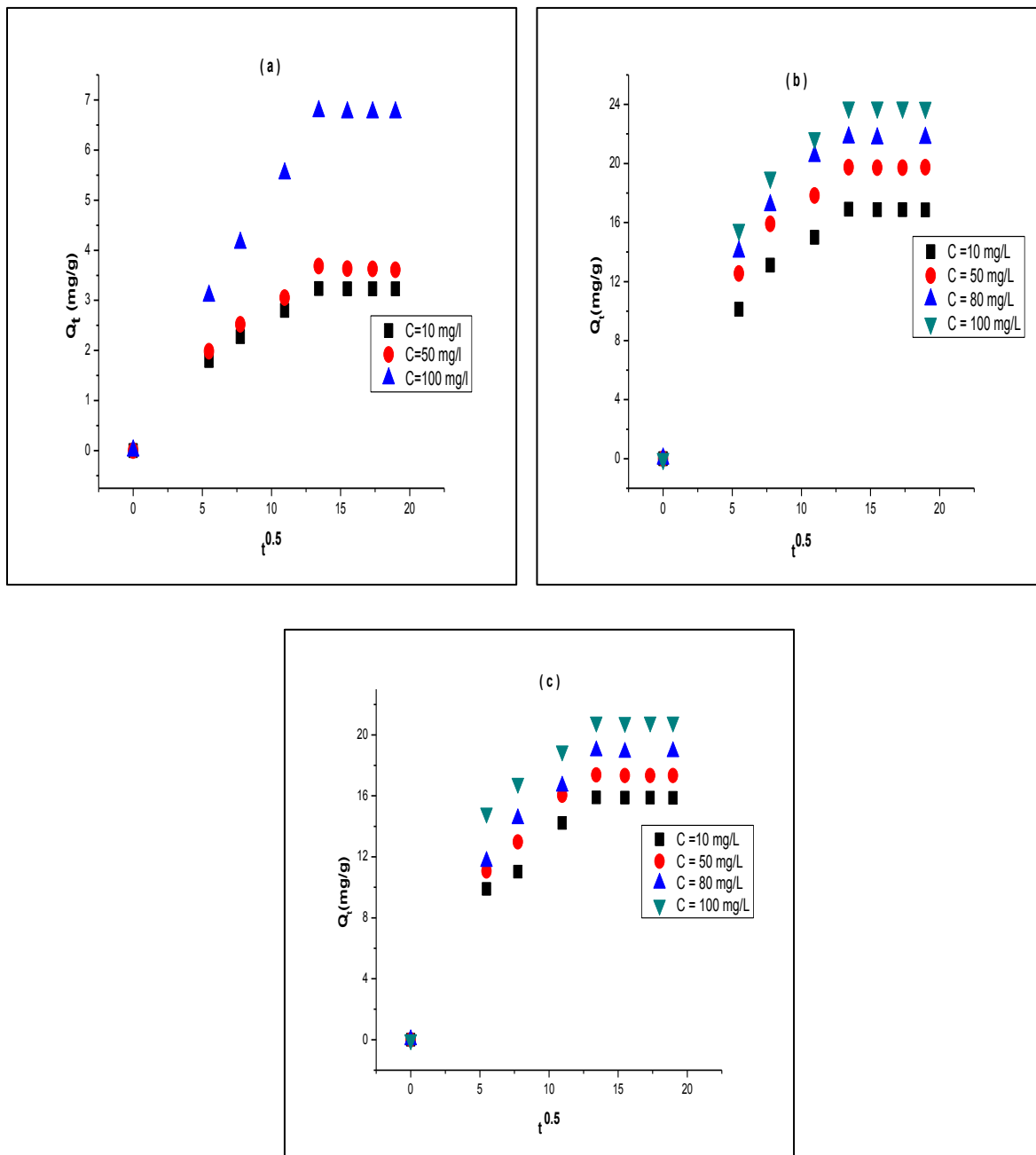
On remarque à travers ces résultats que le  $k_{int}$  croit avec l'augmentation de la température car celle-ci augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires par conséquent facilite l'adsorption des ions métalliques au sein des chaînes macromoléculaires des adsorbants [55].

### III.1.2.3.2. Influence de la concentration initiale sur la constante de diffusion intraparticulaire

Les résultats expérimentaux de l'adsorption de cuivre trouvés à différentes concentration par N. Bensacia [15] sont regroupés dans le tableau III.14 et la représentation graphique du modèle de diffusion intraparticulaire et ces paramètres sont représentés par la figure III.12 et les tableaux III.15, III.16 et III.17.

**Tableau III.10 :** Capacités d'adsorption du PAA et ses polymères modifiés à différentes valeurs de concentration initiale de cuivre

Concentration initiale (mg/L)	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)		
	PAA	THB-PAA	HQ-PAA
10	3,23	16,89	15,89
50	3,58	19,54	17,17
80	4.20	21.75	18.98
100	6,77	23,80	20,84



**Figure III.12** : Application du modèle de diffusion intraparticulaire à l'adsorption de cuivre à différentes valeurs de concentration initiale par (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA

**Tableau III.11:** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration pour le PAA

	$C_0$ (mg/L)	t (min)	$K_{int}$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
PAA	10	< 180	0.259	0.14	3.23	0.971
	50	< 180	0.284	0.17	3.58	0.968
	100	< 180	0.508	0.11	6.77	0.995

**Tableau III.12:** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration initiale pour le THB-PAA

	$C_0$ (mg/L)	t (min)	$K_{int}$ ( $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ )	$X_i$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$Q_e \text{ exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$R^2$
THB-PAA	10	< 180	1.411	1.02	16.89	0.951
	50	< 180	1.683	1.39	19.54	0.938
	80	< 180	1.909	1.38	21.75	0.955
	100	< 180	2.040	1.74	23.80	0.937

**Tableau III.13:** Paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire à différentes valeurs de concentration initiale pour le HQ-PAA

	$C_0$ (mg/L)	t (min)	$K_{int}$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	$X_i$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$Q_e$ exp (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
HQ-PAA	10	< 180	1.298	0.93	15.89	0.904
	50	< 180	1.481	1.07	17.17	0.955
	80	< 180	1.561	1.26	18.98	0.942
	100	< 180	1.909	1.60	20.84	0.904

Pour chaque concentration la valeur de  $K_{int}$  augmente jusqu'à une valeur maximale puis diminue lorsque le temps d'équilibre est atteint. Cependant quand  $C_0$  augmente, les valeurs de  $K_{int}$  augmentent et cela pour les trois adsorbants étudiés. Ces résultats sont en accord avec le fait que l'équilibre d'adsorption est d'abord déplacé en augmentant  $C_0$ , jusqu'à obtenir des rétentions maximales (saturation) par les sites complexants des polymères, qui sont en quantité finie [56]. A la saturation, tous les sites disponibles sont occupés par les ions de  $Cu^{2+}$  et les ions supplémentaires ne peuvent plus être fixés, ce qui entraîne une chute de  $K_{int}$ .

A partir de ces constatations, Ce modèle a été testé en traçant  $Q_t$  en fonction de la racine de t. Les courbes obtenues (Figures III.8, III.9, et III.10) n'étant pas linéaires, la diffusion des ions métalliques à travers les polymères étudiés ne peut pas être l'étape déterminante. En conclusion, nous pensons que les constantes de vitesse rapportées dans les Tableaux (III.8, III.9, et III.10) correspondent bien à l'association chimique entre les ions métalliques et les sites complexants des polymères. Ce résultat est conforme avec les travaux de [57].

### III.1.2.4- Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier puis décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation suivante dite équation d'Elovich qui est donnée par [40]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(\beta q_t) \dots\dots\dots (III.5)$$

Avec :

$\alpha$  : est le taux initial d'adsorption ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$\beta$ : est la constante de désorption liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption ( $\text{g mg}^{-1}$ ).

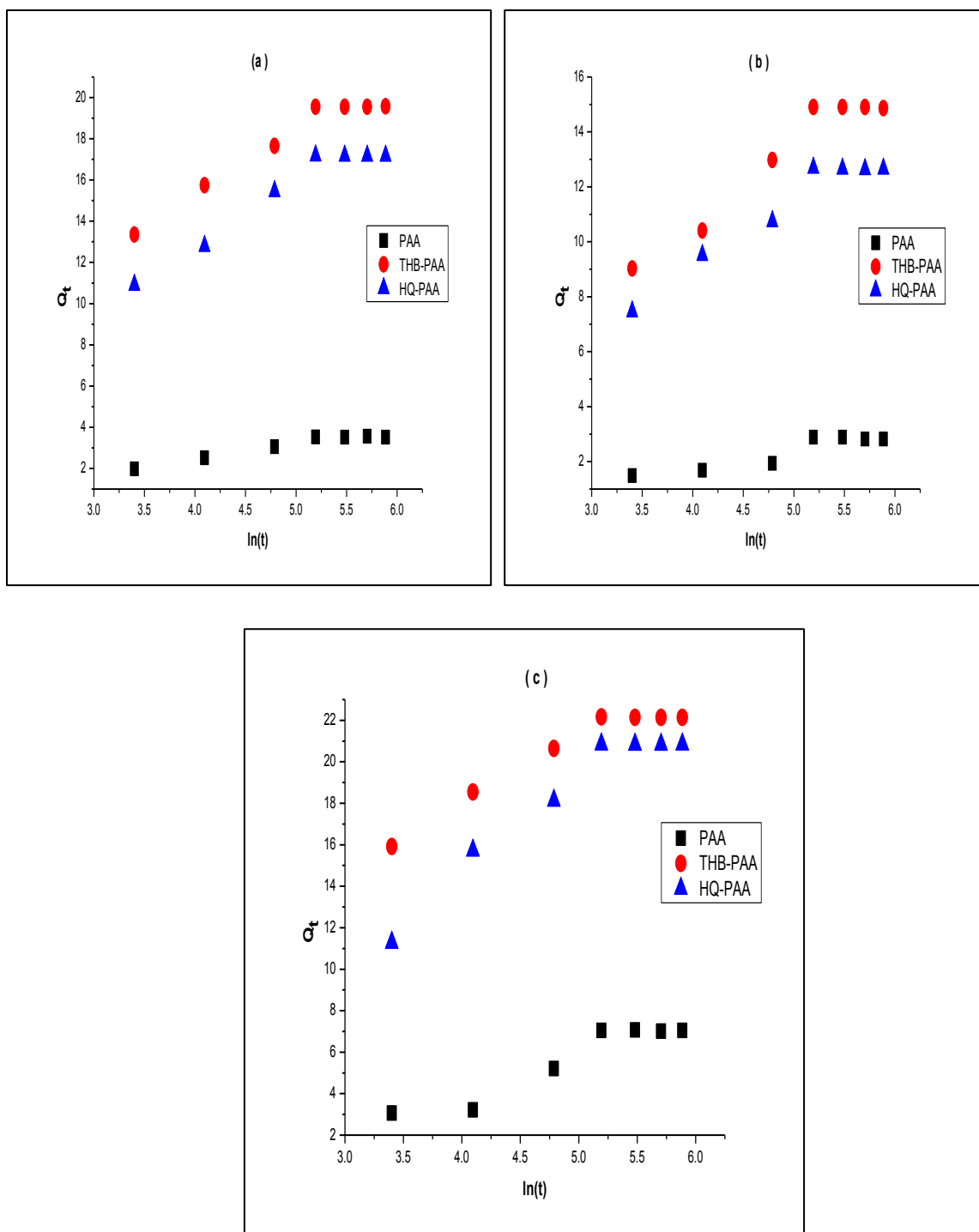
Afin de simplifier l'équation d'Elovich, Chien et Clayton (1980) ont appliqué les conditions aux limites ( $q_t = 0$  à  $t = 0$ ) et ( $q_t = q_t$  à  $t = t$ ), ce qui a donné l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \dots\dots\dots (III.6)$$

En traçant les courbes  $Q_t = f(\ln t)$ , on obtient une pente de  $1/\beta$  et par conséquent le  $\alpha$ , est l'ordonné à l'origine. Les résultats trouvés sont illustrés sur la figure III-13. Les constantes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

**Tableau III.14** : Paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  selon le modèle Elovich pour les polymères PAA, THB-PAA et HQ-PAA

	<b>Cu<sup>2+</sup></b>			<b>Cd<sup>2+</sup></b>			<b>Pb<sup>2+</sup></b>		
	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	$\alpha$	$\beta$	$R^2$
<b>PAA</b>	0.49	1.51	0.94	0.18	1.55	0.86	0.26	0.51	0.90
<b>THB-PAA</b>	15.92	0.37	0.93	2.75	0.37	0.93	48.89	0.38	0.92
<b>HQ-PAA</b>	5.35	0.36	0.93	2.53	0.45	0.93	3.06	0.25	0.92



**Figure III.13:** Application du modèle d'Elovich à l'adsorption des ions métalliques  
 (a) :  $\text{Cu}^{2+}$ , (b) :  $\text{Cd}^{2+}$  et (c) :  $\text{Pb}^{2+}$

L'existence des groupements fonctionnels tels que les groupements carboxyliques, tetrahydroxybenzènes et les hydroquinones sur les polymères étudiés nous a amené à examiner l'applicabilité d'un modèle adapté aux surfaces hétérogènes, tel que le modèle d'Elovich. En effet, les cations métalliques peuvent réagir sur la surface des polymères. Ceci donne une possibilité à la réaction chimique de contrôler le mécanisme d'adsorption [54].

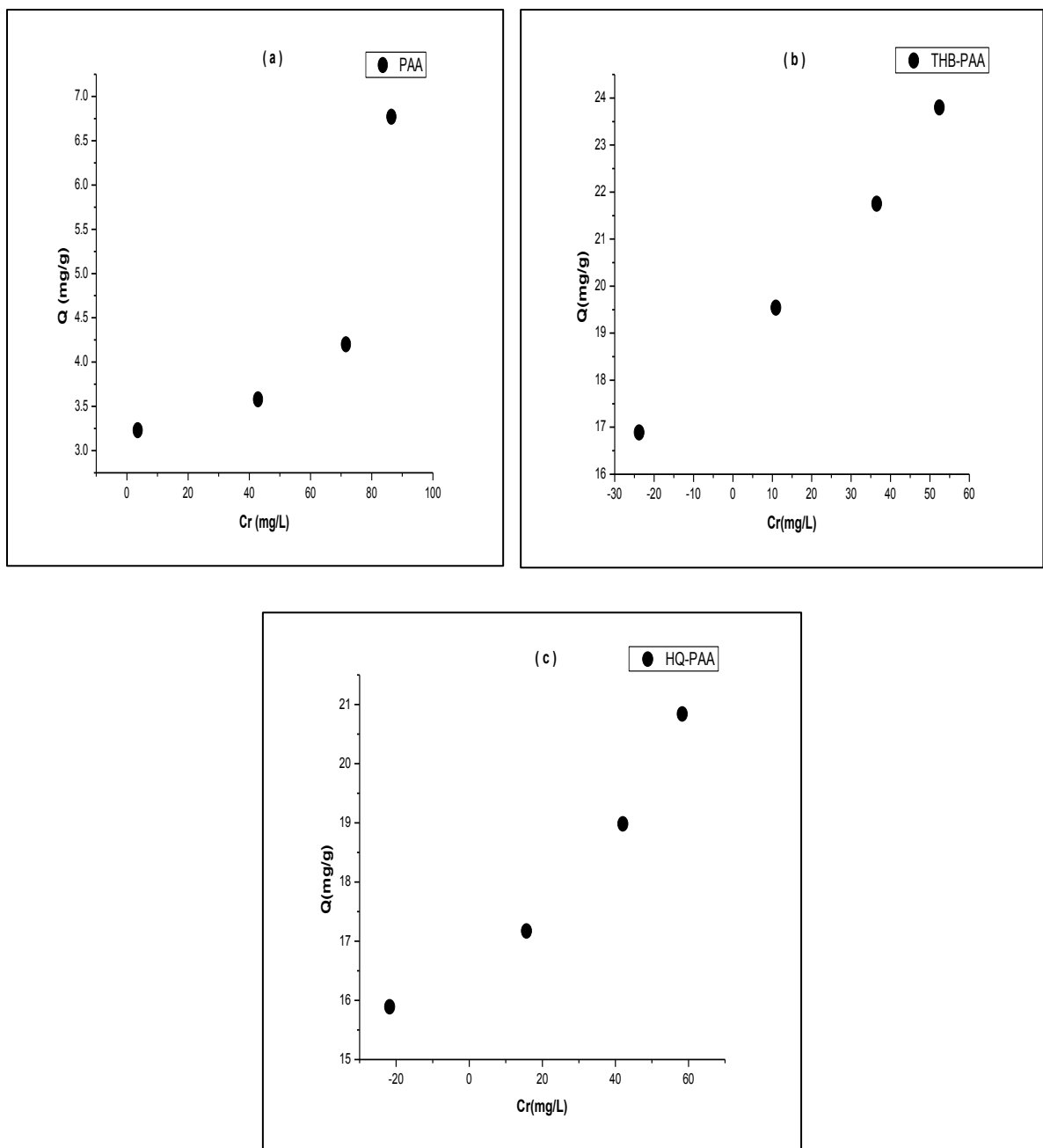
Afin de décrire le processus d'adsorption, nous avons étudié le modèle cinétique du premier ordre, le second ordre, la diffusion intraparticulaire et Elovitch, nous avons constaté d'après ces résultats que le meilleur modèle qui décrit le processus d'adsorption c'est bien le modèle cinétique du second ordre ( $R^2 > 0.99$  et  $Q_{cal}$  est proche du  $Q_{exp}$ ), qui indique que le mécanisme d'adsorption pourrait dépendre de l'adsorbant et l'adsorbat, et l'étape limite est la chimisorption impliquant des forces de valence par le partage ou l'échange des électrons [58].

Les cations métalliques peuvent réagir avec deux groupements fonctionnels, soit les groupements carboxyliques et les groupements THB dans le cas du THB-PAA ou bien les groupements HQ pour le HQ-PAA, ce qui explique les grandes valeurs de la capacité d'adsorption  $Q_e$  des deux polymères par rapport au PAA qui possède un seul type de groupement fonctionnel. Le modèle de diffusion intraparticulaire est employé pour prévoir l'étape limite, dans ce présent travail, les courbes obtenues doivent être linéaires et passent par l'origine alors que ce n'était pas notre cas, cela est peut-être expliqué par la différence entre le début et la fin de l'opération d'adsorption présentée par le terme de flux de transfert de matière [59]. Cependant les données cinétiques ont été bien décrites par le modèle d'Elovich ( $R^2 > 0.90$ ).

### **III.1.3. Etude des isothermes d'adsorption de cuivre**

Les isothermes d'adsorption des ions du cuivre sur le polymère PAA et ses polymères modifiés THB-PAA et HQ-PAA sous forme  $Q$  (mg/g) =  $f(C_r)$ , effectuées sur des solutions de concentration initiale de cuivre varie de 10 mg/L jusqu'à 100 mg/L à un pH égal à 5,4, sont représentées respectivement sur la figure suivante :





**Figure III.14** : Isothermes d'adsorption des ions de cuivre par (a) : PAA, (b) : THB-PAA et (c) : HQ-PAA

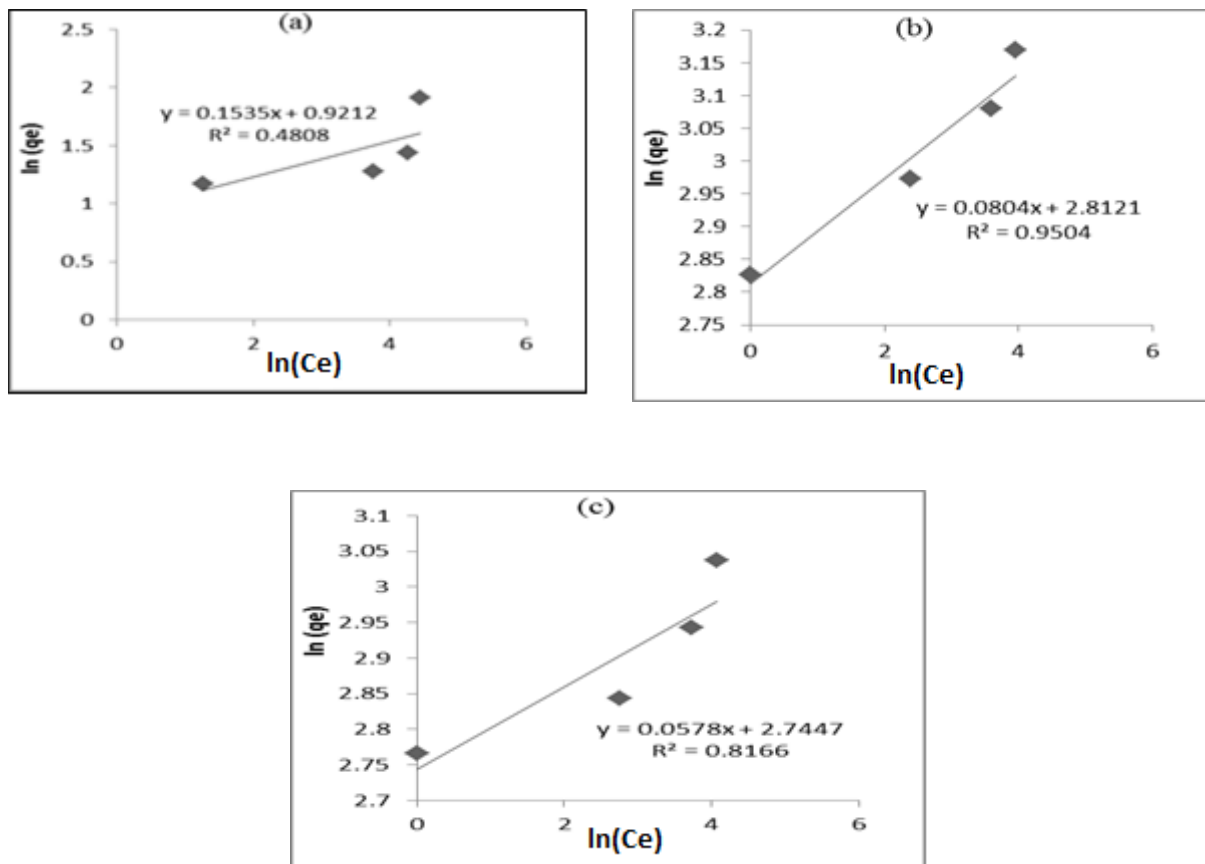
L'examen des isothermes d'adsorption des ions de cuivre  $\text{Cu}^{2+}$   $Q(\text{mg/g}) = f(C_r)$  montre qu'ils présentent pratiquement les mêmes allures qui sont de type " S " selon la classification de Giles [41]. Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement dite l'isotherme de Langmuir, et pour vérifier cette hypothèse et comprendre la façon dont les molécules adsorbées sont réparties entre les phases liquide et solide lorsque le processus d'adsorption atteint un équilibre, les données expérimentales d'équilibre pour les ions du  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbés sur le polymère PAA et ses polymères modifiés THB-PAA et HQ-PAAA ont été analysées en utilisant les modèles Freundlich, Langmuir et Temkin exposés dans la partie bibliographique.

### III.1.3.1. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$\log Q_e = \log K_F + n \log C_e \dots\dots\dots (III.7)$$

En traçant  $\log(Q_e) = f(\log C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par les figures (III.15), d'où la pente de la droite est n et l'ordonnée à l'origine  $\log K_F$ .



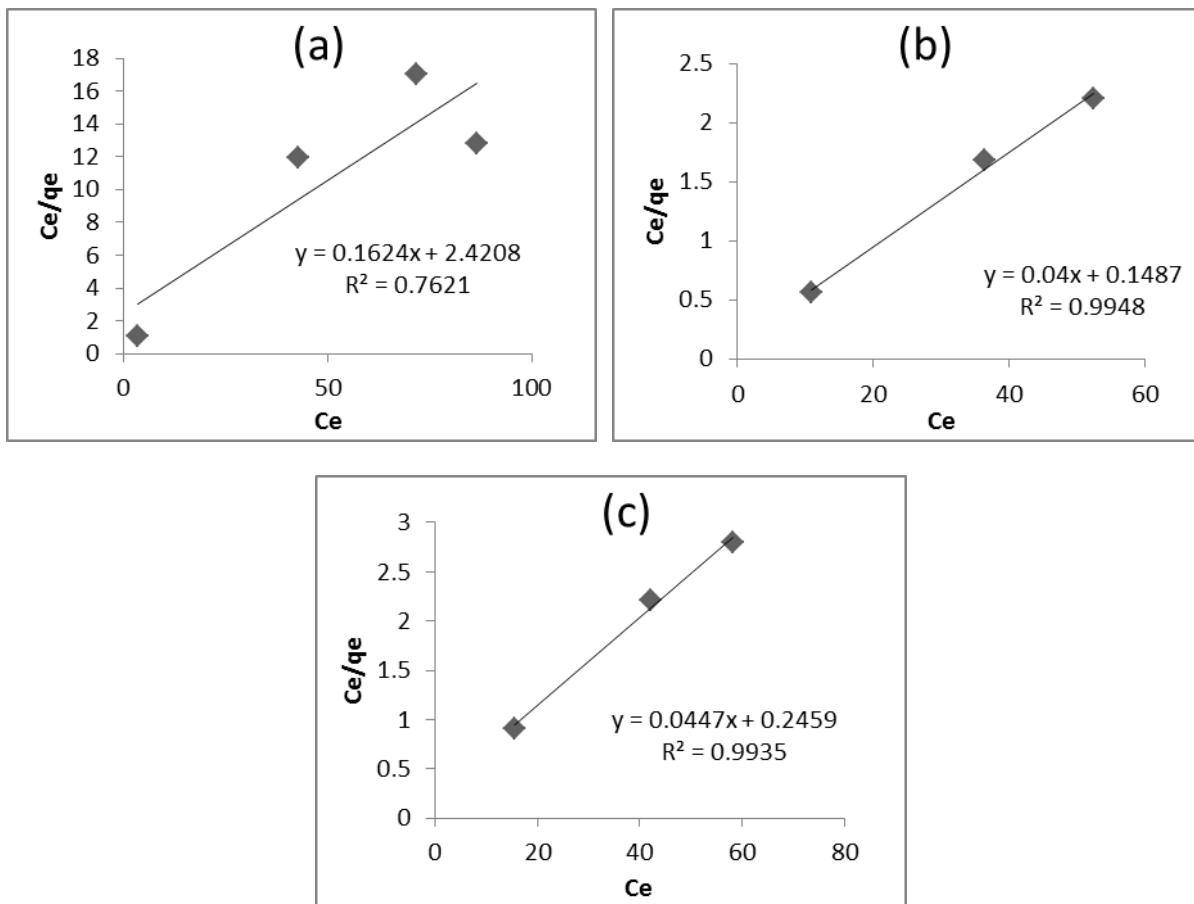
**Figure III.15 :** Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Freundlich (a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA

### III.1.3.2. Modèle de Langmuir

Langmuir propose le modèle suivant

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{Q_m \cdot b} \dots\dots\dots (III.8)$$

En traçant  $(C_e/Q_e) = f(C_e)$ , les résultats obtenus sont représentés par la figure (III.16), d'où la pente de la droite est  $1/Q_m$  et l'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot b$ .



**Figure III.16 :** Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Langmuir  
(a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA

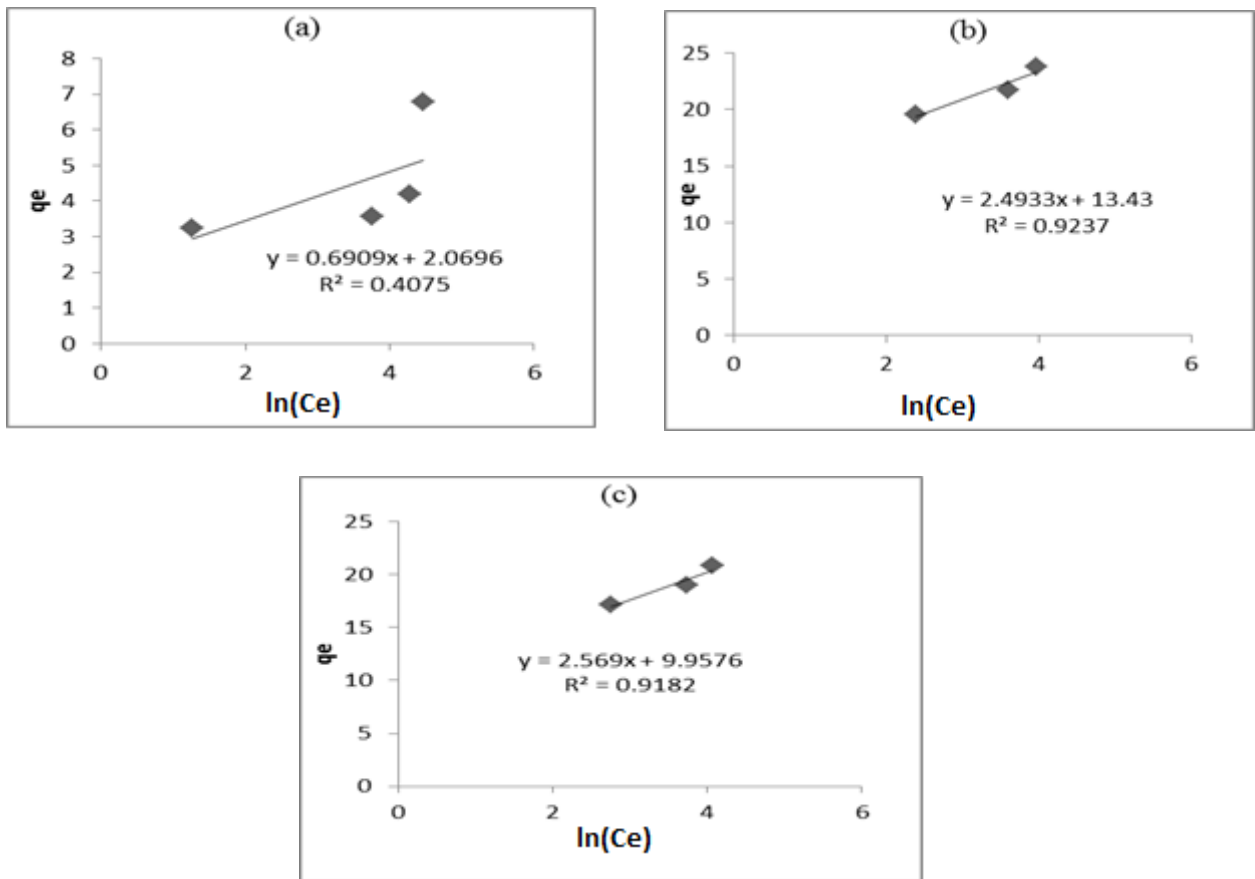
### III.1.3.3. Modèle de Temkin

Ce modèle est représenté par l'équation suivante

$$Q_e = B \cdot \ln K + B \cdot \ln C_e \dots\dots\dots$$

(III.9)

La figure (III.17) représente la variation de  $Q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , si l'équation (III.9) est vérifiée les courbes doivent avoir l'allure d'une droite de pente  $B$  et une ordonnée à l'origine égale à  $B \cdot \ln(C_e)$ .



**Figure III.17 :** Modélisation de l'adsorption du cuivre par le modèle Temkin  
(a): PAA, (b): THB-PAA et (c): HQ-PAA

Les coefficients de corrélation et paramètres d'adsorption extraits à partir des tracés linéaires des trois modèles Freundlich, Langmuir et Temkin après adsorption du  $Cu^{2+}$  sur le PAA, THB-PAA et HQ-PAA sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau III.15** : Paramètres de la modélisation relative aux isothermes d'adsorption du cuivre pour le PAA, THB-PAA et HQ-PAA (pH=5.4, m=0.1g, T=30°C et V=50 mL)

	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	Freundlich			Langmuir			Temkin		
		n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	q <sub>m</sub> (mg/g)	b (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
<u>PAA</u>	6.77	6.514	2.512	0.480	6.157	0.067	0.762	19.995	0.690	0.407
<u>THB-PAA</u>	23.80	12.437	16.644	0.950	25	0.268	0.994	281.42	1.596	0.923
<u>HQ-PAA</u>	20.84	17.301	15.559	0.816	22.37	0.181	0.9935	48.233	1.037	0.918

**Q<sub>exp</sub>** : valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre prise du tableau III.14

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat c'est à dire le rapport entre la quantité adsorbée et celle qui reste dans la solution à l'équilibre [60]. dans le présent travail, trois modèles ont été étudiés à savoir Langmuir, Freundlich et Temkin où les paramètres de la modélisation relatifs aux trois isothermes d'adsorption étudiés pour les ions Cu<sup>2+</sup> à travers le PAA, THB-PAA et HQ-PAA sont regroupés dans le tableau III-19, les résultats trouvés indiquent que le processus d'adsorption est mieux présenté par le modèle de Langmuir qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés [60].

Analysant les coefficients de corrélation, il a été trouvé que pour l'isotherme de Langmuir le  $R^2 > 0.99$  pour le THB-PAA et HQ-PAAA et  $> 0.76$  pour le PAA, cependant cette valeur est la plus proche du 1 comparée à celle trouvée pour Freundlich et Temkin  $R^2 = 0.48$  et  $0.4$  respectivement. Aussi la quantité adsorbée maximale calculée selon le modèle de Langmuir est également plus proche de celle trouvée expérimentalement où les valeurs du Q<sub>cal</sub> sont : (6.157, 25, 23.37) mg/g pour les adsorbants (PAA, THB-PAA, HQ-PAA) respectivement et les valeurs Q<sub>exp</sub> sont : (6.77, 23.8, 20.84) mg/g respectivement.

Donc le modèle de Langmuir décrit convenablement l'adsorption des ions métalliques du cuivre sur le PAA, THB-PAA et HQ-PAA, ce résultat est en parfait accord avec les résultats [61]. Selon les restrictions de Langmuir, nous avons probablement une adsorption monocouche, sur des sites localisés dont l'énergie d'adsorption est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins [42].

### III.1.4 Etude thermodynamique d'adsorption du cuivre

Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de cuivre sont calculés à partir des résultats obtenus à différentes températures (20°C, 30°C et 45°C) voir tableau III.10.

Afin de bien mener ce travail, les paramètres thermodynamiques étudiés sont:

Les changements de l'enthalpie standard  $\Delta G^\circ$ , l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  et l'énergie standard libre  $\Delta H^\circ$  due au transfert de l'unité du corps dissous à partir de la solution sur l'interface de solide-liquide

La variation d'énergie libre de Gibbs d'adsorption  $\Delta G$  est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K \dots\dots\dots (III.10)$$

$$\text{Avec } K = \frac{C_0 - C_e}{C_e} * \frac{V}{m} = \frac{qe}{C_e} \dots\dots\dots (III.11)$$

Avec

K : le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorption et dans la solution.

$C_0$  et  $C_e$  : la concentration initiale et la concentration à l'équilibre

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

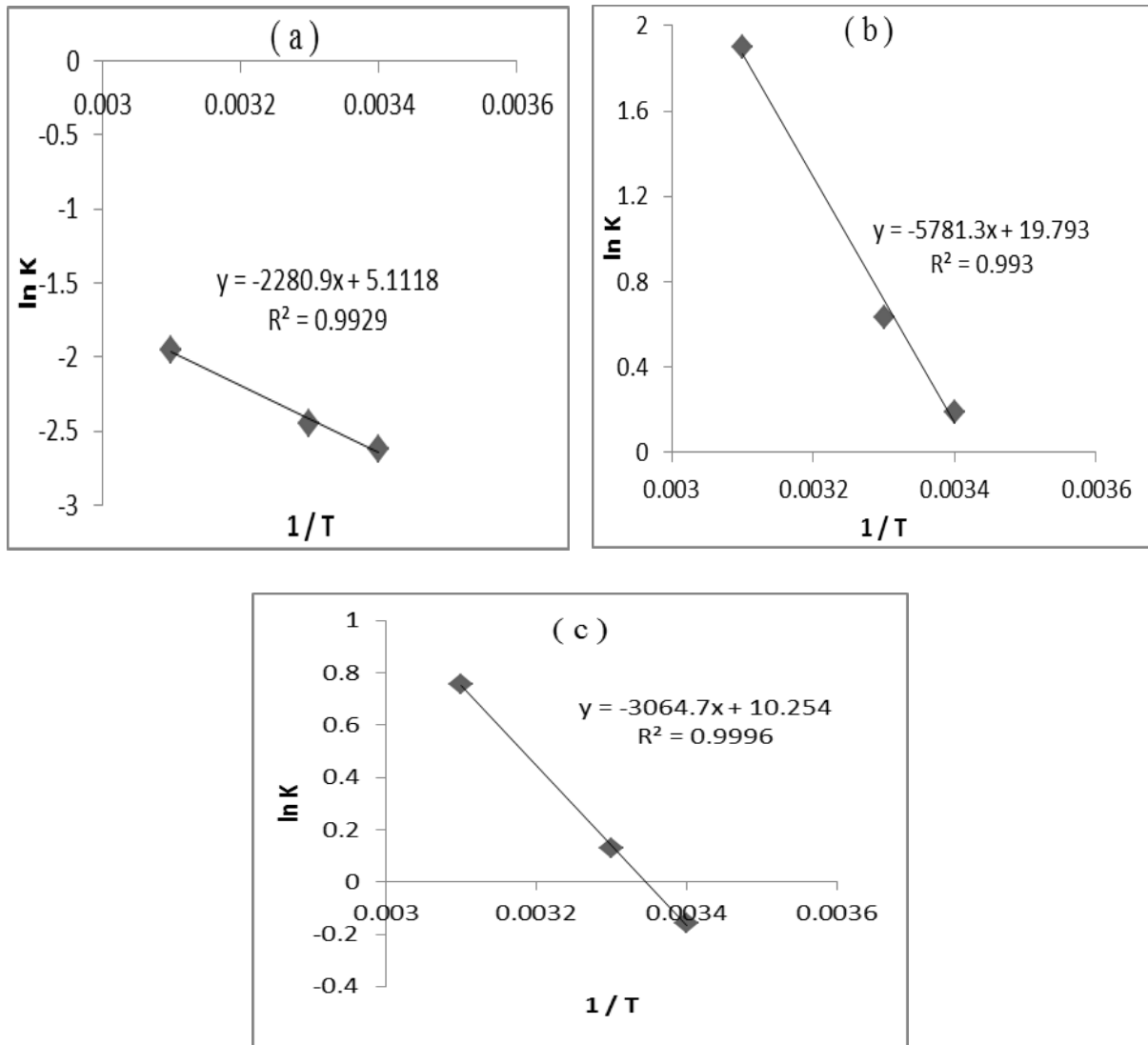
T : température (K)

L'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) d'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> par les polymères étudiés a été calculée comme suit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (III.12)$$

D'où 
$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} \dots\dots\dots (III.13)$$

Le tracé des droites  $\ln K = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs  $\Delta H^\circ$  (pente de la droite) et  $\Delta S^\circ$  (ordonnée à l'origine) est illustré sur la figure III.18 et les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau III.20.



**Figure III.18:** Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température.

**Tableau III.16** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre par les polymères à différentes températures

	T (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	Ln k	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol)	R <sup>2</sup>
THB-PAA	20	0.0034	0.192	-0.467	48.06	164.55	0.993
	30	0.0033	1.898	-4.781			
	45	0.0034	0.630	-1.665			
HQ-PAA	20	0.0031	/	/	25.47	85.25	0.999
	30	0.0033	0.130	-0.327			
	45	0.0031	0.757	-2.001			

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  pour l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les polymères modifiés indiquent que le processus d'adsorption est favorable (Tableau III.20). Les valeurs décroissantes de  $\Delta G^\circ$  montrent que la réaction d'adsorption est thermodynamiquement favorisée avec l'augmentation de la température. Les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  (48 kJ/mol) pour le THB-PAA et 25 kJ/mo pour le HQ-PAA prouvent que les réactions d'adsorption sont endothermiques pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  (164 J/mol) pour le THB-PAA; 85 (J/mol) pour le HQ-PAA montrent que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les polymères modifiés s'accompagne d'une diminution de l'ordre dans le système. Comme l'adsorption des ions métalliques doit logiquement conduire à une augmentation de l'ordre dans le système, puisque ces ions perdent leur liberté de mouvement, l'augmentation globale du désordre est probablement due à la libération simultanée de protons, qui sont très mobiles, par les sites complexant de la membrane qui accueillent un ion métallique.

D'un point de vue mécanistique, l'adsorption des ions métalliques correspond à un faible échange de chaleur (mesuré par  $\Delta H^\circ$ ) et sa force motrice est le gain de désordre provenant de la libération de protons par les sites de complexation occupés.

La complexité de ces phénomènes est en faveur de l'hypothèse d'une chimisorption des ions, ce qui est compatible avec un équilibre de complexation. Ce résultat est conforme avec les travaux effectués par H.Basbousse et ses collaborateurs [57].



## CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal d'étudier la modélisation de la cinétique et les isothermes d'adsorption des ions métalliques du cuivre, du cadmium et du plomb sur le PAA et ses polymères modifiés avec une approche thermodynamique sur le processus d'adsorption

Les résultats expérimentaux relatifs aux différentes cinétiques d'adsorption des ions métalliques étudiés obéissent au modèle pseudo second ordre avec des coefficients de corrélation proche de l'unité et des valeurs de la capacité d'adsorption sont très proches des valeurs expérimentales, et d'autre côté la cinétique d'adsorption de cuivre de cadmium et de plomb est bien décrit par le modèle d'Elovich, ce qui explique que le processus d'adsorption des ions métalliques sur le polymère PAA et ses polymères modifiés se déroule sur la surface entre ces ions et les groupements fonctionnels carboxyliques, tetrahydroxybenzènes et les hydroquinones.

L'étude des isothermes d'adsorption montre que l'isotherme de Langmuir est favorable pour d'écrire l'adsorption de cuivre sur les différents adsorbants qui indique une homogénéité de distribution des groupements fonctionnels ou sites actifs à la surface des polymères étudiés.

L'étude thermodynamique nous a permis de constater que le processus d'adsorption est spontané et exothermique avec l'augmentation globale du désordre.

En perspectives, il serait intéressant de poursuivre cette étude concernant l'adsorption des métaux lourds par des polymères greffés en examinant particulièrement les points suivants :

- Etudier la co-adsorption en mélanges binaire pour étudier la compétition entre les métaux lourds et leur affinité vis-à-vis des polymères.
- Tester notre adsorbant dans l'élimination des autres micropolluants organiques et inorganiques.
- Utiliser les polymères sous d'autre forme par élaboration des grains à partir des polymères et des polymères modifiés.

# Références bibliographique

- [1]. EMNA ERRAIS, "Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques", Thèse de Doctorat, (2011), Université de Strasbourg.
- [2]. DI BENEDETTO. M, "Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation", (1997), centre SPIN, Ecole des mines de Saint- Etienne.
- [3]. Stumm. W, Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and ParticleWater interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- [4]. Namasivayam. C, Senthilkumar. S, "Treatment of tannery wastewater using "Waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide". Intern. J. Environmental Studies, V. 46, (1994). 311-321.
- [5]. Marchand. M, Caprais. J. C, Pignet. P, Porot. V, "Les polluants organiques dans les effluents urbains et apports polluants dans le milieu marin", War. Res. Vol. 23, N<sup>o</sup>. 4, (1989). 461-470.
- [6]. Lee. Y. M, Ihmt. S. Y, Shim. J. K, Kimt .J. H, Cho. C. S, Sung. Y. K, "Preparation of surface-modified stimuli-responsive polymeric membranes by plasma and ultraviolet grafting methods and their riboflavin permeation", Polymer, V. 36 N<sup>o</sup>. 1, (1995). 81-85,
- [7]. Peppas. N. A, Wright. S. L, "Drug diffusion and binding in ionizable interpenetrating networks from poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid)", European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, V.46, (1998), 15–29.
- [8]. Tanaka .H, "Hofmann reaction of polyacrylamide: Relationship between reaction condition and degree of polymerization of polyvinylamine", Journal of Polymeric Science.Polym. Chem. Ed, V.17, N<sup>o</sup>4, (1979), 1239-1245.
- [9]. Pelton .R. H., "Model cationic flocculants from the Mannich reaction of polyacrylamide", Journal of Polymer Science. Polym. Chem. Ed, V. 22, N<sup>o</sup>12, (1984), 3955-3966.
- [10]. Henna. P, Atte.S, Reijo. A, Karri.L. "Density functional complexation study of metal ions with poly(carboxylic acid) ligands. Part1. Poly (acrylic acid) and poly(hydroxyl acrylic acid) ", Polymer, V.46, N<sup>o</sup>26, (2005), 12641–12652.
- [11]. Burrafato .G, Carminati .S, Bonaccorsi. F, Lockhar. T.P., "Evidence for molecular Cr<sup>3+</sup> cross-Links in polyacrylamide gels", Macromolecules, V. 23, N<sup>o</sup>8, (1990), 2402-2406.
- [12]. Montavon. G, Bouby .M, Huclier-Markai. S, Grambow. B, Geckeis.H, Rabung. T, Pashalidis.I, Amekraz. B, Moulin. C., "Quantitative description and local structures of trivalent metal ions Eu(III) and Cm(III) complexed with polyacrylic acid", Journal of Colloid Interface Science, V.327, (2008), 324-332.

- [13]. Hodge .P, Gautrot .J. E," Polymers containing in-chain quinone moieties: synthesis and properties",Wiley Polymer Interscience, V.58, (2009); 261–266.
- [14]. Moulay.S, "polymers with dihydroxy/dialkoxybenzene moieties", C.R.Chimie, V.12, (2009), 577-601.
- [15]. BENSACIA. N, "fonctionnalisation du polyacrylamide/acide polyacrylique par hydroquinone / tetrahydroxybenzene. Etude ph-métrique et adsorption métallique", Thèse de Doctorat, (2013), Université de Blida.
- [16]. Ram; Fundamentals of polymer engineering; Ed. Plenum Press; Chapter 1; 1-3 (1997).
- [17]. Miran. P. A, Bovey F. A, Jelinsky L. W, Encyclopedia of physical science and technology, Third Ed. Polymers; 857-901.
- [18]. Mercier. J.P, Maréchal. E, " Chimie des polymères, synthèses, réactions, dégradations ", ISBN 2-88074-240-4, Lausanne, (1996), 354.
- [19]. Salamone. J. C, Polymeric Materials Encyclopedia,V. 10, (1996), 8179-8183.
- [20]. Luzinov. I, Minko. S, Tsukruk. V.V, “Adaptive and responsive surfaces through controlled reorganization of interfacial polymer layers”, Progress in Polymer Science, V. 29, N °7, (2004), 635-698.
- [21]. Zhao. B, Brittain .W. J, "Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules", Prog. Polymer Science, V.25, (2000), 677–710.
- [22]. Pan .B, Zhang .W, Lu. L, Zhang Q, Zheng.S, “Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters”, Journal of Chemical Engineering, V.151, (2009), 19-29.
- [23]. Zong. G, Chen .H, Qu .R, Wang .C, Ji. N, ”Synthesis of polyacrylonitrile-grafted crosslinked N-chlorosulfonamidated polystyrene via surface-initiated ARGET ATRP, and use of the resin in mercury removal after modification”, Journal of Hazardous Materials, V.186, (2011), 614–621.
- [24]. Labanda. J, Khaidar. M.S, Llorens. J, ”Feasibility study on the recovery of chromium (III) by polymer enhanced ultrafiltration”. Desalination,V. 249,(2009), 577-581.
- [25]. Chen .C.Y, Chiang .C.L, Chen .C.R, “Removal of heavy metal ions by a chelating resin containing glycine as chelating groups”, Separation and Purification Technology, V.54,(2007),396-403.
- [26]. Le .X. T, Jegou .P, Viel .P, Palacin. S,“Electro-switchable surfaces for heavy metal waste treatment: Study of polyacrylic acid films grafted on gold surfaces”,Electrochemistry Communications, V.10, (2008), 699-703.

- [27]. Le.X.T, Viel .P, Sorin .A, Jegou.P, Palacin. S, "Electrochemical behavior of polyacrylic acid coated gold electrodes: An application to remove heavy metal ions from wastewater", *ElectrochimicaActa*, V.54 (2009), 6089-6093
- [28]. Yang .S, Li .J, Shao .D, Hu.J. Wang .X, "Adsorption of Ni (II) on oxidized multiwalled carbon nanotubes: Effect of contact time, pH, foreign ions and PAA", *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, (2009), 109-116.
- [29]. Madaeni. S. S, Zinadini. S, Vatanpour. V, "Convective flow adsorption of nickel ions in PVDF membrane embedded with multi-walled carbon nanotubes and PAA coating", *Separation and Purification Technology*, V.80, (2011), 155-162.
- [30]. Mbareck .C, Nguyen. Q. T, Alaoui .O.T, Barillier .D, "Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water", *Journal of Hazardous Materials*, V.171, (2009), 93-101.
- [31]. Dai .J, Yan .H, Yang .H, Cheng .R, "Simple method for preparation of chitosan/poly (acrylic acid) blending hydrogel beads and adsorption of copper (II) from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, V.165, (2010), 240–249.
- [32]. Zheng .Y, Huang .D, Wang .A, "Chitosan-g-poly (acrylic acid) hydrogel with crosslinked polymeric networks for Ni<sup>2+</sup> recovery", *Analytica Chimica Acta*, V.687,(2011),193–200.
- [33]. HEMATI. M, notes de cours : L'adsorption industrielle, INP.
- [34]. BARKA. N, "l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté", Thèse de Doctorat, Université IBN ZOHR, Agadir N° d'ordre 65-2008
- [35]. KHAN. S. U, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* Elsevier, (1980) New York
- [36]. SENESI. N, CHEN. Y,"Interactions of toxic organic chemicals with humic substances", Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), 37–90.
- [37]. Langergen, S.; Svenska, B.K. "About the theory of so-called adsorption of soluble substances". *Handlingar* 24,(1898), 1–39.
- [38]. Ho, Y.S.; Mckay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochem.* 34, (1999), 451–465.
- [39]. Weber. W. j, Vanvielt. B. M *Ann Arbor. Sci. publ., Ann. Arbor*, 1, (1980),15
- [40]. Castro Lopez, M.M.; Cela Perez, M.C.; Dopico Garcia, M.S.; Lopez Vilarino, J.S.; Gonzalez Rodriguez, M.V.; Barral Losada, L.F. "Preparation, evaluation and

characterization of quercetin-molecularly imprinted polymer for preconcentration and clean-up of catechins". *Anal. Chim. Acta*, 721,(2012), 68–78.

- [41]. GILES. O, PDSILVA. A, EASTON. A, “ A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (I)”, *J.COLLOID.INT.SCI*, V. 47, (1974), 755-767
- [42]. LENOBLE . V “Elimination de l’arsenic pour la production d’eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants”, Thèse de Doctorat, (2003), Université de Limoges, chimie microbiologie de l’eau.
- [43]. EDELIN. F “L’épuration physico-chimique des eaux” Théorie et Technologie Lavoisier Tech et doc, Ed, Cebedeau.
- [44]. Lyva-ramos R., Fuentes-rubio L., Guerrero-coronado R.M., Mendoza-Barron J. (1995)-*J. chem. Tech. Boitechnol.* 62, 64-67.
- [45]. Charles F., Base Jr., Robert E.M. “ The hydrolysis of cations. A Wiley- interscience publication”, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto, (1924).
- [46]. Maather F. Sawalha, Jose R. Peralta-Videa , Jaime Romero-González , Maria DuarteGardea, Jorge L. Gardea-Torresdey,” Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush” (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488–492.
- [47]. Aksas. H “Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des métaux lourds par l’utilisation des adsorbants naturels”, thèse de Doctorat, Université M’hamed Bougara Boumerdés, (2013).
- [48]. Michaels. S “Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange”, *engineering and process development*, V. 44, N°8, 1929- 1952.
- [49]. Moulay. S, Mahdaoui. R, “Hydroquinone/catechol-bearing polyacrylic acid: Redox polymer”, *Reactive and functional polymers*, V.61, (2004), 265-275.
- [50]. Bertini .F, Caronna. T, Galli .R, Minisci .F, Porta .O,”New processes for the homolytically catalyzed of protonated heteroaromatic basis”, *ChimicaIndustria (Milan)*, V.54, N°5, (1972), 425-426.
- [51]. Hemavathy. S , Sharifah. M, Norazilawati. M. S, "Molecular Imprinted Polymer of Methacrylic Acid Functionalised  $\beta$ -Cyclodextrin for Selective Removal of 2, 4 Dichlorophenol" *Int. J. Mol. Sci*, 15, (2014), 6111-6136.
- [52]. Babakhouya. N, Aksas. H, Boughrara. S, Louhab. K, “Adsorption of Cd(II) Ions from Aqueous Solution using Mixed Sorbents Prepared from Olive Stone and Date Pit”. *Journal of Applied Sciences*, (2010); 10: 2316-2321. DOI: 10.3923/jas.2010.2316.2321

- [53]. Han. J, Du. Z, Zou. W, Li, Ch. Zhang" Fabrication of interfacial functionalized porous polymer monolith and its adsorption properties of copper ions", *Journal of Hazardous Materials* 276, (2014), 225–231
- [54]. L. Fu, Ch. Shuang, F. Liu, A. Li, Y. Li, Y. Zhou, H. Song" Rapid removal of copper with magnetic poly-acrylic weak acid resin: Quantitative role of bead radius on ion exchange" *Journal of Hazardous Materials* 272, (2014), 102–111
- [55]. Kantipuly. G, Katragadda. S, Chow .A "Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals", *Talanta*, V.37, N°5, (1990), 491-517.
- [56]. Zheng .Y, Hua .S, Wang .A, "Adsorption behaviour of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels", *Desalination*, V.263, (2010), 170-175.
- [57]. Bessbousse. H, Verchère J.F, Lebrun.L "Characterisation of metal-complexing membranes prepared by the semi-interpenetrating polymer networks technique. Application to the removal of heavy metal ions from aqueous solutions" *Chemical Engineering Journal* 187, (2012), 16-28
- [58]. Wang. L, Zhang. J, Zhao. R, Zhang. C, Li. C, Li. Y, "Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn". *Desalination* 266, (2011), 175–181.
- [59]. Ahmed. M, Theydan. S, "Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones". *Ecotoxic. Environ. Saf.* 84, (2012), 39–45.
- [60]. Yin-Yin Xua, Min Zhoua, Hui-Juan Genga, Jun-Jie Haoa, Qian-Qian Oua, Sheng-Da Qia, Hong-Li Chena, Xing-Guo Chena, "A simplified method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PAA nanoparticles and its application for the removal of basic dyes" *Applied Surface Science* 258, (2012), 3897– 3902
- [61]. Yian Zheng, Shuibo Hua, Aiqin Wang, Yian Zheng, Shuibo Hua, Aiqin Wang," Adsorption behavior of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions onto starch-g-poly (acrylic acid)/sodium humate hydrogels" *Desalination* 263, (2010), 170–175.